Приложеніе къ книжкѣ четвертой
„Извѣстій Томскаго Технологическаго Института Императора Николая II“.

Технол. Инст. Библиотека

КЪ ВОПРОСУ

о соотношеніи между парціальной плотностію растворителя въ растворѣ и упругостію пара раствора.

ИЗСЛѢДОВАНІЕ
Я. И. Михайленко.

КІЕВЪ.
Лито-Типографія И. И. Чоколова, Фундуклеевская улица, д. № 22.
1905.

Вопросъ о соотношеніи между парціальными плотностями растворителя въ жидкой и парообразной фазахъ, которому посвящено данное изслѣдованіе, представляетъ собою часть болѣе общей темы—о соотношеніи между парціальной плотностію растворителя въ растворѣ и осмотическимъ давленіемъ растворенного тѣла.

Обѣ темы почти не затронуты въ современной химической литературѣ. Работы Nernst'a, Donnan'a, Charpy и др. должно считать лишь замѣтками или случайными мыслями и, во всякомъ случаѣ, не попытками систематической разработки опредѣленно намѣченной задачи. Nernst, формулируя свое извѣстное положеніе, что упругость пара раствора пропорціональна дѣйствующей массѣ растворителя, едва ли сознавалъ, что этимъ положеніемъ онъ дѣлалъ первый шагъ къ постановкѣ вопроса объ измѣненіи плотности жидкости силами осмотическаго давленія—по крайней мѣрѣ, терминъ „парціальная плотность растворителя въ растворѣ" вводится, какъ кажется, впервые въ этой книгѣ.

Къ изслѣдованію задачи—выразить парціальную плотность растворителя въ растворѣ, какъ функцію осмотическаго давленія—я былъ приведенъ въ 1898 году наблюденіемъ приблизительнаго равенства уд. парціальныхъ плотностей растворителя въ растворѣ и въ парахъ, наблюденіемъ, сдѣланнымъ мною для водныхъ растворовъ солей вполнѣ самостоятельно. За періодъ 1898г.—1905г. мной былъ данъ рядъ статей, въ которыхъ эта тема была подвергнута уже систематической разработкѣ. Эти работы продолжаются и въ настоящее время. Часть этихъ статей вошла въ эту книгу, какъ матеріалы. Не вошли двѣ работы: 1) „Методы опредѣленія упругости пара растворовъ". Кіевъ 1901г. и 2) „Соотношеніе между упругостію пара раствора и его осмотическимъ давленіемъ". Кіевъ 1904 г.

Предлагаемая книга содержитъ въ себѣ выводъ въ приближенномъ видѣ соотношенія между парціальной плотностію растворителя въ растворѣ и упругостію его пара и, кромѣ того, изслѣдованіе конкретныхъ случаевъ, въ какихъ выведенное соотношеніе оказалось примѣнимымъ, въ какихъ—нѣтъ. Для такого изслѣдованія необходимо было собрать и разчесть громадный опытный матеріалъ, который отчасти былъ собранъ въ литературѣ, отчасти былъ добытъ собственными работами по измѣренію плотности и упругости пара растворовъ. При собираніи опытнаго матеріала и при оцѣнкѣ данныхъ упругости пара, полученныхъ разными изслѣдователями и разными методами, явилась необходимой работа „Методы опредѣленія упругости пара растворовъ", которая представляла собою классификацію и описаніе методовъ измѣренія упругости пара растворовъ и списокъ работъ, и которая при дальнѣйшемъ собираніи и оцѣнкѣ опытнаго матеріала по упругости пара растворовъ оказала мнѣ большую услугу.

Библиотека Технологическаго Института

Главы первая и вторая книги содержатъ въ себѣ выводы отыскиваемаго соотношенія, теоретическія изслѣдованія и соображенія и провѣрку ихъ на опытномъ матеріалѣ; большая часть содержимаго этихъ главъ появляется въ печати въ первый разъ.

Главы третья и четвертая содержатъ въ себѣ изложеніе собственныхъ опытовъ измѣренія плотности и упругости пара растворовъ. Измѣренія уд. вѣса растворовъ и упругости пара растворовъ въ органическихъ растворителяхъ, а также изслѣдованіе о температурахъ пара и кипящей жидкости появляются въ печати впервые.

Выводомъ въ приближенномъ видѣ соотношенія между плотностями растворителя въ жидкой и парообразной фазахъ я не считаю поставленную задачу исчерпанной. Подготовительныя работы по нахожденію этого соотношенія въ точной формѣ, а также по установленію функціональной зависимости между парціальной плотностію жидкости - растворителя и осмотическимъ давленіемъ идутъ. Одна изъ нихъ „Соотношеніе между упругостью пара раствора и его осмотическимъ давленіемъ", дающая выводъ этого соотношенія въ точной формѣ, уже напечатана, другіе заканчиваются. Остается также незаконченной разработка задачи вычисленія молекулярнаго вѣса по плотности раствора, рѣшеніе которой тѣсно связано съ рѣшеніемъ предъидущихъ общихъ задачъ. Эти изслѣдованія, когда они будутъ закончены, составятъ содержаніе слѣдующаго труда.

Томскъ, 21 Января 1905 г.

Глава I.

Выводъ соотношенія между парціальной плотностію растворителя въ растворѣ и упругостію его пара приложеніемъ закона дѣйствующихъ массъ къ равновѣсію между растворомъ и его паромъ.

Опредѣленія понятій раствора и химическаго соединенія. Въ химіи различаютъ два типа физически однородныхъ ассоціацій нѣсколькихъ тѣлъ: 1) растворъ и 2) химическое соединеніе.

Растворъ опредѣляютъ какъ физически однородную ассоціацію нѣсколькихъ тѣлъ, отношеніе между массами которыхъ можетъ измѣняться *непрерывно* безъ нарушенія однородности ассоціаціи.

Химическое соединеніе опредѣляютъ какъ физически однородную ассоціацію, отношеніе между массами компонентовъ которой можетъ мѣняться лишь прерывисто, именно, слѣдуя закону паевъ.

Разграниченіе между этими двумя типами ассоціацій, установившееся въ химіи уже издавна, не можетъ быть, однако, понято непремѣнно въ томъ смыслѣ, что оба типа этихъ ассоціацій по существу отличны другъ отъ друга. Напротивъ, какъ раньше, такъ и въ настоящее время можно отмѣтить постоянное стремленіе разсматривать оба типа ассоціацій въ связи другъ съ другомъ. Такъ, *химическая теорія раствора* стремится представить растворъ какъ химическое соединеніе въ состояніи разложенія; т. наз. *физическая* теорія раствора, напротивъ, стремится представить химическое соединеніе какъ находящуюся въ особыхъ условіяхъ, такъ сказать, фиксированную нѣкіими силами равновѣсную систему—по существу ту же, что и растворъ. Въ общемъ и та и другая теоріи, хотя и разными путями, идутъ къ одной и той же цѣли, именно, доказать, что разграниченіе между растворомъ и химическимъ соединеніемъ есть чисто формальное, служащее лишь для цѣлей классификаціи и что оба типа ассоціацій суть отдѣльные случаи равновѣсія между компонентами ассоціаціи—равновѣсія, подчиняющагося и въ томъ и въ другомъ случаѣ однимъ и тѣмъ же общимъ законамъ.

Парціальная плотность растворителя. Одно изъ существенныхъ свойствъ той ассоціаціи, которая названа растворомъ, есть полная его *однородность*. Если исключить всякое дѣйствіе на растворъ внѣшнихъ силъ, напр., силы тяжести, магнитныхъ и электрическихъ силъ, капиллярности и другихъ, то каждый данный объемъ раствора, при прочихъ равныхъ

условіяхъ, какъ по своимъ физическимъ свойствамъ, напр., плотности, цвѣту, показателю преломленія и т. д., такъ и по составу, идентиченъ всякому другому объему этого же раствора. Если въ какомъ либо мѣстѣ раствора измѣнить соотношеніе между составляющими этотъ растворъ компонентами, напр., прибавить или убавить того или другого компонента, то тотчасъ же въ растворѣ начинается передвиженіе массъ, результатъ каковаго передвиженія есть возстановленіе прежней однородности раствора.

При изслѣдованіи раствора могутъ быть приняты двѣ точки зрѣнія. Первая состоитъ въ томъ, чтобы на растворъ смотрѣть какъ на новое тѣло, въ которомъ нѣтъ тѣхъ *индивидуумовъ*, которые послужили для образованія раствора—растворъ есть *новый индивидуумъ*, т. е. новая *комбинація атомовъ*, раньше комбинированныхъ въ видѣ отдѣльныхъ тѣлъ. Вторая точка зрѣнія состоитъ въ томъ, чтобы на растворъ смотрѣть какъ на ассоціацію не атомовъ, а *индивидуумовъ*—слѣдовательно, въ растворѣ принимается существованіе индивидуумовъ (молекулъ), послужившихъ для образованія раствора, какъ таковыхъ. И та и другая точки зрѣнія представляютъ два логическихъ пріема анализа явленія раствора; онѣ не противорѣчатъ другъ другу, хотя и различны, и ведутъ къ одной и той же цѣли—дать возможно подробную и точную схему явленія. Изслѣдователь можетъ пользоваться равно обоими пріемами, смотря по тому, какой изъ нихъ въ приложеніи къ данному частному случаю будетъ проще или плодотворнѣе. Въ данномъ изслѣдованіи принята вторая точка зрѣнія на растворъ, именно, что растворъ есть *ассоціація химическихъ индивидуумовъ*.

Изъ опредѣленія „раствора", какъ вполнѣ *однородной* ассоціаціи тѣлъ, слѣдуетъ, что каждый изъ компонентовъ этой ассоціаціи распредѣленъ вполнѣ равномѣрно въ томъ объемѣ, который занимаетъ растворъ; значитъ, объемъ его есть въ то же время объемъ всей ассоціаціи. Такъ какъ отношеніе между объемомъ и массой мы называемъ вообще *плотностію*, то отношеніе между массой даннаго компонента ассоціаціи и тѣмъ объемомъ, въ которомъ онъ распредѣленъ, можно назвать *парціальной плотностью* даннаго компонента въ растворѣ, т. е. плотностью на то время, когда онъ участвуетъ въ ассоціаціи. Такъ какъ объемъ раствора вообще *иной*, чѣмъ объемъ каждаго изъ ингрэдіентовъ раствора, то въ актѣ растворенія всѣ, образующія растворъ тѣла, мѣняютъ *свою плотность*, подобно тому какъ газъ мѣняетъ свою плотность въ зависимости отъ давленія, подъ которымъ онъ находится.

Если извѣстны плотность раствора и его составъ, то *парціальная плотность въ растворѣ* (въ жидкой фазѣ раствора) какого-либо компонента A_1, A_2 и т. д. раствора выразится такъ:

$$s_{A_1}=S\times\frac{c_{A_1}}{100+c_{A_1}+c_{A_2}+\ldots}\qquad s_{A_2}=S\times\frac{c_{A_2}}{100+c_{A_1}+c_{A_2}+\ldots}\text{ и т. д.;}\qquad(1)$$

или $s_{A_1}=S\times\frac{\pi_{A_1}}{100}$; $\quad s_{A_2}=S\times\frac{\pi_{A_2}}{100}$ . . . и т. д.

Здѣсь обозначаютъ:

S—уд. вѣсъ раствора;

s_{A_1}, s_{A_2}, ... парціальныя плотности въ растворѣ компонентовъ A_1, A_2;

c_{A_1}, c_{A_2} . . . . отношенія между массами компонентовъ A_1, A_2 . . . . и мас-

сой какого либо произвольно выбраннаго компонента смѣси принятой за сто; π_{A_1}, π_{A_2} и т. д. содержаніе компонентовъ A_1, A_2 и т. д. въ *100 в. ч. раствора.*

Парціальная плотность, какъ это очевидно изъ способа вычисленія ея, есть понятіе аналогичное понятію обычной плотности.

Какъ извѣстно, кромѣ обычнаго понятія плотности въ теоретической химіи вводится еще понятіе *истинной плотности.* Именно, согласно атомно-молекулярной теоріи матеріи, масса наполняетъ занимаемый ею объемъ не непрерывно; между атомами и молекулами остаются промежутки. Поэтому, видимый объемъ, занимаемый массой, слагается изъ собственнаго объема (волюма), занимаемаго атомами и молекулами, и объема, въ которомъ эти молекулы и атомы совершаютъ свои колебанія (коволюма). *Истинная* плотность соединенія будетъ, слѣдовательно, отношеніе между массой и тѣмъ объемомъ, который занимаютъ гипотетическія молекулы даннаго соединенія. Для вычисленія этого объема теоретическая химія предлагаетъ, какъ извѣстно, рядъ способовъ.

Подъ *парціальной* плотностью—понятіемъ, съ которымъ будемъ оперировать въ этомъ изслѣдованіи—подразумѣвается отношеніе между массой компонента раствора и тѣмъ *видимымъ* объемомъ, который она занимаетъ. Какимъ образомъ эта масса помѣщена въ объемѣ раствора—состоитъ ли она изъ молекулъ, которыя распредѣлены въ промежуткахъ между молекулами другихъ компонентовъ смѣси или же она проникаетъ массы этихъ компонентовъ—этого понятіе парціальной плотности не касается.

Въ нѣкоторыхъ отдѣльныхъ случаяхъ только что высказаннаго понятія парціальной плотности окажется недостаточно; въ этихъ случаяхъ мы прибѣгнемъ къ понятію „истинной" парціальной плотности.

Вычисленіе парціальной плотности растворенныхъ тѣлъ по формуламъ (1) покажетъ, что твердыя тѣла при раствореніи мѣняютъ свою плотность до плотности растянутыхъ жидкостей или сгущенныхъ и разжиженныхъ газовъ, т. е. до той плотности, какую имѣло бы данное твердое тѣло, если бы при помощи какихъ либо силъ при температурѣ раствора его превратить въ жидкость или паръ, которыя затѣмъ при помощи тѣхъ же силъ сжать или растянуть.

Жидкости при актѣ растворенія мѣняютъ свою плотность до плотности растянутыхъ жидкостей или сгущенныхъ и разжиженныхъ газовъ.

Газообразныя тѣла, растворяясь, или уменьшаютъ свою плотность, или увеличиваютъ.

Измѣненіе тѣлами плотности въ актѣ ассоціаціи по типу раствора есть одинъ изъ характернѣйшихъ признаковъ ассоціаціи этого типа. Въ теоріи растворовъ этотъ признакъ можно принять центральнымъ и пытаться представить всѣ другія свойства раствора, какъ такъ или иначе связанныя съ величиной этого измѣненія плотности.

Въ предлагаемой работѣ и сдѣлана одна такая попытка, именно, попытка представить величину упругости пара раствора какъ функцію измѣненной плотности растворителя въ растворѣ.

Парціальная уд. плотность растворителя въ жидкой фазѣ равна уд. плотности растворителя въ газообразной фазѣ. Пусть дана ассоціація по типу раствора двухъ тѣлъ; одно изъ этихъ тѣлъ пусть будетъ непремѣнно *летучая* жидкость, другое тѣло—нелетучая жидкость или *нелетучее* твердое тѣло.

Согласно общепринятой номенклатурѣ, то тѣло, которое съ данной массой другого тѣла можетъ образовать растворъ въ количествахъ, измѣняющихся до безконечности, называется *растворителемъ*. То тѣло, которое съ данной массой другого тѣла можетъ образовать растворъ въ количествахъ, измѣняющихся въ нѣкоторыхъ предѣлахъ, наз. *растворенным тѣломъ*.

Такое разграниченіе между растворенным тѣломъ и растворителемъ не должно, однако, быть понято въ томъ смыслѣ, что между растворенным тѣломъ и растворителемъ существуетъ глубокое различіе. Разграниченіе это основано на чисто случайномъ признакѣ. Дѣйствительно, если тѣла образуютъ другъ съ другомъ растворы во всѣхъ отношеніяхъ, то такое разграниченіе само собою изчезаетъ. Болѣе правильно принять, что всѣ компоненты, участвующіе въ ассоціаціи раствора, играютъ одинаковую роль въ этой ассоціаціи, и разницы между растворенным тѣломъ и растворителемъ по существу нѣтъ. Такимъ образомъ, съ этой точки зрѣнія употребленіе термина *растворитель* казалось бы излишнимъ и даже не желательнымъ. Но, съ другой стороны, значеніе каждаго члена въ данной ассоціаціи опредѣляется прежде всего его массой и затѣмъ уже его индивидуальными качествами. Такъ какъ нѣтъ термина, который бы указывалъ на массу тѣла, участвующаго въ ассоціаціи, то можетъ быть полезно было бы оставить терминъ *растворитель* для обозначенія массы компонента, т. е. примѣнять его къ тому компоненту, который находится въ громадномъ избыткѣ, и измѣненную плотность котораго можно разсматривать какъ плотность растянутой жидкости. Въ этомъ и только въ этомъ смыслѣ ниже будетъ употребляться терминъ *растворитель*.

Итакъ, при раствореніи нелетучаго тѣла въ летучемъ растворителѣ измѣняется плотность растворителя. Если составъ раствора выраженъ отношеніемъ (c) массы растворенного тѣла къ массѣ растворителя, принятой за 100, то *плотность растворителя въ растворѣ* s_1 (*парціальная плотность растворителя*) согласно уравненію (1) выразится такъ:

$$s_1 = S \times \frac{100}{100+c} \qquad (2)$$

Если составъ раствора выраженъ содержаніемъ растворенного тѣла въ 100 в. ч. раствора (π), то плотность растворителя въ растворѣ выразится такъ:

$$s_1 = S \times \frac{100-\pi}{100} \qquad (3)$$

Напр., парціальная плотность 31,64% водного раствора тростниковаго сахара, плотность котораго при 17,5° равна 1,13759, вычислится такъ:

$$s_1 = 1{,}13759 \times \frac{100-31{,}64}{100} = 0{,}77766,$$

т. е. вода въ этомъ растворѣ является съ сильно уменьшенной плотностію; она является какъ бы *растянутой* нѣкіими силами.

Равновѣсіе между жидкостію и ея паромъ мы представляемъ себѣ какъ подвижное равновѣсіе:

Жидкость $\rightleftarrows$ Паръ.

Именно, мы предполагаемъ, что въ единицу времени столько же жидкости испаряется, сколько пара конденсируется въ жидкость. Если черезъ V назовемъ скорость парообразованія, а черезъ V'—скорость паросгущенія, то въ случаѣ равновѣсія:

$$V = V'.$$

Сдѣлаемъ предположеніе, что въ равновѣсной системѣ, состоящей изъ раствора и пара растворителя, паръ находится въ равновѣсіи *не съ ассоціаціей—растворъ*, но съ *чистымъ жидкимъ растворителемъ*, измѣнившимъ лишь свою плотность (вслѣдствіе растворенія въ немъ посторонняго тѣла). Предположимъ также, что скорость парообразованія и паросгущенія при неизмѣнной температурѣ пропорціональны массѣ въ единицѣ объема. Тогда:

$$V_0 = Ks_0 \qquad V_0' = K'\partial_0$$

$$V_1 = Ks_1 \qquad V_1' = K'\partial_1$$

$$V_2 = Ks_2 \qquad V_2' = K'\partial_2$$

$$\cdots\cdots \qquad \cdots\cdots$$

и т. д., гдѣ

s_0, s_1, s_2.... суть парціальныя плотности растворителя въ растворѣ;

∂_0, ∂_1, ∂_2....—плотности пара;

K и K'— постоянныя величины (коэффиціенты пропорціональности).

Когда наступитъ равновѣсіе,

$$Ks_0 = K'\partial_0$$

$$Ks_1 = K'\partial_1$$

$$\cdots\cdots$$

и т. д.

А отсюда слѣдуетъ, что

$$\frac{s_1}{s_0} = \frac{\partial_1}{\partial_0} \quad \text{и} \qquad (4)$$

$$\frac{s_1}{\partial_1} = \frac{s_0}{\partial_0} = Const. \qquad (5)$$

т. е. отношеніе между плотностями растворителя въ жидкой и газообразной фазахъ остается неизмѣннымъ для цѣлаго ряда растворовъ и по величинѣ равно отношенію между плотностями жидкости и пара для чистаго растворителя.

Такъ какъ безъ большой ошибки можно положить, что

$$\frac{\partial_1}{\partial_0} = \frac{p_1}{p_0}, \quad \text{то}$$

выраженіе (4) можетъ быть написано такъ:

$$\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0} \quad \text{или} \qquad (6)$$

$$\frac{s_0 - s_1}{s_0} = \frac{p_0 - p_1}{p_0} \qquad (7)$$

Эти выраженія и устанавливаютъ соотношеніе между плотностью раствора и упругостью его пара. Ихъ удобно формулировать такъ: *относительная (удѣльная) упругость пара раствора по величинѣ равна относительной (удѣльной) плотности растворителя въ жидкой фазѣ раствора (его парціальной плотности) и относительное пониженіе упругости пара раствора равно относительному пониженію плотности растворителя*, претерпѣваемому имъ въ актѣ растворенія.

Выраженія (4), (5), (6), (7) такимъ же точно образомъ могутъ быть выведены, очевидно, и для какого либо другого компонента раствора, напр., A_2 и др., конечно, при томъ предположеніи, что другіе компоненты раствора нелетучи.

Для того случая, когда первый компонентъ раствора есть жидкость, а второй компонентъ газъ выраженіе (6) давно извѣстно подъ именемъ закона Генри и выражается такъ, что *растворимость газа пропорціональна давленію газа.*

Исходя изъ закона Генри, выраженія (4) (5) (6) (7) въ примѣненіи къ растворителю могутъ быть выведены слѣдующимъ образомъ.

Пусть данъ растворъ, напр., пара эфира въ нитробензолѣ. Упругость пара эфира надъ растворомъ пусть будетъ p_1. Содержаніе эфира въ единицѣ объема жидкой фазы раствора пусть будетъ s_1.

По закону Генри

$$s_1 = \alpha p_1, \quad \text{гдѣ}$$

α есть величина постоянная.

Будемъ постепенно увеличивать содержаніе эфира въ растворѣ; такъ какъ эфиръ съ нитробензоломъ смѣшиваются во всѣхъ отношеніяхъ, то концентрацію эфира въ жидкой фазѣ можно непрерывно увеличивать до величины безконечно мало отличающейся отъ концентраціи чистаго жидкаго эфира, т. е. величины s_0. Во время такого постепеннаго увеличенія концентраціи эфира, эфиръ изъ растворенного тѣла станетъ, наконецъ, растворителемъ, и, если на всемъ протяженіи увеличенія концентраціи эфира въ жидкой фазѣ α останется неизмѣннымъ, то, такъ какъ переходъ отъ раствора къ чистой жидкости можетъ быть совершенъ непрерывно, она сохранитъ ту же величину и для чистаго эфира, т. е.

$$s_0 = \alpha p_0$$

А отсюда слѣдуетъ, что:

$$\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0} \qquad (6)$$

Величина α называется коэффиціентомъ растворимости пара или газа. Изъ предъидущаго слѣдуетъ, что для тѣхъ паръ тѣлъ, для которыхъ законъ Генри оправдывается въ широкомъ интерваллѣ концентрацій, нужно ожидать, что *коэффиціентъ растворимости газа будетъ равенъ или очень близокъ къ отношенію между плотностями сгущеннаго въ жидкость пара или газа и его насыщеннаго пара.*

Обсужденіе вывода отношенія $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$. Выраженія (4) (5) (6) и (7) выведены при томъ предположеніи, что законъ дѣйствующихъ массъ приложимъ къ случаю равновѣсія между растворомъ и его паромъ.

Но законъ дѣйствующихъ массъ можетъ быть выведенъ изъ двухъ началъ термодинамики лишь для вещества въ состояніи безконечнаго разжиженія (разжиженныхъ газовъ и разбавленныхъ растворовъ). Въ приложеніи къ реальнымъ газамъ и крѣпкимъ растворамъ законъ дѣйствующихъ массъ долженъ имѣть болѣе сложное выраженіе. Слѣдовательно, нельзя ожидать, что равенство (6) будетъ строго точно, такъ какъ при выводѣ его законъ дѣйствующихъ массъ былъ приложенъ къ *растворителю*, т. е. къ тому компоненту раствора, концентрація котораго (пространственная) есть концентрація порядка сильно сжатыхъ газовъ или растянутыхъ жидкостей. Однако, можно надѣяться, что этотъ поправочный членъ не будетъ очень великъ, такъ какъ опытъ показываетъ, что приложеніе закона дѣйствующихъ массъ въ простой его формулировкѣ къ даже очень крѣпкимъ растворамъ все таки даетъ вполнѣ удовлетворительные результаты. Какъ на примѣръ, можно указать на приложеніе закона дѣйствующихъ массъ къ реакціи образованія сложныхъ эфировъ изъ кислотъ и спиртовъ.

Второе допущеніе, сдѣланное при выводѣ уравненія (6)—это то, что молекулярный вѣсъ растворителя въ жидкой и газообразной фазѣ принятъ одинаковымъ, т. е. сдѣлано предположеніе, что растворитель не ассоціированъ. Дѣйствительно, если бы растворитель былъ ассоціированъ, т. е. если бы его жидкая и газообразная фазы представляли бы смѣси простыхъ и полимерныхъ молекулъ, то при всякомъ измѣненіи объема растворителя, происходящемъ при измѣненіи концентраціи раствора, равновѣсіе между простыми и полимерными молекулами нарушилось бы; въ растворѣ каждой новой концентраціи растворитель представлялъ какъ бы новое тѣло. Очевидно, постоянныя процессовъ испаренія и конденсаціи мѣнялись бы также съ концентраціей раствора и выводъ уравненія (6) былъ бы невѣренъ.

Пусть въ жидкой фазѣ растворитель, напр., уксусная к-та состоитъ изъ двойныхъ молекулъ $(C_2H_4O_2)_2$, а въ парообразной фазѣ изъ простыхъ молекулъ $C_2H_4O_2$. Разъ въ жидкой фазѣ находятся двойныя молекулы $(C_2H_4O_2)_2$, то, согласно правилу фазъ, они будутъ находиться, хотя бы и въ ничтожно маломъ количествѣ, и въ парообразной фазѣ, и между этими молекулами и простыми въ парообразной фазѣ должно установиться равновѣсіе по уравненію:

$$(C_2H_4O_2)_2 \rightleftarrows 2\,C_2H_4O_2.$$

Прилагая законъ дѣйствующихъ массъ къ этой равновѣсной системѣ, получимъ:

$$C'^2_{C_2H_4O_2} = K C'_{(C_2H_4O_2)_2}, \qquad (8)$$

гдѣ $C'_{C_2H_4O_2}$ и $C'_{(C_2H_4O_2)_2}$ суть пространственныя концентраціи соотвѣтствующихъ молекулъ въ газообразной фазѣ.

Между концентраціями двойныхъ молекулъ въ жидкой фазѣ и двойныхъ молекулъ въ газообразной фазѣ существуетъ слѣдующая градація:

$$C_{(C_2H_4O_2)_2} = K_1 C_{(C_2H_4O_2)_2},$$

гдѣ K_1 пусть будетъ постоянная, а $C'_{(C_2H_4O_2)_2}$ — концентрація двойныхъ молекулъ въ жидкой фазѣ.

Выразивъ въ уравненіи (8) концентрацію двойныхъ молекулъ въ парообразной фазѣ черезъ концентрацію двойныхъ молекулъ въ жидкой фазѣ получимъ:

$$\frac{C'^2_{C_2H_4O_2}}{C_{(C_2H_4O_2)_2}} = \frac{K}{K_1} = Const. \qquad (9)$$

Въ жидкой фазѣ кромѣ двойныхъ молекулъ по правилу фазъ должны существовать и простыя молекулы, подобно тому, какъ въ парообразной фазѣ кромѣ простыхъ молекулъ должны существовать двойныя. Принявъ, что въ жидкой фазѣ число простыхъ молекулъ, а въ газообразной фазѣ число двойныхъ молекулъ ничтожно, можно плотность растворителя въ жидкой фазѣ положить пропорціональной концентраціи двойныхъ молекулъ, т. е. величинѣ $C_{(C_2H_4O_2)_2}$, а упругость пара растворителя въ газообразной фазѣ—пропорціональной числу простыхъ молекулъ въ газообразной фазѣ, т. е. величинѣ $C'_{C_2H_4O_2}$. Тогда уравненіе (9) можно написать такъ:

$$\frac{p^2}{s} = Const.$$

А отсюда слѣдуетъ, что

$$\frac{s_1}{s_0} = \frac{p^2_1}{p_0^2} = Const. \qquad (10)$$

Итакъ, для того случая, когда растворитель въ жидкой фазѣ состоитъ только изъ двойныхъ молекулъ, а въ газообразной фазѣ—только изъ простыхъ молекулъ, соотношеніе между упругостью пара раствора и парціальною плотностью растворителя въ растворѣ принимаетъ форму (10). Если и въ жидкой и въ газообразной фазѣ число неассоціированныхъ и ассоціированныхъ молекулъ значительно, это же соотношеніе принимаетъ новую еще болѣе сложную форму.

Только что приведенныя замѣчанія о выводѣ равенства $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ можно формулировать такимъ образомъ: равенство $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ строго точно въ

томъ случаѣ, если растворитель *совершенно не ассоціированъ* и если растворитель *подчиняется законамъ идеальныхъ газовъ* даже въ пространственныхъ концентраціяхъ, близкихъ къ пространственной концентраціи его жидкаго состоянія.

Отступленіе реальныхъ газовъ отъ законовъ Маріотта-Бойля, Гей-Люссака и Авогадро, какъ извѣстно, объясняется двоякимъ образомъ: или объемомъ молекулъ газа и притяженіемъ между ними (Ван-дер-Ваальсъ), или ассоціаціей молекулъ газа (Планкъ).

Если остановиться на второй схемѣ, то заключеніе о выводѣ равенства (6) можетъ быть формулировано общѣе, именно, такъ: равенство $\frac{s_1}{s_0}=\frac{p_1}{p_0}$ будетъ строго точно для случая растворовъ въ жидкостяхъ *совершенно не ассоціированныхъ*; если растворитель *ассоціированъ*, равенство (6) будетъ *или неточно или невѣрно*—въ зависимости отъ степени ассоціаціи растворителя. Степень ассоціаціи растворенного тѣла, очевидно, *не вліяетъ* на выводъ равенства (6).

Къ этимъ замѣчаніямъ нужно прибавить еще одно, именно: вѣрно ли допущеніе, что паръ раствора нелетучаго тѣла въ летучемъ растворителѣ находится въ равновѣсіи *только съ растворителемъ* въ жидкой фазѣ, а не съ цѣлымъ растворомъ; иначе, *природа* растворенного тѣла и его *концентрація* оказываютъ свою долю вліянія на величину упругости пара раствора или нѣтъ? Напримѣръ, растворы двухъ разныхъ тѣлъ въ одномъ и томъ же растворителѣ, въ которыхъ растворитель имѣетъ одну и ту же парціальную плотность, будутъ имѣть одинаковую или разную упругость пара?

На это замѣчаніе можно было бы отвѣтить, что если бы на равновѣсіе между жидкимъ растворителемъ и его паромъ оказывало вліяніе растворенное тѣло (его природа и концентрація), то это значило бы, что активная масса даннаго тѣла опредѣляется не одной его пространственной концентраціей, но зависитъ еще и отъ природы и концентраціи другихъ присутствующихъ въ той же средѣ тѣлъ, и прежде всего, конечно, отъ природы самого растворителя. Съ одной стороны, ежедневное примѣненіе закона дѣйствующихъ массъ въ его обычной формулировкѣ къ цѣлому ряду частей очень сложныхъ равновѣсныхъ системъ съ результатами вполнѣ удовлетворительными какъ будто совершенно устраняетъ приведенное выше опасеніе. Съ другой стороны, рядъ такихъ фактовъ, какъ вліяніе среды на скорость реакціи (Меншуткинъ), явленіе неодинаковой растворимости одного и того же тѣла въ одинаковыхъ объемахъ различныхъ растворителей, явленія распредѣленія, подмѣченное вліяніе индифферентныхъ тѣлъ на различныя равновѣсныя системы и т. д., не позволяютъ и совершенно выпускать изъ виду это замѣчаніе. Возможно, что, именно, для разбираемаго частнаго случая равновѣсія вліяніемъ природы и концентраціи растворенныхъ тѣлъ и нельзя будетъ пренебречь.

Положимъ, что природа и концентрація растворенного тѣла оказываютъ вліяніе на скорость перехода жидкаго растворителя въ парообразное состояніе.

Тогда, скорость парообразованія V выразится такъ:

$$V=K_1 s_{A_1} \times K_2 s_{A_2}$$

гдѣ s_{A_1} и s_{A_2} суть парціальныя плотности растворителя и растворенного

тѣла, а K_1 и K_2 — постоянныя, зависящія только отъ природы пары тѣлъ, образующихъ растворъ.

Скорость процесса конденсаціи пара V' выразится:

$$V' = K'_1 p_1$$

Отсюда для случая равновѣсія получается:

$$K_1 s_{A_1} \times K_2 s_{A_2} = K'_1 p_1 \quad \text{или}$$

$$\frac{s_{A_1} \times s_{A_2}}{p_1} = \frac{K'_1}{K_1 \times K_2} = \text{Const.} \qquad (11)$$

Итакъ, въ томъ случаѣ, если бы на равновѣсіе между паромъ и растворителемъ оказывали вліяніе природа и концентрація растворенного тѣла, то соотношеніе между плотностію раствора и упругостью его пара выразилось бы равенствомъ (11).

Какъ выражается дѣйствительное соотношеніе между плотностью раствора и упругостью его пара, иначе, между плотностію растворителя въ жидкой и газообразной фазѣ—въ одной изъ тѣхъ формулировокъ, которыя только что разобраны, или въ болѣе сложной формѣ—на это можетъ отвѣтить лишь проведенный въ широкихъ размѣрахъ опытъ.

Термодинамически выводъ соотношенія между парціальной плотностію растворителя въ растворѣ и упругостью его пара былъ сдѣланъ Н. Н. Шиллеромъ: именно, онъ показалъ, что для тѣхъ растворовъ, для которыхъ вѣренъ законъ Бабо, это соотношеніе выражается равенствомъ:

$$\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}.$$ [1]

Опытная провѣрка возможныхъ соотношеній между плотностью растворителя въ растворѣ и упругостью его пара. При опытной провѣркѣ выведенныхъ выше возможныхъ соотношеній между плотностями растворителя въ жидкой и газообразной фазахъ раствора пришлось натолкнуться на цѣлый рядъ трудностей.

Числовыхъ данныхъ величинъ упругости пара растворовъ оказалось въ литературѣ сравнительно очень небольшое количество; въ то время какъ удѣльные вѣса чаще всего были опредѣлены при температурахъ 0°, 15° и 25°, упругости пара растворовъ чаще всего были измѣрены при температурахъ близкихъ къ температурамъ кипѣнія растворителей; данныя измѣренія величинъ упругости пара оказались содержащими вообще большую ошибку, иногда въ такомъ размѣрѣ, что упругости пара однихъ и тѣхъ же растворовъ, сдѣланныя разными авторами или разными методами, совершенно не сходились другъ съ другомъ; наконецъ, систематическихъ измѣреній уд. вѣса растворовъ въ органическихъ растворителяхъ въ литературѣ почти не оказалось; случайныя же одиночныя измѣренія были разсѣяны въ статьяхъ на самыя разнообразныя темы — разыскивать ихъ за отсутствіемъ руководящаго признака было очень затруднительно.

---

[1]) *Шиллеръ*. Ж. Р. Ф. Х. О. **30**, 79. 1898; **31**, 93. 1899.

Такъ какъ величины упругости пара и величины парціальной плотности необходимо было сравнивать при одной и той же температурѣ, то я для избѣжанія перечисленій, которыя къ тому же не всегда возможно было сдѣлать за неизвѣстностью коэффиціентовъ расширенія растворовъ, принялъ, что *относительная упругость пара растворовъ не зависитъ отъ температуры* (законъ Бабо).

Какъ извѣстно, положеніе это во всей строгости примѣнимо только къ тѣмъ растворамъ, разбавленіе которыхъ сопровождается нулевымъ тепловымъ эффектомъ (Кирхгофъ). Такихъ растворовъ найдется едва ли много. Но опытъ показываетъ (Эмденъ), что вліяніе теплового эффекта разбавленія на величину относительной упругости пара раствора настолько мало, что даже въ случаѣ водныхъ растворовъ солей, разбавленіе которыхъ сопровождается вообще яснымъ теплотнымъ эффектомъ, методъ измѣренія упругости пара въ однихъ случаяхъ совершенно не въ состояніи его обнаружить, въ другихъ случаяхъ поправкой можно пренебречь; кромѣ того, разбавленіе растворовъ въ органическихъ растворителяхъ въ большинствѣ случаевъ сопровождается совершенно ничтожнымъ тепловымъ эффектомъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ близкимъ къ нулю (Linebarger). Такимъ образомъ, ошибка, сдѣланная введеніемъ въ вычисленія закона Бабо, не могла замѣтно повліять на результаты сравненій.

Въ таблицѣ I сравнены водные растворы солей, кристаллизующихся безъ кристаллизаціонной воды.

Удѣльные вѣса (S) для данной концентраціи (c) вычислялись по параболамъ, выведеннымъ Д. И. Менделѣевымъ изъ сличенія уд. вѣсовъ, опредѣленныхъ разными изслѣдователями [1]). Точность, съ которой даны уд. вѣса $\pm 0,0002$. Концентрація растворовъ (c) выражена отношеніемъ массы растворенного тѣла къ массѣ растворителя, принятой за 100.

Плотность растворителя въ растворѣ (парціальная плотность) вычислялась по формулѣ:

$$s_1 = S \times \frac{100}{100+c} \qquad (12)$$

Данныя упругости пара растворовъ взяты изъ работъ Emden'a [2]) и Tammann'a [3]). Вѣроятная ошибка въ опредѣленіи относительной упругости пара больше $\pm 0,001$.

---

[1]) *Менделѣевъ*. Изслѣдованіе водныхъ растворовъ по удѣльному вѣсу. 1887.

[2]) *Emden*, Wied. Ann. **31**, 145. 1887.

[3]) *Tammann*, Wied. Ann. **24**, 523. 1885.

Водные растворы.

Растворы электролитовъ.

1. Соли, кристаллизующіяся безъ кристаллизаціонной воды.

Таблица I.

c	$S\frac{15^0}{4^0}$	$s_1\frac{15^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	Имя наблюдателя упругости пара.
		Хлористый калій KCl.			
10,051	1,0588	0,9621	0,9629	0,956	Emden
20,040	1,1112	0,9256	0,9264	0,909	
		Бромистый калій KBr.			
24,63	1,1577	0,9289	0,9297	0,934	Tammann
35,4	1,2174	0,8991	0,8998	0,903	
68,57	1,3691	0,8125	0,8131	0,816	
		Іодистый калій KI.			
13,09	1,0910	0,9647	0,9655	0,978	Tammann
35,97	1,2349	0,9082	0,9089	0,930	
96,34	1,5326	0,7806	0,7812	0,792	
		Хлористый натрій NaCl.			
5,067	1,0339	0,9840	0,9848	0,967	Emden
14,705	1,0939	0,9537	0,9545	0,906	
26,636	1,1583	0,9147	0,9155	0,819	
		Бромистый натрій NaBr.			
18,24	1,1299	0,9556	0,9564	0,947	Tammann
31,93	1,2225	0,9267	0,9274	0,889	
41,01	1,2717	0,9018	0,9026	0,845	
		Іодистый натрій NaI.			
13,22	1,0701	0,9451	0,9459	0,973	Tammann
43,97	1,3023	0,9046	0,9053	0,882	
57,48	1,3777	0,8748	0,8755	0,836	

c	$S\frac{15^0}{4^0}$	$s_1\frac{15^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	Имя наблюдателя упругости пара.
		Хлористый аммоній NH_4Cl.			
6,06	1,0168	0,9587	0,9594	0,969	
28,52	1,0644	0,8282	0,8289	0,836	Tammann
24,38	1,0572	0,8500	0,8506	0,862	
		Бромистый аммоній NH_4Br.			
14,52	1,0726	0,9366	0,9374	0,956	Tammann
28,87	1,1377	0,8828	0,8835	0,905	
		Азотнокислый калій KNO_3.			
5,029	1,0296	0,9803	0,9811	0,983	
14,885	1,0844	0,9436	0,9445	0,956	Emden
25,011	1,1348	0,9077	0,9085	0,932	
		Азотнокислый натрій $NaNO_3$.			
9,976	1,0618	0,9656	0,9665	0,956	
19,680	1,1169	0,9330	0,9340	0,926	Emden
41,75	1,2238	0,8634	0,8642	0,853	
		Азотнокислый литій $LiNO_3$.			
15,92	1,0847	0,9357	0,9365	0,916	Tammann
59,06	1,2608	0,7927	0,7933	0,632	
		Сѣрнокислый калій K_2SO_4.			
5,008	1,0382	0,9883	0,9893	0,983	Emden
10,021	1,0750	0,9774	0,9783	0,974	
		Хромово-кислый калій K_2CrO_4.			
25,35	1,1767	0,9387	0,9405	0,950	Tammann
48,90	1,3091	0,8792	0,8808	0,895	
67,83	1,3963	0,8130	0,8145	0,850	

c	$S\frac{15^0}{4^0}$	$s_1\frac{15^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	Имя наблюдателя упругости пара.
		Сѣрнокислый аммоній $(NH_4)_2SO_4$.			
13,93	1,0711	0,9402	0,9411	0,966	Tammann
33,20	1,1479	0,8618	0,8625	0,922	

Данныя, приведенныя въ таблицѣ I, показываютъ, что для водныхъ растворовъ солей, кристаллизующихся безъ кристаллизаціонной воды, можно принять, что равенство $\frac{s_1}{s_0}=\frac{p_1}{p_0}$ удовлетворяется приблизительно, и тѣмъ лучше, чѣмъ разбавленнѣе растворъ. Для разбавленныхъ растворовъ отступленія лежатъ *въ предѣлахъ ошибокъ опыта*. Для однихъ солей $\frac{p_1}{p_0}$ *больше* $\frac{s_1}{s_0}$, для другихъ оно *меньше*. Сравнительно слишкомъ большія отступленія наблюдаются для растворовъ *хлористаго натрія*.

Другія вѣроятныя соотношенія между парціальной плотностію растворителя и упругостью его пара—формулы (10) и (11) — совершенно *не удовлетворяются*, какъ это легко видѣть изъ нижеслѣдующаго сравненія для растворовъ бромистаго калія.

Таблица II.

Бромистый калій KBr.

c	$S\frac{15^0}{4^0}$	$s_1\frac{15^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	$\frac{p_1^2}{p_0^2}$	$\frac{s_1 s_2}{p_1}$
24,63	1,1577	0,9289	0,9297	0,934	0,8721	0,1018
35,40	1,2174	0,8991	0,8998	0,903	0,8154	0,3168
68,57	1,3691	0,8125	0,8131	0,816	0,6659	0,5541

2. Соли, кристаллизующіяся съ кристаллизаціонной водой.

Въ таблицѣ III сдѣлано сравненіе для солей, кристаллизующихся изъ водныхъ растворовъ въ видѣ гидратовъ. При вычисленіи парціальной плотности по формулѣ (12) предполагалось, что въ растворѣ находятся то тѣ, то другіе гидраты.

Таблица III.

c	$S\frac{15^0}{4^0}$	$s_1\frac{15^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	Имя наблюдателя упругости пара.
		Сѣрнокислый цинкъ $ZnSO_4$.			
14,865 $ZnSO_4$		0,9956	0,9964		
29,988 $ZnSO_4.7H_2O$	1,1436	0,8798	0,8805	0,976	Emden
16,80 $ZnSO_4.H_2O$		0,9795	0,9802		
26,654 $ZnSO_4$		0,9872	0,9880		
60,036 $ZnSO_4.7H_2O$	1,2503	0,7812	0,7818	0,959	„
30,54 $ZnSO_4.H_2O$		0,9579	0,9585		
		Сѣрнокислая мѣдь $CuSO_4$.			
6,156 $CuSO_4$		0,9991	0,9998		
9,998 $CuSO_4.5H_2O$	1,0606	0,9643	0,9651	0,989	Emden
6,901 $CuSO_4.H_2O$		0,9921	0,9929		
11,916 $CuSO_4$		0,9971	0,9979		
19,990 $CuSO_4.5H_2O$	1,1160	0,9301	0,9308	0,982	„
13,45 $CuSO_4.H_2O$		0,9837	0,9845		
16,778 $CuSO_4$		0,9943	0,9006		
28,922 $CuSO_4.5H_2O$	1,1611	0,9951	0,9014	0,976	„
18,60 $CuSO_4.H_2O$		0,9790	0,9798		
		Хлористый кальцій $CaCl_2$.			
12,55 $CaCl_2$		0,9728	0,9736		
28,22 $CaCl_2.6H_2O$	1,0955	0,8549	0,8556	0,931	Emden
17,15 $CaCl_2.2H_2O$		0,9351	0,9359		
19,99 $CaCl_2$		0,9552	0,9557		
48,96 $CaCl_2.6H_2O$	1,1461	0,7694	0,7700	0,882	„
27,45 $CaCl_2.2H_2O$		0,8993	0,9000		

c	$S\frac{15^0}{4^0}$	$s_1\frac{15^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	Имя наблюдателя упругости пара.
20,211 $CaCl_2$		0,9546	0,9554		
49,64 $CaCl_2.6H_2O$	1,1476	0,7669	0,7675	0,877	„
28,64 $CaCl_2.2H_2O$		0,8921	0,8928		
	Хлористый магній $MgCl_2$.				
10,73 $MgCl_2$		0,9767	0,9775		
26,13 $MgCl_2.6H_2O$	1,0815	0,8575	0,8581	0,937	Tammann
14,43 $MgCl_2.2H_2O$		0,9449	0,9456		
19,00 $MgCl_2$		0,9566	0,9574		
51,80 $MgCl_2.6H_2O$	1,1385	0,7500	0,7506	0,864	„
26,20 $MgCl_2.2H_2O$		0,8876	0,8882		
36,09 $MgCl_2$		0,9119	0,9126		
13,08 $MgCl_2.6H_2O$	1,2410	0,5376	0,5380	0,653	„
49,77 $MgCl_2.2H_2O$		0,7870	0,7876		
	Хлористый барій $BaCl_2$.				
11,10 $BaCl_2$		0,9847	0,9854		
13,27 $BaCl_2.2H_2O$	1,0937	0,9656	0,9663	0,975	Tammann
12,30 $BaCl_2.H_2O$		0,9750	0,9757		
31,50 $BaCl_2$		0,9530	0,9537		
39,10 $BaCl_2.2H_2O$	1,2533	0,9010	0,9017	0,921	Tammann
35,20 $BaCl_2.H_2O$		0,9268	0,9275		

Изъ таблицы III слѣдуетъ, что равенство $\frac{s_1}{s_0}=\frac{p_1}{p_0}$ рѣзко не оправдывается, если при вычисленіи s_1 принимать, что эти соли находятся въ растворѣ въ *безводномъ* состояніи или въ видѣ тѣхъ гидратовъ, въ которыхъ онѣ *кристаллизуются* изъ насыщенныхъ растворовъ.

Для растворовъ хлористаго кальція и хлористаго магнія равенство $\frac{s_1}{s_0}=\frac{p_1}{p_0}$ оправдывается лишь въ томъ случаѣ, если принять, что въ рас-

творѣ находятся гидраты $CaCl_2.2H_2O$ и $MgCl_2.2H_2O$; для растворовъ сѣрнокислой мѣди и сѣрнокислаго цинка это равенство оправдывается, если принять, что въ растворѣ находятся гидраты $CuSO_4.H_2O$ и $ZnSO_4.H_2O$, *т. е. въ ненасыщенныхъ растворахъ находятся наиболѣе прочные гидраты, могущіе устоять противъ диссоціирующей способности растворителя.*

Отсюда слѣдуетъ, что сравненіе парціальной плотности растворителя въ жидкой фазѣ съ упругостью его пара можетъ служить методомъ для рѣшенія вопроса, въ какомъ состояніи растворенное тѣло находится въ растворѣ.

Вопросъ о томъ, въ какомъ состояніи находятся растворенныя тѣла, принадлежитъ къ числу вопросовъ настолько же интересныхъ и важныхъ, насколько темныхъ, запутанныхъ и до сихъ поръ упорно не поддающихся окончательному рѣшенію. Параллельно двумъ главнымъ точкамъ зрѣнія на растворы можно отмѣтить и два теченія мысли въ вопросѣ о состояніи растворенныхъ тѣлъ. Защитники химической теоріи растворовъ (Менделѣевъ, Пиккерингъ, Каленбергъ, Джонсъ) пытаются доказать, что растворенныя тѣла находятся въ растворѣ въ видѣ нейтральныхъ молекулъ, связанныхъ химически съ растворителемъ, именно, гидратовъ и сольватовъ[1]). Творцы физической теоріи растворовъ принимаютъ, что растворенныя тѣла находятся въ растворѣ или въ видѣ іоновъ или въ видѣ нейтральныхъ молекулъ не связанныхъ химически съ растворителемъ. Ни тотъ ни другой взглядъ не исчерпываютъ вопроса о состояніи растворенныхъ тѣлъ. Возможно, что растворенныя тѣла находятся въ растворѣ въ видѣ *гидратированныхъ іоновъ*[2]).

Методъ сравненія парціальныхъ плотностей растворителя въ жидкой и газообразной фазахъ, не затрогивая совершенно вопроса въ какомъ состояніи находится растворенное тѣло—въ видѣ іоновъ или въ видѣ нейтральныхъ молекулъ—рѣшаетъ вопросъ о томъ, весь ли растворитель раствора ассоціированъ съ растворенным тѣломъ по типу раствора, или часть его ассоціирована по типу химическаго соединенія. Между ассоціаціями того и другого типа мы проводимъ рѣзкую границу и, очевидно, вполнѣ возможно, что часть растворителя будетъ ассоціирована по одному типу, часть же —по другому.

Разница между растворителемъ, ассоціированнымъ съ растворенным тѣломъ по типу химическаго соединенія и по типу раствора, можетъ быть пояснена такъ. Въ тѣхъ случаяхъ, когда часть растворителя раствора связана химически, мы не можемъ раздѣлить растворитель и растворенное тѣло процессомъ обратимымъ во всѣхъ своихъ частяхъ и *непрерывнымъ*; когда будетъ удаленъ весь растворитель и останется только химическое соединеніе его съ растворителемъ, процессъ долженъ быть прерванъ и начатъ *новый* процессъ, одинъ или нѣсколько послѣдовательныхъ, смотря по характеру гидрата; каждый изъ этихъ процессовъ въ свою очередь будетъ также непрерывнымъ и обратимымъ.

---

[1]) Терминъ „сольватъ“ только на дняхъ появился въ химической литературѣ для обозначенія соединеній аналогичныхъ гидратамъ, но съ растворителемъ инымъ, чѣмъ вода.

[2]) Въ послѣднее время можно отмѣтить нѣкоторое движеніе въ пользу принятія гидратированныхъ іоновъ; таковы работы: *Vaillant*, Comptes rendus, **138**, 1210; *Livingston Morgan und Kanolt*, Zeitschr. phys. Chem. **48**, 365. 1904; *Iones und Getman*, Zeitschr. phys. Chem **49**, 385. 1904.

Если сравненіе парціальныхъ плотностей растворителя въ жидкой и газообразной фазахъ дастъ отвѣтъ, что часть растворителя связана химически, изслѣдованіе электропроводности покажетъ далѣе, связанъ ли этотъ растворитель съ *нейтральными молекулами* растворенного тѣла или съ *іонами*.

Вычисленіе количества растворителя (x), связаннаго съ растворенным тѣломъ, а, слѣдовательно, и комплекса ($c+x$), который находится въ растворѣ, по методу сравненія парціальныхъ плотностей растворителя въ жидкой и газообразной фазѣ раствора производится такъ.

Пусть при раствореніи (c) в. ч. тѣла въ 100 в. ч. растворителя, (x) вѣсовыхъ единицъ растворителя вступаютъ во взаимодѣйствіе съ (c) в. ч. растворенного тѣла.

$$\text{Тогда } s_1 = \frac{100-x}{V}, \text{ гдѣ}$$

V есть объемъ раствора.

$$\text{Положимъ } \frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0} = \mu.$$

$$\text{Такъ какъ } V = \frac{100+c}{S},$$

то отсюда слѣдуетъ, что

$$x = 100 - \mu \frac{s_0}{S}(100+c) \qquad (13)$$

Напримѣръ, вычисленіе x по формулѣ (13) для растворовъ сѣрнокислаго цинка и хлористаго кальція даетъ слѣдующіе результаты.

Для раствора *сѣрнокислаго цинка*, содержащаго 14,865 грм. безводной соли на 100 грм. воды:

$$\frac{p_1}{p_0} = \mu = 0{,}976 \text{ (Emden)};$$

$$S\frac{15^0}{4^0} = 1{,}1436;$$

отсюда

$$x = 100 - 0{,}976 \times \frac{0{,}9992}{1{,}1436} \times 114{,}865 = 2{,}05 \text{ грм.}$$

Слѣдовательно, въ растворѣ съ 14,865 грм. сѣрнокислаго цинка химически связано 2,05 грм. воды, а съ молекулой $ZnSO_4$(161) связано 22 гр., т. е. одна молекула ($H_2O=18$).

Для раствора хлористаго кальція, содержащаго 12,55 грм. безводной соли на 100 грм. воды:

$$\frac{p_1}{p_0} = \mu = 0{,}931 \text{ (Emden)};$$

$$S\frac{15^0}{4^0}=1,0955.$$

Отсюда

$$x=100-0,931\times\frac{0,9992}{1,0955}\times 112,5=4,41 \text{ грм.};$$

съ молекулой же $CaCl_2$ (111) химически связано—38 т. е. двѣ молекулы воды ($2H_2O=36$).

Итакъ, вычисленіе количества воды, связанной въ растворѣ химически съ молекулами солей, кристаллизующихся съ кристаллизаціонной водой, даетъ тотъ любопытный результатъ, что въ растворѣ вовсе не находятся высшіе гидраты, какъ казалось бы, а, наоборотъ, или безводныя соли или наиболѣе прочные гидраты, т. е. избытокъ воды дѣйствуетъ не гидратирующимъ, а *диссоціирующимъ* образомъ.

Фактъ этотъ я думаю пояснить слѣдующимъ образомъ. Въ недавнее время Шиллеромъ показано, что давленіемъ на поверхность раздѣла между жидкостью и ея паромъ упругость пара жидкости повышается [1]). Тотъ же выводъ можетъ быть приложенъ и къ кристаллогидратамъ, именно, въ такой формѣ: давленіе на кристаллогидратъ повышаетъ упругость его диссоціаціи. Жидкости можно разсматривать какъ сильно сжатые газы, заключенные какъ бы въ сосудахъ, стѣнки которыхъ, способныя выдержать громадныя давленія, состоятъ изъ поверхностнаго слоя жидкости. Манометръ, опущенный въ жидкость, потому не открываетъ этого давленія, что при погруженіи манометра въ жидкость поверхностный слой жидкости *не нарушается*; тамъ, гдѣ помѣщенъ манометръ, жидкость только *отодвигается*—мѣняется лишь форма сосуда, но сосудъ попрежнему остается цѣлымъ и замкнутымъ. Частица же кристаллогидрата, проникая дѣйствительно *въ среду жидкости* за эту оболочку, попадаетъ въ атмосферу сильнаго давленія, результатъ котораго и есть диссоціація кристаллогидрата. Чѣмъ концентрированнѣе растворъ, тѣмъ менѣе концентрированъ *растворитель*, тѣмъ его *парціальное давленіе меньше*. При извѣстной степени концентраціи наступаетъ, наконецъ, моментъ, когда это давленіе не въ состояніи диссоціировать кристаллогидратъ—кристаллогидратъ остается не диссоціированнымъ. Такимъ образомъ возможно, что въ крѣпкихъ растворахъ находятся кристаллогидраты съ высшимъ содержаніемъ воды и вполнѣ понятно, что, именно, эти гидраты будутъ кристаллизоваться изъ насыщенныхъ растворовъ.

Изслѣдованіе вопроса о гидратаціи (сольваціи) растворенныхъ тѣлъ не составляетъ главной задачи этого труда. Вопросъ этотъ очень сложенъ, имѣетъ свою обширную литературу и заслуживаетъ спеціальнаго изслѣдованія. Примѣненіе найденнаго метода къ ряду конкретныхъ случаевъ и сравненіе полученныхъ результатовъ съ результатами другихъ методовъ также не вошло въ нашъ трудъ, такъ какъ это опять слишкомъ раздвинуло бы рамки и объемъ труда. Такое изслѣдованіе можетъ быть составитъ содержаніе одной изъ будущихъ работъ. Здѣсь я хотѣлъ бы указать только на то, что общій выводъ, данный методомъ, именно, что съ разбавленіемъ гидратація падаетъ, находитъ себѣ подтвержденіе въ рядѣ работъ другихъ

---

[1]) *Шиллеръ*, Ж. Р. Ф. Х. О. **29**, 7. 1897; Wied. Ann. **60**, 755. 1897; Кіевск. Унив. Извѣстія 1897.

изслѣдователей, пришедшихъ къ тому же выводу совершенно другими пріемами. Такъ, *Smits*[1]), обсуждая результаты своихъ работъ по измѣренію упругости пара растворовъ, говоритъ: „Bei kleinen concentrationen kommt Hydratbildung nicht"... „Bei grösseren konzentrationen nimmt die Hydratbildung zu"....

Bancroft[2]), возражая Нернсту (Theoretische Chemie 430) о вліяніи концентраціи на гидратацію, утверждаетъ, что съ разбавленіемъ раствора происходитъ разложеніе гидратовъ.

Къ тѣмъ же выводамъ пришли *Jones und Getman*[3]), вычислявшіе гидраты по температурѣ замерзанія растворовъ.

Lobry de Bruyn и *Lobry de Bruyn u. Iungius*[4]), изслѣдуя состояніе гидратовъ $NiSO_4 . 7H_2O$, $NiSO_4 . 6H_2O$ и $NiSO_4 . 3H_2O$ въ растворахъ въ метиловомъ спиртѣ и получивъ тотъ результатъ, что въ этихъ растворахъ существуетъ *наиболѣе прочный* гидратъ $NiSO_4 . H_2O$, перенесли то же заключеніе и на водные растворы.

Colson[5]), изслѣдуя химическія отношенія водныхъ растворовъ сѣрнокислаго цинка, придаетъ ему формулу $HSO_4 . Zn\text{-}O\text{-}Zn, SO_4H$, которая можетъ быть представлена какъ гидратъ $(ZnSO_4)_2 . H_2O$.

Водные растворы неэлектролитовъ.

Растворы тростниковаго сахара.

Упругости пара водныхъ растворовъ сахара были измѣрены мною.[6])

Парціальная плотность высчитывалась по формулѣ:

$$s_1 = S \times \frac{100-\pi}{100}, \quad \text{гдѣ} \qquad (14)$$

S—плотность раствора,

π—содержаніе сахара въ 100 в. ч. раствора.

Плотности сахарныхъ растворовъ взяты изъ „Таблицъ" *Landolt und Börnstein*.

---

1) *Smits*, Zeitschr. phys. Chem. **51**, 42. 1905.

2) *Bancroft*, The Journ. of. phys. Chem. **3**, 551. 1899.

3) *Jones u. Getman*, Zeitschr. phys. Chem. **49**, 385. 1904.

4) *Lobry de Bruyn*, *Lobry de Bruyn u. Ingius*. Rec. trav. chim. Pays-Bas. **22**, 421. 1903.

5) *Colson*, Comptes rendus **139**, 199. 1904.

6) Я. И. Михайленко. Объ упругости пара водныхъ растворовъ тростниковаго сахара. 1900.

Таблица IV.

Водные растворы тростниковаго сахара.

Концентрація							
n = числу граммомол. на 1000 гр. воды.	π%	$S\frac{17,5^0}{17,5^0}$	$s_1\frac{17,5^0}{17,5^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	V_{sp}	V_{mol}
n	%						
0,200	6,40	1,02535	0,95950	0,9595	0,9961	0,5585	191,0
0,800	21,48	1,08995	0,85583	0,8558	0,9846	0,5587	191,2
1,400	31,64	1.13759	0,77766	0,7777	0,9720	0,5554	190,0
1,800	38,10	1,16971	0,72405	0,7240	0,9635	0,5578	190,7
2,400	45,08	1,20618	0,66243	0,6624	0,9443	0,5507	188,1
3,000	50,64	1,23610	0,610139	0,6101	0,9287	0,5481	187,4

Изъ таблицы очевидно, что равенство $\frac{p_1}{p_0} = \frac{s_1}{s_0}$ для сахарныхъ растворовъ *рѣзко не удовлетворяется.* Еще болѣе рѣзко не удовлетворяются и другія вѣроятныя формы соотношеній между упругостью пара и парціальной плотностью [равенства (10) и (11)].

Такъ какъ вышеприведенное равенство, какъ это слѣдуетъ изъ предъидущаго, достаточно близко удовлетворяется для цѣлаго ряда водныхъ растворовъ солей, то важно было бы выяснить причины, почему оно не удовлетворяется для водныхъ растворовъ сахара.

На точность равенства $\frac{p_1}{p_0} = \frac{s_1}{s_0}$ можетъ вліять, какъ это только что было показано, образованіе въ растворѣ гидратовъ.

Если растворенное тѣло образуетъ гидратъ, то парціальная плотность, вычисленная по формулѣ $s_1 = S \times \frac{100-\pi}{100}$, будетъ *не вѣрна*, слѣдовательно, будетъ невѣрно и отношеніе $\frac{s_1}{s_0}$.

Дѣйствительно, пусть π вѣсовыхъ частей тѣла растворены въ 100—π в. ч. растворителя. Пусть на образованіе гидрата тратится x вѣс. частей растворителя. Тогда парціальная плотность, очевидно, выразится такъ:

$$s_1 = S \times \frac{(100-x)-\pi}{100} \qquad (15)$$

Если сравнить формулы (14) и (15), то очевидно, что величина s_1, вычисленная по формулѣ (15), будетъ меньше, чѣмъ s_1, вычисленная по формулѣ (14).

Напримѣръ, если въ 100 граммахъ воды растворить безводной соли хлористаго кальція 12,555 грм., то парціальная плотность, вычисленная по формулѣ (14), будетъ:

$$s_1 = 1.0955 \times \frac{100-11,26}{100} = 0,9728.$$

Если сдѣлать предположеніе, что въ растворѣ образовался гидратъ $CaCl_2 . 6H_2O$, то парціальная плотность, вычисленная по формулѣ (15), будетъ:

$$s_1 = 1,0955 \times \frac{100-22,01}{100} = 0,8549.$$

Но для сахарныхъ растворовъ величина s_1, вычисленная по формулѣ (14), слишкомъ мала; образованіе же гидрата еще болѣе понизило бы ее. Слѣдовательно, причина разницы—не гидратація.

Нельзя объяснить разницу и предположеніемъ гидролиза.

Дѣло обстоитъ такъ, какъ будто бы количество воды, содержащееся въ единицѣ объема раствора, занимаетъ не весь объемъ, *а только нѣкоторую его часть, другая же часть занята сахаромъ; иначе—молекулы сахара не проницаемы для воды.*

Если остановиться на томъ предположеніи, что растворенное тѣло занимаетъ въ растворѣ нѣкоторый объемъ, непроницаемый для растворителя, то для вычисленія парціальнаго объема (s_1) можно пользоваться формулой (14) лишь только въ томъ случаѣ, если этимъ объемомъ можно пренебречь, напр., въ случаѣ разбавленныхъ растворовъ, или, если истинный удѣльный объемъ растворенного тѣла невеликъ. Въ другихъ случаяхъ, въ формулу вычисленія парціальной плотности нужно ввести поправку на этотъ объемъ.

Именно, если въ 100—π гр. растворителя растворить π граммовъ вещества и если уд. объемъ (объемъ 1 грамма) вещества въ растворѣ обозначить черезъ V_{sp}, то парціальная плотность растворителя выразится такъ:

$$s_1 = S \times \frac{100-\pi}{100-\pi S V_{sp}} \qquad (16)$$

Изъ формулы очевидно, что поправка будетъ тѣмъ больше, чѣмъ больше величина $\pi S V_{sp}$, т. е. чѣмъ крѣпче растворъ (π%), чѣмъ больше истинный удѣльный объемъ растворенного тѣла (V_{sp}) и чѣмъ выше удѣльный вѣсъ раствора (S). Величина V_{sp} по условію не должна зависѣть отъ концентраціи.

Попробуемъ вычислить величину V_{sp} (истинный удѣльный объемъ растворенного тѣла въ растворѣ) и V_{mol} (истинный молекулярный объемъ растворенного тѣла въ растворѣ) для растворовъ сахара.

Величину V_{sp} найдемъ изъ слѣдующаго равенства:

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{s_1}{s_0} = \frac{S(100-\pi)}{s_0(100-\pi S V_{sp})}.$$

Если принять, что равенство $\frac{p_1}{p_0} = \frac{s_1}{s_0}$ имѣетъ мѣсто, тогда *истинный уд. объемъ* V_{sp} равенъ:

$$V_{sp} = \frac{100}{\pi S} - \frac{p_0}{p_1} \times \frac{(100-\pi)}{\pi s_0} \qquad (17)$$

А V_{mol}, т. е. *истинный молекулярный объемъ*, равенъ:

$$V_{mol} = V_{sp} \times M, \qquad (18)$$

если черезъ M обозначить молекулярный вѣсъ.

Въ таблицѣ IV приведены эти величины подъ знаками V_{sp} и V_{mol}.

Какъ видимъ, *истинный* удѣльный, а слѣдовательно, и молекулярный объемъ сахара очень мало мѣняются съ концентраціей. Нѣсколько меньшія величины для очень крѣпкихъ растворовъ я объяснилъ бы скорѣе ошибками въ опредѣленіи отношенія $\frac{p_1}{p_0}$ для крѣпкихъ растворовъ, чѣмъ дѣйствительнымъ измѣненіемъ удѣльнаго объема съ концентраціей.

Истинный молекулярный объемъ сахара, высчитанный изъ атомныхъ объемовъ, принимая для сахара обычную структурную формулу, а для атомныхъ объемовъ числа Траубэ[1]), = 221,9.

Сахаръ былъ первымъ воднымъ растворомъ неэлектролита, изслѣдованнымъ мною въ смыслѣ равенства $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$. Подобныя же отношенія показываютъ, повидимому, водные растворы и другихъ неэлектролитовъ.

Въ таблицахъ V и VI приведены данныя для водныхъ растворовъ *глицерина* и *мочевины*.

Таблица V.

Водные растворы глицерина.

n=числу граммо-мол. въ литрѣ.	π %	$S\frac{15^0}{15^0}$	$s_1\frac{15^0}{15^0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	V_{sp}	V_{mol}
n	%						
1,0277	8,64	1,0211	0,9329	0,9820	0,9329	0,5669	52,16
0,5038	4,430	1,0108	0,9660	0,9912	0,9660	0,5647	51,95
0,2441	2,195	1,0054	0,9834	0,9956	0,9834	0,5545	51,01
0,1180	1,074	1,0027	0,9920	0,9979	0,9920	0,5514	50,74

[1]) Biltz, Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung. 1898.

$S\frac{15^0}{15^0}$ взяты изъ „Таблицъ“ *Landolt und Börnstein*;

$s_1\frac{15^0}{15^0}$ вычислены по формулѣ $s_1 = S \times \frac{100-\pi}{100}$;

$\frac{p_1}{p_0}$ вычислены по наблюденіямъ *Dieterici*, Wied. Ann. **67**. 865. 1899.

V_{sp} и V_{mol} имѣютъ тоже значеніе, что и въ таблицѣ IV.

Истинный молекулярный объемъ глицерина, высчитанный изъ атомныхъ объемовъ, принимая числа Траубэ,=61,4.

Таблица VI.

Водные растворы мочевины.

π%	$S\frac{15^0}{4^0}$	$s_1\frac{15^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	V_{sp}	V_{mol}
0,8228	1,00148	0,99320	0,9940	0,9975	0,5	30
6,09	1,01619	0,95430	0,9551	0,9824	0,4347	26,08 [1]

$S\frac{15^0}{4^0}$ наблюдены *Traube*, Liebig's Ann. **290**. 94, 1896.

$\frac{p_1}{p_0}$ интерполированы по наблюденіемъ *Dieterici*, Wied. Ann. **67**. 865, 1899.

Остальныя обозначенія тѣже, что и въ предыдущей таблицѣ.

Истинный молекулярный объемъ мочевины, высчитанный изъ атомныхъ объемовъ, принимая числа Траубэ,=30,8.

Характерно, что во всѣхъ трехъ случаяхъ для истиннаго *удѣльнаго объема* (V_{sp}) высчитывается почти одно и тоже число (около 0,5), хотя сами тѣла и относятся къ разнымъ классамъ и имѣютъ разный молекулярный вѣсъ (342, 92, 60). Т. е. какъ будто поправка на каждый граммъ растворенного тѣла для всѣхъ водныхъ растворовъ одна и таже, *независимо отъ природы растворенного тѣла.*

---

[1]) Сравнительно большая разница между молекулярными объемами глицерина, вычисленными для разныхъ концентрацій, здѣсь можетъ быть объяснена тѣмъ, что мочевина въ водныхъ растворахъ подвергается гидролизу.

Гипотеза о кажущемся и истинномъ объемѣ не находится въ противорѣчіи съ тѣми представленіями о строеніи матеріи, которыя можно считать общепринятыми.

Такъ, *Traube* [1]), изслѣдуя отклоненія отъ правила Коппа, состоящаго въ томъ, что *молекулярный объемъ сложнаго тѣла въ жидкомъ состояніи равенъ суммѣ атомныхъ объемовъ элементовъ его составляющихъ*, пришелъ къ заключенію, что въ видимомъ объемѣ жидкостей нужно различать объемъ, занятый собственно молекулами даннаго тѣла *(истинный объемъ)* и объемъ, въ которомъ молекулы совершаютъ свои колебанія *(коволюмъ)*.

Klausius и Mossoti, изучая діэлектрическія свойства тѣлъ, пришли къ аналогичному выводу и дали формулу для вычисленія *истиннаго* объема вещества по его діэлектрической постоянной.

H. A. Lorentz и L. Lorentz [2]) вывели формулу для вычисленія *истиннаго* объема по показателю преломленія свѣтовой волны.

Канонниковъ [3]) посвящаетъ рядъ статей вычисленію „Истинной плотности химическихъ соединеній и ея отношенію къ ихъ составу и строенію".

Кинетическая теорія газовъ и жидкостей также трактуетъ объ *истинномъ* объемѣ и даетъ способы вычислить его, и т. д.

Гипотеза объ истинномъ объемѣ примѣнена здѣсь, какъ гипотеза простѣйшая. Насколько она окажется плодотворной и представитъ ли поправка на объемъ, занимаемый растворенным тѣломъ, тотъ поправочный членъ, который оставалось найти, чтобы окончательно установить соотношеніе между плотностями растворителя въ жидкой и газообразной фазѣ, или этотъ поправочный членъ нужно искать еще и въ другихъ свойствахъ растворителя—это покажутъ дальнѣйшія изслѣдованія въ этомъ же направленіи.

Здѣсь замѣтимъ лишь, что для водныхъ растворовъ, кромѣ того, должны быть приняты во вниманіе и тѣ, до послѣдняго времени мало изслѣдованныя молекулярныя измѣненія, которыя, несомнѣнно, претерпѣваетъ вода, когда въ ней что либо растворяютъ. Въ настоящее время гипотезой объ ассоціаціи воды (Rentgen, de Coppet, Witt, Sutherland) эти загадочныя явленія начинаютъ мало по малу освѣщаться, и, можетъ быть, въ ближайшемъ будущемъ ихъ удастся ввести въ разсчетъ.

Водные растворы коллоидовъ.

Изслѣдованіе парціальной плотности коллоидовъ представляло особый интересъ. Какъ извѣстно, коллоидальные растворы часто разсматриваются какъ переходъ отъ настоящихъ растворовъ къ настоящимъ эмульсіямъ. Пониженія растворенными коллоидами упругости пара и температуры замерзанія растворителя настолько ничтожны, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ ихъ совершенно не удается обнаружить.

---

[1]) *Traube*, Grundriss der physikalischen Chemie. 1904.
[2]) Wied. Ann. II, 70.
[3]) *Канонниковъ*. Ж. Р. Ф. Х. О. **31** (1) 573, 1899; **32** (1) 639, 1900; **33** (1) 61; (1) 95; (1) 743. 1901.

Если бы при вычисленіи парціальной плотности растворителя въ коллоидальныхъ растворахъ оказалось, что парціальная плотность растворителя въ растворѣ *равна* или очень близка къ плотности чистаго растворителя, то это указало бы на то, что коллоидальные растворы по существу суть настоящіе растворы и формула (14), принятая для вычисленія парціальной плотности растворителя, вообще вѣрна. Если бы при вычисленіи парціальной плотности растворителя въ растворѣ оказалось, что его парціальная плотность *значительно ниже* парціальной плотности чистаго растворителя, то это могло служить указаніемъ или на то, что формула (14), принятая для вычисленія парціальной плотности вообще не вѣрна, или, что коллоиды суть настоящія эмульсіи.

Такъ какъ въ литературѣ мнѣ не удалось найти соотвѣтствующаго матеріала, то изслѣдованы лишь одни водные растворы *таннина*.

Уд. вѣса водныхъ растворовъ таннина были опредѣлены по моему предложенію моимъ сотрудникомъ по измѣренію уд. вѣса и упругости пара растворовъ іода въ органическихъ растворителяхъ студ. Цельтнеромъ. Матеріаломъ для изслѣдованія служилъ препаратъ изъ фабрики C. A. F. Kahlbaum, очищенный особыми пріемами. Онъ сушился въ эксикаторѣ надъ фосфорнымъ ангидридомъ, затѣмъ приготовлялся растворъ.

Уд. вѣса были измѣрены при 25° при помощи видоизмѣненныхъ мною пикнометровъ Менделѣева, при соблюденіи всѣхъ предосторожностей и со всѣми поправками, подробно описанными въ III-й главѣ этой книги.

Упругости пара водныхъ растворовъ таннина были вычислены мною по извѣстной формулѣ:

$$\frac{n_1}{n_1+n_2}=\frac{p_0-p_1}{p_0}, \qquad (19)$$

въ которой n_1 обозначаетъ число молекулъ растворенного тѣла, n_2—число молекулъ растворителя, p_0—упругость пара чистаго растворителя, p_1—упругость пара раствора.

Вычисленіе упругости пара водныхъ растворовъ таннина по этой формулѣ требуетъ знанія молекулярнаго вѣса таннина. Въ литературѣ мы находимъ цѣлый рядъ чиселъ молекулярнаго вѣса таннина, опредѣленныхъ различными авторами по пониженію температуры замерзанія его растворовъ; именно: 1322 (Сабанѣевъ) [1]), 2643 (Paterno), 3700 (Paterno) [2]). Разницы обусловливаются, съ одной стороны, тѣмъ, что таннинъ представляетъ собою смѣсь химическихъ индивидуумовъ, что не даетъ гарантіи въ томъ, что матеріалъ, употребленный для изслѣдованія, всегда имѣлъ одинъ и тотъ же составъ, съ другой стороны—вліяніемъ на результатъ ошибокъ измѣренія величины пониженія температуры замерзанія, величины крайне малой.

Для вычисленія относительной величины упругости пара $\frac{p_1}{p_0}$ растворовъ таннина я принялъ молекулярный вѣсъ таннина=2000.

Въ таблицѣ VII сведены: уд. вѣса $S\frac{25^0}{4^0}$, парціальныя плотности

---

1) *Сабанѣевъ*, Журн. Русск. Физико-Хим. Общ. 1890.
2) *Paterno*, Zeitschr. phys. Chem. 4, 457. 1889.

$s_1 \frac{25^0}{4^0}$, относительная упругость пара $\frac{p_1}{p_0}$ и истинный уд. объемъ таннина въ растворѣ V_{sp}, вычисленный по формулѣ (17).

Таблица VII.

Водные растворы таннина.

$\pi^0/_0$	$S\frac{25^0}{4^0}$	$s_1\frac{25^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	$V_{sp.}$
2,256	1,00601	0,9838	0,9865	0,9998	0,59
6,614	1,02341	0,9558	0,9582	0,9995	0,66
7,567	1,02729	0,9496	0,9523	0,9993	0,61
10,01	1,03722	0,9333	0,9360	0,9990	0,61
15,40	1,06001	0,8968	0,8995	0,9984	0,61
20,17	1,08131	0,8632	0,8658	0,9977	0,61
25,41	1,10475	0,8053	0,8076	0,9969	0,61
29,84	1,12619	0,7722	0,7745	0,9962	0,61
35,80	1,14806	0,7371	0,7393	0,9950	0,63
40,24	1,16930	0,6987	0,7008	0,9940	0,63

Сравненіе удѣльныхъ парціальныхъ плотностей воды въ жидкой и газообразной фазѣ для водныхъ растворовъ таннина, какъ это слѣдуетъ изъ таблицы VII, *въ общемъ даетъ тѣ же результаты*, что и соотвѣтствующія сравненія для водныхъ растворовъ неэлектролитовъ. Равенство $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ рѣзко не удовлетворяется, если при вычисленіи парціальной плотности не ввести поправки на объемъ молекулъ таннина. Если ввести такую поправку, то уд. объемъ таннина, вычисленный по формулѣ (17), оказывается величиной *независимой* отъ концентраціи раствора и очень близкой (0,61) къ уд. объему, вычисляемому для неэлектролитовъ (0,55). Можно думать, что и эта сравнительно небольшая разница обязана тому, что принятый молекулярный вѣсъ таннина не совсѣмъ точно соотвѣтствуетъ дѣйствительности (больше).

Изслѣдованныхъ случаевъ водныхъ растворовъ неэлектролитовъ, конечно, слишкомъ недостаточно (болѣе обширнаго матеріала мнѣ не удалось отыскать), чтобы сдѣланные выводы считать окончательными. Тѣмъ не менѣе, эти выводы, можетъ быть, послужатъ поводомъ и возбудителемъ къ дальнѣйшимъ работамъ по измѣренію уд. вѣсовъ и упругости пара растворовъ.

Растворы въ органическихъ растворителяхъ.

1) Растворитель не ассоціированъ; растворенное тѣло не летуче.

Таблица VIII.

Растворы въ эфирѣ.

c	$S\frac{12,9^0}{4^0}$	$s_1\frac{12,9^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	Имя наблюдателя упругости пара и плотности.
		Нафталинъ $C_{10}H_8$.			
0	0,7206	0,7206	1,0000	1,0000	Noyes und Abbot [1])
1	0,7232	0,7165	0,9943	0,993	
5	0,7330	0,6981	0,9688	0,970	
10	0,7443	0,6766	0,9390	0,945	
20	0,7663	0,6386	0,8862	0,901	
24	0,7746	0,6247	0,8669	0,885	
		Азобензолъ $C_{12}H_{10}N_2$.			
0	0,7206	0,7206	1,0000	1,0000	Noyes und Abbot [1])
1	0,7234	0,7163	0,9940	0,995	
5	0,7345	0,6995	0,9707	0,980	
10	0,7473	0,6794	0,9428	0,962	
20	0,7704	0,6420	0,8909	0,929	
		Бензофенонъ $C_{13}H_{10}O$.			
0	0,7210	0,7210	1,0000	1,0000	Goodwin und Burgers [2])
1	0,7236	0,7164	0,9937	0,996	
5	0,7351	0,7001	0,9710	0,979	
10	0,7492	0,6811	0,9446	0,962	
20	0,7741	0,6451	0,8947	0,933	

[1]) *Noyes und Abbot*, Zeitschr. phys. Chemie **23**, 56. 1897.
[2]) *Goodwin und Burgers*, Zeitschr. phys. Chemie **28**, 99.

c	$S\frac{12,9^0}{4^0}$	$s_1\frac{12,9^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	Имя наблюдателя упругости пара и плотности.
		Дифениламинъ $C_{12}H_{11}N$.			
0	0,7210	0,7210	1,0000	1,0000	Goodwin und Burgers. (loco cit).
1	0,7238	0,7166	0,9939	0,995	
5	0,7357	0,7007	0,9718	0,976	
10	0,7494	0,6813	0,9449	0,955	
16	0,7645	0,6591	0,9141	0,931	

Анилинъ $C_6H_5NH_2$.

$\pi^0/_0$ вѣс. проц.	$S\frac{15^0}{4^0}$	$s_1\frac{15^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	Имя наблюдателя упругости пара и плотности.
0	0,7195	0,7195	1,0000	1,000	Raoult [1] $\left(\frac{p_1}{p_0}\right)$
4,8	0,7334	0,6982	0,9700	0,960	
9,5	0,7476	0,6766	0,9403	0,919	Михайленко [2]
18,1	0,7721	0,6323	0,8789	0,846	$\left(S\frac{15^0}{4^0}\right)$.
24,5	0,7909	0,5971	0,8289	0,803	
55,3	0,8829	0,3947	0,5485	0,576	
73,4	0,9382	0,2496	0,347	0,404	

Нитробензолъ $C_6H_5NO_2$.

0	0,71948	0,71948	1,0000	1,0000	
1,718	0,72539	0,71293	0,9908	—	Михайленко [2] и Цельтнеръ
9,701	0,75361	0,68050	0,9458	0,943	
17,064	0,78077	0,64754	0,8999	0,902	
22,33	0,80136	0,62240	0,8652	0,874	$\left(\frac{p_1}{p_0}\right)$;
25,14	0,80991	0,61093	0,8489	0,859	
49,82	0,91908	0,46117	0,6410	0,719	
69,13	1,01806	0,31422	0,4366	0,571	Михайленко [2]
74,12	1,04546	0,27058	0,3761	0,517	
90,75	1,14602	0,10600	0,1473	0,268	$\left(S\frac{15^0}{4^0}\right)$
98,89	1,20060	0,01371	0,0190	—	
100,00	1,20851	0,0000	—	—	

[1]) *Raoult*, Zeitshr. phys. Chem. 2, 353. 1888. [2]) Главы III и IV.

Іодъ.

$\pi^0/_0$	$S\frac{25^0}{4^0}$	$s_1\frac{25^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	Имя наблюдателей упругости пара и плотности.
0	0,70811	0,70811	1,0000	1,0000	Михайленко и Цельтнеръ [1])
0,70	9,71217	0,70719	0,9986	0,9978	
1,83	0,71988	0,70670	0,9979	0,9945	$\left(\frac{p_1}{p_0}\right.$ и $\left. S\frac{25^0}{4^0}\right)$
3,10	0,72757	0,70498	0,9956	0,9905	
3,65	0,73090	0,70421	0,9945	0,9887	
4,82	0,73848	0,70288	—	0,9850	
4,915	0,73912	0,70281	0,9924	0,9847	
6,13	0,74733	0,70154	0,9906	0,9808	
7,37	0,75504	0,69941	0,9876	0,9770	
8,03	0,76184	0,70069	0,9895	0,9748	

Таблица IX.

Растворы іода въ сѣроуглеродѣ (CS_2).

$\pi^0/_0$	$S\frac{25^0}{4^0}$	$s_1\frac{25^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	V_{sp}	Имя наблюдателя упругости пара и плотности.
0	1,25589	1,25589	1,0000	1,0000	—	
0,60	1,26112	1,25361	0,9982	0,9985	0,1	
1,13	1,26574	1,25142	0,9964	0,9974	0,06	
2,02	1,27297	1,24719	0,9930	0,9948	0,07	
2,82	1,28096	1,24487	1,9912	0,9926	0,05	
3,34	1,28571	1,24272	0,9895	0,9912	0,05	Михайленко и Цельтнеръ [1])
4,83	1,30003	1,23727	0,9852	0,9870	0,03	$\left(\frac{p_1}{p_0}\right.$ и $\left. S\frac{25^0}{4^0}\right)$.
5,85	1,30934	1,23256	0,98145	0,9840	0,04	
6,12	1,31199	1,23166	0,9807	0,9832	0,03	
6,48	1,31526	1,23001	0,9794	0,9821	0,04	
9,07	1,34088	1,21920	0,9708	0,9742	0,03	
11,85	1,36913	1,20695	0,9610	0,9652	0,03.	

[1]) Главы III и IV.

Таблица X.

Растворы іода въ хлороформѣ ($CHCl_3$).

$n^0/_0$	$S\frac{25^0}{4^0}$	$s_1\frac{25^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	V_{sp}	Имя наблюдателя упругости пара и плотности.
0	1,47896	1,47896	1,0000	1,000	—	Михайленко и Яворскій [1])
0,782	1 48654	1,47492	0,9988	0,9980	0,04	$\left(S\frac{25^0}{4_0}\right)$
1,748	1,49536	1,46922	0,9931	0,9955	0,06	Михайленко и Цельтнеръ [1])
2,792	1,50503	1,46301	0,9890	0,9927	0,05	$\left(\frac{p_1}{p_0}\right)$.

Изъ данныхъ, приведеныхъ въ табл. VIII—X слѣдуетъ, что для растворовъ нелетучихъ тѣлъ въ неассоціированныхъ растворителяхъ соотношеніе между плотностями растворителя въ жидкой и газообразной фазѣ выражается, повидимому, въ простѣйшей формѣ, именно, равенствомъ $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ (6). Отклоненія отъ равенства (6) кажутся тѣмъ больше, чѣмъ растворъ концентрированнѣе; для растворовъ разбавленныхъ разница лежитъ въ предѣлахъ ошибокъ наблюденія: при безконечномъ разведеніи она, вѣроятно, равна нулю.

Такимъ образомъ, законъ, выражаемый приближенно равенствомъ (6), относится, повидимому, къ числу такихъ же законовъ, какъ и тѣ законы, которымъ подчиняется вещество въ состояніи большого разсѣянія или разжиженія (законъ Маріотта-Бойля, Гей-Люссака и Авогадро); именно, онъ строго точенъ лишь въ предѣльномъ, идеальномъ случаѣ; въ каждомъ же дѣйствительномъ, реальномъ случаѣ наблюдаются бо̀льшія или меньшія отклоненія, въ зависимости отъ природы тѣлъ, съ которыми производится опытъ.

Если ближе изслѣдовать на приведенномъ въ таблицахъ VIII — X матеріалѣ отношенія величинъ $\frac{s_1}{s_0}$ и $\frac{p_1}{p_0}$, то легко замѣтить, что во всѣхъ случаяхъ, за исключеніемъ одного (растворы іода въ эфирѣ), $\frac{p_1}{p_0}$ *больше* $\frac{s_1}{s_0}$. Такое явленіе и притомъ въ очень рѣзко выраженной формѣ было уже разъ наблюдаемо; именно, при водныхъ растворахъ неэлектролитовъ и коллоидовъ. Тамъ было показано, что это отклоненіе отъ равенства (6) можетъ быть учтено съ помощью нѣкоторой *постоянной*, которая предположительно была сравнена съ истиннымъ молекулярнымъ объемомъ растворенного тѣла и обозначена V_{sp}. Аналогичный подсчетъ былъ выполненъ и здѣсь для растворовъ іода въ сѣроуглеродѣ и хлороформѣ и былъ полученъ интересный

[1]) Главы III и IV.

результатъ. Величина V_{sp} высчитывалась по формулѣ (17) и приведена въ таблицахъ IX и X рядомъ съ величинами $\frac{p_1}{p_0}$. Какъ видимъ, она *очень мала* и колеблется между однѣми и тѣми же предѣлами, какъ для растворовъ іода въ хлороформѣ, такъ и для растворовъ іода въ сѣроуглеродѣ. Несомнѣнно, что и здѣсь её нужно признать независимой отъ концентраціи, хотя, вслѣдствіе незначительности самой величины, ошибки опыта отражаются на ней большимъ процентнымъ колебаніемъ ея. Если принять, что величина V_{sp} въ среднемъ равна 0,05, то истинный молекулярный объемъ молекулы іода вычислится въ 12,70 к. см. Величина эта удивительно близка къ атомному объему іода въ *соединеніяхъ*, для котораго Traube даетъ число 13,45 к. см.

Такія же вычисленія были сдѣланы для растворовъ въ эфирѣ нафталина, азобензола, бензофенона и дифениламина. Для бензофенона полученъ истинный молекулярный объемъ—45,5, для азобензола—54,6, для дифениламина—25,35; для нафталина не получено постоянной величины уд. объема [1]). Полученныя для истиннаго молекулярнаго объема числа въ двухъ случаяхъ очень хорошо сходятся съ числами, высчитываемыми для истиннаго молекулярнаго объема по методу Канонникова [2]). Именно, для азобензола по Канонникову высчитывается истинный молекулярный объемъ 55,6, для бензофенона—40,02. Истинный молекулярный объемъ дифениламина, высчитанный по методу Канонникова (52,92), однако, оказался почти въ два раза больше вычисленнаго здѣсь (25,35).

Для растворовъ *іода въ эфирѣ* отношеніе $\frac{s_1}{s_0} > \frac{p_1}{p_0}$. Это можетъ служить указаніемъ на то, что часть растворителя образуетъ съ растворомъ *химическое соединеніе*. На стр. 18 былъ данъ пріемъ, какъ вычислить количество этого связаннаго химически растворителя, если извѣстны удѣльный вѣсъ и относительная величина упругости пара раствора. Эти вычисленія были проведены и здѣсь и полученные результаты сведены въ таблицѣ XI.

Часть растворителя, связанная съ растворенным тѣломъ по типу химическаго соединенія *(x)*, вычислялась по формулѣ:

$$x = (100 - \pi) - \frac{p_1}{p_0} \cdot \frac{s_0}{S} \times 100, \qquad \text{гдѣ} \qquad (20)$$

π обозначаетъ концентрацію раствора въ вѣсовыхъ процентахъ;

S — плотность раствора;

s_0 — плотность чистаго растворителя;

$\frac{p_1}{p_0}$ — относительную упругость пара раствора.

---

[1]) Можетъ быть это обусловливается ошибками опыта, можетъ быть другими еще неизвѣстными причинами. Послѣднюю мысль высказали сами авторы (Goodwin und Burgers), у которыхъ взяты данныя упругости пара эфирныхъ растворовъ нафталина; они замѣтили, что при повтореніи опытовъ измѣренія упругости пара не всегда получаются одинаковыя числа.

[2]) *Канонниковъ*, loco cit.

Количество растворенного тѣла, связанное съ молекулой растворителя (Y_{mol}), вычислено по формулѣ:

$$Y_{mol} = \frac{\pi}{x} \times 74. \qquad (21)$$

Таблица XI.

$\pi^0/_0$	$S\frac{25^0}{4^0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	x	Y_{mol}	Наблюдатели упругости пара и плотности.
0,70	0,71217	0,9978	0,100	518	
1,83	0,71988	0,9945	0,36	376	Михайленко и Цельтнеръ. [1])
3,10	0,72757	0,9905	0,52	370	
3,65	0,73090	0,9887	0,54	500	
4,82	0,73848	0,9850	0,73	488	
4,91	0,73912	0,9847	0,75	484	
6,13	0,74733	0,9808	0,93	488	
7,37	0,75504	0,9770	0,97	562	
8,03	0,76184	0,9748	1,36	437	

Особый интересъ для изслѣдователя соотношенія между парціальной плотностью растворителя въ растворѣ и упругостью пара раствора представляли смѣси эфира съ анилиномъ и нитробензоломъ. Именно, на случаѣ этихъ растворовъ можно было прослѣдить форму этого соотношенія для безконечно широкаго интервала концентрацій. Для большей наглядности я воспользовался графическимъ методомъ (Рис. 1). По оси абсциссъ отложены величины парціальной плотности эфира въ жидкой фазѣ $\left(\frac{s_1}{s_0}\right)$, по осямъ ординатъ отложены величины относительной упругости пара эфира $\left(\frac{p_1}{p_0}\right)$[2]). Еслибы соотношеніе $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ удовлетворялось строго, всѣ точки величинъ $\frac{p_1}{p_0}$ расположились бы на діагонали; въ противномъ случаѣ онѣ расположатся въ бо́льшемъ или меньшемъ отдаленіи отъ діагонали.

[1]) Главы III и IV.

[2]) Всѣ кривыя, которыя помѣщены здѣсь, возможно тщательно вычерчены сначала въ большомъ масштабѣ; затѣмъ уже они фотографически уменьшены до масштаба текста.

Какъ показываютъ (рис. 1) кривыя относительныхъ упругостей пара эфира, какъ въ смѣсяхъ эфира съ анилиномъ, такъ и въ смѣсяхъ эфира съ нитробензоломъ идутъ сначала по одну сторону діагонали, затѣмъ, *пересѣкая діагональ*, переходятъ на другую сторону. Такимъ образомъ, для той и другой смѣси существуетъ *одна, и только одна концентрація, когда соотношеніе* $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ *строго точно.* Для всѣхъ другихъ концентрацій кривыя удѣльныхъ упругостей отходятъ отъ діагонали. Кривая уд. упругостей пара эфира смѣсей изъ эфира и анилина почти на всемъ

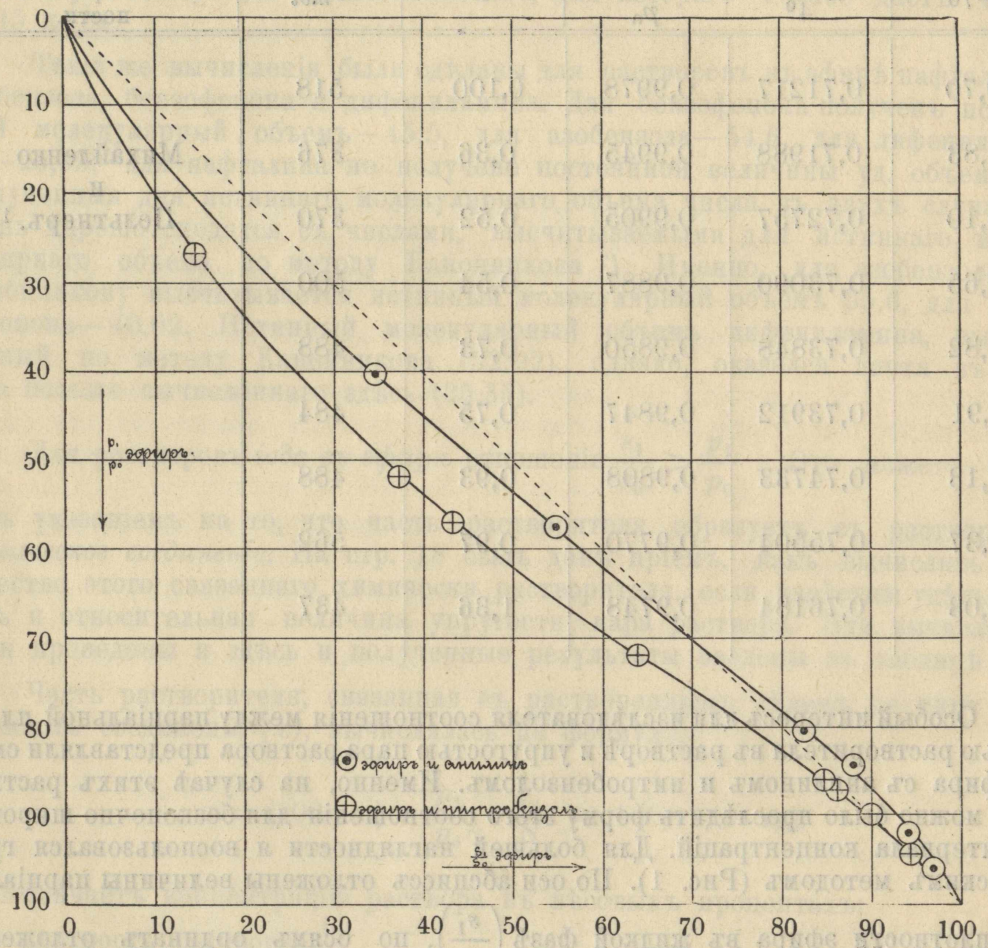

Рис 1.

протяженіи проходитъ къ діагонали гораздо ближе, чѣмъ соотвѣтствующая кривая смѣсей эфира и нитробензола. Исключеніе составляютъ слабые растворы: для слабыхъ растворовъ смѣсей эфира и нитробензола кривая уд. упругостей эфира лежитъ очень близко къ діагонали (на чертежѣ она совпадаетъ съ діагональю). Какимъ образомъ точки пересѣченія кривыми діагонали связаны съ другими свойствами образующихъ смѣсь жидкостей—это за недостаткомъ опытнаго матеріала пока остается открытымъ вопросомъ.

2. Смѣси летучихъ не ассоціированныхъ жидкостей.

Удалось изслѣдовать слѣдующія пары смѣсей летучихъ не ассоціированныхъ жидкостей; именно, смѣси *бензола и хлорбензола*, смѣси *бензола и бромбензола* и смѣси *бензола и хлороформа*. Парціальныя упругости компонентовъ смѣсей были измѣрены Linebarger'омъ [1]) по методу, описанному мною въ моемъ обзорѣ методовъ измѣренія упругости пара растворовъ подъ именемъ метода „плотностей" или метода „изотермической перегонки въ струѣ газа"; парціальная упругость пара того и другого компонента вычислялась Linebarger'омъ на основаніи анализа перегона. Удѣльные вѣса смѣсей были измѣрены мной (глава III).

Измѣренія упругости пара были произведены при температурѣ 34,8°; измѣренія удѣльнаго вѣса при темп. 25°. Сравненіе относительныхъ упругостей пара съ уд. парціальными плотностями оказалось, однако, возможнымъ сдѣлать, такъ какъ и здѣсь, какъ это утверждаетъ Linebarger на основаніи прямыхъ опытовъ, относительную парціальную упругость пара компонентовъ смѣси можно считать не зависящей отъ температуры.

Результаты сравненія сведены въ таблицѣ XII. Приведенныя въ этой таблицѣ величины относительной упругости пара $\frac{p_1}{p_0}$ суть оригинальныя числа; относительныя парціальныя плотности $\frac{s_1}{s_0}$ найдены путемъ графической интерполяціи числовыхъ данныхъ моихъ измѣреній.

Таблица XII.

Бензолъ C_6H_6 и хлорбензолъ C_6H_5Cl.

$\%^{Mol}_{C_6H_5Cl}$	$\frac{p_1}{p_0}$ *бенз.*	$\frac{s_1}{s_0}$ *бенз.*	$\frac{p_1}{p_0}$ *хлорбенз.*	$\frac{s_1}{s_0}$ *хлорбенз.*	Имя наблюдателей упругости пара и плотности.
0	1,0000	1,0000	0	0	
15,18	0,8568	0,828	0,0837	0,172	Linebarger
29,08	0,6966	0,678	0,3251	0,322	p_1 бенз. } при
65,06	0,3528	0,318	0,6059	0,682	p_1 хлорбенз. } 34,8°
79,21	0,1919	0,186	0,9408	0,814	
100,0	0	0	1,0000	1,000	Михайленко [2]) $S\frac{25^0}{4^0}$

[1]) *Linebarger*, The Journal Amer. Chem. Soc. **17**, 615. 1895.
[2]) Глава III.

Бензолъ C_6H_6 и бромбензолъ C_6H_5Br.

$\%_{C_6H_5Br}^{Mol}$	$\frac{p_1}{p_0}$ *бенз.*	$\frac{s_1}{s_0}$ *бенз.*	$\frac{p_1}{p_0}$ *бромбенз.*	$\frac{s_1}{s_0}$ *бромбенз.*	Имя наблюдателей упругости пара и плотности.
30,33	0,8141	0,659	0,3250	0,341	тѣ-же

Бензолъ C_6H_6 и хлороформъ $CHCl_3$.

$\%_{CHCl_3}^{Mol}$	$\frac{p_1}{p_0}$ *бенз.*	$\frac{s_1}{s_0}$ *бенз.*	$\frac{p_1}{p_0}$ *хлороф.*	$\frac{s_1}{s_0}$ *хлороф.*	Имя наблюдателей упругости пара и плотности.
0	1,0000	1,000	0	0	
16,97	0,8494	0,843	0,1369	0,157	тѣ-же
50,53	0,5110	0,519	0,4520	0,481	
59,47	0,4071	0,421	0,5609	0,579	
100,00	0	0	1,000	1,000	

Изъ данныхъ, приведенныхъ въ таблицѣ XII, слѣдуетъ, что для случая смѣсей летучихъ жидкостей соотношеніе между парціальными плотностями обоихъ компонентовъ въ жидкой и газообразной фазѣ, повидимому, выражается не всегда въ той простой формѣ, которая наблюдалась раньше для случая растворовъ, когда одинъ изъ компонентовъ смѣси не летучъ.

Чтобы наглядно представить законъ измѣненія парціальной упругости пара того и другого компонента смѣси съ измѣненіемъ парціальной плотности этого компонента въ жидкой фазѣ и здѣсь были вычерчены кривыя (рис. 2). На оси абсциссъ отложены величины, пропорціональныя парціальнымъ плотностямъ компонента въ жидкой фазѣ; на осяхъ ординатъ отложены величины, пропорціональныя парціальнымъ упругостямъ пара этого же компонента.

Если бы удовлетворялось точно равенство $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$, то всѣ точки пересѣченія легли бы на діагоналяхъ прямоугольника (обозначенныхъ на чертежѣ пунктиромъ). Приблизительно это имѣетъ мѣсто лишь для парціальныхъ упругостей пара бензола надъ смѣсями бензола и хлороформа. Кривая парціальныхъ упругостей пара хлороформа уже не совпадаетъ съ діагональю; она, впрочемъ, проходитъ очень недалеко отъ нея.

Болѣе сложны соотношенія при смѣсяхъ бензола съ хлорбензоломъ; именно, кривая парціальныхъ упругостей хлорбензола *пересѣкаетъ діагональ дважды*. Очень жаль, что недостатокъ наблюденій не позволяетъ установить этотъ крайне любопытный фактъ прочно. Въ то же время кривая пар-

ціальныхъ упругостей пара бензола для этихъ же смѣсей идетъ все время по *одну сторону* діагонали и притомъ очень близко къ ней.

Такимъ образомъ, если не простыя, то, во всякомъ случаѣ, очень приближающіяся къ простымъ отношенія наблюдаются все же для одного изъ трехъ изслѣдованныхъ случаевъ, именно, для смѣсей *бензола съ хлороформомъ*.

Можно думать, что для тѣхъ паръ жидкостей, для которыхъ парціальная упругость пара есть линейная функція молекулярной концентраціи

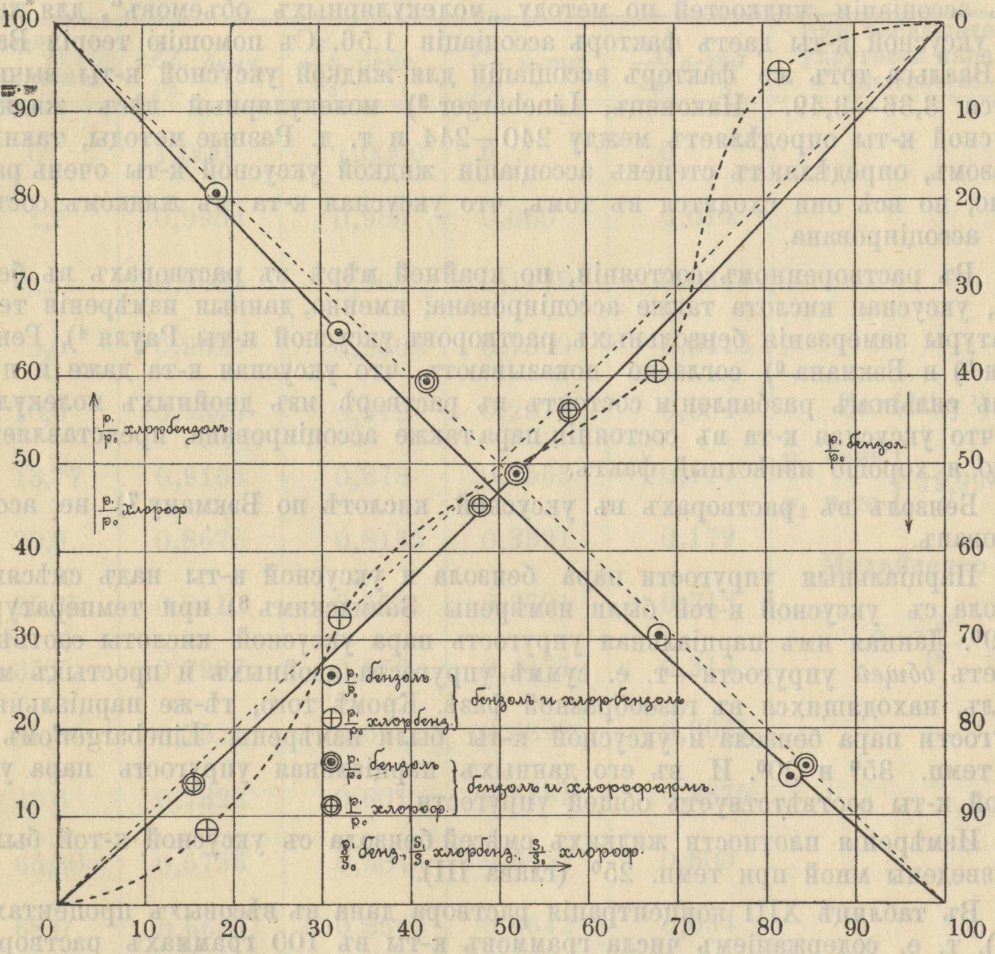

Рис. 2.

ихъ смѣсей, каковы смѣси бромистаго этилена и бромистаго пропилена (Zawidzki)[1]) и хлористаго метила и угольнаго ангидрида (Hartmann)[2]), уравненіе $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ будетъ *точно* удовлетворяться для обоихъ компонентовъ смѣси[3]).

---

[1]) *Zawidzki*, Zeitschr. phys. Ch. **35**, 129. 1900.

[2]) *Hartmann*, Comm. Phys. Labor. Leiden. № 2, 43. 1898.

[3]) Кстати, къ числу такихъ смѣсей Завидскій *ошибочно* (очевидно положась на рефератъ работы Linebarger'a) причисляетъ смѣси бензола и хлорбензола и бензола и бромбензола. Это совершенно не вѣрно, какъ это легко доказать числовыми данными изъ оригинальной статьи.

3. Смѣси ассоціированныхъ жидкостей.

Изъ смѣсей такихъ жидкостей были изслѣдованы смѣси бензола съ уксусной кислотой. Бензолъ относится къ числу жидкостей не ассоціированныхъ или, вѣрнѣе, мало ассоціированныхъ (Траубе факторъ ассоціаціи бензола опредѣляетъ числомъ 1,18). Уксусная к-та, напротивъ, и въ жидкомъ и въ газообразномъ состояніи сильно ассоціирована.

Для уксусной кислоты въ состояніи жидкости Рамзай и Шильдсъ [1]) по методу „поверхностнаго натяженія" опредѣлили факторъ ассоціаціи числомъ 2,06 при температурѣ 20°. Траубе [2]), измѣряющій степень ассоціаціи жидкостей по методу „молекулярныхъ объемовъ", для жидкой уксусной к-ты даетъ факторъ ассоціаціи 1,56. Съ помощію теоріи Вандер-Ваальса тотъ же факторъ ассоціаціи для жидкой уксусной к-ты вычисляется 3,36—3,49. Наконецъ, Linebarger [3]) молекулярный вѣсъ жидкой уксусной к-ты опредѣляетъ между 240—244 и т. д. Разные методы, такимъ образомъ, опредѣляютъ степень ассоціаціи жидкой уксусной к-ты очень различно; но всѣ они сходятся въ томъ, что уксусная к-та въ жидкомъ состояніи ассоціирована.

Въ растворенномъ состояніи, по крайней мѣрѣ въ растворахъ въ бензолѣ, уксусная кислота также ассоціирована; именно, данныя измѣренія температуры замерзанія бензольныхъ растворовъ уксусной к-ты Рауля [4]), Гентшеля [5]) и Бэкмана [6]) согласно показываютъ, что уксусная к-та даже и при очень сильномъ разбавленіи состоитъ въ растворѣ изъ двойныхъ молекулъ. То, что уксусная к-та въ состояніи пара также ассоціирована, представляетъ давно и хорошо извѣстный фактъ.

Бензолъ въ растворахъ въ уксусной кислотѣ по Бэкману [7]) не ассоціированъ.

Парціальныя упругости пара бензола и уксусной к-ты надъ смѣсями бензола съ уксусной к-той были измѣрены Завидскимъ [8]) при температурѣ 49,99°. Данная имъ парціальная упругость пара уксусной кислоты соотвѣтствуетъ *общей* упругости—т. е. суммѣ упругости двойныхъ и простыхъ молекулъ, находящихся въ газообразной фазѣ. Кромѣ того, тѣ-же парціальныя упругости пара бензола и уксусной к-ты были измѣрены Linebarger'омъ [9]) при темп. 35° и 20°. И въ его данныхъ парціальная упругость пара уксусной к-ты соотвѣтствуетъ общей упругости.

Измѣренія плотности жидкихъ смѣсей бензола съ уксусной к-той были произведены мной при темп. 25° (глава III).

Въ таблицѣ XIII концентрація раствора дана въ вѣсовыхъ процентахъ ($\pi^0/_0$), т. е. содержаніемъ числа граммовъ к-ты въ 100 граммахъ раствора;

---

1) *Ramsay und Schields*, Zeitschr. phys. Chem. **12**, 433. 1893; *Ramsay*, Zeitschr. phys. Chem. **15**. 109.

2) *Hertz*, Über Moleculargrösse der Körper in festen und flüssigen Aggregatzustande. 1899.

3) *Linebarger*, The Journal Amer. Chem. Soc. **17**, 615. 1895.

4) *Raoult*, Ann. de Chim. et de phys. (6) **2**, 77. 1884.

5) *Hentschel*, Zeitschr. phys. Chem. **2**, 308. 1888.

6) *Beckmann*, Zeitschr. phys. Chem. **2**, 729. 1888.

7) *Beckmann*, Zeitschr. phys. Chem. **2**, 734. 1888.

8) *Zawidzki*, Zeitschr. phys. Chem. **35**, 129. 1900.

9) *Linebarger*, loco cit.

относительныя парціальныя упругости пара обоихъ компонентовъ смѣси $\left(\frac{p_1}{p_0}\right.$ бензолъ и $\left.\frac{p_1}{p_0}\right.$ к-та$\Big)$ суть оригинальныя числа; относительныя парціальныя плотности $\left(\frac{s_1}{s_0}\right.$ бензолъ и $\left.\frac{s_1}{s_0}\right.$ к-та$\Big)$ получены графической интерполяціей найденныхъ мною величинъ уд. вѣса.

Таблица XIII.

Смѣси бензола съ уксусной кислотой. (1)

$\pi^0/_0$ *кислоты.*	$\frac{p_1}{p_0}$ *бенз.*	$\frac{s_1}{s_0}$ *бенз.*	$\frac{p_1}{p_0}$ *к-та*	$\frac{s_1}{s_0}$ *к-та*	Имя наблюдателя упругости пара и плотности.
0	1,000	1,0000	0	0	
1,7	0,9954	0,985	0,065	0,014	
4,1	0,9685	0,964	0,1179	0,034	
5,0	0,9629	0,9565	0,1309	0,0415	
10,0	0,9343	0,912	0,2078	0,084	Zawidzky [1])
13,77	0,9164	0,878	0,2563	0,117	p_1 бенз. / p_1 к-та } 49,99°
20,9	0,8678	0,8135	0,3321	0,179	Михайленко [2])
25,35	0,8412	0,773	0,3701	0,218	$S\,\frac{25^0}{4^0}$
35,7	0,7907	0,676	0,4477	0,313	
41,36	0,7521	0,622	0,4892	0,3665	
43,6	0,7323	0,601	0,5181	0,3875	
65,30	0,5736	0,3845	0,6552	0,605	
68,0	0,6642	0,3565	0,6642	0,634	
72,42	0,5058	0,310	0,7256	0,681	
88,10	0,2819	0,138	0,9152	0,8575	
98,5	0,0498	0,0175	0,9874	0,9815	
100	0	0	1,0000	1,0000	

1) Loco cit.
2) Глава III.

Таблица XIV.

Смѣси бензола съ уксусной кислотой. (2)

$\pi^0/_0$ *кислоты*	$\frac{p_1}{p_0}$ *бенз.*	$\frac{s_1}{s_0}$ *бенз.*	$\frac{p_1}{p_0}$ *к-та*	$\frac{s_1}{s_0}$ *к-та*	Имя наблюдателя упругости пара и плотности.
0	1,0000	1,000	0	0	
6,44	0,9587	0,944	0,1321	0,053	
15,17	0,8896	0,866	0,2415	0,129	Linebarger [1])
37,10	0,8013	0,663	0,3963	0,326	p_1 бенз. } при 35⁰
43,99	0,7293	0,597	0,4982	0,3915	p_1 к-та }
49,86	0,7062	0,540	0,5283	0,449	Михайленко [2])
53,24	0,6683	0,507	0,5623	0,481	$S\frac{25^0}{4^0}$
54,65	0,6663	0,493	0,5774	0,495	
56,60	0,6575	0,473	0,6189	0,515	
73,87	0,4979	0,294	0,6944	0,697	
80,0	0,4062	0,227	0,8416	0,764	
100,0	0	0	1,0000	1,000	

Таблица XV.

Смѣси бензола съ уксусной кислотой. (3)

$\pi^0/_0$ *кислота.*	$\frac{p_1}{p_0}$ *бенз.*	$\frac{s_1}{s_0}$ *бенз.*	$\frac{p_1}{p_0}$ *к-та*	$\frac{s_1}{s_0}$ *к-та*	Имя наблюдателя упругости пара и плотности
0	1,0000	1,0000	0	0	
53,24	0,6422	0,507	0,5640	0,481	Linebarger [1])
80.00	0,4365	0,227	0,7777	0,764	p_1 бенз. } при 20⁰
97,28	0,0820	0,032	0,9743	0,967	p_1 к-та }
100,00	0	0	1,0000	1,000	Михайленко [2]) $S\frac{25^0}{4^0}$

[1]) Loco cit.
[2]) Глава III.

Изъ данныхъ, приведенныхъ въ таблицахъ XIII—XV, а также изъ чертежа (3), построеннаго точно также какъ и предъидущіе, очевидно, что соотношеніе между парціальной упругостью пара, какъ ассоціированнаго такъ и не ассоціированнаго компонента раствора и его парціальной плотностью въ жидкой фазѣ выражается сложнѣе, чѣмъ во всѣхъ предыдущихъ случаяхъ.

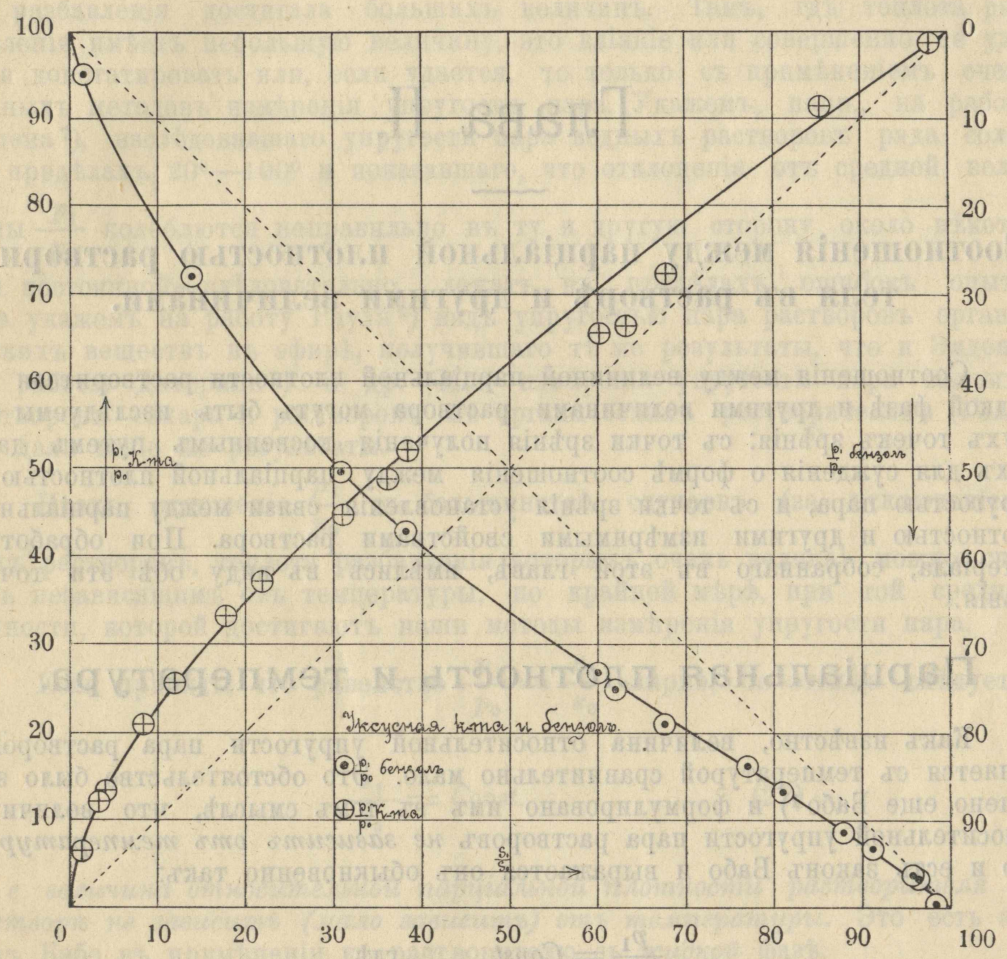

Рис 3.

Чертежъ (3), кромѣ того, позволяетъ отмѣтить, что ни та ни другая кривая не пересѣкаютъ діагонали, и, что кривая парціальныхъ упругостей пара бензола имѣетъ болѣе правильную форму, хотя и лежитъ дальше отъ діагонали, чѣмъ соотвѣтствующая кривая парціальныхъ упругостей пара уксусной кислоты.

Глава II.

Соотношенія между парціальной плотностью растворителя въ растворѣ и другими величинами.

Соотношенія между величиной парціальной плотности растворителя въ жидкой фазѣ и другими величинами раствора могутъ быть изслѣдуемы съ двухъ точекъ зрѣнія: съ точки зрѣнія полученія косвеннымъ путемъ данныхъ для сужденія о формѣ соотношенія между парціальной плотностью и упругостью пара, и съ точки зрѣнія установленія связи между парціальной плотностью и другими измѣримыми свойствами раствора. При обработкѣ матеріала, собраннаго въ этой главѣ, имѣлись въ виду обѣ эти точки зрѣнія.

Парціальная плотность и температура.

Какъ извѣстно, величина относительной упругости пара растворовъ мѣняется съ температурой сравнительно мало. Это обстоятельство было замѣчено еще Бабо[1]) и формулировано имъ въ томъ смыслѣ, что величина относительной упругости пара растворовъ *не зависитъ отъ температуры*. Это и есть законъ Бабо и выражается онъ обыкновенно такъ:

$$\frac{p_1}{p_0} = Const., \qquad \text{гдѣ}$$

p_1 есть упругость пара раствора,

p_0 — упругость пара чистаго растворителя.

Вскорѣ Кирхгоффъ[2]) съ помощью методовъ термодинамики показалъ, что между величиной относительной упругости пара растворовъ и теплотой разбавленія растворовъ существуетъ причинная связь, и, что законъ Бабо строго точенъ лишь для того случая, когда теплота разбавленія раствора равна нулю. Если теплота разбавленія раствора имѣетъ нѣкоторую величину, все равно положительную или отрицательную, то отъ закона Бабо должны наблюдаться бо̀льшія или меньшія отступленія.

---

[1]) *Babo*, Jaresber. f. Chem. **I**, 93. 1847.

[2]) *Kirchhoff*, Poggend. Ann. **103**, 177—206. 1858.

Впослѣдствіи законъ Бабо подвергался много разъ и теоретическому изслѣдованію и экспериментальной провѣркѣ. Таковы, напр., работы Планка[1]), Дюгема[2]), Аронса[3]), Таммана[4]), Дитерици[5]), Юптнера[6]) и др. Всѣ эти изслѣдованія, въ общемъ подтвердивъ выводы Кирхгоффа, въ тоже время показали, что величина теплоты разбавленія раствора численно мало отражается на величинѣ относительной упругости пара растворовъ, и, чтобы замѣтить это вліяніе, необходимо, чтобы теплота разбавленія достигала большихъ величинъ. Тамъ, гдѣ теплота разбавленія имѣетъ небольшую величину, это вліяніе или совершенно не удается констатировать или, если удается, то только съ примѣненіемъ очень точныхъ методовъ измѣренія упругости пара. Укажемъ, напр., на работу Эмдена[7]), изслѣдовавшаго упругости пара водныхъ растворовъ ряда солей въ предѣлахъ 20°—100° и показавшаго, что отклоненія отъ средней величины $\frac{p_1}{p_0}$ колеблются неправильно въ ту и другую сторону около нѣкоторой постоянной—слѣдовательно, лежатъ въ предѣлахъ ошибокъ опыта; еще укажемъ на работу Рауля[8]) надъ упругостью пара растворовъ органическихъ веществъ въ эфирѣ, получившаго тѣ же результаты, что и Эмденъ; на работы Дитерици[9]) и др. Мои измѣренія упругости пара водныхъ растворовъ сахара и растворовъ въ органическихъ растворителяхъ (Глава IV) дали такіе же результаты.

Итакъ, отношеніе $\frac{p_1}{p_0}$ въ большинствѣ случаевъ (за исключеніемъ тѣхъ растворовъ, теплота разбавленія которыхъ очень велика) можно считать независящимъ отъ температуры, по крайней мѣрѣ, при той средней точности, которой достигаютъ наши метоцы измѣренія упругости пара.

Если принять, что равенство $\frac{p_1}{p_0} = \frac{s_1}{s_0}$ вѣрно, то отсюда слѣдуетъ, что:

$$\frac{s_1}{s_0} = Const. \qquad (22)$$

т. е. величина относительной парціальной плотности растворителя въ растворѣ не зависитъ (мало зависитъ) отъ температуры. Это есть законъ Бабо въ примѣненіи къ растворителю *въ жидкой* фазѣ.

Изслѣдованіе вліянія температуры на удѣльную парціальную плотность растворителя получаетъ, такимъ образомъ, новый интересъ. Именно, кромѣ того, что оно можетъ служить для провѣрки равенства $\frac{p_1}{p_0} = \frac{s_1}{s_0}$ въ тѣхъ

---

1) *Plank*, Wied. Ann. **30**, 562. 1887.
2) *Duhem*, Compt. rend. **104**, 683. 1887.
3) *Arons*, Wied. Ann. **25**, 408. 1885.
4) *Tammann*, Wied. Ann. **36**, 693. 1889.
5) *Dieterici*, Wied. Ann. **45**, 207. 1892.
6) *Juptner*, Zeitschr. phys. Chem. **38**, 76.
7) *Emden*, Wied. Ann. **38**, 447. 1889.
8) *Raoult*, Ann. de chim. et phys. [6], **15**, 375. 1888.
9) *Dieterici*, Wied. Ann. **50**, 47. 1893.

случаяхъ, когда неизвѣстна упругость пара растворовъ, оно имѣетъ еще и самостоятельный интересъ—интересъ выясненія, находится ли уд. парціальная плотность растворителя въ растворѣ въ причинной связи съ теплотой разбавленія раствора или нѣтъ.

Результаты вычисленія парціальныхъ плотностей растворителя въ растворѣ при разныхъ температурахъ сведены въ таблицахъ XVI, XVII и XVIII.

Въ таблицѣ XVI удѣльные вѣса водныхъ растворовъ хлористаго натрія и удѣльные вѣса чистой воды взяты изъ работы *Герлаха* [1]). Въ таблицахъ XVII и XVIII опытныя данныя взяты изъ работы *Tammann und Hirschberg*, Zeitchr. phys. chem. **13**, 543. 1894.

Удѣльные вѣса водныхъ растворовъ хлористаго литія взяты изъ книги *Менделѣева*, Изслѣдованіе водныхъ растворовъ по удѣльному вѣсу. 1887

Составъ раствора выраженъ въ вѣсовыхъ процентахъ ($\pi^0/_0$) или отношеніемъ между массой соли и массой растворителя, принятаго за 100 (с).

Для сравненія приведена таблица упругостей пара воднаго раствора хлористаго натрія, взятая изъ вышецитированной работы Эмдена (таблица XIX).

Таблица XVI.

Хлористый натрій NaCl.

$\pi=1^0/_0$				$\pi=5^0/_0$			
Темп.	$S\frac{t^0}{15^0}$	$s_1\frac{t^0}{15^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	Темп.	$S\frac{t^0}{15^0}$	$s_1\frac{t^0}{15^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$
0°	1,0083	0,9979	0,9972	0°	1,03877	0,9868	0,9861
10°	1,0079	0,9978	0,9972	10°	1,03737	0,9855	0,9849
20°	1,0065	0,9964	0,9970	20°	1,03495	0,9832	0,9838
30°	1,0036	0,9936	0,9970	30°	1,03166	0,9800	0,9834
40°	1,0001	0,9901	0,9969	40°	1,02788	0,9765	0,9832
50	0,9960	0,9861	0,9969	50°	1,02342	0,9722	0,9830
60°	0,9908	0,9809	0,9941	80°	1,00632	0,9560	0,9831
70°	0,9851	0,9753	0,9969	90°	0,99997	0,9500	0,9835
80°	0,9789	0,9690	0,9967	100°	0,99385	0,9441	0,9841
90°	0,9727	0,9630	0,9970				
100°	0,9663	0,9566	0,9970				
$\pi=10^0/_0$.				$\pi=25^0/_0$.			
0°	1,07764	0,9699	0,9692	0°	1,19897	0,8992	0,8986
30°	1,06824	0,9614	0,9647	30°	1,18439	0,8883	0,8913
70°	1,04779	0,9430	0,9639	70°	1,16144	0,8711	0,8904
100°	1,02947	0,9054	0,9657	100°	1,14338	0,8575	0,8938

[1]) *Gerlach*, Specifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen. 1859

Хлористый литій LiCl.

π=4,21.				π=11,90.			
Темп.	$S\frac{t^0}{4^0}$	$s_1\frac{t^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	Темп.	$S\frac{t^0}{4^0}$	$s_1\frac{t^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$
0⁰	1,0258	0,9825	0,9827	0⁰	1,0711	0,9436	0,9438
20⁰	1,0230	0,9799	0,9817	20⁰	1,0670	0,9400	0,9417
40⁰	1,0169	0,9741	0,9788	40⁰	1,0607	0,9345	0,9390
60⁰	1,0082	0,9657	0,9820	60⁰	1,0527	0,9274	0,9431
80⁰	0,9976	0,9556	0.9832	80⁰	1,0430	0,9189	0,9454
100⁰	0,9850	0,9436	0,9843	100⁰	1,0322	0,9094	0,9486

π=35,84.

Темп.	$s\frac{t^0}{4^0}$	$s_1\frac{t^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$
20⁰	1,2212	0,7837	0,7851
40⁰	1,2144	0,7794	0,7831
60⁰	1,2070	0,7746	0,7877
80⁰	1,1991	0,7696	0,7918
100⁰	1,1907	0,7642	0,7971

Таблица XVII.

Спиртовые растворы.

c	$S\frac{10^0}{10^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$S\frac{20^0}{20^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$S\frac{30^0}{30^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$
Уксуснокислый калій.						
0	0,9894	1,0000	0,9788	1,0000	0,9680	1,0000
4,61	0,9897	0,9562	0,9793	0,9564	0,9689	0,9568
8,03	0,9899	0,9261	0,9797	0,9267	0,9695	0,9273
12,26	0,9902	0,8915	0,9799	0,8918	0,9701	0,8927
Салициловая кислота.						
5,90	0,9897	0,9446	0,9792	0,9447	0,9687	0,9450
15,90	0,9901	0,8634	0,9799	0,8638	0,9697	0,8644
33,30	0,9904	0,7509	0,9809	0,7519	0,9710	0,7524

			Сулема.			
12,0	0,9894	0,8929	0,9790	0,8930	0,9684	0,8932
25,09	0,9895	0,7995	0,9793	0,8003	0,9689	0,8006
35,70	0,9897	0,7371	0,9795	0,7374	0,9691	0,7377

Таблица XVIII.

Эфирные растворы.

c	$S\frac{10^0}{10^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$S\frac{20^0}{20^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$S\frac{30^0}{30^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$
			Бензойная кислота.			
0	0,9849	1,0000	0,9695	1,0000	0,9537	1,0000
10,14	0,9859	0,9088	0,9712	0,9096	0,9565	0,9109
20,28	0,9868	0,8330	0,9728	0,8342	0,9594	0,8364
			Салициловая кислота.			
33,19	0,9876	0,7528	0,9749	0,7550	0,96190	0,7573
			Нафталинъ.			
15,54	0,9863	0,8666	0,9722	0,8682	0,9580	0,8695
28,80	0,9867	0,7778	0,9734	0,7795	0,9597	0,7814
			Сулема.			
5,70	0,9851	0,9463	0,9697	0,9463	0,9539	0,9463

Таблица XIX.

Хлористый натрій NaCl.
c=5,067 *(Emden).*

t^0	p_0	p_1	$\frac{p_1}{p_0}$
18,92	16,32	15,8	0,938
25,44	24,28	23,4	0,963
30,13	31,91	31,8	0,965
35,56	45,71	44,3	0,969
40,88	57,67	55,55	0,963
44,92	71,19	69,5	0,976

t^0	p_0	p_1	$\frac{p_1}{p_0}$
44,69	90,61	87,3	0,963
55,09	117,91	113,6	0,963
60,09	149,21	144,7	0,969
64,48	183,10	177,9	0,971
70,85	241,26	234,3	0,971
75,86	298,37	289,7	0,971
82,33	388,71	262,7	0,967
85,99	449,34	434,41	0,966
91,36	525,55	534,2	0,966

Изъ числовыхъ данныхъ таблицъ XVI, XVII и XVIII слѣдуетъ, что въ то время, какъ температура мѣняется отъ 0^0 до 100^0, а уд. вѣса и парціальныя плотности мѣняются на $5^0/_0$ ихъ первоначальной величины, относительная парціальная плотность колеблется сравнительно въ очень небольшихъ предѣлахъ. Въ общемъ *картина таже, что и при вычисленіи величинъ относительной упругости пара.*

Такимъ образомъ, *законъ Бабо, повидимому, можетъ быть перенесенъ и на парціальныя плотности растворителя въ жидкой фазѣ.*

Разсматривая ближе численныя величины относительной парціальной плотности, приведенныя въ таблицѣ XVI, мы не имѣемъ, однако, права считать отношеніе $\frac{s_1}{s_0}$ *постояннымъ.*

Дѣйствительно, уд. вѣса даны съ точностью $\mp$ 0,0002. Слѣдовательно, ошибка опыта можетъ вліять лишь на четвертую десятичную отношенія $\frac{s_1}{s_0}$; мы же видимъ, что съ температурой мѣняется третья десятичная и притомъ правильно, такъ что между 60^0 и 70^0 находится *minimum.*

На это обстоятельство было обращено мною вниманіе еще въ моей первой статьѣ [1]) и тогда же указано, что этотъ „любопытный minimum отношенія $\frac{s_1}{s_0}$ заслуживаетъ спеціальнаго изслѣдованія".

Такія изслѣдованія не заставили себя долго ждать и здѣсь я хочу показать, что результатъ ихъ должно разсматривать какъ новое доказательство правильности вывода приложимости закона Бабо къ парціальнымъ плотностямъ растворителя въ жидкой фазѣ.

Выше уже было указано, что законъ Бабо въ примѣненіи къ упругости пара растворовъ строго точенъ лишь въ томъ случаѣ, когда теплота разбавленія раствора равна нулю и что въ томъ случаѣ, когда она не равна нулю, между теплотой разбавленія и относительной величиной пониженія упругости

---

[1]) *Я. И. Михайленко.* О связи между упругостью пара и плотностію. Унив. Изв. Кіевъ. 1898 года.

пара раствора существуетъ нѣкоторое соотношеніе, которое формулировано Кирхгофомъ въ такой формѣ [1]):

$$\frac{dQ\ (x)}{dx} = -\ RT^2 \frac{d\ln\frac{p_0}{p_1}}{dT}, \text{ гдѣ} \qquad (23)$$

$dQ\ (x)$ есть теплота растворенія молекулы вещества до „разбавленія“ x [2]);
T — абсолютная температура;
R — газовая константа;
p_0 — упругость пара раствора;
p_1 — упругость пара растворителя.

Изъ уравненія (23) слѣдуетъ, что при *наростаніи* съ температурой величины $ln\ \frac{p_0}{p_1}$, которую можно положить безъ большой ошибки равной $\frac{p_0 - p_1}{p_0}$, т. е. относительному пониженію упругости пара раствора, *теплота разбавленія* должна быть *отрицательна*; при *паденіи* съ температурой величины $ln\ \frac{p_0}{p_1}$ — теплота разбавленія должна быть *положительна*. Если содержаніе закона Бабо можетъ быть перенесено на растворитель въ жидкой фазѣ, то, очевидно, и величина относительнаго пониженія парціальной плотности растворителя будетъ такимъ же образомъ связана съ теплотой разбавленія раствора. А отсюда слѣдуетъ, что наблюденный для растворовъ $NaCl$ minimum относительной парціальной плотности долженъ соотвѣтствовать *нулевой теплотѣ разбавленія раствора*; далѣе, для температуръ, когда относительныя парціальныя плотности растутъ съ температурой, теплота разбавленія раствора должна быть *отрицательная*; для тѣхъ температуръ, когда парціальныя плотности падаютъ съ температурой, теплота разбавленія раствора должна быть *положительная*.

Эти предсказанія нашли себѣ полное и не только качественное, но, повидимому, и количественное подтвержденіе въ недавно произведенныхъ интересныхъ опытахъ Кольсона [3]). Именно, онъ нашелъ, что теплота разбавленія водныхъ растворовъ солей $NaCl$, KCl, $NaNO_3$ и KNO_3 мѣняетъ свой знакъ съ температурой; для каждаго раствора существуетъ одна температура, при которой эта теплота разбавленія есть нуль. Для растворовъ $NaCl$ эта температура лежитъ по опытамъ Кольсона при 52°; для водныхъ растворовъ KCl она лежитъ при 64,5°; для растворовъ $NaNO_3$ – при 116°; конецъ, для растворовъ KNO_3 – при 122° (два послѣднія числа найдены экстраполяціей). Сравнивая результаты опытовъ Кольсона съ ходомъ измѣненія величинъ парціальнаго пониженія плотности, находимъ полное согласованіе въ смыслѣ закона Бабо.

Въ таблицѣ XX соединены тепловые эффекты разбавленія растворовъ изслѣдованныхъ Кольсономъ солей при разныхъ температурахъ, причемъ A обозначаетъ пониженіе или повышеніе температуры при разбавленіи 100 к. см. насыщеннаго раствора соли 400 к. см. воды.

Въ таблицѣ XXI приведенъ ходъ измѣненія съ температурой величинъ относительной парціальной плотности $\frac{s_0 - s_1}{s_0}$ для растворовъ тѣхъ же солей

---

1) *Kirchhoff*, *Poggend. Ann.* **103**, 177.
2) Теплота разбавленія, слѣдовательно, будетъ $Q(x_2) - Q(x_1)$.
3) *Colson*, Comptes rend. **133**, 585 и 1207. 1901.

Парціальныя плотности вычислены по даннымъ, взятымъ изъ книги *Д. Менделѣева*, Изслѣдованіе водныхъ растворовъ по уд. вѣсу. 1887.

Таблица XX.

NaCl		*KCl*		*$NaNO_3$*		*KNO_3*	
Темп.	*A*	Темп.	*A*	Темп.	*A*		
15,0°	—0,715°	13,4°	—0,465°	14,4°	—2,33°	41,5°	—0,39°
36,7	—0,25	29,0	—0,31	18,0	—2,22	49,3	—0,35
43,8	—0,15	40,3	—0,21	29,3	—1,94	57,2	—0,31
46,6	—0,085	41,5	—0,20	42,0	—1,62	88,0	—0,16
53,5	+0,03	46,3	—0,145	89,7	—0,63	92,0	—0,145
54,2	+0,03	56,3	—0,07	92,7	—0,59		
		92,8	+0,18				

Таблица XXI.

NaCl π=5%		*KCl* π=		*$NaNO_3$* π=14,9%		*KNO_3* π=10.8%.	
t^0	$\frac{s_0-s_1}{s_0}$	t^0	$\frac{s_0-s_1}{s_0}$	t^0	$\frac{s_0-s_1}{s_0}$	t^0	$\frac{s_0-s_1}{s_0}$
0°	0,0139	—	—	0°	0,0532	—	—
10	0,0151	10°	0,0192	19,5	0,0586	19,5°	0,0461
20	0,0162	19,5	0,0198	40	0,0619	40	0,0481
30	0,0166	40	0,0205	60	0,0637	60	0,0488
40	0,0168	60	0,0205	80	0,0643	80	0,0491
50	0,0170	80	0,0201	100	0,0644	100	0,0492
80	0,0169	100	0,0198				
90	0,0165						
100	0,0169						

Какъ показываютъ данныя таблицъ XX и XXI, дѣйствительно, относительныя пониженія упругости пара *слѣдуютъ за теплотами разбавленія въ смыслѣ правила Кирхгоффа*. При растворахъ $NaCl$ и KCl maximum'ы величинъ относительной парціальной плотности лежатъ въ тѣхъ же предѣлахъ температуры, гдѣ лежитъ нуль теплотъ разбавленія. Для растворовъ $NaNO_3$ и KNO_3 относительныя величины пониженія парціальной плотности растворителя *растутъ* непрерывно; ихъ maximum лежитъ за температурой 100°. Совершенно согласно съ этимъ и нулевая теплота разбавленія также лежитъ за предѣлами 100°.

Попытка перенести содержаніе закона Бабо на парціальныя плотности растворителя въ жидкой фазѣ, сколько мнѣ извѣстно, здѣсь дѣлается впервые. Полученные результаты даютъ право надѣяться, что болѣе обширныя и болѣе подробныя изслѣдованія по приложенію закона Бабо къ жидкой фазѣ раствора внесутъ новое оживленіе въ разработку сложныхъ и трудныхъ вопросовъ по соотношенію между температурою и объемомъ растворовъ и будутъ побудительнымъ стимуломъ къ практическимъ работамъ по измѣренію коэффиціентовъ расширенія отъ теплоты растворовъ веществъ въ органическихъ растворителяхъ, каковыхъ измѣреній въ настоящее время почти не имѣется. Можно надѣяться также, что законъ Бабо въ изслѣдованіяхъ въ этой области принесетъ свою пользу и какъ руководящій принципъ.

Пока, закономъ Бабо, въ приложеніи къ жидкой фазѣ, можно воспользоваться для *приблизительнаго* вычисленія уд. вѣсовъ растворовъ при различныхъ температурахъ, а, слѣдовательно, и ихъ коэффиціентовъ расширенія отъ теплоты. Именно, пусть данъ растворъ, концентрація котораго, выраженная въ вѣсовыхъ процентахъ есть $\pi^0/_0$; уд. вѣсъ этого раствора при какой либо температурѣ есть $S\frac{t^0}{4^0}$.

Парціальная плотность этого раствора $s_1\frac{t^0}{4^0}$ тогда будетъ:

$$s_1\frac{t^0}{4^0} = S\frac{t^0}{4^0} \times \frac{100-\pi}{100}.$$

Если принять, что $\frac{s_1}{s_0}$ неизмѣняется съ температурой, то уд. вѣсъ этого же раствора при какой либо другой температурѣ t_1 вычислится изъ уравненія:

$$S\frac{t_1}{4^0} = K \times \frac{100}{100-\pi} \times s_0\frac{t_1}{4^0}, \text{ гдѣ} \qquad (24)$$

K есть постоянная, равная $\frac{s_1}{s_0}$ для этого раствора.

Съ помощью уравненій (22) и (24) легко также показать, что, если законъ Бабо имѣетъ мѣсто для какого-либо раствора, то этотъ растворъ долженъ расширяться отъ теплоты *по тому же закону, что и растворитель.*

Технологическій институтъ. Библіотека

Парціальная плотность и осмотическое давленіе.

Опредѣленіе и классификація осмотическаго давленія. Если въ сосудѣ AB (рис. 4), закрытомъ съ двухъ концовъ двигающимися безъ тренія поршнями и раздѣленномъ на двѣ половины перегородкой, проницаемой для данной жидкости, находится эта жидкость, то, въ случаѣ равновѣсія, къ обоимъ поршнямъ должны быть приложены *равныя* силы ($P=P'$), какой угодно величины, но не меньше упругости насыщеннаго пара этой жидкости при температурѣ опыта.

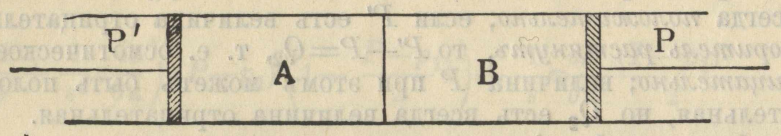

Рис. 4.

Если въ одномъ отдѣленіи сосуда находится одинъ растворъ, а въ другомъ отдѣленіи другой растворъ изъ тѣхъ же тѣлъ, но другой концентраціи, или, вообще, растворъ какого угодно другого тѣла въ томъ же растворителѣ, или чистый растворитель, и, если перепонка проницаема для растворителя, но непроницаема для растворенного тѣла,—то, въ случаѣ равновѣсія, къ поршнямъ должны быть приложены вообще *разныя* силы ($P \gtrless P'$).

Равновѣсіе двухъ растворовъ, отдѣленныхъ перегородкой, проницаемой для растворителя, но непроницаемой для растворенныхъ тѣлъ, называется *осмотическимъ равновѣсіемъ*.

Разность приложенныхъ силъ называется *осмотическимъ давленіемъ*.

Осмотическое равновѣсіе, очевидно, есть частный случай равновѣсія двухъ фазъ, находящихся подъ *разными* давленіями. Полупроницаемая перегородка, съ одной стороны, позволяетъ осуществить эту разницу давленій, съ другой стороны, даетъ возможность растворителю переходить изъ одной фазы въ другую. Если давленіе на какую либо фазу измѣнится, то начинается переходъ растворителя изъ одной фазы въ другую—*диффузіонный* или, иначе, *осмотическій* токъ растворителя изъ одного отдѣленія сосуда въ другое, который прекращается лишь тогда, когда, вслѣдствіе наступившаго измѣненія концентраціи того и другого раствора, наступитъ новое равновѣсіе при новой разности давленій.

Мы различаемъ слѣдующіе случаи осмотическихъ равновѣсій.

1) Въ одномъ отдѣленіи сосуда AB находится *растворъ (B)*, въ другомъ отдѣленіи—*чистый растворитель (A)*. Приложенныя силы въ состояніи равновѣсія суть P и P':

а) пусть растворитель находится подъ давленіемъ собственнаго пара, т. е. $P'=p_0$; тогда, какъ это показываетъ опытъ, P есть всегда величина *положительная* и всегда $P>p_0$; слѣдовательно, $P-p_0=Q_1$ *есть также величина положительная*; т. е. чтобы удержать растворъ въ осмотическомъ равновѣсіи съ чистымъ растворителемъ, находящимся подъ давленіемъ собственнаго пара, къ *раствору* нужно приложить нѣкоторое поло-

жительное давленіе, иначе, нужно *растворъ сжать*; осмотическое давленіе Q_1 будемъ называть *положительнымъ осмотическимъ давленіемъ на растворъ*;

b) пусть *растворъ* находится подъ давленіемъ собственнаго пара, т. е. $P=p_1$; тогда, какъ это показываетъ опытъ, P' *есть всегда величина отрицательная*; $P'-p_1=Q_2$ есть также величина *отрицательная*; т. е. чтобы растворъ, находящійся подъ давленіемъ собственнаго пара, могъ находиться въ осмотическомъ равновѣсіи съ чистымъ растворителемъ—къ растворителю нужно приложить нѣкоторое отрицательное давленіе, иначе, *растворитель нужно растянуть*; осмотическое давленіе $P'-p_1=Q_2$ мы будемъ называть *отрицательнымъ осмотическимъ давленіемъ* на растворитель;

c) въ общемъ случаѣ, если P', давленіе на растворитель, *положительно*, т. е., если *растворитель сдавленъ*, то $P-P'=Q_1$, т. е. осмотическое давленіе всегда *положительно*; если P' есть величина отрицательная, т. е. если *растворитель растянутъ*, то $P'-P=Q_2$, т. е. осмотическое давленіе всегда *отрицательно*; величина P при этомъ можетъ быть положительная или отрицательная, но Q_2 есть всегда величина отрицательная.

2) Въ *обоихъ* отдѣленіяхъ сосуда находятся *растворы* A и B. Приложенныя силы въ состояніи осмотическаго равновѣсія суть P' и P. Если обѣ приложенныя силы P и P' положительны, то *бо́льшее* давленіе приходится на тотъ растворъ, упругость пара котораго въ пустотѣ *меньше* [1]).

Соотношеніе между осмотическимъ давленіемъ и парціальной плотностью растворителя въ растворѣ. Между осмотическимъ давленіемъ и другими величинами раствора съ помощью методовъ термодинамики можетъ быть выведено нѣкоторое соотношеніе, которое въ наиболѣе точной формѣ въ общемъ видѣ выражается слѣдующимъ равенствомъ:

$$\left(\frac{1}{s_{P_0}}+\frac{1}{s^2_{P_0}}\pi\frac{\partial s_{P_0}}{\partial\pi}\right)(P-p_1)\left(1-\frac{P+p_1-2P_0}{2}k\right)+$$

$$+\frac{1}{s_{P_0}}\pi\frac{\partial k}{\partial\pi}\frac{P^2-p_1^2-2P_0(P-p_1)}{2}-$$

$$-\left(\frac{1}{s'_{P_0}}+\frac{1}{s'^2_{P_0}}\pi'\frac{\partial s'_{P_0}}{\partial\pi'}\right)(P'-p_1')\left(1-\frac{P'+p_1'-2P_0}{2}k'\right)-$$

$$-\frac{1}{s'_{P_0}}\pi'\frac{\partial k'}{\partial\pi'}\frac{P'^2-p'^2_1-2P_0(P'-p'_1)}{2}=\int_p^{p'}vdp. \quad (25)$$ [2])

Въ этой формулѣ P и P' суть тѣ давленія, которыя должно приложить къ растворамъ, чтобы они находились другъ съ другомъ въ осмотическомъ равновѣсіи при томъ непремѣнномъ условіи, что концентрація растворовъ можетъ мѣняться лишь вслѣдствіе прибыли или убыли *какой либо одной* составной части раствора.

---

[1]) Болѣе подробное обоснованіе этой классификаціи и понятія отрицательнаго осмотическаго давленія даны въ моей статьѣ: *Я. И. Михайленко*. Соотношеніе между упругостью пара раствора и его осмотическимъ давленіемъ. Кіевъ. 1902.

[2]) Выраженіе это различными пріемами выведено мною въ вышецитированной статьѣ.

s_{P_0} и s'_{P_0} суть уд. вѣса обоихъ растворовъ, измѣренные при какомъ либо произвольно выбранномъ давленіи P_0; k и k' суть коэффиціенты сжатія растворовъ; p_1 и p'_1 суть упругости пара обоихъ растворовъ въ томъ случаѣ, когда къ поверхности раздѣла не приложено постороннихъ силъ.

π и π' содержаніе растворенныхъ тѣлъ въ 100 в. ч. *раствора.*

$P-P'=Q$ есть осмотическое давленіе.

Если допустить, что насыщенные пары подчиняются закону Бойля-Маріотта и Гей-Люссака и, кромѣ того, предположить, что уд. вѣса s и s' измѣрены при давленіи, равномъ упругости насыщеннаго пара растворовъ, то уравненіе (25) приметъ слѣдующій болѣе простой видъ:

$$\left(\frac{1}{s}+\frac{1}{s^2}\pi\frac{\partial s}{\partial \pi}\right)(P-p_1)\left(1-\frac{P-p_1}{2}k\right)+\frac{1}{s}\pi\frac{\partial k}{\partial \pi}\frac{(P-p_1)^2}{2}-$$

$$-\left(\frac{1}{s'}+\frac{1}{s'^2}\pi'\frac{\partial s'}{\partial \pi'}\right)(P'-p_1')\left(1-\frac{P'-p_1'}{2}k'\right)-\frac{1}{s'}\pi'\frac{\partial k'}{\partial \pi'}\frac{(P'-p_1')^2}{2}=$$

$$=RTln\frac{p_1'}{p_1}. \qquad (26)$$

Въ отдѣльныхъ частныхъ случаяхъ формула (26) упрощается еще болѣе. Именно:

1) Пусть растворъ, упругость пара котораго p_1, находится въ осмотическомъ равновѣсіи съ *чистымъ растворителемъ*, находящимся *подъ давленіемъ собственнаго пара.* Тогда въ уравненіи (26) члены, содержащіе множителями $\frac{\partial s'}{\partial \pi'}$ и $\frac{\partial k'}{\partial \pi'}$ сдѣлаются равными 0, членъ $\frac{1}{s'}$ сдѣлается равнымъ V_0, т. е. удѣльному объему чистаго растворителя, P' будетъ равно $p'_1=p_0$ и уравненіе (26) приметъ видъ:

$$\left(\frac{1}{s}+\frac{1}{s^2}\pi\frac{\partial s}{\partial \pi}\right)(P-p_1)\left(1-\frac{P-p_1}{2}k\right)+\frac{1}{s}\pi\frac{\partial k}{\partial \pi}\frac{(P-p_1)^2}{2}=RTln\frac{p_0}{p_1}. \qquad (27)$$

2) Пусть растворитель находится въ равновѣсіи съ растворомъ, который *находится подъ давленіемъ собственнаго пара* p_1.

Въ этомъ случаѣ въ уравненіи (26) нужно положить: $P=p_1$, $p'_1=p_0$, $\frac{\partial s'}{\partial \pi'}$ и $\frac{\partial k'}{\partial \pi'}$ станутъ равными 0, наконецъ $\frac{1}{s'}=V_0$; уравненіе (26) тогда приметъ видъ:

$$-V_0(P'-p_0)\left(1-\frac{P'-p_0}{2}k_0\right)=RTln\frac{p_0}{p_1}. \qquad (28)$$

Если въ уравненіяхъ (25), (26), (27) и (28) замѣнить величину $\frac{p_0}{p_1}$ равной ей величиной $\frac{s_0}{s_1}$, то тѣ же уравненія представятъ намъ соотношенія между *осмотическимъ давленіемъ* и *парціальной плотностью* растворителя въ растворѣ.

Въ случаѣ разбавленныхъ растворовъ уравненія (27) и (28) примутъ еще болѣе простую форму. Именно, если пренебречь сжатіемъ растворовъ и положить, что уд. вѣсъ раствора равенъ уд. вѣсу чистаго растворителя, то членъ $\frac{1}{s^2}\pi\frac{\partial s}{\partial \pi}$ станетъ равенъ 0, $\frac{1}{s}$ будетъ равно удѣльному объему чистаго растворителя V_0 и члены, содержащіе множителемъ k, обратятся въ нуль.

Можно безъ большой ошибки также положить, что

$$P-p_1=p_0-P'=\pm Q \text{ (осмотическое давленіе);}$$

тогда оба уравненія (27) и (28) превратятся въ уравненіе:

$$\pm V_0 Q = RTln\frac{p_0}{p_1}, \qquad (29)$$

т. е. въ извѣстное уравненіе Ван'т-Гоффа.

Принявъ, что $\frac{p_1}{p_0}=\frac{s_1}{s_0}$, изъ уравненія (29) получимъ:

$$\pm V_0 Q = RTln\frac{s_0}{s_1}, \qquad (30)$$

откуда

$$\pm Q=\frac{0{,}0821.T.1000.s_0}{M_0}.\frac{s_0-s_1}{s_0} \text{ Athm.} \qquad (31)$$

Въ этомъ послѣднемъ уравненіи 0,0821 есть газовая константа для того случая, когда давленіе выражено въ атмосферахъ, а объемъ въ литрахъ; M есть молекулярный вѣсъ растворителя, а s_0 —плотность растворителя въ жидкомъ состояніи; членъ $ln\frac{s_0}{s_1}$ положенъ равнымъ $\frac{s_0-s_1}{s_0}$.

Вычисленіе осмотическаго давленія по пониженію парціальной плотности растворителя. Въ таблицѣ XXII приведены вычисленія осмотическаго давленія по формулѣ (31). Для сравненія, рядомъ приведены величины осмотическаго давленія тѣхъ же растворовъ, вычисленныя по формулѣ:

$$Q=\frac{0{,}0821.T.1000.s_0}{M_0}\times\frac{p_0-p_1}{p_0} \qquad (32)$$

Таблица XXII.

π %	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	Q Athm. по пониженію парц. плотности.	Q Athm. по пониженію упругости пара.	Имя наблюдателя упругости пара и плотности
Растворы нафталина въ эфирѣ $C_{10}H_8$; M=128.[1])					
0,99	0,9943	0,993	1,308	1,574	
4,76	0,9688	0,970	7,367	6,978	Noyes und Abbot
9,09	0,9390	0,945	14,87	13,23	(loco cit.)
16,66	0,8862	0,901	27,61	24,01	
Растворы іода въ хлороформѣ.					Михайленко и Цельтнеръ $\left(\frac{p_1}{p_0}\right)$
0,782	0,9988	0,9980	0,3640	0,6066	
1,748	0,9931	0,9955	2,0928	1,3649	Михайленко и Яворскій $\left(\frac{s_1}{s_0}\right)$
2,792	0,9890	0,9927	3,3364	2,2142	(Главы III и IV).
Растворы іода въ сѣроуглеродѣ.					
0,60	0,9982	0,9985	0,7277	0,6064	
1,13	0,9964	0,9974	1,4555	1,0512	
2,02	0,9931	0,9948	2,7897	2,102	Михайленко и Цельтнеръ (Главы III и IV).
2,82	0,9912	0,9926	3,5578	2,9918	
3,34	0,9895	0,9912	4,2451	3,5578	
4,83	0,9851	0,9870	6,0241	5,2558	
5,85	0,9814	0,9840	7,5198	6,4687	
6,12	0,9807	0,9832	7,8030	6,7922	
6,48	0,9794	0,9821	8,3286	7,2368	
9,07	0,9708	0,9742	11,8054	10,4310	
11,85	0,9610	0,9652	15,7674	14,0697	

[1]) Для растворовъ нафталина въ эфирѣ осмотическое давленіе вычислено по формуламъ: $Q' = \frac{0{,}0821 \,.\, T \,.\, 1000 \,.\, s_0}{M_0} \times \frac{s_0 - s_1}{s_1}$; $Q' = \frac{0{,}0821 \,.\, T \,.\, 1000 \,.\, s_0}{M_0} \times \frac{p_0 - p_1}{p_1}$.

Приведеніе бо̀льшаго числа сравнительныхъ вычисленій нахожу излишнимъ. Очевидно, чѣмъ ближе другъ къ другу отношенія $\frac{s_1}{s_0}$ и $\frac{p_1}{p_0}$, тѣмъ ближе будутъ и величины осмотическаго давленія, вычисленныя по пониженію парціальной плотности и по пониженію упругости пара. Для тѣхъ случаевъ когда $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ оба метода, конечно, дадутъ идентичные результаты.

По поводу этихъ вычисленій укажемъ лишь на одну особенность конструкцій формулъ (31) и (32). Именно, при вычисленіи осмотическаго давленія по этимъ формуламъ приходится очень большую величину

$$\frac{0{,}0821 \,.\, T \,.\, 1000 \,.\, s_0}{M_0}$$

множить на очень малую величину $\frac{p_0 - p_1}{p_0}$ или $\frac{s_0 - s_1}{s_0}$. Слѣдствіемъ этого является то, что сравнительно очень небольшія ошибки въ измѣреніи упругости пара и плотности сильно отражаются на величинѣ вычисляемаго осмотическаго давленія. Безъ сомнѣнія, отчасти, и этому обстоятельству слѣдуетъ приписать то, что разница между величинами осмотическаго давленія, вычисленнаго по двумъ методамъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ значительно превышаетъ 10%.

Другая особенность формулъ (31) и (32) состоитъ въ томъ, что членъ $\frac{0{,}0821 \,.\, T_0 \,.\, 1.000 \,.\, s_0}{M_0}$ есть ничто иное, какъ гипотетическое газовое давленіе растворителя при томъ предположеніи, что этотъ послѣдній подчиняется законамъ идеальныхъ газовъ и сжатъ до уд. объема его жидкаго состоянія. Члены $\frac{s_0 - s_1}{s_0}$ и $\frac{p_0 - p_1}{p_0}$ опредѣляютъ, какую часть этого давленія представляетъ осмотическое давленіе растворенного тѣла. Слѣдовательно, формулами (31) и (32) *осмотическое давленіе растворенного тѣла представляется какъ часть газоваго давленія растворителя при температурѣ опыта сжатаго до объема, какой онъ имѣетъ въ жидкомъ состояніи и при томъ предположеніи, что онъ подчиняется законамъ идеальныхъ газовъ.* Чѣмъ концентрированнѣе растворъ, тѣмъ осмотическое давленіе будетъ ближе къ идеальному газовому давленію растворителя, и для растворовъ, по своей концентраціи безконечно мало отличающихся отъ концентраціи чистаго растворенного тѣла, *осмотическое давленіе растворенного тѣла будетъ безконечно мало отличаться отъ идеальнаго газоваго давленія растворителя.* Иначе, если есть растворы, осмотическое давленіе которыхъ можетъ быть высчитано по формуламъ (31) и (32) въ предѣлахъ всевозможныхъ концентрацій, то идеальныя газовыя давленія растворенного тѣла и растворителя въ жидкомъ состояніи будутъ *равны*, а, слѣдовательно, *ихъ плотности будутъ относиться, какъ ихъ молекулярные вѣса.* Такіе растворы будутъ при всевозможныхъ концентраціяхъ относиться, какъ безконечно разбавленные растворы, и, вмѣстѣ съ Нернстомъ, ихъ можно назвать *идеальными растворами.*

Чтобы составить себѣ нѣкоторое сужденіе о томъ, существуютъ ли такіе растворы, и насколько существующіе растворы уклоняются отъ зако-

новъ идеальныхъ растворовъ, въ таблицѣ XXIII вычислены осмотическія давленія по формулѣ (32) для смѣсей тѣхъ паръ жидкостей, уд. вѣса которыхъ измѣрены мной (глава III).

Въ таблицѣ XXIII сопоставлены осмотическія давленія растворовъ нитробензола въ эфирѣ, вычисленныя по формуламъ (31) и (32), и рядомъ съ ними газовое давленіе, вычисленное для идеальнаго газа съ молекулярнымъ вѣсомъ 123, при темп. 15° и плотности, равной парціальной плотности нитробензола въ растворѣ. Отношеніе между плотностями эфира и нитробензола при 15° — $\frac{0,7196}{1,2085}$ =0,5957; отношеніе между молекулярными вѣсами— $\frac{74}{123}$ = 0,6016.

Численныя величины уд. вѣса и упругости пара опредѣлены мною (глава III и IV).

Таблица XXIII.

Эфиръ и нитробензолъ. $(C_2H_5)_2O$—74; $C_6H_5.NO_2$—123.

π% $C_6H_5.NO_2$	$S\frac{15^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$ эфиръ	$\frac{p_1}{p_0}$ эфиръ	Q по пониженію парц. плотности эфира.	Q' по пониж. упруг. пара эфира.	Q'' газовое давленіе нитробензола.
0	0,7195	1,0000	1,0000	—	—	—
1,71	0,7254	0,9908	—	2.115	—	2,39
9,70	0 7536	0,9458	0,951	12,46	11,26	14,04
17,06	0 7808	0,8999	0,913	23,01	20,69	25,58
22,33	0,8014	0,8652	0,886	30,99	26,21	34,37
25,14	0,8099	0,8489	0,871	34,74	29,65	38,22
49,82	0,9191	0,6410	0,734	82,53	61,15	87,97
69,13	1,0181	0,4366	0,584	129,52	95,63	135,21
74,12	1,0455	0,3761	0,532	143,43	107,59	148,89
90,75	1,1460	0,1473	0,268	196,32	168,28	199,79
98,86	1,2006	0,0190	—	225,53	—	228,01
100	1,2085	0	0	—	—	232,16

Въ таблицахъ XXIV—XXVIII сопоставлены величины осмотическаго давленія, вычисленныя по пониженію плотности того и другого компонента въ растворѣ. Въ графѣ подъ знакомъ Q приведены величины осмотическаго давленія раствора по отношенію къ первому компоненту смѣси; подъ знакомъ Q' приведены величины осмотическаго давленія того же раствора, но по отношенію ко второму компоненту смѣси. Рядомъ помѣщены упругости идеальнаго газа того же молекулярнаго вѣса, что тотъ или другой компонентъ смѣси, при температурѣ раствора, и той пространственной концентраціи, которую данный компонентъ имѣетъ въ растворѣ.

Таблица XXIV.

Бензолъ и бромистый этиленъ. C_6H_6—78; $C_2H_4Br_2$—188.

π% $C_2H_4Br_2$	$\frac{s_1}{s_0}$ бенз.	Q по пониж. плотности бензола.	Q газовое давленіе бром. этилена	$\frac{s_1}{s_0}$ бром. этил.	Q' по пониженію плотности бром. этилена.	Q' газовое давленіе бензола.
		Athm.	Athm.		Athm.	Athm.
0	1,0000	0	0	0	282,18	274,07
0,98	0,9954	1,261	1,12	0,0040	281,04	272,91
4,77	0,9793	5,675	5,58	0,0198	276,58	268,52
8,33	0,9634	10,35	9,97	0,0353	272,26	264,17
8,02	0,9649	9,62	9,58	0,0339	272,60	264,59
19,51	0,9082	24,59	25,06	0,0888	257,11	249,05
29,51	0,8537	40,11	40,64	0,1440	241,53	234,09
36,81	0,8078	52,69	53,53	0,1898	228,61	221,51
35,39	0,8171	50,15	50,91	—	—	224,05
47,23	0,7355	72,52	74,37	0,2645	207,53	201,68
56,63	0,6531	95,11	97,01	0,3535	182,42	179,10
69,56	0,5186	131,99	134,97	0,4783	147,21	142,19
81,70	0,3564	176,46	180,98	0,6415	101,15	97,71
88,99	0,2344	209,91	215,51	0,7638	66,64	64,27
98,97	0,0250	267,30	274,94	0,9745	7,19	6,89
100	0	274,09	282,18	1,0000	0	0

Таблица XXV.

Бензолъ и хлороформъ; C_6H_6—78; $CHCl_3$—119.

π% $CHCl_3$	$\frac{s_1}{s_0}$ бенз.	Q по понижен. плотности бензола.	Q газов. давл. $CHCl_3$.	$\frac{s_1}{s_0}$ хлороф.	Q' по понижен. плотности хлороф.	Q' газов. давленіе C_6H_6.
		Athm.	Athm.		Athm.	Athm.
0	1,0000	0	0	0	303,33	274,07
1,45	0,9911	2,45	2,61	0,0086	300,81	271,70
7,07	0,9563	11,98	13,03	0,0430	290,39	262,21
12,36	0,9223	21,29	23,29	0,0767	273,77	252,88
20,31	0,8672	36,39	39,60	0,1305	263,83	237,73
43,11	0,6898	85,01	93,62	0,3085	209,82	189,07
61,60	0,5125	133,60	147,30	0,4854	156,14	140,49
79,06	0,3090	189,39	209,07	0,6891	94,33	84,72
88,65	0,1780	225,29	249,10	0,8209	54,34	48,79
94,85	0,0841	245,31	277,62	0,9147	25,88	23,06
98,04	0,0327	265,11	293,37	0,9667	10,10	8,97
98,90	0,0185	269,06	297,70	0,9811	5,73	5,06
100	0	274,07	303,33	1,0000	0	0

Таблица XXVI.

Бензолъ и хлорбензолъ; C_6H_6—78; C_6H_5Cl—112,5.

π% C_6H_5Cl	$\frac{s_1}{s_0}$ бенз.	Q по понижен. плотности бензола.	Q газов. давленіе хлорбензола.	$\frac{s_1}{s_0}$ хлорбенз.	Q' по понижен. плотности хлорбенз.	Q' газовое давленіе бензола.
		Athm.	Athm.		Athm.	Athm.
0	1,0000	0	0	0	239,44	274,07
2,33	0,9813	5,12	4,449	0,0186	234,98	268,95
4,90	0,9605	10,82	9,408	0,0393	230,03	263,26
7,98	0,9354	17,70	15,41	0,0644	224,02	256,38
24,12	0,7984	55,25	48,22	0,2015	191,19	218,81
29,67	0,7471	69,32	59,89	0,2501	179,55	204,79
36,83	0,6833	86,80	75,71	0,3169	163,56	187,29
47,36	0,5832	114,23	99,72	0,4164	139,73	159,84

π% $C_6H_5.Cl$	$\frac{s_1}{s_0}$ бенз.	Q по понижен. плотности бензола.	Q газов. давленіе хлорбензола.	$\frac{s_1}{s_0}$ хлорбенз.	Q' по пониж. плотности хлорбенз	Q' газовое давленіе бензола.
60,48	0,4513	150,40	131,28	0,5482	108,18	123,70
70,86	0,3412	180,55	157,66	0,6584	81,79	93,51
80,0	0,2396	208,4	182,02	0,7602	57,42	64,14
89,01,	0,1346	237,18	207,17	0,8652	32,28	36,87
95,22	0,0594	257,79	225,16	0,9399	14,39	16,28
98,66	0,0167	269,49	235,38	0,9827	4,14	4,59
100	0	274,07	239,46	1,0000	0	0

Таблица XXVII.

Бензолъ и бромбензолъ; C_6H_6—78; C_6H_5Br—157.

π% C_6H_5Br	$\frac{s_1}{s_0}$ бенз.	Q по пониж. плотности бензола.	Q газовое давленіе бромбензола.	$\frac{s_1}{s_0}$ бромбенз.	Q' по понижен плотн бромбензола.	Q' газовое давленіе бензола.
		Athm.	Athm.		Athm.	Athm.
0	1,0000	0	0	0	231,69	274,07
1,53	0,9911	2,44	2,07	0,0084	229,63	271,63
4,29	0,9743	7,04	5,94	0,0257	225,74	267,06
12,98	0,9194	22,09	18,68	0,0806	208,17	251,97
18,32	0,8835	31,93	26,99	0,1165	204,70	242,15
30,37	0,7960	55,91	47,27	0,2040	184,42	218,15
41,09	0,7091	79,73	67,36	0,2907	164,34	194,35
54,56	0,5826	114,39	95,26	0,4111	136,44	159,68
63,70	0,4923	139,15	117,65	0,5077	114,08	134,91
79,44	0,3057	190,29	160,86	0,6941	70,87	83,77
88,95	0,1742	226,33	191,39	0,8258	40,36	47,74
95,22	0,0786	246,78	213,47	0,9213	18,23	21,55
99,01	0,0168	269,47	227,88	0,9831	3,91	4,60
100	0	274,07	231,69	1,0000	0	0

Таблица XXVIII.

Четырехлористый углеродъ и анилинъ; CCl_4—153,8; $C_6H_5.NH_2$—93.

π % $C_6H_5.NH_2$	$\frac{s_1}{s_0}$ CCl_4	Q по пониж. плотности CCl_4.	Q газовое давленіе анилина	$\frac{s_1}{s_0}$ анил.	Q' по пониж. плотности анилина.	Q'' газовое давленіе CCl_4
		Athm.	Athm.		Athm.	Athm.
0	1,0000	0	0	0	266,87	252,05
1,48	0,9768	5,85	6,11	0,0229	261,38	246,82
5,80	0,9131	21,90	23,41	0,0875	244,08	230,15
11,57	0,8316	42,44	45,37	0,1696	222,14	209,69
20,24	0,7186	70,92	75,91	0,2838	191,58	181,15
31,26	0,5871	104,07	111,25	0,4159	156,25	144,63
37,46	0,5188	121,29	129,56	0,4844	137,92	130,81
51,37	0,3791	156,50	166,91	0,6240	100,58	95,55
56,46	0,3320	168,37	179,47	0,6710	88,01	83,69
68,72	0,2265	194,96	207,49	0,7757	60,00	57,10
83,29	0,1142	223,27	237,73	0,8872	30,17	28,78
94,52	0,0359	243,00	257,98	0,9645	9,49	9,26
88,91	0,0741	228,05	247,91	0,9268	19,58	18,69
98,96	0,0128	248,83	265,6	0,9931	1,84	1,68
100	0	252,05	266,87	1,0000	0	0

Выясненіе связи между осмотическимъ давленіемъ и парціальною плотностью растворителя. Чтобы выяснить ближе, почему парціальная плотность того или другого компонента въ растворѣ можетъ служить мѣрой осмотическаго давленія, проведемъ слѣдующій рядъ разсужденій.

1. Пусть въ сосудѣ, закрытомъ двумя двигающимися безъ тренія поршнями (рис. 4), и раздѣленномъ перегородкой на двѣ половины, находится сильно сжатый (до плотности порядка плотностей жидкостей) газъ.

Пусть перегородка проницаема для этого газа. Тогда, въ случаѣ равновѣсія, къ обоимъ поршнямъ нужно приложить равныя и дѣйствующія въ противоположныя стороны силы $P = P'$.

Величина этихъ силъ опредѣляется температурой и пространственной концентраціей газа, иначе, величиной его плотности. Принимая, что газъ подчиняется законамъ идеальныхъ газовъ, получимъ:

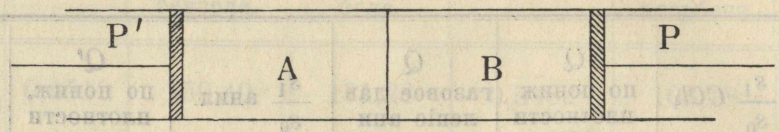

Рис. 4.

$$P = P' = \frac{RT\, s_0}{M_0} \quad \text{или}$$

$$P = P' = \frac{0.0821 . T . 1000 . s_0}{M_0} \text{ Athm.} \quad , \text{ гдѣ} \qquad (33)$$

T есть абсолютная температура;
M_0—молекулярный вѣсъ газа;
s_0—плотность газа при давленіи P и температурѣ T.

Введемъ въ отдѣленіе B нѣкоторое вѣсовое количество (g) новаго газа, не вступающаго съ первымъ въ химическое взаимодѣйствіе, но образующаго съ нимъ растворъ. Пусть перегородка непроницаема для этого газа. Тогда равновѣсіе нарушится. Въ первый моментъ, пока не начался осмотическій токъ, давленіе въ отдѣленіи B возрастетъ и поршень, къ которому приложена сила P, будетъ двигаться до тѣхъ поръ, пока сумма парціальныхъ упругостей обоихъ газовъ, наполняющихъ отдѣленіе B, не уравновѣситъ силы P. Въ это время парціальная плотность газа, служащаго растворителемъ, понизится до величины s_1, а его парціальное давленіе понизится до величины P_1:

$$P_1 = \frac{0{,}0821 . T . 1000 . s_1}{M_0} \qquad (34)$$

Въ слѣдующій моментъ начнется осмотическій токъ изъ отдѣленія A въ отдѣленіе B. Чтобы предупредить этотъ токъ, мы должны, какъ это показываетъ опытъ, сдѣлать одно изъ двухъ: или приложить къ поршню В нѣкоторую силу Q, дѣйствующую въ томъ же направленіи, что и сила P, или же мы должны къ поршню A приложить нѣкоторую силу q_1, дѣйствующую въ направленіи *обратномъ* дѣйствію силы P'. Т. е., чтобы возстановить равновѣсіе, нарушенное прибавленіемъ въ отдѣленіе B посторонняго газа, мы должны или сжать растворъ газовъ въ отдѣленіи B, или растянуть газъ растворитель въ отдѣленіи A.

Сдѣлаемъ предположеніе, что величина силы q_1 такова, что поршень A передвинется влѣво настолько, что парціальная плотность газа въ отдѣленіи A станетъ равной s_1, т. е., парціальной плотности газа растворителя въ отдѣленіи B. Силы, приложенныя къ обоимъ поршнямъ, теперь будутъ таковы: въ поршню A будетъ приложена сила $P' - q_1 = P_1$, къ поршню B— сила P. Осмотическое давленіе будетъ равно:

$$P - (P' - q_1) = P - P_1 = q_1 . \qquad (35)$$

Подставивъ въ равенство (35) значенія величинъ P и P_1 изъ уравненій (33) и (34) получимъ:

$$q_1 = \frac{0{,}0821 \,.\, T \,.\, 1000}{M_0} \times (s_0 - s_1) \qquad (36)$$

Уравненіе это идентично съ уравненіемъ (31).

Допустимъ также, что величина силы q, которую необходимо приложить къ поршню B, чтобы возстановить равновѣсіе, когда въ отдѣленіе B прибавленъ посторонній газъ, такова, что поршень B передвинется на прежнее мѣсто и парціальная плотность газа растворителя приметъ свою первоначальную величину. Тогда къ поршню B будутъ приложены силы $P+q$, къ поршню A—сила P'. (Осмотическое давленіе равно $P+q-P'=q$.)

Величина силы q равна упругости прибавленнаго газа въ томъ случаѣ, когда его масса (g) занимаетъ объемъ, равный объему отдѣленія B при томъ положеніи поршня, когда уд. парціальная плотность газа растворителя имѣетъ величину s_0.

Въ томъ положеніи поршня, когда газъ растворитель имѣетъ парціальную плотность s_1, давленіе прибавленнаго газа будетъ имѣть величину $q\,\frac{s_1}{s_0}$. Но величина

$$q\,\frac{s_1}{s_0} = q_1 \qquad (37)$$

Подставивъ въ уравненіе (36) значеніе q_1 изъ уравненія (37), получимъ:

$$q = \frac{0{,}0821 \,.\, T \,.\, 1000}{M_0}\,(s_0 - s_1)\,\frac{s_0}{s_1} \qquad (38)$$

Въ случаѣ разбавленныхъ растворовъ членъ $\frac{s_0}{s_1}$ можно положить равнымъ единицѣ; тогда равенство (38) также обратится въ равенство (31).

Итакъ, если принять, что растворы могутъ быть сравнены съ сильно сжатыми газами, и что осмотическое давленіе можетъ быть отождествленно съ силами, дѣйствующими на *растворитель* или *растворъ* и измѣняющими парціальную плотность растворителя до величины *одинаковой* по ту и другую сторону полупроницаемой перегородки, то для осмотическаго давленія получается *тоже выраженіе, которое получается съ помощью равенства* $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ изъ извѣстной формулы Вант' Гоффа, дающей соотношеніе между осмотическимъ давленіемъ и величиной пониженія упругости пара раствора.

2. Пусть въ извѣстной схемѣ Арреніуса (рис. 5) полупроницаемая перегородка (a) помѣщена въ верхней части трубки и на нее налитъ очень тонкій слой раствора. Самая трубка наполнена чистымъ растворителемъ и открытымъ концомъ опрокинута въ растворитель. Въ случаѣ равновѣсія осмотическое давленіе, очевидно, равно вѣсу столба чистаго растворителя высоты h плюсъ разность упругостей пара у верхняго и нижняго конца трубки. Такъ какъ величина упругости пара у нижняго конца трубки, на уровнѣ (b), равна p_0, т. е. упругости пара чистаго растворителя, и величина упругости пара у верхняго конца трубки, на уровнѣ (a), равна p_1,

т. е. упругости пара раствора, то высота h можетъ быть вычислена, а, слѣдовательно, можетъ быть вычисленъ и вѣсъ столба жидкости высоты h, т. е. осмотическое давленіе.

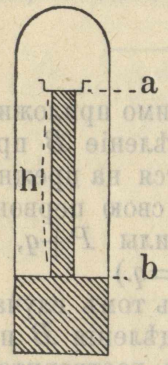

Рис. 5.

Если произвести эти вычисленія, то для осмотическаго давленія мы получимъ выраженіе [1]), идентичное съ выраженіемъ, получаемымъ изъ равенства (28). Это осмотическое давленіе опредѣлено выше какъ *отрицательное* осмотическое давленіе, т. е. какъ то давленіе, которое должно быть приложено къ *растворителю*, именно, которымъ должно *растянуть растворитель*, чтобы этотъ послѣдній могъ находиться въ осмотическомъ равновѣсіи съ растворомъ.

Если при вычисленіи вѣса столба жидкости пренебречь сжатіемъ жидкости, то для осмотическаго давленія получится выраженіе, идентичное съ выраженіемъ (29), т. е., въ этомъ случаѣ отрицательное осмотическое давленіе (давленіе на растворитель) вычисляется равнымъ положительному осмотическому давленію (давленію на растворъ).

Сдѣлаемъ попытку вычислить осмотическое давленіе схемы иначе.

Столбъ жидкости, наполняющей трубку, должно считать какъ бы прилипшимъ къ полупроницаемой перегородкѣ своимъ верхнимъ концомъ и свободно висящимъ въ трубкѣ. Не разрывается этотъ подвѣшенный столбъ жидкости вслѣдствіе силъ сцѣпленія между частицами жидкости. И, такъ какъ жидкость есть тяжелая жидкость, то, очевидно, вѣсъ нижележащаго столба жидкости долженъ дѣйствовать на вышележащіе слои растягивающимъ образомъ, вслѣдствіе чего плотность жидкости должна постепенно увеличиваться сверху внизъ. Именно, на горизонтѣ (a) она должна имѣть минимальную величину, на горизонтѣ (b) плотность ея должна быть нормальна, т. е., равна плотности жидкости подъ давленіемъ ея собственнаго пара.

Сила, которая дѣйствуетъ на безконечно тонкій слой жидкости, прилипающій непосредственно къ полупроницаемой перегородкѣ, равна вѣсу столба жидкости h минусъ давленіе пара на горизонтѣ нижняго конца трубки. Обозначимъ эту силу черезъ P'. Обозначимъ уд. вѣсъ жидкости подъ давленіемъ p_0, равнымъ упругости пара жидкости при температурѣ опыта, черезъ s_0 и коэффиціентъ упругости при ея растяженіи черезъ $\frac{1}{k}$. Тогда, принявъ простѣйшую засимость между объемомъ растягиваемой жидкости и растягивающими силами, плотность слоя, прилегающаго непосредственно къ полупроницаемой перегородкѣ (s_1'), вычислится слѣдующимъ образомъ:

$$s_1' = \frac{s_0}{1 - k(P' - p_0)} \qquad (39)$$

Сдѣлаемъ предположеніе, что плотность слоя, прилегающаго непосредственно къ перепонкѣ (s_1'), *равна парціальной плотности растворителя*

---

[1]) *Я. И. Михайленко.* Соотношеніе между упругостью пара раствора и его осмотическимъ давленіемъ. Кіевъ. 1902.

въ растворѣ (s_1). Тогда давленіе, которымъ растянутъ слой жидкости у перепонки, съ помощью формулы (39) вычислится такъ:

$$P' = \frac{s_1 - s_0}{s_1 k} + p_0 \qquad (40)$$

А осмотическое давленіе (q) выразится такъ:

$$q = -\frac{s_0 - s_1}{s_1 k} + p_0 - p_1 \qquad (41)$$

Пренебрежемъ членомъ $p_0 - p_1$. Тогда уравненіе (41) приметъ видъ:

$$q = -\frac{s_0 - s_1}{s_1 k} \qquad (42)$$

гдѣ q есть давленіе, растягивающее растворитель.

Сравнимъ уравненіе (42) съ уравненіемъ (31), для чего проведемъ слѣдующій рядъ разсужденій. Допустимъ, что жидкости можно разсматривать какъ сильно сжатые газы; тогда можно написать слѣдующія уравненія:

$$Q_0 \frac{1}{s_0} = RT$$

$$Q_1 \frac{1}{s_1} = RT$$

гдѣ Q_0 и Q_1 суть тѣ давленія, которыя должно приложить къ одному грамму растворителя въ состояніи газа, чтобы сжать его до объема $\frac{1}{s_0}$ и до объема $\frac{1}{s_1}$. А отсюда слѣдуетъ, что

$$\frac{Q_0}{Q_1} = \frac{s_0}{s_1} \qquad (43)$$

Но коэффиціентъ растяженія жидкости k раньше мы опредѣлили такъ:

$$k = \frac{s_1 - s_0}{s_1 (Q_1 - Q_0)} \qquad (44)$$

Воспользовавшись уравненіемъ (43) и выразивъ въ уравненіи (44) величины s_0 и s_1 черезъ Q_0 и Q_1, получимъ

$$k = \frac{1}{Q_1} \qquad (45)$$

Наконецъ, вычисливъ величину Q_1 изъ извѣстнаго уравненія для газовъ и подставивъ её въ уравненіе (42), получимъ:

$$q = -\frac{0{,}0821 \,.\, T \,.\, 1000 \,.\, s_1}{M_0} \times \frac{s_0 - s_1}{s_1} \qquad (46)$$

А это уравненіе идентично съ уравненіемъ (31).

Итакъ, воспользовавшись измѣненной схемой Арреніуса для отысканія соотношенія между осмотическимъ давленіемъ и парціальной плотностью растворителя въ растворѣ, мы доказали, что, если растворитель находится въ осмотическомъ равновѣсіи съ растворомъ, то къ нему приложены силы, равныя по величинѣ осмотическому давленію и дѣйствующія на растворитель растягивающимъ образомъ. Далѣе, сдѣлавъ допущеніе, что растворитель можетъ находиться въ осмотическомъ равновѣсіи съ растворомъ лишь въ томъ случаѣ, когда его плотность, измѣненная осмотическими силами будетъ *равна парціальной плотности растворителя* въ растворѣ и что *жидкости можно условно разсматривать какъ сильно сжатые газы*, мы получили для осмотическаго давленія тоже выраженіе, которое получается изъ извѣстной формулы Ван'т-Гоффа при условіи, что $\frac{s_1}{s_0}=\frac{p_1}{p_0}$.

Но можно ли говорить о растяженіи жидкостей и существуютъ ли жидкости несжимаемыя и не растягиваемыя?

Явленія капиллярности и цѣлый рядъ прямыхъ опытовъ доказываютъ, что въ извѣстныхъ предѣлахъ жидкости, дѣйствительно, могутъ быть растянуты. Таковы наблюденія Бертело [1]), Мозера [2]), Гельмгольца [3]) и др. Worthington [4]) показалъ, что отрицательное давленіе можно осуществить въ предѣлахъ даже до—17 Athm. и съ достаточной точностью измѣрить коэффиціентъ растяженія. При этомъ оказалось, что для спирта въ предѣлахъ +12 и —17 Athm. коэффиціентъ упругости его и при растяженіи и при сжатіи остается *неизмѣннымъ*. Т. е. по величинѣ коэффиціентъ растяженія спирта *равенъ* его коэффиціенту сжатія.

Жидкостей абсолютно не упругихъ, т. е. не способныхъ ни сжиматься, ни растягиваться, весьма вѣроятно, нѣтъ, какъ нѣтъ тѣлъ абсолютно нелетучихъ, абсолютно нерастворимыхъ и т. д.

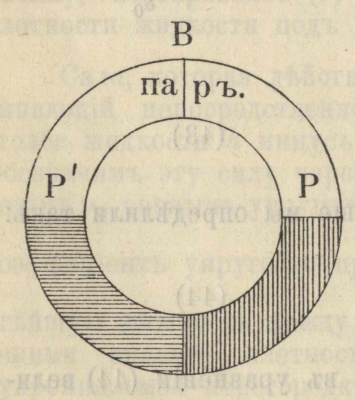

Рис. 6.

3. Пусть въ кольцеобразномъ (Рис. 6) сосудѣ находится растворъ и растворитель въ осмотическомъ равновѣсіи другъ съ другомъ. Осмотическое равновѣсіе осуществляется съ помощью двухъ перегородокъ одной (*A*), проницаемой для жидкаго растворителя, другой (*B*), проницаемой для пара растворителя; послѣдняя перегородка позволяетъ къ жидкости и къ раствору прикладывать разныя силы P и P'.

Докажемъ слѣдующія два положенія:

1) если жидкость находится подъ давленіемъ собственнаго пара, т. е., если $P'=p_0$, то къ раствору должно приложить силу $P=q+p_0$, т. е., упругость пара надъ растворомъ, находящимся въ равновѣсіи съ чистымъ растворителемъ, *равна упругости пара чистаго растворителя*;

2) если растворъ находится подъ давленіемъ собственнаго пара, т. е., если $P=p_1$, то къ растворителю должно приложить силу $P=p_1-q$, т. е.,

---

[1]) *Berhelot*, Ann. de chim. phys. **30**. 1850.
[2]) *Moser*, Poggend. Ann. **160**. 138. 1877.
[3]) *Helmholtz*, Gesamm. Abhandl. III. 264.
[4]) *Worthington*, Trans. of the Royal. Soc. **183**, 355. 1893.

упругость пара растворителя, находящагося въ равновѣсіи съ не сжатымъ растворомъ, должна *быть равна упругости пара раствора* p_1.

Оба эти утвержденія вытекаютъ какъ слѣдствія изъ второго положенія термодинамики. Дѣйствительно, если бы, въ случаѣ равновѣсія между растворомъ и жидкостью упругость пара въ одномъ отдѣленіи сосуда была иная, чѣмъ въ другомъ, то происходила бы дистилляція изъ одного отдѣленія сосуда въ другой, результатомъ чего было бы т. н. *perpetuum mobile* второго рода. А это противорѣчило бы второму положенію термодинамики.

Изъ только что доказанныхъ положеній слѣдуетъ, что, если къ раствору, упругость пара котораго есть p_1, приложить силу q (именно, *сжать* растворъ), то упругость пара раствора *повышается*. Если по величинѣ сила q равна осмотическому давленію раствора, когда растворъ находится въ равновѣсіи съ чистымъ растворителемъ, находящимся подъ давленіемъ собственнаго пара, то упругость пара раствора повышается до величины, *равной* упругости пара чистаго растворителя. Если къ жидкости приложить силы q, дѣйствующія на жидкость *растягивающимъ* образомъ, то упругость пара жидкости *понижается*; если по величинѣ сила q равна осмотическому давленію въ томъ случаѣ, когда растворитель находится въ осмотическомъ равновѣсіи съ растворомъ, находящимся подъ давленіемъ собственнаго пара, то упругость пара жидкости понижается до величины, *равной упругости пара раствора*. Слѣдовательно, осмотическое давленіе можно опредѣлять еще такъ: *осмотическое давленіе есть то давленіе, которое нужно приложить къ жидкости (къ поверхности раздѣла между жидкостью и паромъ), чтобы повысить или понизить упругость пара жидкости или раствора до величины, равной упругости пара той жидкости или раствора, съ которымъ данная жидкость находится въ осмотическомъ равновѣсіи.*

Такъ какъ между величиной осмотическаго давленія и величиной упругости пара раствора уже извѣстно соотношеніе, то, очевидно, этимъ соотношеніемъ можно воспользоваться, чтобы установить соотношеніе между величиной силъ, приложенныхъ къ поверхности жидкости и повышеніемъ или пониженіемъ упругости ея пара (Кистяковскій)[1]). Т. е. этимъ соотношеніемъ можно воспользоваться, чтобы вычислить повышеніе упругости пара, напр., раствора, находящагося въ обыкновенномъ сосудѣ и къ поверхности раздѣла между жидкостью и паромъ котораго приложены нѣкоторыя силы, направленныя въ жидкость или изъ жидкости.

Очевидно, это искомое соотношеніе будетъ имѣть форму идентичную съ формулами, дающими соотношеніе между осмотическимъ давленіемъ и пониженіемъ упругости пара растворителя, вслѣдствіе растворенія въ немъ посторонняго тѣла, т. е., съ формулами (25), (26), (27) и (28).

Тотъ фактъ, что равновѣсіе между жидкостью и ея паромъ нарушается внѣшними вліяніями, напр., капиллярностію, было замѣчено уже давно[2]). Но только въ послѣднее время, когда этимъ вопросомъ занялся Н. Н. Шиллеръ, можно считать окончательно выясненнымъ, что всѣ относящіяся сюда наблюденія можно представить въ нѣкоторой общей формѣ, именно, такой: равновѣсіе между жидкостью и ея паромъ нарушается всякими внѣшними силами, напр., давленіемъ, электрическими, капиллярными силами и т. д., приложенными къ жидкости, но не къ пару. Выраженія соотношенія между величиной приложенныхъ силъ и величиной измѣненія упругости насыщеннаго пара жидкости, производимаго ими, были выведены Н. Н. Шиллеромъ раз-

---

[1]) *Кистяковскій*. Ж. Р. Ф. Х. О. **29**, 273, 1897.
[2]) *Thomson*, Phil. Mag. (4) **42**, 448. 1871.

личными путями: всѣ они оказались, дѣйствительно, *идентичными* съ выраженіями (27) и (28). Обратно, мною показано, что пользуясь закономъ измѣненія упругости насыщеннаго пара жидкости силами, приложенными къ поверхности раздѣла между жидкостью и ея паромъ, для величинъ осмотическаго давленія выводятся тѣже выраженія, что и другими путями [1]).

Итакъ, пониженіе упругости пара жидкости—растворителя, вслѣдствіе растворенія въ этой жидкости посторонняго тѣла, мы можемъ *отождествить съ дѣйствіемъ на жидкость нѣкоторыхъ силъ, направленныхъ изъ жидкости наружу*. По своей величинѣ силы эти, какъ это показываетъ прямой опытъ (по крайней мѣрѣ, для разбавленныхъ растворовъ) равны *упругости растворенного тѣла* въ пустотѣ при томъ состояніи разсѣянія, въ которомъ это послѣднее находится въ растворѣ.

Только что приведенныя разсужденія приводятъ къ слѣдующей схемѣ явленія растворенія, осмотическаго тока и равновѣсія силъ для растворовъ въ присутствіи и отсутствіи полупроницаемой перегородки.

Явленіе растворенія. Пусть данъ нѣкоторый объемъ тѣла *A*, помѣщенный въ средѣ другого тѣла *B*. Если тѣло *B проницаемо* для тѣла *A*—можетъ его растворять—то массы тѣла *A* начнутъ передвигаться отъ мѣстъ бо̀льшей пространственной концентраціи тѣла въ мѣста меньшей пространственной концентраціи. Въ тоже время тоже самое будетъ происходить и съ веществомъ *B*. Если вещество *A проницаемо* для вещества *B*—можетъ съ нимъ смѣшиваться—то начнется теченіе массъ вещества *B* отъ мѣстъ бо̀льшей пространственной концентраціи этихъ массъ въ мѣста меньшей пространственной концентраціи. Оба эти, одновременно идущіе, процесса будутъ продолжаться до тѣхъ поръ, пока оба вещества не наполнятъ занимаемаго ими пространства вполнѣ *равномѣрно*, или, пока не раздѣлятся, въ зависимости отъ температуры, давленія и другихъ условій опыта, на то или другое число физически вполнѣ однородныхъ фазъ. Тогда наступитъ равновѣсіе.

Эта картина явленій растворенія идентична съ механизмомъ дезаггрегаціи тѣлъ, происходящей въ пустотѣ или въ атмосферѣ газа, и наводитъ на предположеніе, что и явленія растворенія обусловливаются той же причиной, что и явленія физической дезаггрегаціи въ пустотѣ и въ газахъ, и, по существу, вѣроятно, тождественны съ этими послѣдними. Т. е. явленія растворенія суть тѣ же явленія физической дезаггрегаціи (измѣненія состоянія), но происходящія въ средѣ другого тѣла (растворителя). То обстоятельство, что явленія дезаггрегаціи въ средѣ растворителя заходятъ значительно далѣе, чѣмъ въ пустотѣ, и, вообще, находятся въ зависимости отъ природы растворителя можетъ быть объяснено тѣмъ, что въ средѣ растворителя вещество находится подъ очень *сильнымъ давленіемъ*, что, какъ это было выяснено подробнѣе на стр. 19, способствуетъ равномѣрному распредѣленію вещества въ данномъ объемѣ и мѣшаетъ образованію фазъ.

---

[1]) *Poyting*, Phil. Mg. (5) **12**, 32. 1881.
Н. Н. Шиллеръ, О. Р. Н. О. Л. Е. (7) 1890; Ж. Р. Ф. Х. О. **29**, 7. 1897; Wied. Ann. **53**. 396. 1894; **60**. 755. 1897. Кіевск. Унив. Извѣстія 1897. Arch. Neerl. (2) **6**, 497.
Кистяковскій, Ж. Р. Ф. Х. О. **29**, 273. 1897.
Hall. Journ. of phys Chem. **34**, 452. 1899.
Lewis, Zeitschr. phys. Chem. **35**, 343. 1900.
Я. И. Михайленко, Соотношеніе между упругостью пара раствора и его осмотическимъ давленіемъ. 1902.

Осмотическое давленіе. Представимъ себѣ нѣкоторый объемъ смѣси тѣлъ A и B помѣщеннымъ въ массу тѣла A и отдѣленнымъ со всѣхъ сторонъ отъ массы тѣла A перепонкой, проницаемой для тѣла A, но непроницаемой для тѣла B. Такъ какъ перепонка непроницаема для тѣла B, то, очевидно, передвиженія массъ тѣла B по другую сторону перепонки не можетъ быть. Такъ какъ перепонка проницаема для тѣла A, то передвиженіе массъ тѣла A, очевидно, возможно; это передвиженіе будетъ совершаться по общему закону отъ мѣстъ бо̀льшей пространственной концентраціи массъ A въ мѣста меньшей пространственной концентраціи и будетъ продолжаться до тѣхъ поръ, пока не произойдетъ полное уравненіе пространственныхъ концентрацій массъ тѣла A, или, пока не образуется опредѣленное число фазъ, соотвѣтственно условіямъ опыта. Подъ послѣдними словами я понимаю наступленіе явленія, аналогичнаго явленію распредѣленія; т. е. допускается возможность, что тѣло A (растворитель) можетъ *распредѣлиться* между тѣломъ B и пустотой, аналогично сильно сжатому газу, растворенному въ нелетучемъ растворителѣ, причемъ между пространственными концентраціями тѣла A по ту и другую стороны полупроницаемой перегородки установится нѣкоторое паденіе концентрацій. Какая изъ этихъ альтернативъ имѣетъ мѣсто— это пока не вполнѣ ясно. Мы примемъ болѣе простѣйшую, т. е. предположимъ, что передвиженіе массъ тѣла A закончится тогда, когда пространственная концентрація его, а также и упругость пара по ту и другую стороны перегородки, будутъ имѣть *одну и туже величину*. Такъ какъ передвиженіе массъ происходило въ объемъ, окруженный полупроницаемой перегородкой, то въ этомъ объемѣ растворитель сжатъ—*къ нему приложены силы*, повысившія его упругость пара съ величины p_1 (упругость пара раствора) до величины p_0 (упругость пара растворителя), и его парціальная плотность съ величины s_1 до величины s_0. Такъ какъ растворитель есть тѣло упругое, то давленіе, сообщенное ему, передается и на полупроницаемую перегородку—это и есть *осмотическое давленіе*.

Давитъ ли растворенное тѣло на полупроницаемую перегородку?

Можно было бы думать, что массы растворенного тѣла, встрѣчая на своемъ пути непроницаемую для нихъ перегородку, давятъ на нее аналогично газу, встрѣчающему на своемъ пути непроницаемыя стѣнки. Я думаю, что этого нѣтъ и доказательствомъ этому, по моему мнѣнію, можетъ служить слѣдующее. Въ схемѣ Дюгема (измѣненной схемѣ Арреніуса), которой мы пользовались нѣсколько выше (рис. 5), растворъ находится въ осмотическомъ равновѣсіи съ растворителемъ, къ которому приложены силы, растягивающія этотъ растворитель. Такъ какъ столбъ жидкости растворителя является въ этой схемѣ какъ бы подвѣшеннымъ къ полупроницаемой перегородкѣ, то, если и можно говорить о давленіи на перегородку, то только о такомъ, которое по знаку противоположно тому давленію, которое производило бы на перегородку растворенное тѣло, находящееся въ сосудѣ по другую сторону перегородки, если бы только оно способно было производить такое давленіе.

Итакъ, растворенное тѣло производитъ давленіе не на перегородку, *а на растворитель*. Результатомъ этого давленія является пониженіе упругости пара растворителя и пониженіе его парціальной плотности. Давленіе въ ячейкѣ съ полупроницаемыми стѣнками есть опять давленіе на *растворитель*; по величинѣ это давленіе *равно* давленію *растворенного тѣла на растворитель*; вотъ почему упругость пара растворителя и его парціальная плотность возвращаются къ первоначальной величинѣ. Въ общемъ можно говорить, что осмотическое давленіе уравновѣшиваетъ давленіе растворенного тѣла. Но нельзя говорить, что осмотическое давленіе есть давленіе растворенного тѣла на полупроницаемую перегородку.

Равновѣсіе раствора въ сосудѣ съ непроницаемыми стѣнками. Пусть явленіе растворенія происходитъ въ средѣ растворителя, заключеннаго въ сосудъ съ обыкновенными стѣнками. Положимъ для простоты, что растворенное тѣло нелетуче. Когда закончились всѣ передвиженія массъ, характеризующія актъ растворенія, и растворитель и растворенное тѣло наполняютъ занимаемое жидкостью пространство равномѣрно. Пространственныя концентраціи и растворителя и растворенного тѣла приняли свои конечныя значенія и больше уже не измѣняются. Всѣ силы, приложенныя къ массамъ растворителя и растворенного тѣла, находятся въ равновѣсіи. Къ поверхности растворителя приложена сила, равная упругости пара раствора (p_1). Другихъ внѣшнихъ силъ *къ раствору не приложено* (дѣйствіе силы тяжести для бо̀льшей простоты разсмотрѣнія мы исключимъ).

Такъ какъ одно изъ основныхъ свойствъ вещества, въ какомъ физическомъ состояніи оно ни находилось бы, состоитъ въ томъ, что оно стремится увеличить свой объемъ, и, чтобы удержать данную массу вещества въ неизмѣнномъ объемѣ, необходимо приложить къ этой массѣ нѣкоторую силу не меньше упругости даннаго индивидуума въ газообразномъ состояніи, или упругости его испаренія, или упругости его улетучиванія, то является вопросъ—какія же силы приложены къ растворенному тѣлу, которое раньше въ актѣ растворенія увеличивало свой объемъ, а теперь, когда раствореніе закончилось, перестало его увеличивать; каковы эти силы по величинѣ и гдѣ ихъ искать. Изъ того факта, что упругость пара растворителя, послѣ того какъ въ немъ растворено постороннее тѣло, уменьшилась, на основаніи предъидущаго, слѣдуетъ, что къ растворителю *приложены силы*. Такъ какъ къ раствору, находящемуся подъ давленіемъ собственнаго пара, никакихъ другихъ внѣшнихъ силъ, кромѣ силъ упругости собственнаго пара, не приложено, то силъ, измѣнившихъ упругость пара растворителя, негдѣ больше искать, какъ въ *растворенномъ тѣлѣ*. Именно, это тѣ силы, которыми было обусловлено явленіе растворенія этого тѣла, вообще силы, обусловливающія явленіе разсѣянія вещества.

Итакъ, къ *растворителю* приложены силы, равныя упругости растворенного тѣла при температурѣ опыта и въ той пространственной концентраціи, которую онъ имѣетъ въ растворѣ. Эти силы измѣнили плотность растворителя, именно, въ смыслѣ пониженія, а также и упругость пара—вообще нарушили равновѣсіе между жидкостью и паромъ.

Такъ какъ растворитель есть тѣло упругое, то дѣйствіе силъ на растворитель должно вызвать въ растворителѣ упругія силы. *Эти упругія силы и уравновѣшиваютъ силы разсѣянія растворенного тѣла.*

Итакъ, когда растворъ находится въ сосудѣ съ обыкновенными стѣнками подъ давленіемъ, равнымъ упругости собственнаго пара (или подъ атмосфернымъ), давленіе разсѣянія растворенного тѣла (осмотическое давленіе) уравновѣшивается упругими силами растворителя. Парціальная упругость пара растворителя и парціальная плотность растворителя въ жидкой фазѣ измѣнены давленіемъ разсѣянія (осмотическимъ давленіемъ) растворенного тѣла.

Схему равновѣсія силъ раствора, находящагося въ сосудѣ съ обыкновенными стѣнками, пояснимъ слѣдующимъ сравненіемъ. Сплошной упругій шаръ изъ каучука пусть представляетъ собою чистый растворитель. Заложимъ въ толщѣ такого шара въ разныхъ направленіяхъ рядъ сильныхъ пружинъ. Эти пружины, стремясь развернуться, будутъ растягивать каучуковый шаръ съ бо̀льшей или меньшей интенсивностью, въ зависимости отъ силы пружинъ; когда каучуковый шаръ растянется, между упругими силами пру-

жинъ и каучука наступитъ равновѣсіе. Такой каучуковый шаръ съ заложенными въ немъ пружинами представляетъ растворъ.

Сдѣлаемъ нѣсколько выводовъ, вытекающихъ какъ *слѣдствія* изъ только что набросанной механической схемы явленія растворенія и равновѣсія силъ въ отсутствіи и въ присутствіи полупроницаемой перегородки. *Именно: 1) выведемъ вѣроятное вполнѣ точное соотношеніе между парціальной плотностью растворителя въ жидкой фазѣ и упругостью его пара; 2) вычислимъ вѣроятный истинный удѣльный объемъ растворенного тѣла въ растворѣ; 3) наконецъ, отыщемъ соотношеніе между парціальной плотностью растворителя въ растворѣ и коэффиціентомъ сжатія раствора.*

Точная форма соотношенія между парціальной плотностью растворителя въ жидкой фазѣ и упругостью его пара. Возвратимся опять къ схемѣ Дюгема (рис. 5). Пусть растворъ, упругость пара котораго p_1, находится въ осмотическомъ равновѣсіи съ чистымъ растворителемъ. Сила, которую нужно приложить въ этомъ случаѣ къ растворителю (P'), можетъ быть вычислена совершенно точно съ помощью соотношенія (28) и приближенно по формулѣ (29).

Примемъ, что между измѣненіемъ уд. объема растворителя и величиной силъ, дѣйствующихъ на него растягивающимъ образомъ существуетъ простѣйшая зависимость. Тогда измѣненная силой P' плотность безконечно тонкаго слоя чистаго растворителя, прилегающаго непосредственно къ полупроницаемой перегородкѣ (s'_1), вычислится по формулѣ:

$$s'_1 = \frac{s_0}{1 - k\,(P' - p_0)} \qquad (47)$$

гдѣ s_0 плотность растворителя подъ давленіемъ собственнаго пара;

$\frac{1}{k}$—коэффиціентъ упругости;

P'—сила, приложенная къ растворителю и дѣйствующая на растворитель растягивающимъ образомъ.

Величину P' вычислимъ по простѣйшей формулѣ (29). Тогда, подставивъ въ формулу (47) вмѣсто величины P' ея значеніе, получимъ:

$$s'_1 = \frac{s_0}{1 - k\left(-s_0 RT \ln \frac{p_0}{p_1} - p_0\right)} \qquad (48)$$

Если вѣрно, что $s'_1 = s_1$, т. е. если вѣрно, что плотность растворителя въ растворѣ *равна* плотности чистаго растворителя, находящагося съ нимъ въ осмотическомъ равновѣсіи, то выраженіе (48) представитъ намъ соотношеніе между величиной парціальной плотности растворителя въ растворѣ и величиной упругости его пара.

Выраженіе (48) можетъ быть выведено въ *строго точной* формѣ, если при вычисленіи P' воспользоваться формулой (28), и, если извѣстенъ коэффиціентъ упругости растворителя, когда его растягиваютъ. Такъ какъ числовыхъ данныхъ изслѣдованій по растягиванію жидкостей, кромѣ указанія Worthington'a [1]), что коэффиціентъ упругости спирта при растяженіи и при

---

[1]) Loco ict.

сдавливаніи остается неизмѣннымъ, мнѣ не удалось разыскать, и такъ какъ пока все еще остается не выясненнымъ, дѣйствительно ли $s_1'=s_1$ и владѣемъ ли мы способами вычислить вполнѣ точно s_1, то болѣе подробное изслѣдованіе соотношенія (48), которому я придаю особое значеніе, я предполагаю представить въ другомъ мѣстѣ. Здѣсь же я ограничусь тѣмъ, что покажу, въ какомъ случаѣ и при какихъ условіяхъ выраженіе (48) превращается въ выраженіе $\frac{s_1}{s_0}=\frac{p_1}{p_0}$.

Напишемъ выраженіе (48) въ упрощенной формѣ:

$$s'_1=\frac{s_0}{1-k\left(-s_0RT\frac{p_0-p_1}{p_0}-p_0\right)} \qquad (49)$$

Изъ этого уравненія, произведя преобразованіе, и отбросивъ величину p_0k, какъ очень малую, получимъ:

$$ks'_1RT\frac{p_0-p_1}{p_0}=\frac{s_0-s_1}{s_0} \qquad (50).$$

А отсюда слѣдуетъ, что соотношеніе $\frac{s'_1}{s_0}=\frac{p_1}{p_0}$ имѣетъ мѣсто въ томъ случаѣ, если

$$RTs'_1=\frac{1}{k} \qquad (51)$$

т. е. въ томъ случаѣ, если при растяженіи жидкости относятся какъ сильно сгущенные газы, подчиняющіеся законамъ Маріотта—Гей Люссака. Этотъ выводъ однажды уже былъ полученъ, и при томъ путемъ совершенно отличнымъ отъ только что использованнаго (стр. 65.)

Особенное значеніе выраженію (48) я придаю по слѣдующимъ причинамъ:

1) приведенныя выше опытныя данныя показываютъ, что равенство $\frac{p_1}{p_0}=\frac{s_1}{s_0}$ приближенно удовлетворяется въ случаѣ неассоціированныхъ растворителей и, повидимому, тѣмъ лучше, чѣмъ менѣе ассоціированъ растворитель; а это говоритъ за то, что $s_1'=s_1$, т. е., что осмотическое равновѣсіе наступаетъ въ томъ случаѣ, когда растворитель по ту и по другую стороны полупроницаемой перегородки имѣетъ *одинаковую* плотность, и, что вычисленіе парціальной плотности растворителя въ растворѣ безъ грубой ошибки во многихъ случаяхъ можетъ быть произведено по тѣмъ формуламъ, которыми я пользовался въ текстѣ;

2) разъ это такъ, то, если коэффиціентъ упругости k извѣстенъ изъ опыта или вычисленъ при помощи уравненія, напр., Ван—дер—Ваальса, то извѣстна и поправка равенства $\frac{s_1}{s_0}=\frac{p_1}{p_0}$; знаніе же этой поправки даетъ въ руки очень точный и практически важный способъ вычисленія изъ плот-

ности упругости пара растворовъ, а также осмотическаго давленія и молекулярнаго вѣса растворенныхъ тѣлъ;

3) уравненіе (50) показываетъ, что неточность равенства $\frac{s_1}{s_0}=\frac{p_1}{p_0}$ коренится въ томъ, что сильно сжатые газы отступаютъ отъ законовъ идеальныхъ газовъ; т. е., поправочный коэффиціентъ для каждаго растворителя имѣетъ свое особое значеніе и связанъ съ величинами a (притяженіе между молекулами газа) и b (объемъ его молекулъ) уравненія Ван-дер-Ваальса;

4) такъ какъ равенство $\frac{s_1}{s_0}=\frac{p_1}{p_0}$ выводится приложеніемъ закона дѣйствующихъ массъ къ равновѣсію между жидкостью и паромъ, то изъ уравненія (50) слѣдуетъ также, что законъ дѣйствующихъ массъ въ его обычной формулировкѣ не можетъ быть приложенъ къ веществамъ въ пространственной концентраціи близкой къ пространственной концентраціи жидкостей, и, что въ поправочные члены должны и здѣсь войти постоянныя a и b уравненія Ван-дер-Ваальса.

Вычисленіе молекулярнаго объема растворенныхъ тѣлъ. При опытной провѣркѣ соотношенія $\frac{s_1}{s_0}=\frac{p_1}{p_0}$ оказалось, что вѣроятныя причины отклоненій лежатъ не только въ томъ, что растянутыя жидкости, какъ это только что было выяснено, отступаютъ отъ законовъ идеальныхъ газовъ, но и въ томъ, что при вычисленіи парціальной плотности растворителя въ растворѣ предполагалось, что объемъ, занимаемый растворомъ, есть въ то же время объемъ, занимаемый растворителемъ, т. е. игнорировался объемъ, занимаемый молекулами растворенного тѣла. Принявъ, что при вычисленіи парціальной плотности растворителя въ растворѣ необходимо принять во вниманіе и объемъ растворенного тѣла, и положивъ, что отступленія отъ равенства $\frac{s_1}{s_0}=\frac{p_1}{p_0}$ могутъ служить мѣрой этого объема, выше были вычислены вѣроятные молекулярные объемы нѣкоторыхъ неэлектролитовъ. Теперь мы попробуемъ вычислить эти же молекулярные объемы другимъ путемъ, именно, исходя изъ положенія, что плотности растворителя по ту и другую стороны полупроницаемой перегородки *равны*, если растворъ находится въ осмотическомъ равновѣсіи съ чистымъ растворителемъ, и, что въ растворѣ растворитель растянутъ осмотическими силами.

Литръ воднаго раствора, содержащій въ растворенномъ состояніи 1 граммомолекулу сахара (342 гр.), вѣситъ 1132 гр. Слѣдовательно, въ литрѣ такого раствора содержится 342 гр. сахара и 790 гр. воды. Если бы вода не находилась подъ дѣйствіемъ какихъ-либо силъ, то она заняла бы объемъ 790,2 к. см. (разсчетъ сдѣланъ для температуры 12°). Но къ водѣ приложены силы осмотическаго давленія растворенного тѣла, именно, приблизительно 22,42 Athm. Такъ какъ эти силы дѣйствуютъ въ сторону увеличенія объема, то объемъ 790 гр. воды въ растворѣ будетъ бо́льшій. Именно, принимая, что коэффиціентъ упругости жидкости остается неизмѣннымъ и при сжатіи и при растяженіи, получимъ число—791.

Итакъ, вода, входящая въ составъ раствора, занимаетъ объемъ 791 к. см.; самый же растворъ занимаетъ объемъ 1000 к. см. Слѣдовательно,

1000—791=209 к. см. занимаютъ 342 гр. растворенного тѣла. Иначе, 209 к. см. есть *объемъ молекулы сахара.*

Если растворъ сахара, о которомъ идетъ рѣчь, привести въ соприкосновеніе при помощи полупроницаемой перегородки съ чистой водой, то равновѣсіе будетъ лишь тогда, когда мы къ раствору приложимъ давленіе приблизительно равное 22,42 Athm. Приложенное давленіе теперь *уравновѣситъ осмотическое давленіе* растворенного тѣла и вода въ растворѣ приметъ тотъ объемъ, какой она имѣетъ, когда на нее не дѣйствуютъ посторонія силы. Одинъ литръ раствора сахара подъ давленіемъ 22,42 Athm. [1]) займетъ объемъ $1000-1000\times 34{,}3.10^{-6}.22{,}42=999{,}3$ к. см. Въ этомъ растворѣ вода, согласно предыдущему, занимаетъ объемъ 790,2 к. см. Слѣдовательно, 999,3 к. см.—790,2 к. см.=209,1 к. см. есть опять *объемъ* молекулы сахара.

Аналогичныя вычисленія, произведенныя для раствора 1 граммомолекулы *мочевины* въ литрѣ раствора, дали для молекулярнаго объема мочевины число 40,6; для молекулярнаго объема резорцина получено число 86,3 к. см. и т. д.

Числа эти близки и идутъ въ томъ же порядкѣ, какъ и числа молекулярныхъ объемовъ, вычисляемыя изъ атомныхъ объемовъ элементовъ. Такъ, принявъ вмѣстѣ съ Траубэ [2]) для атомныхъ объемовъ числа: для углерода—9,9, для водорода—3,1, для азота—1,5 и для кислорода—2,3, получимъ слѣдующіе молекулярные объемы: сахара—221,9 к. см., мочевины—30,8 к. см., резорцина—74,5 к. см. [3])

При только что проведенномъ вычисленіи молекулярныхъ объемовъ было принято, что коэффиціентъ упругости воды при растяженіи и при сжатіи одинъ и тотъ же.

Вычисленіе коэффиціентовъ сжатія растворовъ. Чтобы найти соотношеніе между коэффиціентами сжатія растворовъ и коэффиціентомъ сжатія растворителя, проведемъ въ общемъ видѣ слѣдующія разсужденія. Пусть данъ нѣкоторый объемъ раствора, содержащій, напр., граммомолекулу растворенного тѣла и находящійся подъ давленіемъ собственнаго пара. Если принять, что объемъ раствора равенъ объему растворителя, содержащагося въ данномъ растворѣ и растянутаго осмотическимъ давленіемъ растворенного тѣла (P'),+ объемъ растворенного тѣла, то объемъ раствора при давленіи p_1 выразится такъ:

$$V_s = V_{p_0}[1-k_0(P'-p_0)] + V_M, \text{ гдѣ} \qquad (52)$$

V_s есть объемъ раствора при давленіи p_1;

V_{p_0} есть объемъ растворителя, содержащійся въ объемѣ даннаго раствора при давленіи p_0;

k—коэффиціетъ растяженія растворителя;

---

[1]) Мы оставили безъ вниманія вліяніе на осмотическое давленіе температуры и измѣненія объема вслѣдствіе сжатія.

[2]) *Traube*, Über der Raum der Atome. 1899.

[3]) Мнѣ хотѣлось бы здѣсь еще разъ указать на то, на что разъ я уже обращалъ вниманіе; именно, что вычисленіе молекулярныхъ объемовъ есть лишь одинъ изъ путей исканія поправки равенства $\frac{s_1}{s_0}=\frac{p_1}{p_0}$; возможно, что эта поправка найдется и безъ гипотезы объ молекулярномъ объемѣ растворенныхъ тѣлъ.

P' давленіе разсѣянія (осмотическое давленіе) растворенного тѣла въ то время, когда растворъ занимаетъ объемъ V_{p_1};

p_0—упругость пара растворителя;

V_M—объемъ молекулы растворенного тѣла.

Приложимъ къ раствору давленіе P равное давленію, при которомъ растворъ будетъ находиться въ осмотическомъ равновѣсіи съ чистымъ растворителемъ, находящимся подъ давленіемъ собственнаго пара. Согласно нашей схемѣ, растворитель при этомъ займетъ тотъ же объемъ, который онъ имѣлъ бы, если бы находился подъ давленіемъ собственнаго пара (p_0), т. е. V_{p_0}. Слѣдовательно, объемъ раствора, сжатаго давленіемъ P, можно выразить такъ:

$$V_{p_0} + V_{1M} = V_s\,[1 - k_1(P - p_1)], \text{ гдѣ} \qquad (53)$$

k_1 есть коэффиціентъ сжатія раствора;

V_{1M} есть объемъ молекулы растворенного тѣла подъ давленіемъ P.

Положивъ, что $V_M = V_{1M}$ т. е., что истинный объемъ молекулы подъ давленіемъ не измѣняется или измѣняется только ничтожно, изъ уравненій (52) и (53) получаемъ:

$$-V_{p_0} k_0 (P' - p_0) - V_s k_1 (P - p_1) = 0 \qquad (54)$$

Давленіе P' есть давленіе разсѣянія растворенного тѣла въ томъ случаѣ, когда оно занимаетъ объемъ V_s; давленіе P есть давленіе разсѣянія растворенного тѣла въ томъ случаѣ, когда оно занимаетъ объемъ $V_s\,[1 - k_1(P - p_1)]$ Если давленіе разсѣянія растворенного тѣла не очень велико, можно безъ большой ошибки положить:

$$P' - p_0 = P - p_1 \qquad (55)$$

Тогда уравненіе (54) превращается:

$$-V_{p_0} k_0 = V_s k_1 \qquad (56)$$

Наконецъ, принявъ, что коэффиціентъ упругости остается неизмѣннымъ при сжатіи и при растяженіи жидкостей, т. е. что $k_0 = -k_0$, получаемъ:

$$\frac{V_{p_0}}{V_s} = \frac{k_1}{k_0}, \text{ откуда}$$

$$k_1 = k_0 \times \frac{V_{p_0}}{V_s} \qquad (57)$$

Т. е. коэффиціентъ сжатія раствора относится къ коэффиціенту сжатія растворителя, какъ объемъ раствора относится къ объему чистаго растворителя, содержащагося въ данномъ растворѣ.

Если сдѣлать предположеніе, что объемъ раствора есть въ то же время объемъ, занимаемый растворителемъ въ растворѣ, т. е., если парціальную

плотность растворителя въ растворѣ вычислять по формуламъ (1), то соотношенія (57) могутъ быть представлены въ такой формѣ:

$$\frac{s_1}{s_0} = \frac{k_1}{k_0} \quad \text{и}$$

$$k_1 = k_0 \times \frac{s_1}{s_0} \qquad (58)$$

Т. е. коэффиціентъ сжатія раствора относится къ коэффиціенту сжатія чистаго растворителя, какъ парціальная плотность растворителя въ растворѣ относится къ плотности чистаго растворителя.

Итакъ, уравненія (57) и (58) позволяютъ *вычислять коэффиціенты сжатія* раствора по *удѣльному объему раствора и по парціальной плотности растворителя въ растворѣ.*

Въ нижеслѣдующей таблицѣ произведены эти вычисленія для нѣкоторыхъ неэлектролитовъ.

Таблица XXIX.

Растворенныя тѣла.	Число грммол. въ литрѣ раствора.	Плотность.	$\frac{V_{p_0}}{V_s}$	$\frac{k_1}{k_0}$ (опытъ)	$\frac{V_{p_0}}{k_0 \cdot V_s} \cdot 10^{-6}$	$k_1 . 10^{-6}$ прямой опытъ.
Мочевина	1	1,0183	0,958	0,925	44,5	43,0
Ацетонъ	1	0,9948	0,936	0,936	43,5	43,6
Спиртъ	1	0,9920	0,946	0,950	44,0	44,2
„ „	2	0,9851	0,893	0,909	41,5	42,3
Резорцинъ	1	1,0228	0,913	0,922	42,46	42,9
Сахаръ	1	1,1320	0,790	0,746	36,73	34,7

Изъ таблицы видно, что отношенія $\frac{V_{p_0}}{V_s}$ и $\frac{k_1}{k_0}$ вообще близки и вычисленные по (форм. 57) коэффиціенты сжатія также близки къ наблюдаемымъ. Полнаго совпаденія нѣтъ. Несомнѣнно, однако, то, что измѣненія коэффиціентовъ сжатія жидкости и парціальнаго уд. объема ея, вслѣдствіе растворенія въ жидкости посторонняго тѣла, одного порядка и идутъ параллельно. Соотношенія эти вполнѣ ясно выступаютъ, если сравнимъ вещества, молекулярныя вѣса которыхъ значительно разнятся, напр., ацетонъ (60) и сахаръ (342).

Обратимъ вниманіе еще на одно изъ слѣдствій изъ равенствъ (57) и (58).

Такъ какъ, по условію, парціальная плотность растворителя въ растворѣ всегда *меньше* плотности чистаго растворителя и объемъ раствора всегда *больше* объема чистаго растворителя, содержащагося въ растворѣ (иначе, произошло бы химическое взаимодѣйствіе, а не раствореніе), то, если соот-

ношенія (57) и (58) вѣрны, *коэффиціентъ сжатія раствора долженъ быть всегда меньше коэффиціента сжатія чистаго растворителя.*

Находящіяся въ моемъ распоряженіи опытныя данныя, повидимому, подтверждаютъ это. Напримѣръ, коэффиціентъ сжатія воды равенъ $46,5 \times 10^{-6}$; коэффиціентъ сжатія ацетона—109×10^{-6}; коэффиціентъ сжатія спирта—$94,5 \times 10^{-6}$. Можно было бы ожидать, что для смѣсей ацетона и спирта съ водой коэффиціенты сжатія будутъ лежать между предѣлами коэффиціентовъ сжатія чистыхъ жидкостей, т. е., съ увеличеніемъ въ смѣси содержанія спирта или ацетона коэффиціенты сжатія должны возрастать. Опытъ показываетъ, что они *уменьшаются* и приблизительно въ томъ отношеніи, какъ этого требуетъ уравненіе (57).

Этимъ я пока закончу свою главу о соотношеніи между парціальной плотностью и осмотическимъ давленіемъ, предполагая въ ближайшемъ будущемъ еще разъ и въ болѣе широкихъ размѣрахъ обратиться къ изслѣдованію намѣченныхъ соотношеній.

Парціальная плотность и концентрація.

Стехіометрическія соотношенія. Терминъ „концентрація“ употребляется въ разныхъ смыслахъ. Чаще всего подъ концентраціей подразумѣваютъ соотношеніе между массами тѣлъ, образующихъ растворъ. При этомъ или массу растворителя приравниваютъ къ 100, или даютъ соотношеніе между массой даннаго компонента раствора и всей массой раствора. Массы того и другого компонента мѣряютъ или граммами или молекулами.[1])

При этомъ опредѣленіи концентраціи, ассоціаціи данныхъ тѣлъ фиксируется лишь одно условіе—именно, что при даннныхъ условіяхъ температуры и давленія эти массы образуютъ *растворъ*, т. е. физически однородное тѣло, отношеніе между массами котораго, безъ нарушенія однородности, могутъ мѣняться въ ту и другую сторону непрерывно—въ извѣстныхъ предѣлахъ или до безконечности.

Въ такомъ опредѣленіи концентраціи коренится функціональная зависимость между *концентраціей* и *способностью данныхъ тѣлъ образовать растворъ*. Если тѣла способны образовать растворъ во всѣхъ отношеніяхъ, то рядъ чиселъ, дающихъ концентрацію, будетъ или безконеченъ, или будетъ образовать рядъ между 0 и 100, смотря потому, какъ выражена концентрація—отношеніемъ между массами компонентовъ, или отношеніемъ между массой даннаго компонента и массой раствора, приравненной къ 100. Если тѣла способны образовать растворъ лишь въ извѣстныхъ предѣлахъ, то соотвѣтствующимъ образомъ численныя величины, дающія концентрацію, будутъ находиться также между нѣкіими предѣлами.

Между численными величинами, представляющими ряды концентрацій растворовъ различныхъ тѣлъ, можно искать стехіометрическія соотношенія

---

[1]) Когда дѣло идетъ о растворахъ *однѣхъ и тѣхъ же* тѣлъ все равно въ какихъ единицахъ измѣрять ихъ массы; когда же нужно сравнивать растворы *разныхъ тѣлъ*, измѣреніе массъ въ эквивалентахъ или молекулахъ представляетъ извѣстныя преимущества.

(пока они неизвѣстны); но можно напередъ предсказать, что эти стехіометрическія соотношенія будутъ иного рода, чѣмъ стехіометрическія соотношенія ряда „концентрацій“ тѣлъ, образующихъ ассоціацію по типу химическаго соединенія. Дѣйствительно, въ опредѣленіи химическаго соединенія заключается, кромѣ физической однородности, еще одно условіе, какого нѣтъ въ опредѣленіи раствора — именно, „физическая индивидуальность“; т. е. тѣла, образующія ассоціаціи по типу химическаго соединенія, не только физически однородны, но имъ, кромѣ того, еще фиксирована опредѣленная кристаллическая форма, опредѣленная температура кипѣнія и др. „недѣлимыя“ [1]) свойства. Стехіометрическія соотношенія въ рядѣ „концентрацій“ химическихъ соединеній общеизвѣстны и составляютъ ядро тѣхъ основныхъ законовъ, которые опредѣлили весь характеръ научной дисциплины химіи періода послѣ Лавуазье.

Но при опредѣленіи концентраціи раствора, кромѣ того условія, что эта ассоціація есть ассоціація по типу раствора, раствору можно фиксировать еще и другія условія. Напримѣръ, можно поставить условіемъ, чтобы сравнивались концентраціи ряда растворовъ, поставленныхъ въ такія условія, чтобы *они имѣли одну и ту же упругость пара*, т. е. сравнивать растворы, къ которымъ приложены *силы*, равныя *осмотическому давленію растворенного тѣла*. Можно фиксировать сравниваемымъ растворамъ *опредѣленный объемъ*, т. е. сравнивать одинаковые объемы растворовъ и т. д.

Можно ожидать, что при такомъ способѣ сравненія вообще легче могутъ быть открыты различнаго рода стехіометрическія законности. Напримѣръ, если сравнивать растворы, къ которымъ приложены силы, равныя осмотическому давленію растворенныхъ тѣлъ, то удѣльный объемъ, какъ это предсказываетъ изложенная выше схема равновѣсія силъ въ растворѣ въ отсутствіи полупроницаемой перегородки, долженъ представиться для растворовъ всѣхъ тѣлъ *линейной функціей концентраціи*.

Можно ожидать также, что при такомъ способѣ сравненія, когда ряду растворовъ фиксируется „одно и тоже недѣлимое свойство“, т. е., когда самый рядъ становится какъ бы недѣлимымъ—стехіометрическія соотношенія будутъ аналогичны стехіометрическимъ соотношеніямъ *химическихъ соединеній*. Мы покажемъ сейчасъ, что, если раствору фиксировать опредѣленный объемъ, то въ нѣкоторой мѣрѣ эти предсказанія, дѣйствительно, оправдываются.

Парціальная плотность того или другого компонента раствора иначе есть содержаніе этого компонента въ *единицѣ* объема раствора. Рядъ чиселъ парціальной плотности раствора, слѣдовательно, даетъ содержаніе того и другого компонента въ растворѣ при томъ условіи, что сравниваются всегда *одинаковые объемы растворовъ*. Съ помощію этого ряда чиселъ легко произвести вычисленія, *какой массой растворенного тѣла нужно замѣнить молекулу растворителя въ растворѣ, чтобы объемъ раствора при этомъ не измѣнился*.

Такія вычисленія и сдѣланы въ таблицахъ XXX—XLVII для ряда растворовъ и смѣсей, плотность которыхъ измѣрена мной (глава III). Въ таблицахъ XXX—XLVII содержатся слѣдующія графы:
π%—концентрація въ вѣсовыхъ процентахъ;

---

[1]) *Я. И. Михайленко.* О формулировкѣ простѣйшихъ законовъ о вѣсовыхъ отношеніяхъ, въ которыхъ элементы вступаютъ въ химическое взаимодѣйствіе; о недѣлимости химическаго пая. Кіевъ. 1900.

$S\frac{t^0}{4^0}$ — уд. вѣсъ раствора;

$s_1\frac{t^0}{4^0}$ — парціальная плотность того и другого компонента смѣси;

$\frac{s'_1}{s_0 - s_1} \times M$ — количество второго компонента, замѣщающее въ растворѣ молекулу перваго компонента, при условіи, что при такой замѣнѣ объемъ раствора не измѣняется;

(s_0 есть уд. вѣсъ перваго компонента, s_1—парціальная плотность этого компонента въ растворѣ, s'_0—уд. в. второго компонента раствора, s'_1—парціальная плотность второго компонента въ растворѣ, М — молекулярный вѣсъ того или другого компонента).

Таблица XXX.

Эфиръ и анилинъ. $(C_2H_5)_2O = 74{,}08$; $C_6H_5 . NH_2$—93,10.

$\pi^0/_0$	$S\frac{15^0}{4^0}$	$s_1\frac{15^0}{4^0}$ *эфир.*	$s_1\frac{15^0}{4^0}$ *анил.*	$\frac{s_1\ анил.}{s_0 - s_1\ эф.} \times 74.$	$\frac{s_1\ эфир.}{s'_0 - s_1\ анил.} \times 93.$
0	0,7195	0,7195	0		
1,45	0,7239	0,7127	0,0112	115,0	65,36
2,59	0,7267	0,7079	0,0188	119,9	65,38
12,46	0,7556	0,6622	0,0934	120,6	66,06
17,25	0,7898	0,6360	0,1338	118,6	66,32
24,86	0,7921	0,5952	0,1969	117,2	66,79
52,75	0,8752	0,4135	0,4617	111,6	68,20
72,64	0,9368	0,2563	0,6805	108,7	69,07
92,07	0,9991	0,0792	0,9199	106,3	69,68
98,78	1,0216	0,0124	1,0092	105,6	70,32
100	1,0256	0	1,0256		

Таблица XXXI.

Эфиръ и нитробензолъ $(C_2H_5)_2O$—74,08; $C_6H_5 . NO_2$—123,08.

$\pi^0/_0$	$S\frac{15^0}{4^0}$	$s_1\frac{15^0}{4^0}$ *эфиръ*	$s_1\frac{15^0}{4^0}$ *нитрб.*	$\frac{s_1 \text{ нитрб.}}{s_0\text{-}s_1 \text{ эф.}}\times 74$	$\frac{s_1 \text{ эфиръ}}{s'_0\text{-}s_1 \text{ нитрб.}}\times 123$
0	0,7195	0,7195	0		
1,72	0,7254	0,7129	0,0125	140	73,3
9,70	0,7536	0,6805	0,0731	138	73,7
17,06	0,7808	0,6475	0,1332	137	74,1
22,33	0,8014	0,6224	0,1790	136	74,4
25,14	0,9099	0,6109	0,1990	135	74,5
49,82	0,9191	0,4612	0,4579	131	75,6
69,13	0,0181	0,3142	0,7038	128	76,6
74,12	1,0455	0,2706	0,7749	127	76,8
90,75	1,1460	0,1060	1,0400	125	77,4
98,86	1,2006	0,0137	1,1869	124	77,8
100	1,2085	0	1,2085		

Таблица XXXII.

Бензолъ и бромистый этиленъ. C_6H_6—78; $C_2H_4Br_2$—188.

$\pi^0/_0$ $C_2H_4Br_2$	$S\frac{25^0}{4^0}$	$s_1\frac{25^0}{4^0}$ *бенз.*	$s_1\frac{25^0}{4}$ *бр. эт.*	$\frac{s_1 \text{ бр. эт.}}{s_0\text{—}s_1 \text{ бенз.}}\times 78$	$\frac{s_1 \text{ бенз.}}{s_0'\text{—}s_1 \text{ бр. эт.}}\times 188$
0	0,8741	0,8741	0		
0,98	0,8787	0,8700	0,0864	164,37	74,48
4,77	0,8989	0,8561	0,0429	175,90	75,72
8,33	0,9188	0,8422	0,0766	187,30	75,70
8,02	0,9170	0,8435	0,0736	187,61	75,71
19,51	0,9866	0,7940	0,1926	187,55	75,56
29,51	1,0586	0,7463	0,3123	190,60	75,60
36,81	1,1176	0,7062	0,4114	191,12	75,57
35,39	1,1055	0,7143	0,3912	190,94	75,57
47,23	1,2141	0,6430	0,5715	192,89	75,72
56,63	1,3165	0,5710	0,7455	191,84	75,45
69,56	1,4904	0,4533	1,0371	192,23	75,34
81,70	1,7022	0,3115	1,3907	192,80	75,32
88,99	1,8610	0,2049	1,6561	193,03	75,22
98,97	2,1346	0,0298	2,1127	193,39	74,46
100	2,1682	0	2,1682		

Таблица XXXIII.

Бензолъ и хлороформъ. C_6H_6—78; $CHCl_3$—119,3.

π% $CHCl_3$	$S\frac{25^0}{4^0}$	$s_1\frac{25^0}{4^0}$ *бенз.*	$s_1\frac{25^0}{4^0}$ *хлороф.*	$\frac{s_1\ хлороф.}{s_0-s_1\ бенз.}\times 78$	$\frac{s_1\ бенз.}{s_0-s_1'\ хлор.}\times 119{,}3$
0	0,8739	0,8739	0	—	—
1,45	0,8790	0,8662	0,0127	129,32	70,45
7,07	0,8995	0,8359	0,0636	130,79	70,43
12,35	0,9198	0,8062	0,1136	130,92	70,41
20,31	0,9511	0,7579	0,1932	129,93	70,29
43,11	1,0595	0,6028	0,4567	131,41	70,30
61,60	1,1664	0,4479	0,7185	131,56	70,20
79,06	1,2899	0,2701	1,0198	131,74	70,08
88,65	1,3706	0,1556	1,2150	131,94	70.15
94,85	1,4277	0,0735	1,3542	131,97	69,92
98,04	1,4596	0,0286	1,4310	132,05	70,20
98,90	1,4682	0,0161	1,4521	132,05	70,06
100	1,4796	0	1,4796		

Таблица XXXIV.

Бензолъ и хлорбензолъ. C_6H_6 - 78; C_6H_5Cl—112,5.

π% C_6H_5Cl	$S\frac{25^0}{4^0}$	$s_1\frac{25^0}{4^0}$ *бенз.*	$s_1\frac{25^0}{4^0}$ *хлорбенз.*	$\frac{s_1\ хлорбз.}{s_0-s_1\ бенз.}\times 78$	$\frac{s_1\ бенз.}{s_0'-s_1\ хлбз.}\times 112{,}5$
0	0,87376	0,87376	0	—	—
2,33	0,87794	0,85747	0,02046	99,8	89,27
4,90	0,88257	0,83930	0,04326	99,8	89,26
7,98	0,88826	0,81739	0,07087	100,0	89,26
24,12	0,91937	0,69761	0,22176	100,1	89.26
29,67	0,92831	0,65288	0,27543	99,2	88,97
36,83	0,94527	0,59710	0,34817	100,1	89,22
47,36	0,96811	0,50958	0,45853	100,1	89,23
60,48	0,99800	0,39436	0,60364	100,1	89,20
70,86	1,02311	0,29813	0,72498	100,2	89,19
80,00	1,04626	0,20927	0,83699	100,2	89.17
89,01	1,07019	0,11756	0,95263	100,2	89,14
95,22	1,08729	0,05193	1,03537	100,2	89,01
98,66	1,09703	0,01466	1,08238	100,2	88,57
100	1,10100	0	1,10100		

Таблица XXXV.

Бензолъ и бромбензолъ. C_6H_6—78; C_6H_5Br—157.

$\pi\%$ C_6H_5Br	$S\frac{25^0}{4^0}$	$s_1\frac{25^0}{4^0}$ *бенз.*	$s_1\frac{25^0}{4^0}$ *бромбз.*	$\frac{s_1\ бромбз.}{s_0-s_1\ бенз.}\times 78$	$\frac{s_1\ бенз.}{s_0'-s_1 бромбз.}\times 157$
0	0,87378	0,87378	0	—	—
1,53	0,87930	0,86602	0,01328	133,5	92,27
4,29	0,88957	0 85140	0,03816	133,0	92,27
12,98	0,92322	0,80334	0,11988	132,7	92,26
18,32	0,94519	0,77198	0,17321	132,7	92,26
30,37	0,99890	0,69554	0,30336	132,8	92,27
41,09	1,05190	0,61965	0,43226	132,7	92,25
54,56	1,12034	0,50906	0,61128	130,7	91,28
63,70	1,18510	0,43013	0,75497	132,7	92,27
79,44	1,29936	0,26708	1,03228	132,7	92,24
88,95	1,38047	0,15222	1,22825	132,8	92,42
95,22	1,43865	0,06872	1,36993	132,8	92,30
99,01	1,47701	0,01468	1,46233		
100	1,48682	0	1,48682		

Таблица XXXVI.

Четырехлористый углеродъ и анилинъ. CCl_4—153,8; $C_6H_5.NH_2$—93.

$\pi\%$ $C_6H_5NH_2$	$S\frac{25^0}{4^0}$	$s_1\frac{25^0}{4^0}$ CCl_4	$s_1\frac{25^0}{4^0}$ *анилинъ*	$\frac{s_1\ анил.}{s_0-s_1\ CCl_4}\times 153,8$	$\frac{s_1\ CCl_4}{s_0'-s_1\ анил.}\times 93$
0	1,5845	1,5845	0	—	—
1,48	1,5718	1,5485	0,02326	99,6	144,9
5,80	1,5359	1,4468	0,08903	99,6	145,0
11,57	1,4907	1,3182	0,17249	99,8	145,2
20,24	1,4273	1,1386	0,28865	99,7	145,5
31,25	1,3534	0,9304	0,42302	99,6	145,7
37,46	1,3149	0,8223	0,49259	99,5	145,9
51 37	1,2353	0,6007	0,63465	99,3	146,2
56,46	1,2084	0,5261	0,68231	99,3	146,3
68,72	1,1479	0,3590	0,78884	99,1	146,5
83,29	1,0831	0,1810	0,90218	99,0	146,8
94,52	1,0376	0,0569	0,98078	99,1	146,8
88,91	1,0600	0,1175	0,94248	98,9	147,0
98,96	1,0207	0,0106	1,01013	98,8	147,9
100	1,0168	0	1,01684	—	—

Таблица XXXVII.

Бензолъ и уксусная кислота. C_6H_6—78; $CH_3 . CO . OH$—60.

π% $CH_3.CO.OH$	$S\frac{25^0}{4^0}$	$s_1\frac{25^0}{4^0}$ *бенз.*	$s_1\frac{25^0}{4^0}$ *к-та*	$\frac{s_1 \text{ кислота}}{s_0 - s_1 \text{ бенз.}}\times 78$	$\frac{s_1 \text{ бенз.}}{s'_0 - s_1 \text{ к-та}}\times 60$
0	0,87388	0,87388	0	—	—
2,04	0,87577	0,85793	0,01784	87,24	50,17
6,62	0,88101	0,82269	0,05832	88,86	50,09
10,62	0,88553	0,79147	0,09407	89,03	50,00
19,57	0,89634	0,72091	0,17543	89,45	49,81
30,76	0,91110	0,63083	0,28027	89,94	49,57
39,15	0,92317	0,56176	0,36141	90,32	49,40
56,31	0,95071	0,41537	0,53534	91,07	49,02
56,75	0,95144	0,41145	0,53999	91,08	49,01
80,06	0,99627	0,19866	0,79761	92,14	48,43
87,64	1,01320	0,12524	0,88796	92,51	48,24
95,95	1,03323	0,04186	0,99137	92,94	47,96
98,94	1,04091	0,01104	1,02987	—	—
100	1,04374	0	1,04374	—	—

Таблица XXXVIII.

Растворы іода въ сѣроуглеродѣ. CS_2—76.

π% *іодъ*	$S\frac{25^0}{4^0}$	$s_1\frac{25^0}{4^0}$ *сѣроугл.*	$s_1\frac{25^0}{4^0}$ *іодъ*	$\frac{s_1 \text{ іодъ}}{s_0 - s_1 \text{ сѣроугл.}}\times 76$
0	1,25589	1,25589	0	—
1,13	1,26574	1,25142	0,01432	243,4
2,82	1,28096	1,24487	0,03609	166,6
3,34	1,28571	1,24272	0,04299	248,1
4,83	1,30003	1,23727	0,06276	256,2
6,12	1,31199	1,23166	0,08033	252,0
2,02	1,27297	1,24719	0,02578	225,2
0,60	1,26112	1,25361	0,00751	250,3
6,48	1,31526	1,23001	0,08525	250,3
5,85	1,30934	1,23256	0,07675	250,4
9,07	1,34088	1,21920	0,12168	252,1
11,85	1,36913	1,20695	0,16218	251,9

Таблица XXXIX.

Растворы іода въ хлороформѣ. $CHCl_3$—119,3.

π% іодъ	$S\frac{25^0}{4^0}$	$s_1\frac{25^0}{4^0}$ хлороф.	$s_1\frac{25^0}{4^0}$ іодъ	$\frac{s_1 \text{ іодъ}}{s_0-s_1 \text{ хлороф.}}\times 119{,}3$
0	1,47896	1,47896	0	—
0,78	1,48654	1,47492	0,01162	343
1,75	1,49536	1,46922	0,02614	328
2,79	1,50503	1,46301	0,04202	315

Таблица XL.

Растворы іода въ четыреххлористомъ углеродѣ. CCl_4—154.

π% іодъ	$S\frac{25^0}{4^0}$	$s_1\frac{25^0}{4^0}CCl_4$	$s_1\frac{25^0}{4^0}$ іодъ	$\frac{s_1 \text{ іодъ}}{s_0-s_1\ CCl_4}\times 154$
0	1,58431	1,58431	0	—
0,22	1,58655	1,58309	0,00346	430
0,49	1,58916	1,58140	0,00776	408
0,51	1,58903	1,58096	0,00807	369
0,94	1,59331	1,57835	0,01496	386
1,44	1,59782	1,57484	0,02298	373
2,72	1,59859	1,55512	0,04347	229

Таблица XLI.

Растворы іода въ бромистомъ этиленѣ; $C_2H_4Br_2$—188.

π% іодъ	$S\frac{25^0}{4^0}$	$s_1\frac{25^0}{4^0}C_2H_4Br_2$	$s_1\frac{25^0}{4^0}$ іодъ	$\frac{s_1 \text{ іодъ}}{s_0-s_1C_2H_4Br_2}\times 188.$
0				
0,28	2,16714	2,16714	0	—
0,91	2,17616	2,15642	0,01974	346
1,82	2,18546	2,14577	0,03969	349

Таблица XLII.

Растворы іода въ бензолѣ. C_6H_6—78.

π% *іодъ*	$S\ \frac{25^0}{4^0}$	$s_1\ \frac{25^0}{4^0}$ *бенз.*	$s_1\ \frac{25^0}{4^0}$ *іодъ*	$\frac{s_1\ \text{іодъ}}{s_0 - s_1\ \text{бенз.}} \times 78$
0	0,87352	0,87352	0	—
0,55	0,87698	0,87218	0,00480	358
0,87	0,87962	0,87200	0,00762	391
2,27	0,88933	0,86912	0,02021	358
4,05	0,90222	0,86568	0,03655	364
6,02	0,91668	0,86152	0,05516	358
8,34	0,93452	0,85661	0,07791	359
9,40	0,94298	0,85435	0,08863	360
13,68	0,97811	0,84434	0,13377	357

Таблица XLIII.

Растворы іода въ нитробензолѣ. $C_6H_5 . NO_2$—123.

π% *іодъ*	$S\ \frac{25^0}{4^0}$	$s_1\ \frac{25^0}{4^0}$ *нитрбенз.*	$s_1\ \frac{25^0}{4^0}$ *іодъ*	$\frac{s_1\ \text{іодъ}}{s_0 - s_1\ \text{нитрбенз.}} \times 123$
0	1,19908	1,19908	0	—
0,49	1,20233	1,19639	0,00594	272
0,93	1,20575	1,19454	0,00112	304
1,87	1,21368	1,19092	0,02276	343
2,58	1,21963	1,18813	0,03150	354
3,46	1,22716	1,18465	0,04251	362
4,90	1,23935	1,17856	0,06079	364

Таблица XLIV.

Растворы іода въ анилинѣ. $C_6H_5 . NH_2 - 93$.

π% іодъ	$S \frac{25^0}{4^0}$	$s_1 \frac{25^0}{4^0}$ анил.	$s_1 \frac{25^0}{4^0}$ іодъ	$\frac{s_1 \text{ іодъ}}{s_0 - s_1 \text{ анил.}} \times 93$
0	1,01693	1,01693	0	—
0,47	1,02105	1,01623	0,00482	640
2,45	1,03878	1,01331	0,02547	654
3,87	1,05172	1,01098	0,04074	636
7,15	1,08213	1,00474	0,07739	590

Таблица XLV.

Растворы іода въ эфирѣ. $(C_2H_5)_2O - 74$.

π% іодъ	$S \frac{25^0}{4^0}$	$s_1 \frac{25^0}{4^0}$ эфиръ	$s_1 \frac{25^0}{4^0}$ іодъ	$\frac{s_1 \text{ іодъ}}{s_0 - s_1 \text{ эфир.}} \times 74$
0	0,70812	0,70812	0	—
0,70	0,71217	0,70719	0,00498	396
1,83	0,71988	0,70670	0,01318	691
3,10	0,72757	0,70498	0,02259	534
3,65	0,73090	0,70421	0,02669	506
4,82	0,73848	0,70288	0,03560	503
4,91	0,73912	0,70281	0,03631	507
6,13	0,74733	0,70154	0,04579	515
7,37	0,75504	0,69941	0,05563	473

Таблица XLVI.

Растворы іода въ уксусной к-тѣ $CH_3 . CO . OH \times 1{,}66 = 99{,}66$.

π% *іодъ*	$S \frac{25^0}{4^0}$	$s_1 \frac{25^0}{4^0}$ *к-та*	$s_1 \frac{25^0}{4^0}$ *іодъ*	$\frac{s_1 \text{ іодъ}}{s_0 - s_1 \text{ к-та}} \times 99{,}6$
0	1,043675	1,04367	0	—
0,48	1,04737	1,04220	0,00517	350,3
0,91	1,05052	1,04100	0,00952	344,8
1,35	1,05388	1,03966	0,01422	346,2
1,94	1,05829	1,03778	0,02051	342,2
2,45	1,06222	1,03624	0,02598	344,6
2,54	1,06294	1,03592	0,02702	343,7

Таблица XLVII.

Водные растворы тростниковаго сахара. $C_{12}H_{22}O_{11}$—342.

π%	$S \frac{17{,}5^0}{17{,}5^0}$	$s_1 \frac{17{,}5^0}{17{,}5^0}$ *вода.*	$s_1 \frac{77{,}5^0}{17{,}5^0}$ *сахаръ.*	$\frac{s_1 \text{ сахаръ}}{s_0 - s_1 \text{ вода}} \times 18$
6,40	1,02535	0,95950	0,06585	29,26
21,48	1,08995	0,85583	0,23412	29,22
31,64	1,13759	0,77766	0,35993	29,13
38,10	1,16971	0,72405	0,44566	29,06
45,08	1,20618	0,66243	0,54375	28,98
50,64	1,23610	0,61014	0,62596	28,97

Цыфровой матеріалъ, сообщенный въ таблицахъ XXX—XLVII, позволяетъ сдѣлать слѣдующее обобщеніе: *количества компонентовъ, замѣщающія другъ друга въ растворѣ при условіи, что объемъ раствора при этомъ остается неизмѣннымъ, относятся другъ къ другу, какъ числа очень близкія къ ихъ молекулярнымъ вѣсамъ.* Напр., изъ даннаго объема эфира при условіи, что объемъ этотъ остается неизмѣннымъ, мы можемъ приготовить безконечный рядъ смѣсей эфира съ анилиномъ, замѣщая мало-по-малу эфиръ анилиномъ, но при этомъ каждый разъ замѣщаемая масса эфира должна относиться къ замѣщающей ее массѣ анилина, какъ числа 74 и 105—115 (молек. вѣсъ эфира 74, молек. вѣсъ анилина 93); при такомъ же замѣщеніи четыреххлористаго углерода анилиномъ, массы замѣщаемаго четыреххлористаго углерода относятся къ массамъ замѣщающаго анилина какъ числа: 153 и 99—98 (молек. вѣсъ CCl_4—153,8, мол. вѣсъ $C_6H_6.NH_2$—93); для смѣсей бензола и бромистаго этилена отношенія массъ бромистаго этилена и бензола 188 и 75—74 ($C_2H_4Br_2$ — 188, C_6H_6 — 78) и т. д.

Это обобщеніе кажется мнѣ очень важнымъ и заслуживающимъ полнаго вниманія и всесторонняго изслѣдованія. Истолковано оно можетъ быть различнымъ обра омъ. То или другое толкованіе установитъ опредѣленную точку зрѣнія, которой и опредѣлится дальнѣйшій ходъ изслѣдованія. Отмѣтимъ двѣ такихъ возможныхъ точки зрѣнія.

Можно сдѣлать предположеніе, что замѣщеніе одного компонента раствора другимъ съ сохраненіемъ общаго объема неизмѣннымъ *происходитъ строго въ отношеніи молекулярныхъ вѣсовъ.* Тогда объясненія наблюдаемыхъ отъ этого правила отклоненій нужно будетъ искать или въ химическомъ взаимодѣйствіи растворителя съ растворенным тѣломъ, или въ ассоціаціи растворителя или, наконецъ, въ диссоціаціи.

Изъ матеріала, собраннаго въ таблицахъ XXX—XLVII можно извлечь много данныхъ въ пользу такого взгляда. Именно. Водные растворы неэлектролитовъ (табл. XXXVII) совершенно не удовлетворяютъ правилу „молекулярнаго сложенія растворовъ". Смѣси жидкостей завѣдомо ассоціированныхъ (табл. XXXVII и XLVI) удовлетворяютъ правилу въ томъ случаѣ, если принять во вниманіе ихъ ассоціацію—иначе, они даютъ рѣзкія отступленія. Смѣси жидкостей, относящихся къ группѣ неассоціированныхъ (мало ассоціированныхъ) близко удовлетворяютъ правилу „молекулярнаго сложенія" и, повидимому, тѣмъ лучше, чѣмъ меньше данная пара жидкостей ассоціирована (табл. XXXII, XXXIII, XXXVI). Растворы, гдѣ несомнѣнно происходитъ химическое взаимодѣйствіе между растворенным тѣломъ и растворителемъ (растворы іода въ эфирѣ[1]) и растворы іода въ анилинѣ)[2]) ясно неудовлетворяютъ правилу молекулярнаго сложенія.

Итакъ, первая точка зрѣнія состоитъ въ томъ, что растворъ, также какъ и химическое соединеніе, подчиняется закону *химическихъ паевъ*; наблюдаемыя же отступленія суть результатъ побочныхъ реакцій и процессовъ ассоціаціи и диссоціаціи.

Вторая возможная точка зрѣнія состоитъ въ томъ, что фиксированіе растворамъ различныхъ концентрацій опредѣленнаго, для всѣхъ растворовъ одного и того же объема, еще недостаточно, чтобы растворы поставить въ тѣ условія, въ которыхъ находятся химическія соединенія. Чтобы получить закономѣрныя стехіометрическія соотношенія при сравненіи растворовъ раз-

---

1) См. стр. 32.
2) Глава III.

личныхъ концентрацій необходимо, кромѣ неизмѣннаго объема, фиксировать еще и другія условія и, можетъ быть, даже неодинаковыя для растворовъ разныхъ концентрацій, напр., поставить эти растворы въ соотвѣтствующія условія въ смыслѣ теоріи Ван-дер-Ваальса. Если бы выполнить точно эти условія, то тѣ правильности, которыя теперь являются въ формѣ намека на законъ, какъ бы въ формѣ полузакона, тогда явятся въ опредѣленной и ясной формѣ точнаго закона.

Такова вторая точка зрѣнія. Производить изысканія и развѣдки въ этомъ направленіи, однако, очень затруднительно, такъ какъ необходимый для этого фактическій матеріалъ и соотвѣтствующія теоретическія изслѣдованія пока почти совершенно отсутствуютъ.

Въ томъ видѣ, въ какомъ правило „молекулярнаго сложенія" растворовъ дано выше, оно все таки можетъ быть приведено какъ еще одно доказательство въ пользу того, что существенной разницы между ассоціаціями по типу раствора и по типу химическаго соединенія нѣтъ; то, что до сихъ поръ существенно отличало растворъ отъ химическаго соединенія, именно, что сложеніе раствора изъ компонентовъ не подчиняется закону паевъ, повидимому, падаетъ и можно надѣяться въ будущемъ будетъ устранено совершенно; химическое соединеніе тогда представится, какъ частный случай раствора, именно, растворъ фиксированный совокупностью опредѣленныхъ внѣшнихъ условій, таковыхъ, какъ опредѣленная кристаллическая форма и др.

Законъ „молекулярнаго сложенія растворовъ" просвѣчиваетъ не только въ разобранныхъ соотношеніяхъ, но, безъ сомнѣнія, и въ давно уже извѣстныхъ законахъ Рауля. Любопытно, что законы эти, устанавливающіе аналогію между растворами и химическими соединеніями, и, слѣдовательно, подтверждающіе „химическую теорію растворовъ", найденные Раулемъ эмпирически, были впослѣдствіи обоснованы термодинамически поборниками „физической теоріи растворовъ" съ помощью механической схемы и разсматривались, какъ одинъ изъ блестящихъ успѣховъ этой теоріи. Въ настоящее время они должны послужить звеномъ, которое свяжетъ обѣ эти теоріи.

Законъ „молекулярнаго сложенія растворовъ" также какъ и законы Рауля, очевидно, можетъ имѣть и практическое значеніе; именно, при оцѣнкѣ молекулярнаго вѣса онъ дастъ возможность оріентироваться, на какомъ изъ возможныхъ молекулярныхъ вѣсовъ слѣдуетъ остановиться.

Парціальная плотность какъ функція молекулярной концентраціи раствора. Какъ извѣстно, соотношеніе между концентраціей раствора и его упругостью пара закономъ *Рауля* формулируется слѣдующимъ образомъ:

$$\frac{p_0 - p_1}{p_0} = \frac{n}{N+n}, \text{ гдѣ} \qquad (59)$$

$\frac{p_0 - p_1}{p_0}$ есть относительное пониженіе упругости пара растворителя вслѣдствіе растворенія въ немъ посторонняго тѣла;

$\frac{n}{N+n}$ — отношеніе числа молекулъ растворенного тѣла къ общему числу молекулъ, составляющихъ растворъ.

Если положить, что $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$, то изъ уравненія (59) получается:

$$\frac{s_0 - s_1}{s_0} = \frac{n}{N+n}, \text{ гдѣ} \qquad (60)$$

$\frac{s_0 - s_1}{s_0}$ есть относительное пониженіе парціальной плотности растворителя въ растворѣ.

Уравненіе (60) и выражаетъ искомую функціональную зависимость между парціальной плотностью растворителя въ растворѣ и концентраціей раствора. Оно читается слѣдующимъ образомъ: *при замѣнѣ въ какомъ-либо опредѣленномъ объемѣ раствора молекулы за молекулой растворителя молекулами растворенного тѣла, объемъ раствора остается неизмѣннымъ.*

Слѣдовательно, исходя изъ закона Рауля, мы приходимъ опять къ тому же положенію, которое только что было констатировано подъ именемъ „молекулярнаго сложенія растворовъ".

Если перейти на языкъ изложенной выше схемы осмотическаго равновѣсія, то уравненіе (60) должно читать такъ: *эквимолекулярныя количества какихъ угодно тѣлъ, обладая одинаковымъ давленіемъ разсѣянія, растягиваютъ одну и ту же массу одного и того же растворителя одинаковымъ образомъ.*

Конечно, оба эти положенія, какъ и другія аналогичныя имъ, будутъ строго точными лишь въ томъ идеальномъ случаѣ, когда можно пренебречь истиннымъ объемомъ молекулъ и притяженіемъ между ними, а также тогда, когда образующія растворъ тѣла не ассоціированы и не образуютъ комплексовъ другъ съ другомъ. Наличность одновременно всѣхъ этихъ условій не можетъ встрѣчаться очень часто и потому дѣйствительность должна давать бо̀льшія или меньшія уклоненія отъ обоихъ положеній, а, слѣдовательно, и отъ равенства (60). Чтобы нагляднѣе представить тѣ отклоненія отъ равенства (60), которыя даетъ опытъ, я опять обратился къ добытому мною матеріалу уд. вѣсовъ смѣсей жидкостей, смѣшивающихся другъ съ другомъ во всѣхъ отношеніяхъ, и на этотъ разъ воспользовался графическимъ методомъ.

Кривыя, выражающія функціональную зависимость между молекулярной концентраціей и парціальной плотностью въ растворѣ того и другого компонента смѣси, были построены слѣдующимъ образомъ.

По оси абсциссъ были отложены величины, пропорціональныя молекулярной концентраціи въ процентахъ, т. е. содержанію числа молекулъ какого-либо компонента смѣси въ 100 мол. *смѣси*. По осямъ ординатъ отложены величины *относительной парціальной* плотности даннаго компонента въ растворѣ, т. е. парціальныя плотности даннаго компонента, отнесенныя къ плотности этого же компонента въ чистомъ состояніи при тѣхъ же температурѣ и давленіи (атмосферномъ). Если бы парціальная плотность представляла линейную функцію молекулярной концентраціи, т. е., если бы удовлетворялось равенство (60), то кривая относительныхъ парціальныхъ плотностей $\left(\frac{s_1}{s_0}\right)$ *совпала бы съ діагональю чертежа*, которая сдѣлана пунктиромъ. Если этого нѣтъ, она будетъ представлять кривую той или другой формы болѣе и менѣе удаленную отъ діагонали.

Всѣ кривыя были вычерчены въ большомъ масштабѣ и затѣмъ фотографически уменьшены до размѣровъ текста.

Цыфровой матеріалъ, необходимый для построенія данной кривой, приведенъ передъ соотвѣтствующимъ чертежомъ въ формѣ таблицъ, въ которыхъ даны концентрація раствора въ вѣсовыхъ ($\pi^0/_0$) и молекулярныхъ ($^0/_0$ Мол.)

процентахъ уд. вѣсъ $\left(S\frac{t^0}{4^0}\right)$ и относительныя парціальныя плотности того и другого компонента въ растворѣ $\left(\frac{s_1}{s_0}\right)$.

Таблица XLVIII.

Эфиръ и анилинъ $(C_2H_5)_2O$—74, $C_6H_5 . NH_2$—93.

π % $C_6H_5 . NH_2$	% *Mol* $C_6H_5 . NH_2$	$S\frac{25^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$ *эфиръ*	$\frac{s_1}{s_0}$ *анил.*
0	0	0,7195	1,0000	0
1,545	1,233	0,7239	0,9906	0,0109
2,59	2,072	0,7267	0,9845	0,0183
12,46	10,17	0,7556	0,9204	0,0910
17,25	14,23	0,7698	0,8841	0,1304
24,86	20,84	0,7921	0,8274	0,1919
52,75	47,04	0,8752	0,5748	0,4501
72,64	67,87	0,9368	0,3562	0,6633
92.07	90,22	0,9991	0,1101	0,8966
98,78	98,56	1,0216	0,0172	0,9836
100	100	1,0256	0	1,0000

Таблица XLIX.

Эфиръ и нитробензолъ; $(C_2H_5)_2O$—74; $C_6H_5 . NO_2$—123.

π % $C_6H_5 . NO_2$	% *Mol* $C_6H_5 . NO_2$	$S \frac{25^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$ *эфиръ*	$\frac{s_1}{s_0}$ *нитробенз.*
0	0	0,7195	1,0000	0
1,72	1,311	0,7254	0,9908	0,0103
9,70	6,028	0,7536	0,9458	0,0605
17,06	11,02	0,7808	0,8999	0,1103
22,33	14,76	0,8014	0,8652	0,1177
25,14	16,81	0,8099	0,8489	0,1647
49,82	37,40	0,9191	0,6410	0,3791
69,13	57,41	1,0181	0,4366	0,5825
74,12	63,28	1,0455	0,3761	0,6414
90,75	85,51	1,1460	0,1473	0,8608
98,86	98,11	1,2006	0,0190	0,9827
100	100	1,2085	0	1,0000

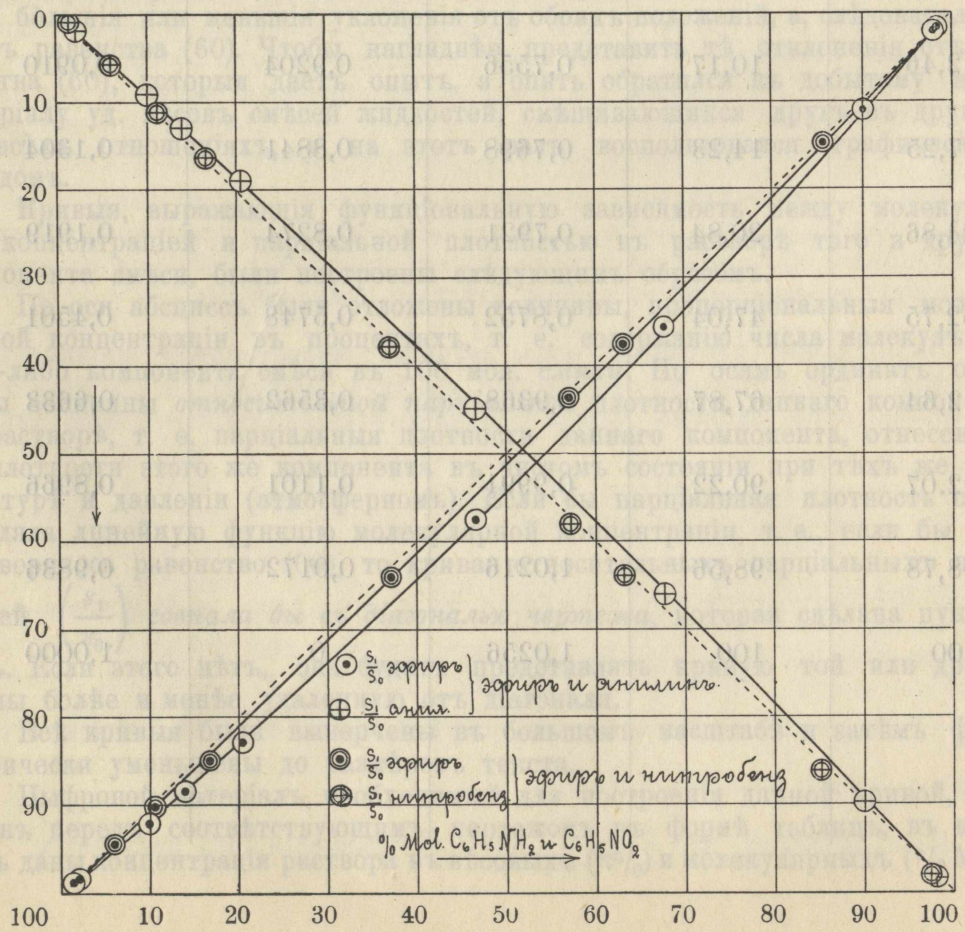

Рис. 7.

Таблица L.

Бензолъ и бромистый этиленъ; C_6H_6—78; $C_2H_4Br_2$—188.

π % $C_2H_4Br_2$	% *Mol* $C_2H_4Br_2$	$S\frac{25^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$ *бенз.*	$\frac{s_1}{s_0}$ *бром.этил.*
0	0	0,8741	1,0000	0
0,98	0,41	0,8787	0,9954	0,0040
4,77	2,037	0,8989	0,9793	0,0198
8,33	3,633	0,9188	0,9634	0,0353
8,02	3,493	0,9170	0,9649	0,0339
19,51	9,141	0,9866	0,9082	0,0888
29,51	14,80	1,0586	0,8537	0,1440
36,81	19,47	1,1176	0,8078	0,1898
35,39	18,53	1,1055	0,8171	0,1898
47,23	27,09	1,2141	0,7355	0,2645
56,63	35,14	1,3165	0,6531	0,3535
69,56	48,66	1,4904	0,5186	0,4783
81,70	64,91	1,7022	0,3564	0,6415
88,99	76,98	1,8610	0,2344	0,7638
98,97	97,52	2,1346	0,0250	0,9745
100	100	2,1682	0	1,0000

Таблица LI.

Бензолъ и хлороформъ C_6H_6—78; $CHCl_3$—119,3.

π % $CHCl_3$	% *Mol* $CHCl_3$	$S\frac{25^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$ *бенз.*	$\frac{s_1}{s_0}$ *хлороф.*
0	0	0,8739	1,0000	0
1,45	0,954	0,8662	0,9911	0,0086
7,07	4,737	0,8359	0,9563	0,0429
12,35	8,428	0,8062	0,9223	0,0767
20,31	14,29	0,7579	0,8672	0,1305
43,11	33,13	0,6028	0,6898	0,3085
61,60	51,19	0,4479	0,5125	0,4854
79,06	71,19	0,2701	0,3090	0,6891
88,65	83,64	0,1556	0,1780	0,8209
94,85	92,32	0,0735	0,0841	0,9147
98,04	97,03	0,0286	0,0327	0,9667
98,90	98,33	0,0161	0,0185	0,9811
100	100	1,4796	0	1,0000

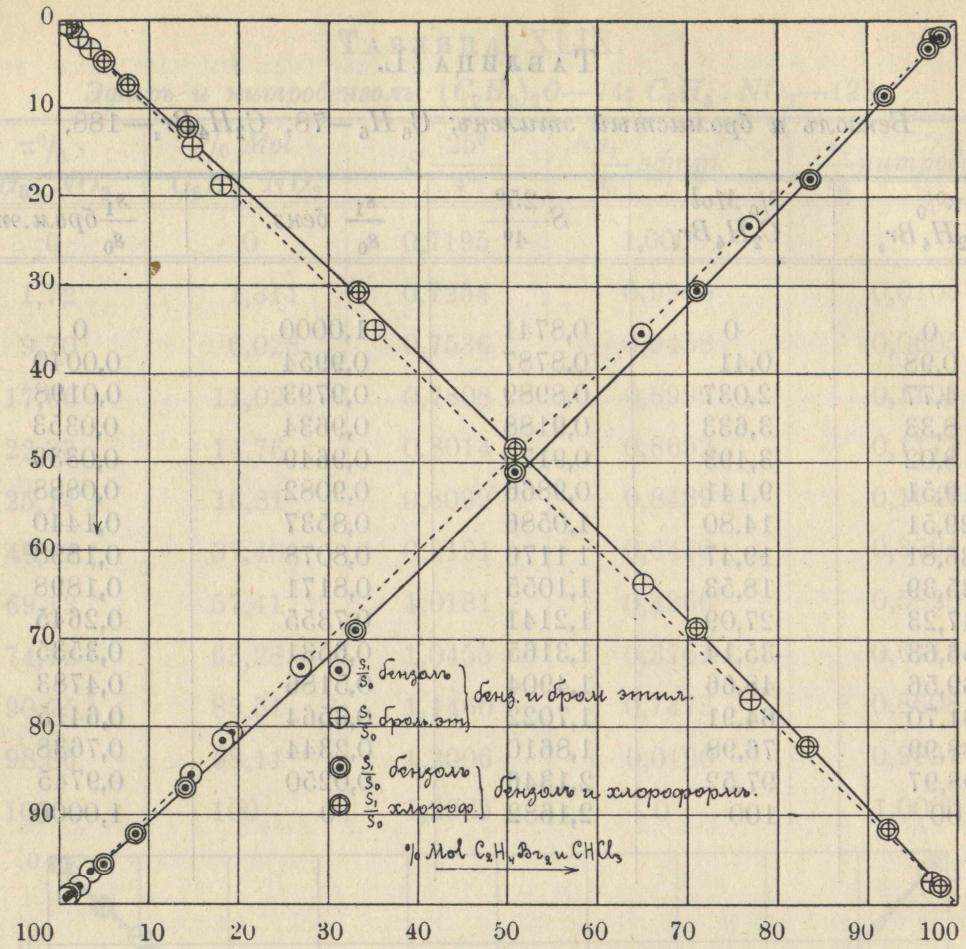

Рис 8.

Таблица LII.

Четырехлористый углеродъ и анилинъ. CCl_4—154; $C_6H_5.NH_2$—93.

π% $C_6H_5.NH_2$	% *Mol* $C_6H_5.NH_2$	$S\frac{25^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}CCl_4$	$\frac{s_1}{s_0}C_6H_5.NH_2$
0	0	1,58448	1,0000	0
1,48	2,424	1,57176	0,9768	0,0228
5,80	9,228	1,53587	0,9131	0,0875
11,57	17,78	1,49073	0,8316	0,1696
20,24	29,54	1,42727	0,7186	0,2838
31,25	42,89	1,35339	0,5871	0,4159
37,46	49,76	1,31486	0,5188	0,4844
51,37	63,56	1,23535	0,3791	0,6240
56,46	68,16	1,20841	0,3320	0,6710
68,72	78,42	1,14789	0,2265	0,7757
83,29	89,15	1,08315	0,1142	0,8872
94,52	96,61	1,03764	0,0359	0,9645
88,91	92,98	1,05999	0,0741	0,9268
98,96	99,36	1,02074	0,0128	0,9931
100	100	1,01684	0	1,0000

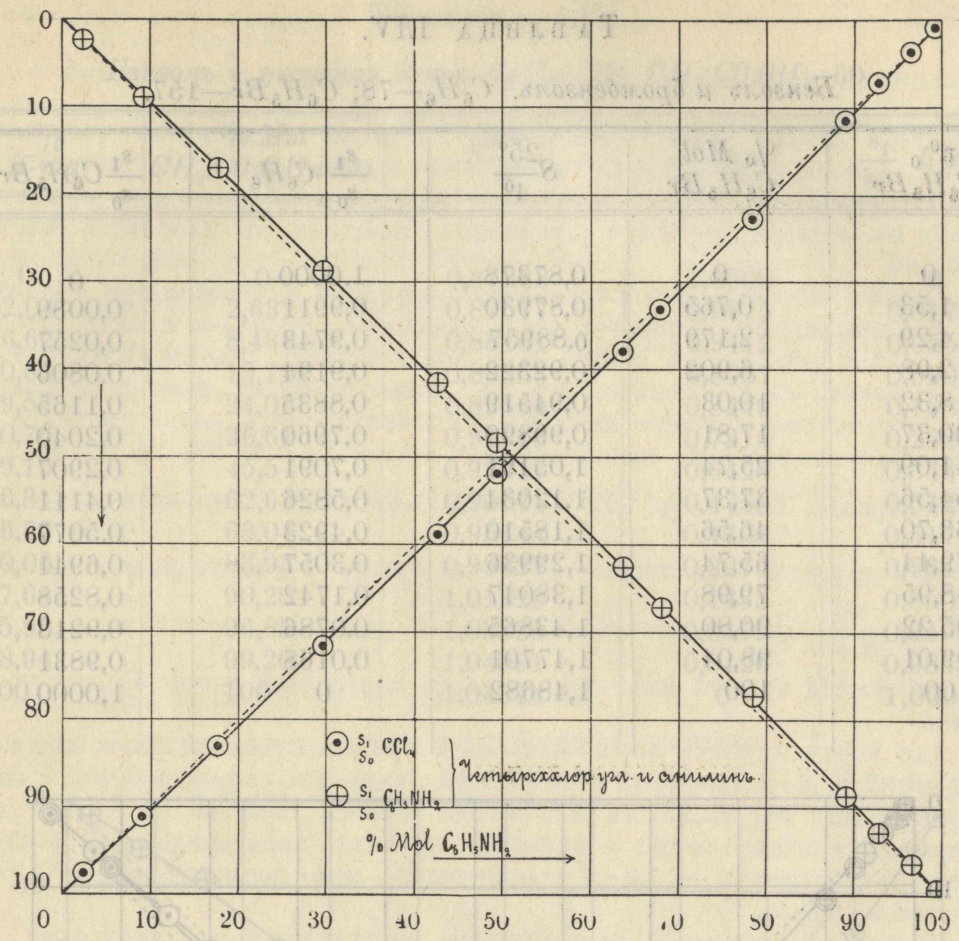

Рис. 9.

Таблица LIII.

Бензолъ и хлорбензолъ. C_6H_6—78; C_6H_5Cl—112,5.

π% C_6H_5Cl	% Mol C_6H_5Cl	$S\frac{25^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$ C_6H_6	$\frac{s_1}{s_0}$ C_6H_5Cl
0	0	0,87376	1,0000	0
2,33	1,627	0,87794	0,9813	0,0186
4,90	3,451	0,88257	0,9605	0,0393
7,98	5,673	0,88826	0,9354	0,0644
24,12	18,06	0,91937	0,7984	0,2015
29,67	23,23	0,92831	0,7471	0,2501
36,83	28,79	0,94527	0,6833	0,3169
47,36	38,41	0,96811	0,5832	0,4164
60,48	51,48	0,99800	0,4513	0,5482
70,86	62,78	1,02311	0,3412	0,6584
80,00	73,50	1,04626	0,2396	0,7602
89,01	84,86	1,07019	0,1346	0,8652
95,22	93,03	1,08729	0,0594	0,9399
98,66	98,06	1,09703	0,0167	0,9827
100	100	1,10100	0	1,0000

Таблица LIV.

Бензолъ и бромбензолъ. C_6H_6—78; C_6H_5Br—157.

π^0 C_6H_5Br	% Mol C_6H_5Br	$S\frac{25^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$ C_6H_6	$\frac{s_1}{s_0}C_6H_5Br$
0	0	0,87378	1,0000	0
1,53	0,765	0,87930	0,9911	0,0089
4,29	2,179	0,88957	0,9743	0,0257
12,98	6,902	0,92322	0,9194	0,0806
18,32	10,03	0,94519	0,8835	0,1165
30,37	17,81	0,99890	0,7960	0,2040
41,09	25,74	1,05191	0,7091	0,2907
54,56	37,37	1,12034	0,5826	0,4111
63,70	46,56	1,18510	0,4923	0,5077
79,44	65,74	1,29936	0,3057	0,6941
88,95	79,98	1,38047	0,1742	0,8258
95,22	90,80	1,43865	0,0786	0,9213
99,01	98,04	1,47701	0,0168	0,9831
100	100	1,48682	0	1,0000

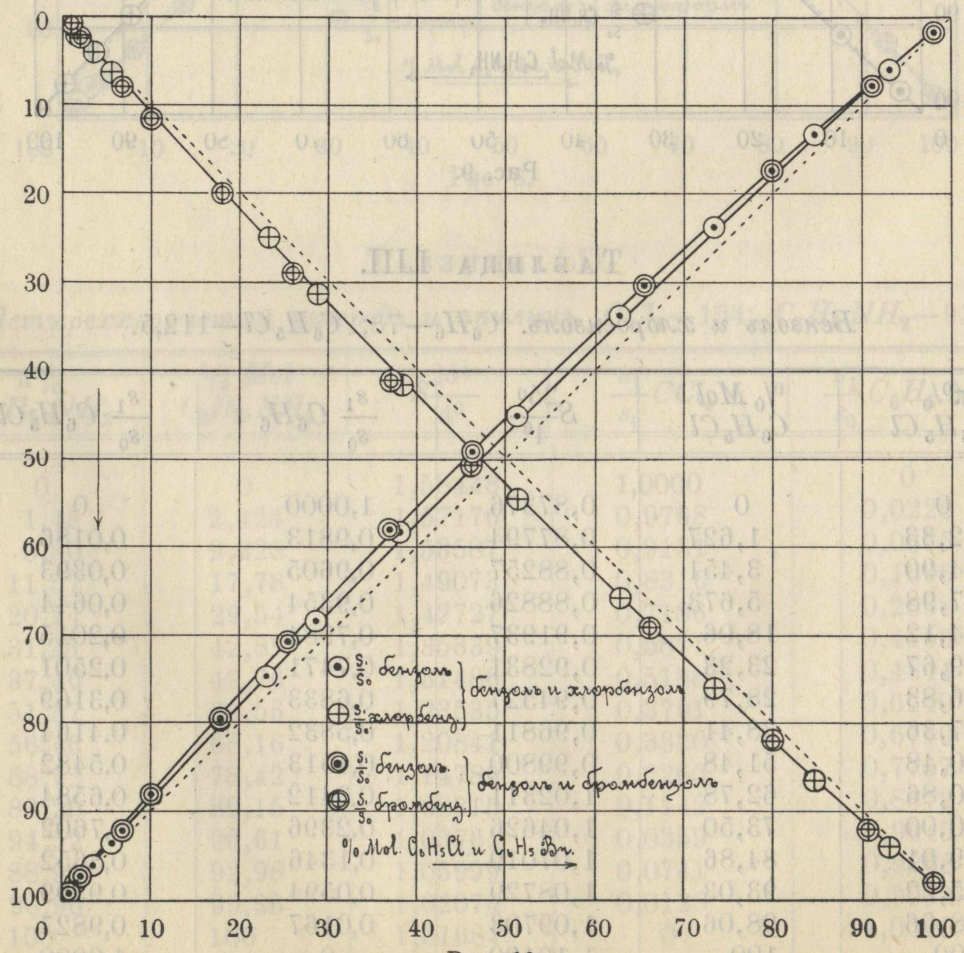

Рис. 10.

БИБЛИОТЕКА

Таблица LV.

Бензолъ и уксусная к-та. C_6H_6—78; $CH_3.CO.OH$—60.

% К-та	% Mol $CH_3.CO.OH$=60	$S\frac{25^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$ бенз.	$\frac{s_1}{s_0}$ К-та.
0	0	0,87388	1,0000	0
2,04	2,632	0,87577	0,9815	0,0171
6,62	8,439	0.88101	0,9412	0,0558
10,62	15,72	0,88553	0,9057	0,0901
19,57	24,03	0,89634	0,8249	0,1680
30,76	36,61	0,91110	0,7218	0,2685
39,15	45,54	0,92317	0,6428	0,3462
56,31	62,62	0,95071	0,4753	0,5127
56,75	63,04	0,95144	0.4708	0,5172
80,06	83,93	0,99627	0,2274	0,7640
87,64	90,20	1,01320	0,1433	0,8506
95,95	96,85	1,03325	0,0479	0,9495
98,94	99,20	1,04091	0,0126	0,9865
100	100	1,04374	0	1,0000

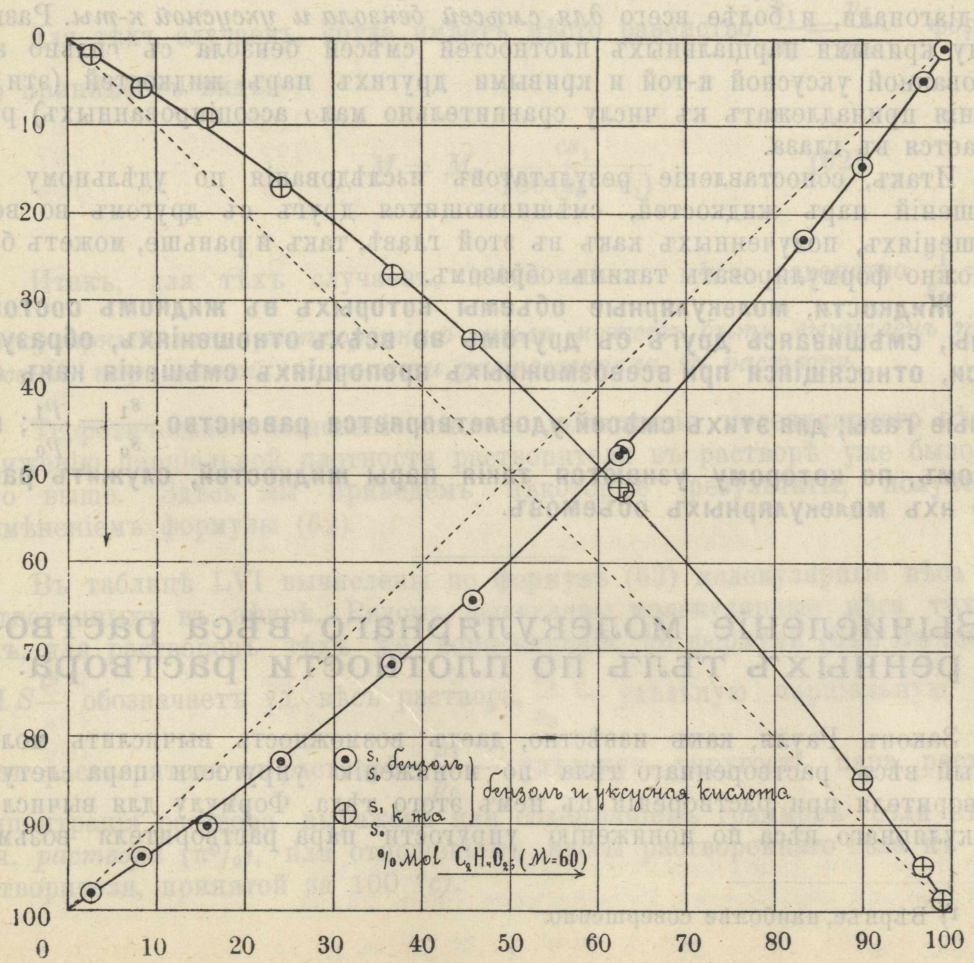

Рис. 11.

Изъ приведенныхъ данныхъ и чертежей слѣдуетъ, что изъ 8-ми изслѣдованныхъ паръ жидкостей равенству $\frac{s_0 - s_1}{s_0} = \frac{n}{N+n}$ вполнѣ [1]) удовлетворяютъ только смѣси бромистаго этилена и бензола (таблица L рис. 8). Для этой пары жидкостей кривыя парціальныхъ плотностей того и другого компонента смѣсей *совпадаютъ съ діагональю* на всемъ протяженіи кривой, на своихъ крайнихъ предѣлахъ переходя въ плотности чистыхъ жидкостей.

Такимъ образомъ, смѣси *бромистаго этилена и бензола* при всевозможныхъ концентраціяхъ относятся какъ *идеальные растворы*, а, слѣдовательно, и какъ смѣси *идеальныхъ газовъ*. Ихъ молекулярные объемы въ жидкомъ состояніи *равны*, слѣдовательно, ихъ уд. вѣса относятся какъ молекулярные вѣса. Осмотическое давленіе каждаго компонента смѣси *равно* давленію идеальнаго газа съ тѣмъ же молекулярнымъ вѣсомъ и при той же температурѣ и концентраціи. Наконецъ, для нихъ удовлетворяется равенство $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$.

Изъ другихъ паръ жидкостей очень близко удовлетворяютъ равенству $\frac{s_0 - s_1}{s_0} = \frac{n}{N+n}$ смѣси *четыреххлористаго углерода и анилина*; для этой пары жидкостей кривыя ихъ парціальныхъ плотностей очень *близки* къ діагонали.

Для всѣхъ другихъ паръ жидкостей кривыя отходятъ болѣе или менѣе отъ діагонали, и болѣе всего *для смѣсей бензола и уксусной к-ты*. Разница между кривыми парціальныхъ плотностей смѣсей бензола съ сильно ассоціированной уксусной к-той и кривыми другихъ паръ жидкостей (эти послѣднія принадлежатъ къ числу сравнительно мало ассоціированныхъ) рѣзко бросается въ глаза.

Итакъ, сопоставленіе результатовъ изслѣдованія по удѣльному вѣсу отношеній паръ жидкостей, смѣшивающихся другъ съ другомъ во всѣхъ отношеніяхъ, полученныхъ какъ въ этой главѣ, такъ и раньше, можетъ быть, возможно формулировать такимъ образомъ.

Жидкости, молекулярные объемы которыхъ въ жидкомъ состояніи равны, смѣшиваясь другъ съ другомъ во всѣхъ отношеніяхъ, образуютъ смѣси, относящіяся при всевозможныхъ пропорціяхъ смѣшенія какъ идеальные газы; для этихъ смѣсей удовлетворяется равенство $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$; признакомъ, по которому узнаются такія пары жидкостей, служитъ равенство ихъ молекулярныхъ объемовъ.

Вычисленіе молекулярнаго вѣса растворенныхъ тѣлъ по плотности раствора.

Законъ Рауля, какъ извѣстно, даетъ возможность вычислить молекулярный вѣсъ растворенного тѣла по пониженію упругости пара летучаго растворителя при раствореніи въ немъ этого тѣла. Формулу для вычисленія молекулярнаго вѣса по пониженію упругости пара растворителя возьмемъ

---

[1]) Вѣрнѣе, наиболѣе совершенно.

въ той формѣ, въ какой ее предлагаетъ Нернстъ (Theoretische chemie. 4*te* Auflage. 1903.). Именно,

$$M = M_0 \frac{c\, p_1}{100\ (p_0 - p_1)}, \qquad (61)$$

гдѣ обозначаютъ:

M—молекулярный вѣсъ растворенного тѣла,

M_0—молекулярный вѣсъ растворителя,

c—число граммовъ растворенного тѣла въ 100 грм. растворителя,

p_0—упругость пара растворителя,

p_1—упругость пара раствора.

При выводѣ этой формулы Нернстъ дѣлаетъ предположеніе, что законъ Рауля выражается такъ:

$$\frac{p_0 - p_1}{p_1} = \frac{n}{N}, \text{ гдѣ}$$

n—есть число молекулъ растворенного тѣла,

N—число молекулъ растворителя, образующихъ растворъ.

Для тѣхъ случаевъ, когда имѣетъ мѣсто равенство $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$, формула (61) принимаетъ видъ:

$$M = M_0 \frac{c s_1}{100\,(s_0 - s_1)} \qquad (62)$$

Итакъ, для тѣхъ случаевъ, когда имѣетъ мѣсто равенство $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$, *молекулярный вѣсъ растворенного тѣла можетъ быть вычисленъ по пониженію парціальной плотности растворителя въ растворѣ.*

Теоретическое обоснованіе способа вычисленія молекулярнаго вѣса по пониженію парціальной плотности растворителя въ растворѣ уже было сдѣлано выше. Здѣсь мы приведемъ нѣкоторые результаты, полученные примѣненіемъ формулы (62).

Въ таблицѣ LVI вычислены по формулѣ (62) молекулярные вѣса тѣлъ, растворенныхъ въ эфирѣ. Рядомъ вычислены молекулярные вѣса тѣхъ же тѣлъ, для растворовъ тѣхъ же концентрацій, по формулѣ (61). Въ таблицѣ LVI S^{t^0} обозначаетъ уд. вѣсъ раствора, $\frac{s_1}{s_0}$ — удѣльную парціальную плотность растворителя въ растворѣ, $\frac{p_1}{p_0}$ — удѣльную упругость пара раствора. Концентрація раствора выражена или содержаніемъ граммовъ соли въ 100 в. ч. *раствора* ($\pi^0/_0$), или отношеніемъ массы растворенного тѣла къ массѣ растворителя, принятой за 100 (c).

Таблица LVI.

Сравненіе величинъ молекулярнаго вѣса, вычисленныхъ по пониженію парціальной плотности и по пониженію упругости пара растворителя.

Растворы въ эфирѣ; $(C_2H_5)_2O$ – **74**.

Концентрація c	$S\frac{12,9^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	M по пониженію парціальной плотности.	M по пониженію упругости пара
Нафталинъ $C_{10}H_8$; $M=128$ [1].					
0	0,7206	1,0000	1,000	—	—
1	0,7232	0,9943	0,993	**129**	**105**
5	0,7330	0,9688	0,970	**115**	**120**
10	0,7443	0,9390	0,945	**114**	**127**
20	0,7663	0,8862	0,901	**115**	**135**
24	0,7746	0,8669	0,885	**116**	**137**
Азобензолъ $C_{12}H_{10}N_2$; $M=182$ [1].					
0	0,7206	1,0000	1,000	—	—
1	0,7234	0,9940	0,995	**123**	**147**
5	0,7345	0,9707	0,980	**123**	**181**
10	0,7473	0,9428	0,962	**122**	**187**
20	0,7704	0,8909	0,929	**121**	**194**
Бензофенонъ $C_{13}H_{10}O$; $M=182$ [2].					
0	0,7210	1,0000	1,000	—	—
1	0,7236	0,9937	0 996	**117**	**184**
5	0,7351	0,9710	0,979	**124**	**173**
13	0,7492	0,9446	0,962	**126**	**187**
20	0,7741	0,8947	0,933	**126**	**206**
Дифениламинъ $C_{12}H_{11}N$; $M=169$ [2].					
0	0,7210	1,0000	1,000	—	—
1	0,7238	0,9939	0,995	**121**	**147**
5	0,7357	0,9718	0,976	**128**	**150**
10	0,7494	0,9449	0,955	**127**	**157**
16	0,7645	0,9141	0,931	**126**	**180**

[1]) *Noyes und Abbot*, Zeitschr. phys. Chem. **23**, 56. 189.

[2]) *Goodwin und Burgers*, Zeitschr. phys. Chem. **28**, 99.

Концентрація π%	$S\frac{15^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	M по пониженію парціальной плотности	M по пониженію упругости пара
		Анилинъ $C_6H_5.NH_2$; $M=93$ [1]).			
0	0,7195	1,0000	1,000	—	—
4,8	0,7334	0,9700	0,960	**121**	**90**
9,5	0,7476	0,9403	0,919	**122**	**88**
18,1	0,7721	0,8789	0,846	**119**	**90**
24,5	0,7309	0,8289	0,803	**116**	**98**
55,3	0,8829	0,5485	0,576	**111**	**124**
73,4	0,9382	0,347	0,404	**108**	**138**
		Нитробензолъ $C_6H_5.NO_2$; $M=123$ [1]).			
0	0,7195	1,0000	1,000	—	—
1,718	0,7254	0,9908	—	**139**	—
9,701	0,7536	0,9458	0,943	**139**	**131**
17,06	0,7808	0,8999	0,902	**137**	**140**
22,33	0,8014	1,8652	0,874	**137**	**148**
25,14	0,8099	0,8489	0,859	**140**	**151**
49,82	0,9191	0,6410	0,719	**131**	**188**
69,13	1,0181	0,4366	0,571	**128**	**221**
74,12	1,0455	0,3761	0,517	**128**	**227**
90,75	1,1460	0,1473	0,268	**125**	**266**
98,89	1,2006	0,0190	—	**131**	—

[1]) Главы III и IV.

Концентрація π%	$S\frac{25^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	M по пониженію парціальной плотности	M по пониженію упругости пара
Растворы іода въ эфирѣ; J_2=254; J_4=508 [1].					
0	0,70811	1,0000	1,0000	—	—
0,70	0,71217	0,9986	0,9978	**372**	**237**
1,83	0,71988	0,9979	0,9945	**656**	**249**
3,10	0,72757	0,9956	0,9905	**536**	**247**
3,65	0,73090	0,9945	0,9887	**507**	**245**
4,82	0,73848	—	0,9850	—	**246**
4,91	0,73912	0,9924	0,9847	**499**	**246**
6,13	0,74733	0,9906	0,9808	**509**	**247**
7,37	0,75504	0,9876	0,9770	**469**	**250**
8,03	0,76184	0,9895	0,9748	**609** [2]	**250** [2]
Растворы іода въ сѣроуглеродѣ. CS_2=76; J_2=254 [1].					
0	1,25589	1,0000	1,0000	—	—
0,60	1,26112	0,9982	0,9985	**254**	**305**
1,13	1,26574	0,9964	0,9974	**240**	**333**
2,02	1,27297	0,9930	0,9948	**222**	**300**
2,82	1,28096	0,9912	0,9926	**248**	**296**
3,34	1,28571	0,9895	0,9912	**247**	**296**
4,83	1,30003	0,9852	9,9870	**257**	**293**
5,85	1,30934	0,9814	0,9840	**249**	**290**
6,12	1,31199	9,9807	0,9832	**252**	**290**
6,48	1 31526	0,9794	0,9821	**250**	**289**
9,07	1,34088	0,9708	9,9742	**252**	**286**
11,85	1,36913	9,9610	0,9652	**252**	**283**

[1]) Главы III и IV.

[2]) Выше было выяснено, что разницы величинъ $\frac{p_1}{p_0}$ и $\frac{s_1}{s_0}$ для растворовъ іода въ эфирѣ обусловливаются образованіемъ въ растворѣ комплексовъ іода съ эфиромъ.

Очевидно, чѣмъ хуже удовлетворяется равенство $\frac{p_1}{p_0}=\frac{s_1}{s_0}$, тѣмъ болѣе будутъ разниться и молекулярные вѣса, вычисляемыя по тому и другому методамъ. На удовлетвореніе равенства $\frac{p_1}{p_0}=\frac{s_1}{s_0}$ имѣетъ вліяніе, какъ это было выяснено выше, цѣлый рядъ причинъ; таковы: ассоціація молекулъ растворителя другъ съ другомъ, ассоціація между молекулами растворителя и растворенного тѣла, величина молекулъ растворенного тѣла и другія.

Обсуждая вліяніе этихъ причинъ на величину вычисляемаго молекулярнаго вѣса, нельзя не обратить вниманія, между прочимъ, и на то, что кромѣ общихъ и случайныхъ причинъ большую роль играетъ еще и конструкція самихъ формулъ (61 и 62), по которымъ производится вычисленіе молекулярнаго вѣса. Дѣйствительно, въ этихъ формулахъ нѣкоторая величина $M_0 \times \frac{c}{100}$ или $M_0 \times \frac{\pi}{100-\pi}$ умножается на членъ $\frac{p_1}{p_0-p_1}$ или $\frac{s_1}{s_0-s_1}$, т. е. на обратную величину относительнаго пониженія упругости пара или парціальной плотности растворителя.

Если это пониженіе *невелико*, то сравнительно небольшая разница въ въ величинахъ парціальной упругости и парціальной плотности отражается *значительно* на величинѣ вычисляемаго молекулярнаго вѣса. Напр., для раствора іода въ хлороформѣ ($\pi=1{,}748\%$) относительная парціальная плотность растворителя въ растворѣ $\frac{s_1}{s_0}$ найдена 0,9931, относительная же парціальная упругость пара $\frac{p_1}{p_0}$ — 0,9955. Числа 0,9931 и 0,9955 относятся другъ къ другу какъ 1 : 1,002. Молекулярные же вѣса, вычисленные по формуламъ (61) и (62), 305 и 468 относятся какъ числа 1 : 1,5.

Приведенныхъ въ таблицѣ LVI чиселъ слишкомъ мало, чтобы сдѣлать окончательное заключеніе о пригодности или непригодности на практикѣ метода опредѣленія молекулярныхъ вѣсовъ растворенныхъ тѣлъ по плотности. Да настоящая работа и не имѣла ввиду разработки этого метода. Главная цѣль работы была выяснить—величина парціальной плотности растворителя въ растворѣ можетъ ли быть выражена какъ однозначная функція только осмотическаго давленія растворенного тѣла, или же нужно принять во вниманіе и другіе постоянные, напр., величину молекулъ растворенного тѣла и др. Вычисленіе молекулярныхъ вѣсовъ по плотности раствора тѣсно связано съ тѣмъ или другимъ рѣшеніемъ этой первой задачи и не можетъ быть рѣшено раньше рѣшенія этой первой задачи.

Итакъ, болѣе подробное изслѣдованіе метода парціальныхъ плотностей, въ примѣненіи къ вычисленію молекулярныхъ вѣсовъ растворенныхъ тѣлъ, было отложено до выясненія основного вопроса о формѣ соотношенія между величинами осмотическаго давленія растворенного тѣла и парціальной плотности растворителя. Здѣсь приведемъ лишь нѣкоторые матеріалы, накопившіеся въ теченіе работы по вопросу о „соотношеніи между упругостью пара раствора и парціальной плотностію растворителя въ растворѣ“.

Вычисленіе по плотности молекулярнаго вѣса жидкостей, смѣшивающихся другъ съ другомъ во всѣхъ отношеніяхъ.

При выводѣ формулы (61) законъ Рауля былъ формулированъ такъ:

$$\frac{p_0-p_1}{p_1}=\frac{n}{N},$$

гдѣ $\frac{n}{N}$ есть отношеніе между числомъ молекулъ растворенного тѣла и числомъ молекулъ растворителя, образующихъ растворъ.

Но законъ Рауля часто выражается и въ другой формѣ Именно:

$$\frac{p_0-p_1}{p_0}=\frac{n}{N+n}, \text{ гдѣ}$$

$\frac{n}{N+n}$ есть отношеніе между числомъ молекулъ растворенного тѣла и общимъ числомъ молекулъ, образующихъ растворъ.

Для тѣхъ случаевъ, когда имѣетъ мѣсто отношеніе $\frac{p_1}{p_0}=\frac{s_1}{s_0}$, законъ Рауля, очевидно, переносится и на парціальныя плотности растворителя и тогда выразится такъ:

$$\frac{s_0-s_1}{s_0}=\frac{n}{N+n}.$$

Въ этомъ уравненіи величины N и n выразимъ черезъ парціальныя плотности растворителя и растворенного тѣла. Получимъ:

$$\frac{s_0-s_1}{s_0}=\frac{s_2 M_0}{s_2 M_0+s_1 M}$$

Откуда

$$M=M_0\times\frac{s_2}{s_0-s_1} \qquad (62 \text{ bis}).$$

Въ этомъ послѣднемъ уравненіи обозначаютъ: s_2—парціальную плотность въ растворѣ растворенного тѣла; s_1—парціальную плотность въ растворѣ растворителя; s_0—плотность чистаго растворителя (т. е. когда въ немъ ничего не растворено). M_0 и M, какъ и раньше, обозначаютъ молекулярные вѣса растворителя и растворенного тѣла [1]).

Формулой (62 bis) мы уже разъ пользовались (стр. 77—89) для установленія закона *молекулярнаго сложенія* растворовъ въ томъ случаѣ, если ряду растворовъ фиксированъ какой-либо одинъ и тотъ же объемъ. Теперь этой же формулой воспользуемся для вычисленія молекулярнаго вѣса растворенныхъ тѣлъ по плотности.

Для жидкостей, смѣшивающихся другъ съ другомъ во всѣхъ отношеніяхъ, вычисленія молекулярныхъ вѣсовъ того и другого компонента смѣси, для концентрацій, измѣняющихся въ предѣлахъ 0%—100%, приведены въ таблицахъ XXX—XXXVII. Сводъ найденныхъ тамъ величинъ молекулярнаго вѣса помѣщенъ въ таблицѣ LVII A. Въ таблицѣ LVII *B* приведены такія же вычисленія для смѣсей бензола и спирта, эфира и спирта и бензола и эфира.

---

[1]) Формула (62 bis) оказывается идентичной съ формулой (62).

Таблица LVII A.

Жидкости, смѣшивающіяся другъ съ другомъ во всѣхъ отношеніяхъ.

Названіе	Формула	Мол. вѣсъ, соотвѣтств. формулѣ.	Мол. вѣсъ по парціальной плотности	
эфиръ	$(C_2H_5)_2O$	74	**65—70**	По парціальной плотности анилина въ смѣсяхъ эфира и анилина.
эфиръ	$(C_2H_5)_2O$	74	**73—78**	По парціальной плотности нитробензола въ смѣсяхъ эфира и нитробензола.
бензолъ	C_6H_6	78	**74—75**	По парціальной плотности бромистаго этилена въ смѣсяхъ бензола съ бромистымъ этиленомъ.
бензолъ	C_6H_6	78	**70,4—70,6**	По парціальной плотности хлороформа въ смѣсяхъ бензола съ хлороформомъ.
бензолъ	C_6H_6	78	**89—88**	По парціальной плотности хлорбензола въ смѣсяхъ бензола съ хлорбензоломъ.
бензолъ	C_6H_6	78	**92,2—92,3**	По парціальной плотности бромбензола въ смѣсяхъ бензола съ бромбензоломъ.
бензолъ	C_6H_6	78	**50—48**	По парціальной плотности уксусной к—ты въ смѣсяхъ бензола съ уксусной к—той.
анилинъ	$C_6H_5.NH_2$	93	**115—105**	По парціальной плотности эфира въ смѣсяхъ эфира и анилина.
анилинъ	$GH_5.NH_2$	93	**99—98**	По парціальной плотности четыреххлористаго углерода въ смѣсяхъ анилина и четыреххлористаго углерода.
нитробензолъ	$C_6H_5.NO_2$	123	**140—124**	По парціальной плотности эфира въ смѣсяхъ эфира и нитробензола.
бромистый этиленъ	$C_2H_4Br_2$	188	**164—193**	По парціальной плотности бензола въ смѣсяхъ бромистаго этилена и бензола.
хлороформъ	$CHCl_3$	119	**129—132**	По парціальной плотности бензола въ смѣсяхъ бензола и хлороформа.
хлорбензолъ	C_6H_5Cl	112	**99,8—100**	По парціальной плотности бензола въ смѣсяхъ бензола и хлорбензола.
бромбензолъ	C_6H_5Br	157	**133,5—132,8**	По парціальной плотности бензола въ смѣсяхъ бромбензола съ бензоломъ.
уксусная к-та	$CH_3.CO.OH$	60	**87—93**	По парціальной плотности бензола въ его смѣсяхъ съ уксусной к—той.
четыреххлористый углеродъ	CCl_4	154	**145—148**	По парціальной плотности анилина въ смѣсяхъ анилина и четыреххлористаго углерода.

Таблица LVII B.

Спиртъ и бензолъ. C_2H_5OH—46; C_6H_6—78.

% бензола	S^{20^0}	s_1	s_2	*M* бензолъ	*M* спиртъ	Авторъ, у котораго взяты уд. вѣса
0	0,79350	0,79350	0	—	—	Buchkremer.
20.18	0,8098	0,6464	0,1634	51	70	
40,76	0,82689	0,4899	0,3370	51	70	Zeitschr. phys
51,53	0,83558	0,4050	0,4306	51	70	
61,72	0,84414	0,3231	0,5210	51	70	Chem. 6, 161.
76.54	0,85744	0,2011	0,6563	51	70	
100	0,87953	0	0,87953	51	—	

Эфиръ и бензолъ. $(C_2H_5)_2O$—74; C_6H_6—78.

% бензола	S^{20^0}	s_1	s_2	*M* бензолъ	*M* эфиръ	Авторъ, у котораго взяты уд. вѣса
0	0,72078	0,72078	0	—	64	Buchkremer.
21,06	0,75299	0,59442	0,15857	93	64	
40.36	0,78227	0,46655	0,31572	92	65	Zeitschr. phys.
58,95	0,81100	0,33288	0,47812	91	65	
79,66	0,84440	0,17175	0,67265	91	65	
100	0,87953	0	0,87953	90	—	Chem. 6, 161.

Эфиръ и спиртъ; $(C_2H_5)_2O$—74; C_2H_5,OH - 46.

% спирта	S^{20^0}	s_1	s_2	*M* спиртъ	*M* эфиръ	Авторъ, у котораго взяты уд. тѣса
0	0,72078	0,72078	0	—	42	
20,71	0,73893	0,58586	0,15307	84	42	
40,01	0,75412	0,45237	0,30175	83	42	Buchkremer
61.17	0,76936	0,29881	0,47055	83	43	
78,85	0,78107	0,16519	0,61588	82	43	loco cit.
100	0,793495	0	0,793495	81	—	

Обозрѣвая результаты вычисленія по плотности растворовъ молекулярныхъ вѣсовъ жидкостей, смѣшивающихся другъ съ другомъ во всѣхъ отношеніяхъ, приведенныя въ таблицахъ LVII A и B, отмѣтимъ слѣдующія заключенія.

1) Величины молекулярныхъ вѣсовъ этихъ жидкостей, вычисляемыя по плотности растворовъ по формулѣ (62 bis), очень мало измѣняются съ концентраціей растворовъ. Напримѣръ, молекулярный вѣсъ эфира по парціальной плотности анилина, въ смѣсяхъ эфира и анилина, вычисляется между предѣлами 65—70, молекулярный вѣсъ бензола по парціальной плотности бромистаго этилена, въ смѣсяхъ бензола съ бромистымъ этиленомъ, вычисляется 74—75, наконецъ, молекулярный вѣсъ хлорбензола по парціальной плотности бензола, въ смѣсяхъ бензола съ хлорбензоломъ, вычисляется 132,8—133,5; между тѣмъ, во всѣхъ этихъ случаяхъ концентрація растворовъ, служившихъ для вычисленія молекулярнаго вѣса, мѣнялась отъ 0% до 100%.

2) Если обѣ, образующія смѣсь жидкости, мало *ассоціированы*, то вычисленные по плотности растворовъ молекулярные вѣса, можно считать *согласующимися* съ молекулярными вѣсами, соотвѣтствующими формулѣ (если жидкости совершенно не ассоціированы, молекулярные вѣса должны были бы точно соотвѣтствовать формулѣ). Напр., по плотности смѣсей бензола и бромистаго этилена, концентрація которыхъ мѣняется отъ 0% до 100%, молекулярный вѣсъ бензола вычисляется 74—75 (C_6H_6—78), а молекулярный вѣсъ бромистаго этилена—числами, лежащими между 176—193 ($C_2H_4Br_2$—188); молекулярный вѣсъ эфира по парціальной плотности анилина и нитробензола, въ смѣсяхъ эфира съ анилиномъ и нитробензоломъ, вычисляется числами, лежащими между числами 65—78 [$(C_2H_5)_2O$—74]; молекулярный вѣсъ бензола, вычисленный по парціальнымъ плотностямъ бромистаго этилена, хлорбензола, хлороформа и бромбензола въ смѣсяхъ бензола съ этими тѣлами колеблется въ предѣлахъ 70—92 (C_6H_6—78) и т. д.

Если хотя бы одна изъ жидкостей, образующихъ смѣсь, *ассоціирована*, молекулярные вѣса, вычисляемые по плотности смѣсей, *совершенно не соотвѣтствуютъ* химическимъ формуламъ. Напр., молекулярный вѣсъ уксусной кислоты, по парціальной плотности бензола въ смѣсяхъ бензола съ уксусной кислотой, вычисляется 87—92 ($CH_3.COOH$—60), а молекулярный вѣсъ бензола, по парціальной плотности уксусной кислоты въ ея смѣсяхъ съ бензоломъ, вычисляется 48—50 (C_6H_6—78). Молекулярный вѣсъ спирта, вычисляемый по парціальнымъ плотностямъ бензола и эфира, въ смѣсяхъ бензола и эфира со спиртомъ, лежитъ между числами 70—84 (C_2H_5OH—46); въ то же время молекулярный вѣсъ бензола, по парціальнымъ плотностямъ спирта, въ смѣсяхъ бензола со спиртомъ, вычисляется 51 (C_6H_6—78), а молекулярный вѣсъ эфира, вычисляемый по парціальной плотности спирта въ его смѣсяхъ съ эфиромъ, лежитъ между числами 42—43 [$(C_2H_5)_2O$—74]. Чтобы получить въ этихъ случаяхъ числа, соотвѣтствующія химическимъ формуламъ, въ формулу 62 bis должно ввести соотвѣтствующіе коэффиціенты ассоціаціи. Если сдѣлать такіе подсчеты для смѣсей уксусной к-ты съ бензоломъ, то окажется, что въ этихъ смѣсяхъ коэффиціентъ ассоціаціи уксусной к-ты выразится числомъ 1,66; коэффиціентъ же ассоціаціи спирта—числомъ 1,5—1,8; т. е. коэффиціентъ ассоціаціи уксусной к-ты въ смѣсяхъ ея съ бензоломъ выражается тѣмъ же числомъ, что и для парообразной уксусной к-ты (какъ извѣстно, молекулярный вѣсъ уксусной к-ты, опредѣленный по плотности ея пара, равенъ $60 \times 1,66 = 99$), а коэффиціентъ ассоціаціи спирта оказывается тотъ же, который для жидкаго спирта даютъ Ramsay (1,80) и Traube (1,67).

Молекулярный вѣсъ іода въ растворахъ іода въ органическихъ растворителяхъ.

Какъ извѣстно, растворы іода въ различныхъ растворителяхъ имѣютъ различный цвѣтъ, мѣняющійся отъ фіолетоваго (растворы въ сѣроуглеродѣ) до красно-бураго (растворы въ эфирѣ). Можно подобрать растворители такъ, что цвѣта растворовъ представятъ собою цѣлую шкалу, цвѣта которой начинаются чисто фіолетовымъ и, непрерывно измѣняясь, черезъ вишнево-красный и бордо-красный переходятъ въ краснобурый.

При изслѣдованіи причины такой различной окраски растворовъ іода мысль изслѣдователей пошла двумя путями: 1) различная окраска растворовъ іода обусловливается *различнымъ молекулярнымъ состояніемъ іода* въ различныхъ растворителяхъ; 2) различная окраска растворовъ іода обусловливается *образованіемъ комплексовъ іода съ растворителемъ*.

1) Первое предположеніе было почерпнуто изъ наблюденія, что пары іода имѣютъ чисто-фіолетовый цвѣтъ, тотъ самый цвѣтъ, какой имѣютъ растворы іода, напр., въ сѣроуглеродѣ; а тотъ краснобурый цвѣтъ, который свойственъ, напр., растворамъ іода въ эфирѣ, имѣетъ твердый іодъ, если его разсматривать въ тонкихъ пластинкахъ. Такъ какъ іодъ въ парообразномъ состояніи обладаетъ молекулярнымъ вѣсомъ, соотвѣтствующимъ J_2, то отсюда заключеніе, что въ растворахъ, окрашенныхъ въ фіолетовый цвѣтъ, іодъ обладаетъ частичнымъ составомъ J_2, а въ растворахъ, имѣющихъ краснобурый цвѣтъ, частичный составъ іода сложнѣе, напр., J_4 или вообще $(J)_n$; въ растворахъ, обладающихъ промежуточной окраской между цвѣтами фіолетовымъ и краснобурымъ, находится смѣсь различныхъ комплексовъ изъ атомовъ іода [1]).

Такое предположеніе находило себѣ, повидимому, поддержку съ одной стороны въ наблюденіи Wiedemann'а [2]), показавшаго, что при охлажденіи смѣсью эфира и твердой углекислоты растворовъ іода въ сѣроуглеродѣ, имѣющихъ фіолетовый цвѣтъ, послѣдній переходитъ въ красно-бурый—цвѣтъ растворовъ іода въ эфирѣ; съ другой стороны, въ наблюденіи, что бурый цвѣтъ растворовъ іода въ такихъ растворителяхъ, какъ спиртъ, измѣняется при нагрѣваніи въ фіолетовый.

Оставалось методы опредѣленія молекулярныхъ вѣсовъ растворенныхъ тѣлъ примѣнить къ обнаруженію тѣхъ комплексовъ, которые атомы іода образуютъ въ растворахъ.

По пониженію температуры замерзанія растворовъ найденъ слѣдующій молекулярный вѣсъ іода въ слѣдующихъ растворителяхъ:

въ ксилолѣ . . .	253 – 260	цвѣтъ растворовъ красный	Beckmann und Stock;[3]) Hertz
„ бромистомъ этиленѣ	225 – 257	„ „ „	
„ нафталинѣ	242 – 251	„ „ „	
„ уксусной кислотѣ .	249 – 264	„ „ „	
„ нафталинѣ . .	255 276	„ „ темно-бордо-красный	

Опредѣленія молекулярнаго вѣса іода въ растворахъ въ бензолѣ (Paterno et Nasini) [4]) не дали удовлетворительныхъ результатовъ, такъ какъ оказалось, что іодъ образуетъ съ бензоломъ твердые растворы (Бэкманъ) [5]).

---

[1]) *Schultz Sellak*, Pogg. Ann. **140**, 334. 1870.
[2]) *Wiedemann*, Wied. Ann. **41**, 299. 1890.
[3]) *Beckmann und Stock*, Zeitschr. phys. Chem. **17**. 107. 1895.
[4]) *Paterno et Nasini*, Gazz. chim. ital. **18**, 179, 1888; *Paterno et Peratoner*, Gazz. chim. ital. **21**, 110, 1891.
[5]) *Beckmann und Stock*, Zeitschr. phys. Chem. **17**, 107. 1895.

Итакъ, кріоскопическія опредѣленія молекулярнаго вѣса растворенного іода дали одинаково, какъ въ случаѣ растворителей, въ которыхъ іодъ растворяется съ краснымъ цвѣтомъ (ксилолъ, бромистый этиленъ, нафталинъ), такъ и въ случаѣ растворителей, въ которыхъ іодъ растворяется съ бурымъ цвѣтомъ (уксусная к-та), числа, колеблющіяся около числа 254. А отсюда слѣдуетъ, что во всѣхъ этихъ растворителяхъ частица іода составлена изъ двухъ атомовъ ($J_2=254$).

Кріоскопическій методъ, однако, не могъ дать матеріала для окончательнаго вывода, такъ какъ ко многимъ растворителямъ, между прочимъ, къ сѣроуглероду, въ которомъ іодъ растворяется съ типичнымъ фіолетовымъ цвѣтомъ, этотъ методъ не примѣнимъ.

Болѣе обширный и болѣе полный матеріалъ могъ дать эбулліоскопическій методъ, хотя и здѣсь встрѣтилось затрудненіе, именно, въ значительной летучести іода при температурѣ кипѣнія растворителей. Во всѣхъ случаяхъ необходимо было опредѣлять содержаніе іода въ парахъ и дѣлать соотвѣтствующія поправки. Это не только очень усложняло самыя измѣренія, не только ограничивало примѣненіе метода лишь къ растворамъ въ наиболѣе летучихъ растворителяхъ, но и вносило нѣкоторое недовѣріе къ получаемымъ результатамъ, такъ какъ не было увѣренности, что поправка сдѣлана вполнѣ точно, ибо законъ Рауля, и то въ приближенномъ видѣ, можно считать доказаннымъ лишь для случая растворовъ нелетучихъ тѣлъ въ летучихъ растворителяхъ.

Въ литературѣ находимъ рядъ опредѣленій молекулярнаго вѣса іода въ его растворахъ въ летучихъ растворителяхъ, при чемъ въ однихъ случаяхъ поправка на летучесть іода была сдѣлана, въ другихъ—нѣтъ. Именно.

Beckmann [1]) по пониженію температуры кипѣнія растворовъ іода въ эфирѣ (цвѣтъ растворовъ бурый) нашелъ молекулярный вѣсъ іода 235—261. По пониженію температуры кипѣнія растворовъ іода въ сѣроуглеродѣ (цвѣтъ растворовъ фіолетовый) онъ же нашелъ молекулярный вѣсъ іода 263—272. Въ этихъ опредѣленіяхъ поправка на присутствіе въ парахъ іода не была сдѣлана.

Въ слѣдующей работѣ *Beckmann* уже совмѣстно съ *Stock'омъ* [2]) сдѣлалъ цѣлый рядъ тщательно проведенныхъ эбулліоскопическихъ измѣреній надъ растворами іода въ различныхъ растворителяхъ. При вычисленіи молекулярнаго вѣса поправка на содержаніе въ парахъ іода сдѣлана. Результаты, полученные ими, сведены въ слѣдующей таблицѣ:

РАСТВОРИТЕЛИ.	Молекулярный вѣсъ іода по пониженію температуры кипѣнія раствора.	
	Поправка на летучесть іода не сдѣлана.	Поправка на летучесть іода сдѣлана.
Четыреххлористый углеродъ . .	370—382	233—241
Хлороформъ	325—316	237—238
Бензолъ	354—335	251—238
Этиловый спиртъ.	342	241
Метиловый спиртъ	261	193
Метилалъ	237	216
Ацетонъ	225	213

[1]) *Beckmann*, Zeitschr. phys. Chem. **5**, 76. 1890.
[2]) *Beckmann und Stock*, Zeitschr. phys. Chem. **17**, 107. 1895.

Аналогичныя измѣренія были сдѣланы еще *Oddo et Sera* [1]). Ими получены для іода слѣдующіе молекулярные вѣса, причемъ поправка на летучесть іода ими была сдѣлана.

Растворители:	Молекулярный вѣсъ іода:
четыреххлористый углеродъ	382—394
сѣроуглеродъ	235—252
бензолъ	273—279
этиловый спиртъ	265—327

Loeb [2]) измѣрилъ упругость пара растворовъ іода въ сѣроуглеродѣ и эфирѣ и по пониженію упругости пара этихъ растворовъ получилъ слѣдующія числа для молекулярнаго вѣса іода: для растворовъ въ эфирѣ—числа 466—577, для растворовъ въ сѣроуглеродѣ—числа 264—326 [3]).

Михайленко и Цельтнеръ [4]) измѣрили упругость пара растворовъ іода въ эфирѣ, сѣроуглеродѣ и хлороформѣ. Измѣренія были проведены тщательно при температурахъ, близкихъ къ темп. 25°. При этой температурѣ упругость пара растворенного іода такъ мала, что не могла замѣтно вліять на наблюденную величину упругости пара раствора; при вычисленіи молекулярнаго вѣса по пониженію упругости пара растворовъ поправка не летучесть іода, поэтому, также не дѣлалась. Получены слѣдующія числа: для растворовъ въ сѣроуглеродѣ молекулярный вѣсъ іода найденъ 283—305; для растворовъ въ эфирѣ молекулярный вѣсъ іода найденъ 237—250; наконецъ, для растворовъ въ хлороформѣ молекулярный вѣсъ іода найденъ 468—465 [5]).

Nernst [6]) производилъ измѣренія молекулярнаго вѣса растворенныхъ въ эфирѣ тѣлъ по методу пониженія растворимости; для растворовъ іода въ эфирѣ по этому методу имъ получены числа 222—239—281, т. е. числа, соотвѣтствующія молекулѣ J_2.

Сводя въ одно цѣлое результаты всѣхъ этихъ измѣреній молекулярнаго вѣса іода въ различныхъ растворителяхъ, необходимо придти къ заключенію, что вообще они не подтвердили того предположенія, что въ растворахъ, окрашенныхъ въ бурый цвѣтъ, молекулы іода сложены изъ четырехъ атомовъ (J_4), а въ растворахъ, окрашенныхъ въ фіолетовый цвѣтъ, молекулы іода составлены изъ двухъ атомовъ. А отсюда слѣдуетъ, что различная окраска растворовъ іода въ различныхъ растворителяхъ обусловливается, по всей вѣроятности, не различіемъ въ молекулярномъ состояніи іода въ этихъ растворахъ, а другими причинами.

Не смотря на эти результаты, та мысль, что различная окраска растворовъ іода обусловливается различной величиной молекулярнаго вѣса іода въ этихъ растворителяхъ, поддерживалась Gautier и Charpy и Krüss'омъ и Thiele.

Gautier et Charpy [7]) свое мнѣніе основывали на наблюденіи, что спектръ поглощенія растворовъ іода въ различныхъ растворителяхъ мѣняется *непрерывно*, образуя „une gamme continue de coloration, allant du violet au brun".

---

[1]) *Oddo et Sera*, Gazz. chim. ital. **21**, 110. 1891.

[2]) *Loeb*, Zeitschr. phys. Chem. **2**, 606. 1888.

[3]) Точность, съ которой была измѣрена упругость пара растворовъ, однако, оставляетъ желать многаго.

[4]) Глава IV.

[5]) Вычисленія молекулярнаго вѣса іода по пониженію упругости пара его растворовъ въ эфирѣ и сѣроуглеродѣ сведены въ таблицѣ LVI стр. 102.

[6]) *Nernst*, Zeitschr. phys. Chem. **6**, 16.

[7]) *Gautier et Charpy*, Compt. rend. **110**. 1890; **111**, 646 1890.

Кромѣ того, они сдѣлали любопытное наблюденіе, что при взбалтываніи съ амальгамой свинца растворовъ іода въ различныхъ растворителяхъ, растворы, окрашенные въ бурый цвѣтъ, даютъ желтую PbJ_2, а растворы, окрашенные въ фіолетовый цвѣтъ, даютъ зеленую массу Pb_2J_2. Съ растворами промежуточнаго цвѣта получается смѣсь іодистыхъ соединеній свинца, цвѣтъ которой непрерывно мѣняется отъ желтаго къ зеленому.

Krüss и *Thiele* [1]), а затѣмъ одинъ *Thiele* [2]) изслѣдовали спектры поглощенія растворовъ іода въ различныхъ растворителяхъ. По ихъ мнѣнію эта различная окраска обусловливается образованіемъ въ растворѣ комплексовъ $(J_2)_n$, которые они наз. *физическими молекулярными аггрегатами.* Обнаружить эти аггрегаты методами кріоскопіи и эбулліоскопіи по ихъ мнѣнію нельзя, какъ нельзя этими методами обнаружить вообще такіе комплексы, молекулярные вѣса компонентовъ которыхъ близки другъ къ другу; напр., методами кріоскопіи и эбулліоскопіи не удается обнаружить комплексовъ пикриновой к-ты съ углеводородами.

2) Мысль о томъ, что окраска растворовъ іода вызывается молекулярными соединеніями іода съ растворителями поддерживалась Beckmann'омъ и Stock'омъ и Vaubel'емъ.

Beckmann и *Stock* [3]) основывались на томъ, что ихъ кріоскопическія и эбулліоскопическія опредѣленія молекулярнаго вѣса іода въ растворахъ дали одинаково, какъ для растворовъ бурыхъ, такъ и для растворовъ фіолетовыхъ, числа, соотвѣтствующія молекулѣ J_2.

Vaubel [4]) обращаетъ вниманіе на то, что растворители, въ которыхъ іодъ растворяется съ бурымъ цвѣтомъ, содержатъ въ своей молекулѣ или кислородъ или азотъ, т. е. элементы, способные мѣнять свою атомность на высшую. Въ первомъ случаѣ получаются оксоніевыя соединенія, во второмъ случаѣ—соединенія, содержащія пятивалентный азотъ. Эти свои заключенія Vaubel обосновываетъ на данныхъ наблюденія спектровъ растворовъ іода.

Итакъ, вопросъ о состояніи іода въ растворахъ остается пока открытымъ. Осмотическіе методы опредѣленія молекулярнаго вѣса растворенныхъ тѣлъ не подтвердили существованія молекулъ J_4; но въ то же время и не дано убѣдительныхъ доказательствъ того, что въ этихъ растворахъ содержатся молекулярныя соединенія іода съ растворителемъ, а также не опредѣленъ и ихъ составъ.

Молекулярный вѣсъ іода въ растворахъ по парціальной плотности растворителя раствора.

Въ теченіи своихъ работъ по соотношенію между парціальной плотностію растворителя въ растворѣ и осмотическимъ давленіемъ мной, между прочимъ, была измѣрена и плотность растворовъ іода въ различныхъ органическихъ растворителяхъ (Глава III). Кромѣ того, была измѣрена упругость пара растворовъ іода въ эфирѣ и сѣроуглеродѣ (Глава IV). Этими данными мы воспользовались для вычисленія молекулярныхъ вѣсовъ іода по формулѣ (62 bis). Эти вычисленія сведены въ таблицахъ XXXVIII—XLVI. Кромѣ того, сравненіемъ величинъ $\frac{s_1}{s_0}$ и $\frac{p_1}{p_0}$ для растворовъ іода въ эфирѣ былъ вычисленъ комплексъ іода съ растворителемъ, содержащійся въ этихъ растворахъ (таблица XI). Теперь, въ таблицѣ LVIII сведемъ полученные результаты и сравнимъ ихъ съ результатами, полученными другими авторами и другими методами.

---

1) *Krüss und Thiele*, Zeitschr. für anorg. chem. **7**, 52. 1894.
2) *Thiele*, Zeitschr. phys. Chem. **16**, 177. 1895.
3) *Beckmann und Stock*, Zeitschr. phys. Chem. **17**, 107. 1895.
4) *Vaubel*, Journ. für. pract. Chem. **63**, 381.

Таблица LVIII.

Молекулярные вѣса іода въ растворахъ въ органическихъ растворителяхъ.

РАСТВОРИТЕЛИ	*M* по пониженію темп. замерз	*M* по пониженію темп. кипѣнія; неиспр.	*M* по пониженію темп. кипѣнія; испр.	*M* по пониженію упругости пара	*M* по пониженію парціальной плотности растворителя.
сѣроуглеродъ	—	—	235—252	283 - 305	243—252
хлороформъ	—	325—316	237—231	468—465	343—315
четыреххлористый углеродъ	—	370—382	233—241 (Beckm.) 382—394 (Oddo)	—	430—229
бромистый этиленъ	225 - 257 (Beckm.) 330 - 345 (Gautier)	—	—	—	346—349
бензолъ	—	354—335	251—238 (Beckm.) 273—279 (Oddo)	—	358—364
нитробензолъ	—	—	—	—	343—364
анилинъ	—	—	—	—	640—590
эфиръ	—	235—261	—	237—250	499—567
уксусная к-та	249 - 264 (Beckm.) 330 - 345 (Gautier.)	—	—	—	350 - 343

Итакъ, въ растворахъ въ сѣроуглеродѣ (цвѣтъ растворовъ типичный фіолетовый) для молекулярнаго вѣса іода всѣ примѣненные методы согласно даютъ числа, соотвѣтствующія молекулѣ J_2.

Для молекулярнаго вѣса іода, растворенного въ эфирѣ (растворъ окрашенъ въ типичный бурый цвѣтъ), методъ тонометрическій даетъ числа, соотвѣтствующія молекулѣ J_2; методъ же денсиметрическій даетъ числа, соотвѣтствующія молекулѣ J_4. Сравненіе же величинъ относительной парціальной плотности растворителя въ жидкой и парообразной фазахъ позволяетъ вычислить, что въ этихъ растворахъ молекула растворителя связана въ комплексъ съ J_4 (Табл. XI).

Для растворовъ іода въ анилинѣ денсиметрическій методъ также даетъ величины, соотвѣтствующіе J_4. Но здѣсь прямой опытъ подтвердилъ (Глава III), что анилинъ вступаетъ во взаимодѣйствіе съ іодомъ (нѣтъ сомнѣнія, сначала образуется комплексъ, который затѣмъ распадается съ образованіемъ HJ).

Для растворовъ іода въ четыреххлористомъ углеродѣ денсиметрическій методъ далъ числа непрерывно спускающіяся отъ 430 до 229, по мѣрѣ того, какъ концентрація растетъ отъ 0,22% до 2,72%. Нѣтъ сомнѣнія, что и это явленіе связано съ образованіемъ комплексовъ между іодомъ и CCl_4.

Для растворовъ въ другихъ, приведенныхъ въ таблицѣ растворителяхъ (цвѣтъ раствора красный различныхъ оттѣнковъ), для молекулярнаго вѣса іода денсиметрическій методъ далъ числа, соотвѣтствующіе молекулѣ J_3 или смѣси молекулъ J_2 и J_4.

Глава III.

Опыты опредѣленія удѣльнаго вѣса растворовъ.

Опредѣленія удѣльнаго вѣса растворовъ были предприняты съ цѣлью получить новый опытный матеріалъ для изученія соотношенія между плотностью растворовъ и упругостью ихъ пара [1]).

Изъ существующихъ методовъ опредѣленія плотностей жидкихъ тѣлъ былъ выбранъ методъ пикнометрическій, какъ методъ очень точный и наиболѣе доступный въ тѣхъ условіяхъ, въ которыхъ мнѣ приходилось работать. За образецъ я избралъ работу Менделѣева „Разсужденіе о соединеніи спирта съ водой" 1865. Такъ какъ парціальныя плотности растворителя съ измѣненіемъ концентраціи раствора мѣняются вообще очень мало и такъ какъ желательно было изслѣдовать растворы также и слабые и, притомъ, въ растворителяхъ часто летучихъ, то къ возможно точному опредѣленію удѣльныхъ вѣсовъ были приложены особыя старанія.

Степень точности отдѣльнаго пикнометрическаго опредѣленія зависитъ:

1) отъ бо́льшихъ или меньшихъ удобствъ выбранной формы пикнометра;

2) отъ совершенства наполненія пикнометра (не должно оставаться прилипшихъ къ стеклу пузырьковъ) и отъ степени точности, съ которой установленъ объемъ;

3) отъ степени точности, съ которой измѣрена температура;

4) отъ степени точности взвѣшиванія;

5) отъ степени точности опредѣленія постоянныхъ пикнометра;

6) отъ степени точности формулы, по которой производятъ вычисленіе уд. вѣса (вводятъ поправки, или пренебрегаютъ ими);

7) наконецъ, такъ какъ найденныя плотности или уд. вѣса относятся къ опредѣленному веществу или раствору, то вѣрность чиселъ зависитъ еще отъ того, насколько хорошо очищено вещество и насколько точно данъ составъ раствора.

Описаніе пикнометра. Всѣ наиболѣе употребительныя формы пикнометровъ были мной испробованы и наиболѣе подходящимъ оказался пикнометръ, предложенный Д. И. Менделѣевымъ.

Пикнометръ Менделѣева въ той формѣ, какъ онъ описанъ въ выше цитированной работѣ, состоитъ изъ яйцевиднаго стекляннаго сосуда съ впаяннымъ внутрь термометромъ и съ двумя боковыми капиллярными тру-

---

[1]) Главы I и II.

бочками, служащими для наполненія пикнометра. Эти капиллярныя трубочки градуированы и закрываются пришлифованными стеклянными пробочками. Когда пикнометръ наполненъ жидкостью и установилась температура, то измѣряютъ уровень жидкости въ обоихъ капиллярныхъ трубочкахъ и, такъ какъ на трубочкахъ нанесены дѣленія и емкость этихъ дѣленій напередъ опредѣлена, то есть всѣ данныя точно опредѣлить объемъ жидкости въ пикнометрѣ.

Пикнометръ Менделѣева обладаетъ слѣдующими удобствами: 1) его легко наполнять и промывать, 2) жидкость въ немъ не испаряется, такъ какъ закрыта пробками, 3) въ немъ есть запасное пространство на случай расширенія раствора.

Послѣднія два обстоятельства особенно важны при работѣ съ летучими органическими растворителями. Именно, во время операціи вытиранія пикнометра жидкость, наполняющая пикнометръ, нагрѣваясь отъ теплоты рукъ, быстро расширяется, и, если при этомъ успѣваетъ смочить пробочки, закрывающія пикнометръ (а это случается часто), то нѣтъ возможности наполненный пикнометръ взвѣсить, такъ какъ около пробки происходитъ сильное испареніе жидкости. По этой причинѣ пикнометры обычной формы, напр., Шпренгеля и Оствальда, оказались совершенно непригодны для опредѣленія уд. вѣса такихъ летучихъ жидкостей, какъ эфиръ, бензолъ и др.

При работѣ съ пикнометромъ Менделѣева оказалось, однако, что операціи градуированія обѣихъ капиллярныхъ трубочекъ и измѣренія уровней жидкости въ нихъ довольно кропотливы; кромѣ того, стѣнки трубочекъ выше уровня жидкости *покрываются растворомъ*, объемъ и концентрація котораго неизвѣстны и не могутъ быть опредѣлены;—вытереть же трубочки не было возможности.

Поэтому, я предпочелъ устанавливать всегда одинъ и *тотъ же уровень* въ одной трубочкѣ, именно, лѣвой; правую же трубочку я наполнялъ цѣликомъ растворомъ и закрывалъ ее быстро пробочкой такъ, чтобы не осталось пузырьковъ воздуха. Для того, чтобы избѣжать испаренія около пробки я пробку защищалъ еще *хорошо пришлифованнымъ стеклянным колпачкомъ*, какъ это показано на рисункѣ (12). Опыты показали, что въ этомъ случаѣ, *если только шлифъ колпачка какимъ либо образомъ не смоченъ*, *испаренія*, даже въ случаѣ такихъ летучихъ жидкостей, какъ эфиръ и бензолъ, *не происходитъ*. Конечно, необходимо, чтобы пробочка и колпачекъ были хорошо пришлифованы.

Можетъ возникнуть опасеніе, что при запираніи пробочки она не всегда входитъ въ одно и тоже мѣсто, такъ что объемъ пикнометра, при разныхъ положеніяхъ пробочки, не одинъ и тотъ же. Опыты, однако, показали, что бояться этого нѣтъ основанія. Дѣйствительно, пробочка слишкомъ мала (діам. около $1^1/_2$ mm.) и, если она хорошо пришлифована, то небольшія разницы въ ея положеніи не отражаются замѣтно на объемѣ пикнометра.

Хотя вторая трубочка была градуирована, тѣмъ не менѣе уровень въ этой трубочкѣ по соображеніямъ, высказаннымъ выше, доводился всегда до опредѣленной мѣтки. Мѣтка находилась близко отъ расширенія капиллярной трубочки и потому всегда была возможностъ при помощи жгутика изъ пропускной бумаги установить точно уровень и осушить стѣнки выше уровня.

Пикнометры, по особому заказу, выполненному фирмой „Dr. H. Geisler nachf. Franz Müller въ Боннѣ, были сдѣланы изъ іенскаго, мало гигроскопическаго стекла. Стеклянныя пробочки и колпачекъ были такъ

тщательно пришлифованы, какъ этого только можно было желать. Шкалы термометровъ, впаянныхъ въ пикометры, были раздѣлены на $^1/_{10}$ доли градуса. Работа опредѣленія уд. вѣса пикнометромъ производилась слѣдующимъ образомъ.

Наполненіе пикнометра. Сначала пикнометръ тщательно промывался спиртомъ, эфиромъ и высушивался.

Высушиваніе производилось продуваніемъ чрезъ пикнометръ, съ помощью мѣха или дутья, струи хорошо осушеннаго хлористымъ кальціемъ воздуха.

Затѣмъ, пикнометръ наполнялся растворомъ.

Наполненіе производилось или всасываніемъ въ пикнометръ раствора или, въ случаяхъ летучихъ жидкостей, *вдавливаніемъ* раствора въ пикнометръ. Послѣдняя манипуляція производилась такъ: сосудъ, содержащій растворъ, закрывался пробкой съ двумя отверстіями; черезъ одно отверстіе проходила трубка, соединяющаяся шлифомъ съ одной изъ боковыхъ трубочекъ (правой) пикнометра (она была погружена въ растворъ и доходила до дна сосуда), черезъ другое отверстіе проходила согнутая подъ прямымъ угломъ трубочка, оканчивающаяся надъ растворомъ и соединенная съ мѣхомъ или дутьемъ. При небольшомъ избыткѣ давленія въ сосудѣ съ растворомъ, растворъ безъ потери испареніемъ медленно и равномѣрно переливался въ пикнометръ.

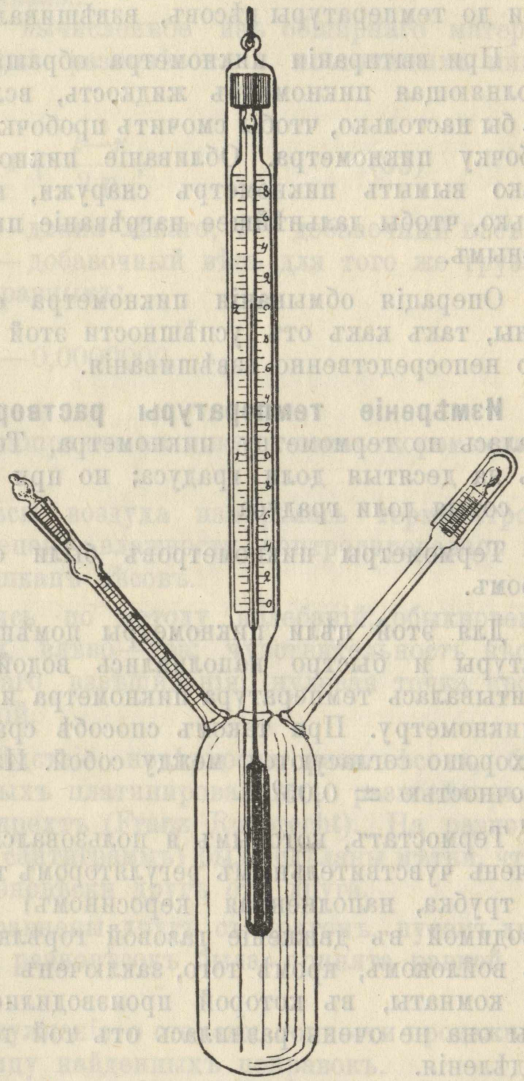

Рис. 12.

Съ помощью сушилокъ, наполненныхъ крѣпкой сѣрной кислотой и твердымъ ѣдкимъ кали, изслѣдуемый растворъ былъ хорошо огражденъ отъ всасывающаго или дующаго приспособленій.

Операція наполненія пикнометра, не смотря на всю ея видимую простоту, требуетъ, однако, нѣкотораго навыка.

Наполненный пикнометръ закрывался пробочками и помѣщался въ термостатѣ. Когда температура устанавливалась (о чемъ составлялось сужденіе по термометру *пикнометра*), лѣвая трубочка открывалась и уровень жидкости въ ней доводился до разъ навсегда намѣченной черты. Это дѣлалось при помощи жгутика изъ папиросной или пропускной бумаги; такимъ же жгутикомъ стѣнки трубочки выше мѣтки тщательно осушивались отъ раствора,

которымъ они были раньше смочены. Какъ только уровень жидкости въ боковой трубочкѣ доведенъ до мѣтки и стѣнки ея хорошо осушены, трубочка опять закрывалась пробкой (на этотъ разъ возможно плотно), пикнометръ вынимался изъ термостата, обливался снаружи спиртомъ и эфиромъ, тщательно вытирался сначала пропускной бумагой, затѣмъ замшей и, по охлажденіи до температуры вѣсовъ, взвѣшивался.

При вытираніи пикнометра обращалось особое вниманіе на то, чтобы наполняющая пикнометръ жидкость, вслѣдствіе теплоты рукъ не расширилась бы настолько, чтобы смочить пробочку, закрывающую лѣвую капиллярную трубочку пикнометра. Обливаніе пикнометра эфиромъ имѣетъ цѣлью не только вымыть пикнометръ снаружи, но и понизить его температуру настолько, чтобы дальнѣйшее нагрѣваніе пикнометра отъ рукъ не могло быть опаснымъ.

Операція обмыванія пикнометра снаружи и его обсушиваніе очень важны, такъ какъ отъ успѣшности этой операціи зависитъ успѣхъ слѣдующаго непосредственно взвѣшиванія.

Измѣреніе температуры раствора. Температура раствора отсчитывалась по термометру пикнометра. Термометръ пикнометра былъ раздѣленъ на десятыя доли градуса; но при помощи лупы легко было отсчитывать сотыя доли градуса.

Термометры пикнометровъ были сравнены съ нормальнымъ термометромъ.

Для этой цѣли пикнометры помѣщались въ ванну опредѣленной температуры и быстро наполнялись водой ванны. Черезъ нѣкоторое время отсчитывалась температура пикнометра и температура ванны по нормальному пикнометру. При такомъ способѣ сравненія числа отдѣльныхъ наблюденій хорошо согласуются между собой. Измѣреніе температуры призводилось съ точностью $\pm$ 0,05^0.

Термостатъ, которымъ я пользовался, былъ термостатъ типа Оствальда съ очень чувствительнымъ регуляторомъ температуры (вилообразная стеклянная трубка, наполненная керосиномъ) съ мѣшалкой въ видѣ мельницы, приводимой въ движеніе газовой горѣлкой. Термостатъ былъ хорошо окутанъ войлокомъ, кромѣ того, заключенъ еще въ желѣзную муфту. Температура комнаты, въ которой производились опредѣленія, подгонялась такъ, чтобы она не очень разнилась отъ той температуры, для которой дѣлались опредѣленія.

Такъ, всѣ опредѣленія уд. вѣса растворовъ при 15^0 были сдѣланы въ комнатѣ, температура которой держалась въ предѣлахъ 13^0—14^0. Опредѣленія плотности растворовъ при 25^0 были произведены въ комнатѣ, температура которой зимой колебалась въ предѣлахъ 18^0—20^0, а лѣтомъ 22^0—24^0.

При такихъ условіяхъ оказалось возможнымъ въ термостатѣ поддерживать температуру постоянной въ предѣлахъ $\mp$ 0,02^0—0,05^0.

Пикнометръ погружался въ воду термостата возможно глубже, такъ что вся главная яйцевидная часть пикнометра была въ водѣ. Наружу высовывались, однако, капиллярныя трубочки приблизительно на 10 mm. Такъ какъ обѣ эти трубочки, одна цѣликомъ, другая частью, были наполнены растворомъ, который имѣлъ температуру не ванны, а окружающаго ванну воздуха, то въ опредѣленіи уд. вѣса дѣлалась ошибка. Она оказалась ничтожной и её можно было оставить безъ вниманія.

Взвѣшиваніе. Всѣ взвѣшиванія производились на короткоплечихъ вѣсахъ Сарторіуса (лучшая модель), съ максимальной нагрузкой въ 200 граммъ.

Вѣсы были установлены такъ, что показывали чувствительность въ среднемъ 2,5, т. е. при перегрузкѣ въ 1 *mg.* отклоненіе отъ положенія равновѣсія равнялось 2,5 дѣленій шкалы.

Отношеніе плечъ коромысла, вычисленное изъ обширнаго матеріала двойныхъ взвѣшиваній (при провѣркѣ разновѣсокъ и постоянныхъ пикнометровъ) по формулѣ:

$$\frac{R}{L} = 1 + \frac{l-r}{2p}, \qquad (63)$$

гдѣ R длина праваго коромысла, L—длина лѣваго, l — добавочный вѣсъ для груза p на лѣвой чашкѣ вѣсовъ, r — добавочный вѣсъ для того же груза на правой чашкѣ вѣсовъ [1]), оказалось равнымъ:

$$\frac{R}{L} = 1 - 0{,}0000002.$$

При вычисленіи уд. вѣсовъ поправка на длину плечъ коромысла не дѣлалась.

Температура окружающаго вѣсы воздуха измѣрялась термометромъ, помѣщеннымъ въ шкапѣ вѣсовъ. Степень влажности контролировалась гигрометромъ, помѣщеннымъ тоже въ шкапѣ вѣсовъ.

Всѣ взвѣшиванія производились по методу колебаній; обыкновенно, вправо наблюдалось три колебанія, влѣво—два; чувствительность вѣсовъ опредѣлялась для каждаго отдѣльнаго взвѣшиванія; нулевая точка провѣрялась для каждой серіи взвѣшиваній.

Чтобы избѣжать ошибки вслѣдствіе невѣрности разновѣсокъ, былъ спеціально заказанъ наборъ латунныхъ платинированныхъ разновѣсокъ извѣстной вѣнской фирмѣ Францъ Рупрехтъ (Franz Rueprecht). На разновѣскахъ одноименныхъ (1 граммъ и 1 сантиграммъ) были сдѣланы мѣтки, чтобы можно было отличать отдѣльныя разновѣски другъ отъ друга.

Разновѣски были тщательно сравнены другъ съ другомъ, путемъ двойного взвѣшиванія, при чемъ сумма разновѣсокъ была принята равной 100 граммамъ.

Чтобы можно было составить сужденіе о степени точности продажныхъ разновѣсокъ, я привожу здѣсь таблицу найденныхъ поправокъ.

100 gr.	=	100 —	0,00055 gr.
50 „	=	50 —	0,00018 „
20 „	=	20 —	0,00022 „
10 „	=	10 —	0,00003 „
10 *„	=	10 +	0,00001 „
5 „	=	5 —	0,00042 „

---

[1]) *Кольраушъ.* Руководство къ практикѣ физическихъ измѣреній.

$$2 \text{ gr.} = 2 - 0{,}00005 \text{ gr.}$$

$$1 \text{ „} = 1 + 0{,}00004 \text{ „}$$

$$1^{*} = 1 - 0{,}00005 \text{ „}$$

$$1^{**} = 1 - 0{,}00001 \text{ „}$$

Для платиновыхъ разновѣсокъ (долей грамма) поправка лежала въ предѣлахъ чувствительности вѣсовъ.

Всѣ взвѣшиванія исправлялись на потерю вѣса въ воздухѣ по слѣдующей формулѣ:

$$M_1 = P_1 - \lambda\left(\frac{P_1}{8{,}4} - V_1\right) \qquad (64)$$

Въ этой формулѣ обозначаютъ:

M_1 — истинный вѣсъ взвѣшиваемаго тѣла (вѣсъ въ пустотѣ);

P_1 — вѣсъ тѣла, найденный непосредственнымъ взвѣшиваніемъ въ воздухѣ;

V_1 — объемъ взвѣшиваемаго тѣла;

λ — плотность воздуха (по отношенію къ водѣ при 4^0) въ шкапѣ вѣсовъ во время операціи взвѣшиванія;

8,4 — плотность латунныхъ разновѣсокъ.

Потеря вѣса платиновыми разновѣсками въ воздухѣ (долями грамма) не принималась во вниманіе.

Итакъ, чтобы сдѣлать поправку на потерю вѣса въ воздухѣ, необходимо знать V_1—объемъ взвѣшиваемаго тѣла и λ—плотность воздуха во время взвѣшиванія.

V_1—объемъ пикнометра былъ—опредѣленъ для каждаго пикнометра отдѣльнымъ опытомъ. Способы опредѣленія и соотвѣтствующія вычисленія будутъ приведены ниже.

λ высчитывалась по формулѣ:

$$\lambda = \frac{0{,}001295}{1 + 0{,}004\, t^0} \times \frac{b}{760} \qquad (65)$$

гдѣ: 0,001295—вѣсъ одного кубич. см. воздуха при нормальныхъ условіяхъ давленія и температуры;

b — барометрическое давленіе въ моментъ взвѣшиванія;

t^0 — температура въ моментъ взвѣшиванія [1]).

Формула эта выведена въ томъ предположеніи, что воздухъ наполовину насыщенъ водяными парами. На самомъ дѣлѣ этого нѣтъ и, конечно, при такомъ способѣ вычисленія величины λ допускается ошибка. Ошибкой этой, однако, оказалось возможнымъ пренебречь. Именно, въ шкапѣ вѣсовъ не было осушителей; поэтому, влажность воздуха въ шкапѣ вѣсовъ колебалась въ близкихъ предѣлахъ около числа 50%. Нѣсколько контрольныхъ опытовъ вычисленія λ, на основаніи данныхъ точнаго измѣренія влажности въ шкапѣ вѣсовъ,

---

1) *Кольраушъ*. Руководство къ практикѣ физическихъ измѣреній.

показали, дѣйствительно, что въ общемъ ошибка не велика и замѣтнымъ образомъ не отражается на конечномъ результатѣ.

Такъ какъ было затруднительно каждый разъ вычислять величину λ, то я составилъ разъ навсегда таблицу. Въ виду того, что ни въ одной изъ извѣстныхъ мнѣ справочныхъ книгъ я не нашелъ таблицы, дающей величины λ (вычисленной по формулѣ 65) для разныхъ значеній температуры и давленія, то я привожу свою таблицу, въ предположеніи, что кому-либо она сбережетъ время.

Таблица LIX.

Величины λ (плотности воздуха, на половину насыщеннаго парами воды, по отношенію къ водѣ при 4^0) для различныхъ значеній t^0 и давленія b, вычисленныя по формулѣ: $\lambda = \frac{0,001295}{1+0,004t^0} \times \frac{b}{760}$.

t^0	14^0	15^0	16^0	17^0	18^0	19^0	20^0	21^0	22^0	23^0	24^0	25^0	t^0
b mm.	λ												b mm.
732	0,001181	1176	1172	1168	1163	1159	1155	1152	1146	1142	1138	1134	732
734	1185	1180	1175	1171	1166	1162	1158	1154	1149	1145	1141	1137	734
736	1188	1183	1179	1174	1170	1165	1161	1157	1153	1148	1144	1140	736
738	1191	1186	1182	1178	1173	1168	1164	1160	1156	1151	1147	1143	738
740	1194	1190	1185	1180	1176	1172	1167	1163	1159	1155	1151	1146	740
742	1198	1193	1188	1183	1179	1175	1171	1166	1162	1158	1154	1149	742
744	1201	1196	1191	1187	1182	1178	1174	1170	1165	1161	1157	1152	744
746	1204	1199	1195	1190	1186	1181	1177	1173	1168	1164	1160	1155	746
748	1207	1203	1198	1193	1189	1185	1180	1176	1172	1167	1163	1159	748
750	1210	1206	1201	1197	1192	1188	1183	1179	1175	1170	1166	1162	750
752	1214	1209	1204	1200	1195	1191	1187	1182	1178	1173	1169	1165	752
754	1217	1212	1207	1203	1198	1194	1190	1185	1181	1176	1172	1168	754
756	1220	1215	1211	1206	1202	1197	1193	1188	1184	1180	1175	1171	756
758	1223	1218	1214	1209	1205	1201	1196	1192	1187	1183	1178	1174	758
760	1226	1222	1217	1213	1208	1204	1199	1195	1190	1186	1181	1177	760

Число, полученное при взвѣшиваніи, зависитъ не только отъ равноплечности и чувствительности вѣсовъ, отъ вѣрности разновѣсокъ и точности поправокъ, но и отъ того случайнаго состоянія, въ которомъ находится взвѣшиваемый предметъ.

Подъ случайнымъ состояніемъ я подразумѣваю здѣсь слѣдующее явленіе.

Извѣстно, что при взвѣшиваніи стеклянныхъ сосудовъ получаются различные результаты, смотря по тому, произведено ли взвѣшиваніе непосредственно послѣ вытиранія сосуда сухой тряпочкой, или послѣ того, какъ предметъ оставался нѣкоторое время стоять. При большой поверхности взвѣшиваемыхъ предметовъ эти разницы достигаютъ часто очень замѣтныхъ величинъ.

Явленіе это обыкновенно объясняютъ тѣмъ, что на поверхности взвѣшиваемыхъ предметовъ конденсируется слой газовъ воздуха и паровъ воды, слой, который удаляется лишь съ большимъ трудомъ въ пустотѣ при нагрѣваніи. Величина этого слоя зависитъ отъ свойствъ стекла, отъ давленія и влажности атмосферы, наконецъ, отъ того, какъ скоро взвѣшивается предметъ послѣ вытиранія его.

Такъ какъ всѣ взвѣшиванія невозможно производить при одинаковыхъ условіяхъ, то нужно было бы или устранить эту конденсацію или ввести поправку, или, по крайней мѣрѣ, опредѣлить размѣры ошибки.

Оствальдъ думаетъ устранить вліяніе конденсаціи тѣмъ, что всѣ взвѣшиванія предлагаетъ производить при maximum'ѣ конденсированнаго слоя. Для этого онъ рекомендуетъ стеклянный сосудъ передъ взвѣшиваніемъ вытирать влажной тряпочкой.

Попытка примѣнить это предложеніе на практикѣ, однако, не дала мнѣ удовлетворительныхъ результатовъ. И такъ какъ при вытираніи влажной тряпочкой всегда оставалось сомнѣніе, не слишкомъ ли много сосуду сообщено влажности, то я отказался отъ этого способа и остановился на слѣдующемъ способѣ подготовленія пикнометровъ къ взвѣшиванію.

Мои пикнометры, ёмкостью въ среднемъ около 25 к. см., были приготовлены изъ такъ наз. іенскаго, не гигроскопическаго стекла. Предъ каждымъ взвѣшиваніемъ пикнометръ снаружи обмывался тщательно спиртомъ и эфиромъ, и вытирался сначала пропускной бумагой, а затѣмъ окончательно мягкой лайкой или замшей. Въ шкапѣ вѣсовъ пикнометръ оставался лишь столько времени, сколько нужно было, чтобы принять температуру окружающаго воздуха, затѣмъ взвѣшивался.

Оставалось путемъ опыта опредѣлить, насколько сходные результаты получаются при взвѣшиваніи такимъ образомъ подготовленныхъ пикнометровъ.

Въ слѣдующей таблицѣ приведены числа 12 взвѣшиваній пустого рабочаго пикнометра № 4, произведенныхъ на протяженіи 3-хъ лѣтъ, при разныхъ условіяхъ давленія и температуры. Полная ёмкость этого пикнометра была равна 34,176 к. см., внутренняя ёмкость была равна 20,3079 к. см. Такъ какъ пикнометръ взвѣшивался пустымъ, то конденсація могла происходить на наружныхъ и внутреннихъ стѣнкахъ пикнометра. Всѣ взвѣшиванія произведены на однихъ и тѣхъ же вѣсахъ, одними и тѣми же разновѣсками. Температура во время взвѣшиванія колебалась въ предѣлахъ 15^0—24^0, давленіе—въ предѣлахъ 736—753 mm.

Истинный вѣсъ (вѣсъ въ пустотѣ) вычислялся по формулѣ (64).

Таблица LX.

	Темп.	Bar.	Вѣсъ въ воздухѣ.	Вѣсъ въ пустотѣ.	
			gr.	gr.	
1) 18 Декабря 1899 г.	15°	749 mm.	24,89450	24,90723	
2) 30 „ „	15°	753 „	24,89418	24,90699	
3) 10 Января 1900 г.	18°	751 „	24,89473	24,90736	
4) 20 Мая 1900 г.	22°	747 „	24,89497	24,90737	
5) 28 „ „	24°	745 „	24,89474	24,90701	среднее **24,90706**
6) 29 „ „	22°	744 „	24,89460	24,90695	
7) 14 Іюня 1900 г.	19°	734 „	24,89454	24,90684	
8) 3 Февраля 1902 г.	14°	759 „	24,89400	24,90670	
9) 24 Марта 1902 г.	17°	745 „	24,89452	24,90725	
10) 3 Ноября 1902 г.	15°	751 „	24,89422	24,90715	
11) 11 Марта 1903 г.	18°	749 „	24,89409	24,90683	

Изъ приведенныхъ данныхъ по способу наименьшихъ квадратовъ находимъ, что вѣроятная погрѣшность отдѣльнаго взвѣшиванія равна ±0,00015. Вѣроятная погрѣшность средняго вывода равна ±0,000046.

Эту точность взвѣшиваній я счелъ достаточной для изслѣдованій этого рода.

Вычисленіе удѣльнаго вѣса изъ данныхъ опыта. Плотностью называется отношеніе

$$\frac{M}{V},$$

гдѣ M есть масса изслѣдуемаго тѣла, V—его объемъ.

Величина M, т. е. масса раствора въ объемѣ пикнометра находится изъ равенства

$$M = M_2 - M_1,$$

гдѣ M_1—истинный вѣсъ ненаполненнаго пикнометра, M_2—истинный вѣсъ наполненнаго до черты пикнометра.

Величина V (объемъ изслѣдуемаго тѣла) равна ёмкости пикнометра до черты при температурѣ опредѣленія уд. вѣса.

Величина M_1—истинный вѣсъ (вѣсъ въ пустотѣ) ненаполненнаго пикнометра—вычислялся изъ данныхъ взвѣшиванія въ воздухѣ ненаполненнаго пикнометра по формулѣ:

$$M_1 = P_1 + \left(V_0 - V_1 - V_2 - \frac{P}{8,4}\right)\lambda \qquad (66)$$

Величина M_2—истинный вѣсъ (вѣсъ въ пустотѣ) наполненнаго до черты пикнометра вычислялся изъ данныхъ взвѣшиванія въ воздухѣ наполненнаго до черты пикнометра по формулѣ:

$$M_2 = P_2 + \left(V_0 - V_2 - \frac{P_2}{8,4}\right)\lambda \qquad (67)$$

Отсюда плотность:

$$S = \frac{P_2 + \left(V_0 - V_2 - \frac{P_2}{8,4}\right)\lambda - M_1}{V_1} \qquad (68)$$

Въ этихъ формулахъ обозначаютъ:

P_1—вѣсъ ненаполненнаго пикнометра въ воздухѣ;

P_2—вѣсъ наполненнаго до черты пикнометра въ воздухѣ;

V_0—полная воздухоизмѣщаемость пикнометра;

V_1—ёмкость пикнометра до черты;

V_2—ёмкость трубочки пикнометра отъ черты до пробочки;

λ — плотность воздуха во время операціи взвѣшиванія;

8,4—уд. вѣсъ латунныхъ разновѣсокъ.

Величины M_1, V_0, V_1 и V_2 для каждаго даннаго пикнометра суть величины *постоянныя*. Для каждаго рабочаго пикнометра они опредѣлялись всегда изъ ряда (никогда меньше трехъ) наблюденій.

Опредѣленіе постоянныхъ пикнометровъ. Въ своихъ работахъ измѣренія удѣльнаго вѣса растворовъ я пользовался 4-мя пикнометрами описаннаго образца. Одинъ изъ нихъ имѣлъ ёмкость около 10 к. см.; ёмкость трехъ другихъ колебалась въ предѣлахъ 20—30 к. см.

Мои первыя измѣренія удѣльнаго вѣса были произведены съ помощью пикнометра въ 10 к. см. Въ виду сравнительно небольшихъ размѣровъ пикнометра я счелъ возможнымъ при вычисленіи уд. вѣса изъ данныхъ, полученныхъ при работѣ съ этимъ пикнометромъ, пользоваться упрощенной формулой (Кольраушъ), именно:

$$S\frac{t^0}{4^0} = \frac{P_2'}{P_0'}(D_{t^0} - 0,0012) + 0,0012 \qquad (69)$$

гдѣ

P_2'—вѣсъ раствора въ объемѣ пикнометра, найденный по разности двухъ взвѣшиваній въ воздухѣ;

P'_0 — вѣсъ воды въ объемѣ пикнометра при темп. опредѣленія уд. вѣса, найденный по разности двухъ взвѣшиваній въ воздухѣ;

D_t — плотность воды при темп. опредѣленія уд. вѣса;

0,0012—средняя плотность (по отношенію къ водѣ) воздуха.

Всѣ послѣдующія опредѣленія уд. вѣса (значительно бо́льшая часть) были произведены съ тремя другими пикнометрами. При вычисленіи уд. вѣса изъ данныхъ, полученныхъ съ этими пикнометрами, я пользовался уже вышеприведенной точной формулой (68) и для всѣхъ этихъ пикнометровъ были возможно тщательно опредѣлены постоянныя: *вѣсъ пустого пикнометра въ пустотѣ* (M_1), *воздухоизмѣщаемость пикнометра* (V_0), *ёмкость пикнометра до черты* (V_1), *ёмкость отъ черты до пробочки* (V_2).

1) *Опредѣленіе воздухоизмѣщаемости пикнометра* (V_0). Воздухоизмѣщаемостью пикнометра названъ объемъ воздуха, вытѣсняемый пикнометромъ, когда одна боковая трубочка пикнометра закрыта пробочкой съ колпачкомъ, другая—пробочкой.

Воздухоизмѣщаемость пикнометра опредѣлялась такъ.

Въ пикнометръ наливалось воды столько, чтобы онъ тонулъ въ водѣ; затѣмъ трубочки пикнометра закрывались пробочками и пикнометръ взвѣшивался сначала въ воздухѣ, а затѣмъ на гидростатическихъ вѣсахъ въ водѣ.

Пусть

вѣсъ пикнометра въ воздухѣ найденъ P_1;

вѣсъ пикнометра въ водѣ найденъ P_2;

плотность воздуха во время взвѣшиванія въ воздухѣ была λ;

плотность воды во время взвѣшиванія въ водѣ была d;

Тогда воздухоизмѣщаемость пикнометра (V_0) опредѣлится изъ слѣдующаго выраженія:

$$V_0 = \frac{P_1 - P_2 - \frac{P_1 - P_2}{8,4}\lambda}{d - \lambda} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (70)$$

2) *Опредѣленіе ёмкости пикнометра до черты* (V_1). Опредѣленіе ёмкости пикнометра до черты, ввиду особой важности этой постоянной, производилось особенно тщательно при соблюденіи всѣхъ возможныхъ предосторожностей. Для этой цѣли пикнометръ наполнялся водой, вносился въ термостатъ и, когда устанавливалась точно та температура, при которой производилось опредѣленіе уд. вѣса, устанавливался уровень на чертѣ. Затѣмъ пикнометръ взвѣшивался.

Вода для наполненія пикнометра приготовлялась изъ обыкновенной дистиллированной—перегонкой послѣдней съ марганцовокислымъ каліемъ, сначала въ кисломъ, затѣмъ въ щелочномъ растворѣ [1]). Электропроводность

---

[1]) *Harry Jones and E. Mackay,* Zeitschr. phys. Chem. **22**, 237. 1897.

приготовленной такимъ образомъ воды колебалась въ предѣлахъ $1{,}482 \times 10^{-6}$ — $2{,}109 \times 10^{-6}$. Прежде чѣмъ наполнять пикнометръ, вода кипятилась нѣкоторое время подъ уменьшеннымъ давленіемъ въ сосудѣ изъ іенскаго стекла, не разъѣдаемаго водой, кислотами и щелочами, и затѣмъ охлаждалась въ разрѣженномъ пространствѣ.

Изъ данныхъ взвѣшиванія объемъ V_1 вычислялся такъ.

Пусть взвѣшиваніемъ въ воздухѣ вѣсъ ненаполненнаго пикнометра найденъ P_1. Обозначимъ плотность воздуха во время взвѣшиванія ненаполненнаго пикнометра λ', воздухоизмѣщаемость пикнометра — V_0 и объемъ отъ черты до пробочки — V_2. Тогда истинный вѣсъ (вѣсъ въ пустотѣ) ненаполненнаго пикнометра (M_1) выразится такъ:

$$M_1 = P_1 - \frac{P_1}{8{,}4}\lambda' + (V_0 - V_2)\lambda' - V_1\lambda'.$$

Пусть взвѣшиваніемъ въ воздухѣ вѣсъ пикнометра, наполненнаго водой до черты, найденъ P_2. Обозначимъ плотность воздуха во время взвѣшиванія наполненнаго пикнометра λ''. Вѣсъ въ пустотѣ наполненнаго водой пикнометра (M_2) выразится тогда такъ:

$$M_2 = P_2 - \frac{P_2}{8{,}4}\lambda'' + [V_0 - V_2]\lambda''.$$

$$\text{Но } M_2 = M_1 + V_1 D_{t^0},$$

гдѣ D_{t^0} есть плотность воды при температурѣ опыта.

Слѣдовательно,

$$P_2 - \frac{P_2}{8{,}4}\lambda'' + [V_0 - V_2]\lambda'' = P_1 - \frac{P_1}{8{,}4}\lambda' + [V_0 - V_2]\lambda' - V_1\lambda' + V_1 D_{t^0}$$

Откуда

$$V_1 = \frac{P_2 - P_1 + \frac{P_1}{8{,}4}\lambda' - \frac{P_2}{8{,}4}\lambda'' + (V_0 - V_2)(\lambda'' - \lambda')}{D_{t^0} - \lambda'} \qquad (71)$$

Важно было выяснить, какъ велика была на дѣлѣ ошибка при опредѣленіи объема V_1. Въ тоже время выяснилось бы, въ какой мѣрѣ были допущены перечисленныя выше ошибки и каково ихъ вліяніе на точность опредѣленія уд. вѣса.

Матеріаломъ для этого могутъ служить слѣдующіе пять опытовъ опредѣленія V_1 для пикнометра № 2.

Взвѣшиваніемъ въ воздухѣ пикнометра № 2, наполненнаго водой до мѣтки, получены слѣдующія данныя:

Таблица LXI.

Температура вѣсовъ.	Bar.	Темпер. воды пикнометра.	Вѣсъ пикнометра въ водѣ.
18°	742,5 mm.	25,00°	45,11506
16°	744,5 „	25,05°	45,11526
18°	751,0 „	25,03°	45,11508
23°	747,0 „	24,97°	45,11587
20,3°	747,0 „	25,02°	45,11547

Данныя взвѣшиванія въ воздухѣ пикнометра № 2 ненаполненнаго приведены выше. Изъ этихъ данныхъ по формулѣ (71) высчитываются слѣдующія величины для V_1:

1) 20,2998
2) 20,3003
3) 20,3004 } среднее **20,30048**
4) 20,3009
5) 20,3010

Примѣняя способъ наименьшихъ квадратовъ, найдемъ, что средняя погрѣшность каждаго отдѣльнаго наблюденія есть ±0,00048, средняя погрѣшность средняго результата—±0,00021, вѣроятная погрѣшность отдѣльнаго наблюденія—±0,00032, а вѣроятная погрѣшность средняго результата—±0,00014.

Результаты эти я счелъ вполнѣ соотвѣтствующими той степени точности, съ какой я могъ производить свои взвѣшиванія. Кромѣ того, они убѣдили меня, что перечисленныя выше ошибки (неточность установленія уровня, пузырьки воздуха, неравномѣрность температуры и т. д.) не достигали значительной величины. Слѣдовательно, выбранная форма пикнометра, способъ наполненія пикнометра и установка уровня до мѣтки и т. д. достигали своей цѣли.

3) *Опредѣленіе объема отъ мѣтки до пробочки* (V_2).

Измѣреніе этого объема производилось такимъ образомъ, что пикнометръ наполнялся водой цѣликомъ, закрывался пробочкой, такъ чтобы осталось воды столько, сколько можетъ помѣститься при закрытой пробочкѣ. Затѣмъ, пробочка открывалась и, при помощи пропускной бумаги, изъ пикнометра отбиралось столько жидкости, чтобы уровень остановился на мѣткѣ. Количество отобранной воды опредѣлялось по привѣсу бумаги. Опытъ повторялся нѣсколько разъ и бралось среднее.

4) *Опредѣленіе истиннаго вѣса ненаполненнаго пикнометра* (вѣсъ въ пустотѣ) M_1 было описано выше. Было принято за правило при каждой новой серіи опредѣленій повторять вѣсъ ненаполненныхъ пикнометровъ. Такимъ образомъ, каждый пикнометръ при разныхъ условіяхъ давленія и температуры

былъ взвѣшенъ много разъ. Изъ ряда наблюденій вычислялось среднее. Выше было выяснено, что вѣроятная погрѣшность средняго результата была ±0,000051.

Приводимъ таблицу постоянныхъ трехъ пикнометровъ, съ которыми было сдѣлано наибольшее число опредѣленій:

Пикнометръ № 2.
Воздухоизмѣщаемость V_0 — 34,176 к. см.
Емкость до мѣтки V_1 — 20,30048 к. см.
Емкость трубочки отъ мѣтки до пробки V_2 — 0,075 к. см.
Вѣсъ въ пустотѣ—$M_1$24,90710 gr.

Пикнометръ № 4.
Воздухоизмѣщаемость V_0 — 34,203 к. см.
Емкость до мѣтки V_1 — 20,67313 к. см.
Емкость трубочки отъ мѣтки до пробки V_2 — 0,0307 к. см.
Вѣсъ въ пустотѣ M_1 — 23,57870 gr.

Пикнометръ № 5.
Воздухоизмѣщаемость V^0 — 38,885 к. см.
Емкость до мѣтки V_1 — 24,41702 „ „
Емкость трубочки отъ мѣтки до пробки V_2 — 0,0307 „ „
Вѣсъ въ пустотѣ M_1 — 25,50561 gr.

Вычисленіе точности метода. Кромѣ опредѣленій уд. вѣса, произведенныхъ съ пикнометромъ № 1 (ёмкостью 10 к. см.), всѣ остальныя опредѣленія были вычислены по формулѣ:

$$S = \frac{P_2 - M_1}{V_1} + \frac{\left(V_0 - V_2 - \frac{P_2}{8,4}\right)\lambda}{V_1} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; (72)$$

гдѣ

P_2—вѣсъ въ воздухѣ пикнометра, наполненнаго до черты изслѣдуемымъ растворомъ;

M_1—вѣсъ въ пустотѣ ненаполненнаго пикнометра;

V_0, V_1, V_2 и λ имѣютъ тоже значеніе, что и раньше.

Вліяніе погрѣшностей наблюденія на вычисляемый уд. вѣсъ отыщемъ по формулѣ:

$$F = f\frac{dX}{dx}, \quad \text{гдѣ} \quad (73)$$ [1]

F — погрѣшность результата;
f — погрѣшность въ опредѣленіи той или другой наблюдаемой величины;
x — наблюдаемая величина;
X — результатъ.

Въ формулу (72) входятъ слѣдующія наблюдаемыя величины, P_2, M_1, V_1 и λ, вліяніе наконечный результатъ погрѣшностей въ опредѣленіи которыхъ попытаемся вычислить.

---

[1]) *Кольраушъ*. Руководство къ практикѣ физическихъ измѣреній.