

О формулировкѣ и сущности закона химическихъ павъ.

Я. И. Михайленко.

(Съ 4 рисунками въ текстъ).

1. Анализъ соединенія водорода съ кислородомъ — воды даетъ, что въ водѣ на 1 вѣсовую часть водорода приходится 8 в. ч. кислорода.

Анализъ соединенія кислорода съ желѣзомъ — закиси желѣза даетъ, что въ закиси желѣзо на 8 в. ч. кислорода приходится 28 в. ч. желѣза.

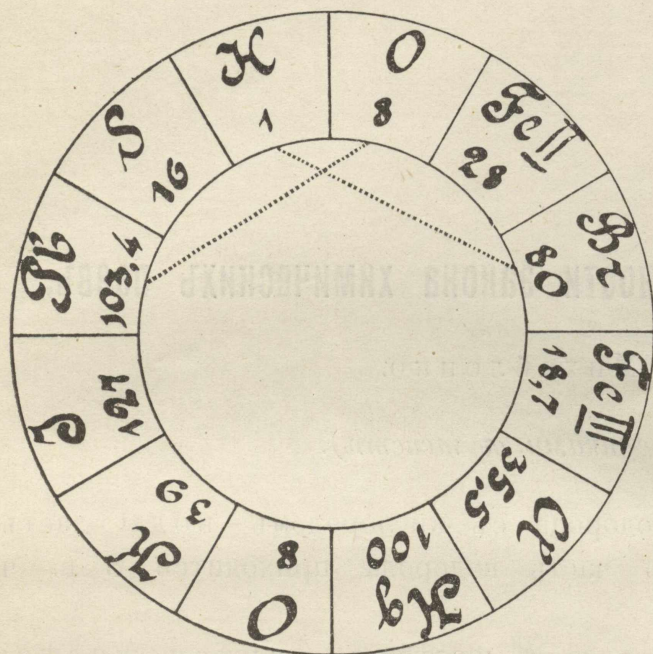
Проанализируемъ соединеніе желѣзо | бромъ — бромистое желѣзо; найдемъ, что на 28 в. ч. желѣза въ немъ приходится 80 в. ч. брома.

Будемъ продолжать анализы далѣе и найдемъ: въ соединеніи бромъ | желѣзо — бромномъ желѣзѣ на 80 в. ч. брома приходится 18,7 в. ч. желѣза; въ соединеніи желѣзо | хлоръ — хлорномъ желѣзѣ на 18,7 в. ч. желѣза приходится 35,5 в. ч. хлора; въ соединеніи хлоръ | ртуть — сулемѣ на 35,5 в. ч. хлора приходится 100 в. ч. ртути; въ соединеніи ртуть | кислородъ — окиси ртути на 100 в. ч. ртути приходится 8 в. ч. кислорода; въ соединеніи кислородъ | калий — окиси калия на 8 в. ч. кислорода приходится 39 в. ч. калия; въ соединеніи калий | іодъ — іодистомъ калиѣ на 39 в. ч. калия приходится 127 в. ч. іода; въ соединеніи іодъ | свинецъ — іодистомъ свинцѣ на 127 в. ч. іода приходится 103,4 в. ч. свинца; въ соединеніи свинецъ | сѣра — сѣрнистомъ свинцѣ на 103,4 в. ч. свинца приходится 16 в. ч. сѣры.

Въ какихъ вѣсовыхъ отношеніяхъ соединяются сѣра и водородъ? Нѣтъ нужды дѣлать опытъ — они соединяются въ отношеніи 16:1.

Это и есть законъ химическихъ павъ, а числа: 1:8:28:80 и 18,7 и т. д. суть химическіе павъ соответствующихъ элементовъ.

Напишемъ анализированныя наши пары и полученные числа въ одинъ рядъ и согласно закону паевъ замкнемъ его. Получимъ фиг. (1), которая и есть *графическое изображеніе закона паевъ*.



Фиг. 1.

2. Изслѣдуемъ ближе этотъ графикъ (фиг. 1).

Пусть нужно знать въ какихъ вѣсовыхъ отношеніяхъ соединяются бромъ и водородъ. Проведя черту, соединяющую элементы водородъ и бромъ, мы ограничиваемъ нашъ опытный рядъ только четырьмя членами. Согласно закону паевъ рядъ этотъ замыкается, т. е. это значить, что водородъ и бромъ, если образуютъ соединеніе водородъ | бромъ, будутъ находиться въ этомъ соединеніи въ отношеніи

1:80. Дѣйствительно, въ такомъ отношеніи водородъ и бромъ образуютъ соединеніе бромистый водородъ.

Чтобы узнать, въ какомъ вѣсовомъ отношеніи соединяются кислородъ со свинцомъ, нужно замкнуть опытный рядъ членами: кислородъ (8) и свинецъ (103,4). Числа 8 и 103,4 даютъ искомое соотношеніе. Дѣйствительно, въ соединеніи окись свинца на 8 в. ч. кислорода приходится 103,4 в. ч. свинца.

Чтобы найти, въ какомъ вѣсовомъ отношеніи соединяются сѣра и желѣзо II, нужно замкнуть рядъ: сѣра | водородъ | кислородъ | желѣзо II... и т. д. и т. д. | Т. е., чтобы знать, въ какихъ вѣсовыхъ отношеніяхъ соединяются два какіе угодно элементы ряда, достаточно только одного сдѣланнаго ряда опытовъ.

Иначе, отдѣльные члены нашего опытнаго ряда мы можемъ представлять какъ угодно—отъ этого опытная достовѣрность ряда не нарушается. Напр. перемѣстимъ свинецъ на мѣсто желѣза II, Получимъ

пары: Кислородъ	свинецъ,	свинецъ	бромъ и пары: іодъ	желѣзо II,	
8	103,4	103,4	80	127	28
желѣзо II	сѣра.	Дѣйствительно, эти пары образуютъ химическое			
28	16				

соединеніе, именно, въ этихъ вѣсовыхъ отношеніяхъ.

Помѣняемъ мѣстами элементы калий и хлоръ. Мы получимъ, между прочимъ, пары: желѣзо III | калий и хлоръ | іодъ.

20	39	35,5	127
----	----	------	-----

Соединеніе ClJ извѣстно, но соединеніе желѣзо III | калий можетъ быть еще и не получено. Все равно, если когда либо оно и было-бы получено, то отношеніе между желѣзомъ и калиемъ въ этомъ соединеніи выразилось бы числами 18,7:39.

Помѣняемъ мѣстами водородъ съ сѣрой. Мы получимъ пару сѣра | кислородъ. Но опытъ показываетъ, что въ соединеніи сѣра | ки-

16	8
----	---

слородъ—полуторной окиси сѣры отношеніе между сѣрой и кислородомъ будетъ 10,66:8; въ соединеніи сѣра | кислородъ—сѣрни стомъ газѣ отношеніе между сѣрой и кислородомъ будетъ: 8:8, а въ соединеніи сѣра | кислородъ—сѣрномъ ангидридѣ: 5,33:8. Соединенія, образованнаго въ отношеніи 16:8, пока неизвѣстно.

Противорѣчія закону паевъ, однако, здѣсь нѣтъ. Происходитъ это потому, что нашъ опытный рядъ паевъ не полонъ. Если бы онъ былъ полонъ, то въ него кромѣ сѣры II съ паемъ 16, вошли бы еще: сѣра IV съ паемъ 8 и сѣра VI съ паемъ 5,33. Соединеніе сѣры и кислорода въ отношеніи 16:8 неизвѣстно только потому, что не найдены условія, въ которыхъ оно является стойкимъ.

Итакъ, въ полномъ графикѣ химическихъ паевъ порядокъ членовъ мы можемъ мѣнять какъ угодно—химическій пай элемента не зависитъ отъ природы того элемента съ которымъ онъ образуетъ пару.

Эмблема закона химическихъ паевъ есть замкнутое кольцо. Невольно приходитъ на память извѣстная эмблема алхимиковъ—змѣя, глотающая свой хвостъ.

3. Числа химическихъ паевъ графика (фиг. 1) были получены рядомъ анализовъ отдѣльныхъ паръ и только написаны были въ одинъ рядъ. Останутся ли эти числа тѣми же, если элементы связаны въ молекулу? Опытъ показываетъ, что они останутся тѣже. Напр., соединеніе свинецъ | кислородъ—окись свинца и соединеніе водородъ |

106,4	8	1
-------	---	---

кислородъ—вода, даютъ соединеніе свинецъ | кислородъ | водородъ |

8	103,4	8	1
---	-------	---	---

кислородъ—гидроокись свинца.

8	
---	--

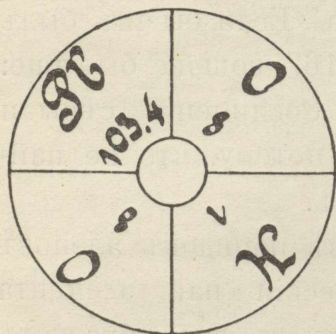
Величины паевъ остаются тѣже. Въ этомъ соединеніи на пай свинца приходится два пая кислорода.

Соединеніе калий		кислородъ—окись калия и соединеніе			
39		8			
хлоръ	кислородъ—ангидридъ хлорноватой к-ты даютъ соеди-				
7,1	8				
неніе: калий	кислородъ	хлоръ	кислородъ	хлоръ	кислородъ
39	8	7,1	8	7,1	8
хлоръ	кислородъ	хлоръ	кислородъ	хлоръ	кислородъ—бер-
7,1	8	7,1	8	7,1	8

толетова соль. Въ это соединеніе входитъ хлоръ V, именно, хлоръ съ паемъ $7,1 = 35,5:5$.

Въ соединеніи хлористый метиль имѣемъ цѣпь:		углеродъ		водородъ	
		3		1	
углеродъ	водородъ	углеродъ	водородъ	углеродъ	хлоръ и т. д.
3	1	3	1	3	35,5

И такъ, если элементы образуютъ молекулу, ихъ химическіе пай остаются тѣже. Иначе, каждая молекула представляетъ собою часть графика паявъ и, очевидно, эмблема молекулы—будетъ та-же, что закона паявъ, именно, замкнутое кольцо.

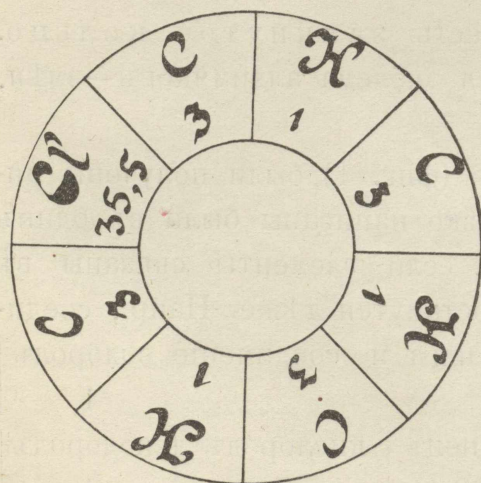


Фиг. 2.

Напр., молекулу гидроокиси свинца представимъ себѣ какъ замкнутую цѣпь (фиг. 2).

Молекулу—хлористый метиль представимъ какъ замкнутую цѣпь (фиг. 3, и т. д.

4. Для уясненія сущности закона паявъ, какъ извѣстно, была предложена гипотеза о недѣлимыхъ атомахъ, которую до сихъ поръ можно считать общепринятой.



Фиг. 3.

Въ 1900 г. въ статьѣ „О формулировкѣ простѣйшихъ законовъ о вѣсовыхъ отношеніяхъ, въ которыхъ элементы вступаютъ въ химическое взаимодействіе; о недѣлимости химическаго пая“. (Кіевск. Унив. Изв. 1900), мною было указано, что атомная гипотеза не есть единственная схема для закона паявъ и тамъ же были приведены другія возможные схемы. Въ статьѣ „Къ вопросу о выводѣ стехиометрическихъ законовъ химіи безъ помощи атомической гипотезы“ (Ж. Р. Ф.

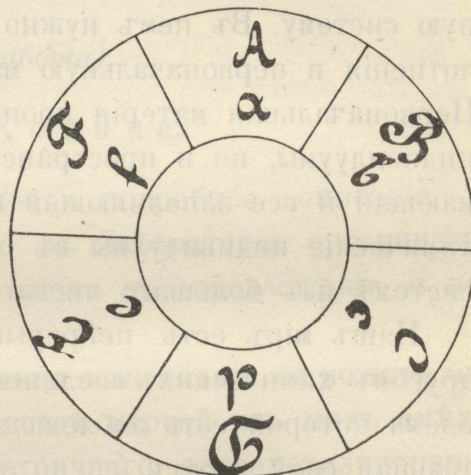
Х. О., 36. 1120. 1904) мною было показано, что законъ паявъ имѣетъ ту же самую форму, что второй законъ Вольта и законъ распределенія вещества между несмѣшивающимися жидкостями.

Изслѣдуемъ ближе эту послѣднюю аналогію въ связи съ вышеприведенной формулировкой закона паевъ.

Пусть въ кольцообразный сосудъ налиты несмѣшивающіяся жидкости: напр., А, В, С, D, E, F. Пусть во всѣхъ этихъ жидкостяхъ растворено какое либо тѣло, Z. Когда установится равновѣсіе, пусть пространственная концентрація тѣла Z въ растворителѣ А будетъ а, въ растворителѣ В—b, въ растворителѣ С—с, въ растворителѣ D—d, въ растворителѣ E—e, въ растворителѣ F—f. (Фиг. 4).

Какъ извѣстно, согласно 2-му закону термодинамики въ равновѣсной системѣ фиг. (4) мы можемъ растворъ А помѣнять мѣстами съ растворомъ, напр., D, вообще съ какимъ угодно другимъ растворомъ системы—и отъ этого равновѣсіе не нарушится. Отсюда слѣдуетъ:

Пусть, напр., намъ нужно знать какъ распредѣлится вещество Z между растворителями А и С, при условіи, что пространственная концентрація Z въ растворителѣ А есть а грм?



Фиг. 4.

Помѣняемъ мѣстами растворители А и D. Такъ какъ равновѣсіе при этомъ не нарушится, значитъ, между растворителями А и С вещество Z распредѣлится въ отношеніи а:с.

Или же замкнемъ кольцо, ограничиваясь тремя растворителями: А, В и С. Такъ какъ равновѣсіе при этомъ также не нарушится, то коэффициентъ распредѣленія между А и С будетъ—а:с. Мы можемъ поступить еще и такъ: растворимъ въ растворителѣ (А) вещества Z столько, чтобы въ единицѣ объема находилось вещества Z а грм. и опытомъ опредѣлимъ концентрацію вещества Z въ растворителѣ (В), при которой этотъ послѣдній растворъ находится въ равновѣсіи съ растворомъ А. Пусть опытъ дастъ число—b грм.

Возьмемъ растворъ В (содержащій въ единицѣ объема b грм. вещества Z) и опытомъ опредѣлимъ концентрацію вещества Z въ растворителѣ С, при которой этотъ послѣдній растворъ находится въ равновѣсіи съ растворомъ В. Пусть опытъ дастъ число с грм. Нѣтъ нужды дѣлать новый опытъ. Пара А | С будетъ составлять равновѣсную систему.

а | с

Коэффициентъ распредѣленія вещества Z между растворителями А и С будетъ а:с.

Итакъ, аналогія между закономъ распредѣленія вещества между несмѣшивающимися жидкостями и закономъ химическихъ паевъ очевидна.

5. Аналогія между закономъ химическихъ паевъ и закономъ распредѣленія между несмѣшивающимися жидкостями даетъ возможность построить схему химическаго соединенія, отличную отъ обыкновенной атомной схемы. Именно:

Химическое соединеніе представляетъ собою замкнутую равновѣсную систему. Въ немъ нужно отличать среду различной степени уплотненія и первоначальную матерію, которая проникаетъ эту среду. Первоначальная матерія проникаетъ не только отдѣльные химическіе индивидуумы, но и пространство между ними. Эта единая, все проникающая и все заполняющая первоначальная матерія связываетъ всѣ химическіе индивидуумы въ одну равновѣсную систему, аналогичную системѣ изъ большаго числа соприкасающихся фазъ.

Нашъ міръ есть непрерывная цѣпь соприкасающихся другъ съ другомъ химическихъ соединеній, какъ бы одна громадная молекула, эмблема которой есть эмблема закона паевъ—алхимическая змѣя, глотающая свой хвостъ.

Я. Михайленко.

Томскъ, 30 ноября 1909 г.