



# ФИЗИКА ХИМИЯ

Н. Н. Любавина.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.  
1877.

Типографія Министерства Путей Сообщенія (А. Беяке),  
по Фонтанскъ № 90.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.

*Химія* изучаетъ вещества, ихъ свойства, превращенія и составъ. Веществомъ называютъ матеріалъ, изъ котораго состоятъ тѣла или вещи. Мы не можемъ представить себѣ вещества безъ свойствъ; ими обнаруживается существованіе его. Свойства суть причины впечатлѣній на наши чувства и причины дѣйствія тѣлъ другъ на друга, по скольку эти дѣйствія лежатъ въ самихъ тѣлахъ. Свойства бываютъ общія и частныя. Общія принадлежатъ всѣмъ веществамъ безъ исключенія; таковы протяженіе и инерція, безъ которыхъ нельзя представить себѣ матеріи, и многія другія (тяжесть, способность нагреваться, реагировать на свѣтовые лучи, взаимодействовать со всякимъ веществомъ при прикосновеніи), которыя хотя столь же общи для реальныхъ веществъ, какъ и первыя, но безъ которыхъ можно ихъ представлять себѣ, доказательствомъ чего служатъ свѣтовой эфиръ, электрическая жидкость, однородная жидкость и другія воображаемыя вещества. Частныя свойства характеризуютъ тѣ или другія веществъ и отаичаютъ ихъ другъ отъ друга.

Изучая свойства и превращенія вещества, химія встрѣчается здѣсь съ *физикою*. Области этихъ двухъ наукъ не могутъ быть рѣзко отграничены другъ отъ друга; но въ цѣломъ и предметы, и методы ихъ хорошо различаются. Физика не изучаетъ состава веществъ и занимается болѣе общими свойствами и менѣе прочными превращеніями. Съ другой стороны, химія не изучаетъ тѣлъ. Химическія явленія обнаруживаются только при соприкосновеніи веществъ, отъ разстоянія взаимодействующихъ тѣлъ они не зависятъ. Поэтому геометрическія и механическія категоріи имѣютъ въ химіи очень малое значеніе. Напротивъ того, въ физикѣ во всѣхъ отдѣлахъ ей приходится встрѣчаться съ понятіями о разстояніи, формѣ и положеніи, вслѣдствіе чего геометрія и механика имѣютъ въ ней самое обширное приложеніе, какого онѣ не имѣютъ и не могутъ имѣть по существу дѣла въ химіи. Это составляетъ также одну изъ причинъ, почему математическій анализъ такъ мало входитъ въ химію<sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> Опредѣленіе химіи, какъ *механики атомовъ*, которое встрѣчается у нѣкоторыхъ повѣншихъ писателей (Науманиъ, Лотаръ Майеръ), имѣетъ въ виду не реальные химическія явленія, а схематическія, далеко несоотвѣтствующія реальнымъ.

Теоретическая химія, изучающая химическія явленія независимо отъ ихъ приложений, раздѣляется на три отдѣла:

*Физическая химія.*

*Описательная химія.*

*Аналитическая химія.*

Описательная химія, раздѣляющаяся на *неорганическую* и *органическую*, описываетъ элементы и всѣ ихъ соединенія; она изслѣдуетъ отношенія ихъ другъ къ другу, или такъ называемыя химическія функціи. По характеру своему она болѣе приближается къ минералогіи и биологической морфологіи; классификаціи и сравнительный методъ изслѣдованія имѣютъ въ ней такое же значеніе, какъ въ этихъ наукахъ. *Физическая химія* отыскиваетъ законы химическихъ явленій, независящіе отъ функцій элементовъ и отдѣльныхъ веществъ, изучая такимъ образомъ самый процессъ, а не вещества въ немъ участвующія. Наконецъ аналитическая химія изслѣдуетъ способы открытія, выдѣленія и опредѣленія количества веществъ, входящихъ въ составъ смѣсей и соединеній. Предметъ настоящаго сочиненія составляетъ физическая химія.

Всякое химическое явленіе представляетъ прежде всего превращеніе вещества; хотя не всякое превращеніе есть въ то же время химическое явленіе. Иногда это превращеніе совершается съ однимъ веществомъ, безъ специфическаго содѣйствія другаго, напр. когда бѣлый фосфоръ посредствомъ нагрѣванія, свѣта или электричества превращается въ красный. Въ другихъ же случаяхъ происходитъ взаимное превращеніе двухъ веществъ или же результатомъ превращенія являются два вещества. Эти болѣе сложныя превращенія, называются *химическими реакціями*. Понятно, что прежде чѣмъ изучать химическія реакціи, мы должны познакомиться съ элементами этихъ реакцій, съ отдѣльными сторонами ихъ, тѣмъ болѣе, что природа представляетъ намъ эти отдѣльныя стороны реакцій въ видѣ конкретныхъ явленій. При образованіи химическаго соединенія происходитъ частичное взаимодѣйствіе двухъ веществъ, результатомъ котораго бываетъ взаимное проникновеніе и превращеніе обонхъ, причемъ получается новое, однородное вещество, непохожее на первоначальныя, но заключающее ихъ какъ составныя части. Такимъ образомъ необходимо рассмотреть порознь

*превращенія,*

*частичныя взаимодѣйствія,*

*смѣси и растворы,*

*явленія диффузіи.*

Первая половина этого сочиненія и будетъ посвящена разсмотрѣнію всѣхъ этихъ явленій.

Такъ какъ связь между физикою и физической химіей очень тѣсная, то естественно, что при изложеніи послѣдней приходится часто касаться первой, и даже включать для связности нѣкоторые отдѣлы ея. Въ этомъ сочиненіи я буду излагать преимущественно результаты науки, отсылая читателя для ознакомленія съ экспериментальными подробностями къ сочиненіямъ по опытной физикѣ, аналитической и описательной химіи, а также къ оригинальнымъ мемуарамъ.

## О ПРЕВРАЩЕНІЯХЪ.

Если одно вещество дѣйствуетъ на другое, то оба они измѣняются, получаютъ новыя свойства. Эти измѣненія могутъ быть болѣе или менѣе глубокіи и устойчивы. Въ однихъ случаяхъ, по удаленіи причинъ, вызвавшей измѣненіе, вещество быстро возвращается въ прежнее состояніе, какъ это бываетъ напр. съ большею частію веществъ послѣ ихъ освѣщенія. Въ другихъ случаяхъ измѣненіе сохраняется, происходитъ *превращеніе*, напр. при образованіи химическихъ соединений. Переходъ между тѣми и другими непрерывный; стоить только вспомнить свѣченіе фосфоресцирующихъ тѣлъ, постепенную потерю электричества изъ уединенныхъ и наэлектризованныхъ тѣлъ, возвращеніе въ первоначальное состояніе послѣ крученія, растопленія, различныя изомерныя превращенія и пр. Самыя измѣненія могутъ простираться на различное число свойствъ, дѣлать вещество болѣе или менѣе неузнаваемымъ.

Способъ дѣйствія одного вещества на другое, имѣющій своимъ результатомъ превращеніе втораго вещества, бываетъ двойной, или первое вещество является какъ источникъ (носитель) тепла, свѣта, электричества и механическаго движенія, и дѣйствуетъ на второе вещество именно этими силами, или оно дѣйствуетъ на него непосредственно, своею природою (поптактное дѣйствіе). Поэтому мы можемъ сказать, что превращенія вызываются: 1) такими физическими дѣятелями, какъ механическіи силы, электричество, теплота, свѣтъ, дѣйствующими независимо отъ специфической природы веществъ, чрезъ посредство которыхъ они дѣйствуютъ; 2) вызываются посредствомъ контактныхъ дѣйствій. Такъ напр. чтобы расплавить воскъ, все равно, сообщается ли ему теплота нагрѣтымъ желѣзомъ или нагрѣтымъ воздухомъ; но чтобы зажечь фосфоръ и обратить его въ то скрытое состояніе, въ какомъ онъ находится въ фосфорномъ ангидридѣ, нужно привести его въ прикосновеніе съ кислородомъ.

**Законы превращеній.** Различныя превращенія, физическія и химическія, съ измѣненіемъ и безъ измѣненія состава, представляютъ нѣкоторые общіе законы, найденныя болышею частію эмпирически.

1) Основной законъ превращенія состоитъ въ томъ, что, не смотря на всевозможныя измѣненія въ свойствахъ вещества, масса его, измѣряемая вѣсомъ, остается неизмѣнною. Это такъ называемый законъ *постоянства матеріи*.

Доказательство этого закона заключается въ томъ, что всякій разъ, когда при какомъ-либо превращеніи тщательно пзмѣрили вѣса всѣхъ участвующихъ веществъ (напр. въ опытахъ Лавуазье надъ окисленіемъ металловъ), находили, что сумма вѣсовъ ихъ до превращенія равна суммѣ вѣсовъ послѣ превращенія. На признаніи этого закона <sup>1)</sup> основывается весь количественный химическій анализъ, потому что каждое количественное опредѣленіе вещества въ какой нибудь смѣси или въ соединеніи основано на превращеніяхъ веществъ, и часто на очень сложныхъ превращеніяхъ. То обстоятельство, что миллионы анализовъ, производившихся съ начала нынѣшняго столѣтія, не обнаружили противорѣчія съ нимъ, и что всякій разъ, когда представлялось кажущееся несогласіе съ этимъ закономъ, находилось достаточное объясненіе ему или въ неумѣнн, небрежности экспериментатора или въ неудовлетворительности самыхъ методовъ опредѣленія, — служитъ лучшимъ доказательствомъ постоянства этого закона. До конца прошлаго столѣтія въ сознаніи даже образованныхъ людей законъ сохранения матеріи не представлялся столь необходимымъ, какъ въ наше время. Это выразилось въ теоріи флогистона, которая признавала, что при окисленіи металловъ, несмотря на прибавъ въ вѣсъ, ничего не прибавляется къ металлу; а напротивъ того уходитъ изъ него нѣкоторое вещество, флогистонъ. Но и въ наше время нельзя сказать, чтобы законъ постоянства матеріи сдѣлался аксіомою даже въ умахъ химиковъ, т. е. онъ не сдѣлался положеніемъ, отрицаніе котораго бессмыслимо. Не далѣе, какъ въ 1876 г., въ «*Philosophical Magazine*» химикъ Милльсъ (Mills) высказалъ, что невозможность превращенія силы въ матерію и матеріи въ силу вовсе не доказана, подразумевая при этомъ отсутствіе доказательства этого закона для всѣхъ временъ и всѣхъ мѣстъ безконечнаго пространства. Но такъ какъ это уже выходитъ изъ предѣловъ химіи и поступаетъ въ область метафизики, то и избавляетъ меня отъ дальнѣйшаго обсужденія этого вопроса.

2) *Всѣ превращенія сопровождаются выдѣленіемъ или поглощеніемъ энергіи.*

---

<sup>1)</sup> И другаго закона — *постоянства состава* опредѣленныхъ химическихъ соединеній.

Законъ выдѣленія энергій, высказанный во всей его общности впервые Андрьюсомъ <sup>1)</sup>, встрѣчаетъ противорѣчія въ нѣкоторыхъ превращеніяхъ, которыя совершаются, повидимому, безъ выдѣленія энергій. Можно указать напр. на явленіе термонеитральности, на раствореніе іода въ растворѣ іодистаго калия или іодистаго водорода, на разложеніе дитіоновокислаго кали при нагрѣваніи. Явленіе термонеитральности, замѣченное Гессомъ и состоящее въ томъ, что при смѣшиваніи растворовъ двухъ нейтральныхъ солей, входящихъ въ двойное разложеніе другъ съ другомъ безъ нарушенія однородности раствора, не происходитъ никакого выдѣленія тепла, было впоследствии изслѣдовано Бертелло, который нашелъ, что положеніе Гесса не исполнено точно и что хотя малый, но все-таки измѣримый тепловой эффектъ наблюдается. Но даже если бы явленіе термонеитральности было исполнено точно, то оно не служило бы возраженіемъ, потому что здѣсь совершается сложное превращеніе, состоящее изъ нѣсколькихъ простыхъ, и потому наблюдаемый тепловой эффектъ составляетъ алгебраическую сумму выдѣленій тепла, которая въ извѣстномъ частномъ случаѣ можетъ быть нулемъ. То же самое должно сказать и относительно трехъ другихъ вышеприведенныхъ случаевъ превращенія безъ выдѣленія тепла, замѣченныхъ Томсеномъ <sup>2)</sup>, потому что они могутъ быть тоже разсматриваемы, какъ сложные превращенія. Кромѣ же помѣненныхъ выше примѣровъ мнѣ неизвѣстны превращенія, несопровождаемыя выдѣленіемъ энергій, положительнымъ или отрицательнымъ.

3) Третій законъ—*обратныхъ превращеній*. Если превращеніе можетъ быть обратнымъ, т. е. когда изъ вещества, полученнаго при какомъ-нибудь превращеніи, возможно получить снова первоначальное вещество, то всегда при этомъ происходитъ выдѣленіе изъ вещества того же количества энергій, какъ въ прямомъ превращеніи, но съ противоположнымъ знакомъ. Такъ что если въ прямомъ превращеніи было выдѣленіе тепла, то въ обратномъ бываетъ поглощеніе того же количества его (предполагая, что вся выдѣляемая энергія перечислена на теплоту). Этотъ законъ высказанъ для химическихъ реакцій впервые Лавуазье и Лангасомъ и впоследствии былъ подтвержденъ опытами Гесса, Андрьюса и Вудса. Онъ составляетъ необходимое слѣдствіе изъ закона сохраненія силы. Если бы можно было переводить вещество изъ одного состоянія въ другое и обратно и во второмъ случаѣ получать напр. меньшее поглощеніе тепла (полагая, что вся энергія перечислена на теплоту), чѣмъ выдѣленіе—въ первомъ, то, повторяя эти два превращенія безконечное число разъ, мы создавали бы изъ ничего энергію или силу.

<sup>1)</sup> Andrews, Jahresb. f. Chemie, 1849, 27.

<sup>2)</sup> Thomsen, Berlin. Ber. 1872, 1015.

4) Законъ эквивалентности превращеній. Совершенно такое же сужденіе, какъ только-что приведенное, показываетъ, что если вещество подвергается ряду превращеній, не совершая механической работы, и по окончаніи этихъ превращеній возвращается въ прежнее состояніе, то алгебраическая сумма происходящихъ при этомъ выдѣленій энргій равна нулю.

Поэтому при переходѣ вещества изъ состоянія *A* въ состояніе *B* выдѣляется то же самое количество энргій, каковы бы ни были пути этого перехода, или каковы бы ни были промежуточные состоянія, если только не было механической работы. Короче сказать, выдѣленіе энргій опредѣляется только начальнымъ и конечнымъ состояніемъ вещества (Гессъ, Клаузіусъ, Бертело)<sup>1)</sup>.

5) Всѣ превращенія сопровождаются измѣненіемъ объема (или удѣльнаго вѣса) превращающагося вещества.

Измѣненіе объема, какъ общая черта химическихъ реакцій, утверждалось уже Бертолетомъ<sup>2)</sup>; измѣненіе объема при различныхъ физическихъ превращеніяхъ тоже давно извѣстно. Этотъ законъ представляетъ нѣкоторыя исключенія. Большая часть этихъ исключеній можетъ быть объяснена существованіемъ нѣсколькихъ одновременныхъ превращеній, въ которыхъ алгебраическая сумма измѣненій объемовъ равна нулю. Но не всѣ отступленія отъ закона могутъ быть объяснены удовлетворительно въ настоящее время, хотя возможно, что они объяснятся со временемъ. Такимъ образомъ пятый законъ не имѣетъ такого всеобщаго характера, какъ первые четыре.

Положеніе объ измѣненіи объемовъ встрѣчаетъ, во-первыхъ, противорѣчіе въ реакціяхъ двойнаго разложенія, при которыхъ объемъ, повидимому, не мѣняется. Но это противорѣчіе только кажущееся, потому что здѣсь превращаются разомъ два вещества и каждое въ отдѣльности измѣняетъ свой объемъ. Болѣе вѣское возраженіе представляютъ реакціи образованія и разложенія газоневодородныхъ кислотъ въ газообразномъ состояніи и другихъ соединеній, частицы которыхъ содержатъ по 2 атя различныхъ элементовъ, напр. NO, CO. Что касается окиси углерода и окиси азота, то ни образованія ихъ изъ газообразныхъ элементовъ, ни чистаго разложенія на составныя части фактически не наблюдались. Такъ окись азота, по Тэту и Андрьосу, при пропусканіи электрическихъ искръ претерпѣваетъ сжатіе, превращаясь въ смѣсь азота и азотноватой окиси (NO<sub>2</sub>); то же самое по Гей-Люсаку при пропусканіи

<sup>1)</sup> Въ общей формѣ этотъ законъ былъ высказанъ Клаузіусомъ въ 1850 г.; въ примѣненіи же къ химическимъ реакціямъ онъ былъ высказанъ раньше того Гессомъ (въ сороковыхъ годахъ). 3-й законъ составляетъ частный случай 4-го.

<sup>2)</sup> Berthollet, Statique chimique, I, 489; 1803.



ея чрезъ накаленную трубку. По наблюдениямъ Бертело разложеніе окиси азота еще сложнѣе. Остаются одиѣ галоидоводородныя кислоты, изъ которыхъ слѣдуетъ исключить фтористый водородъ, образованіе и разложеніе котораго на элементы неизвѣстно. Для галоидоводородныхъ кислотъ это противорѣчіе устранилось бы, если бы было доказано, что галоиды, согласно прежнему мнѣнію (которое поддерживалось въ послѣднее время однимъ только Шенбейномъ), представляютъ перекипъ невыдѣленныхъ еще элементовъ *мурія*, *бромія* и *іодія*.

**Зависимость превращеній отъ температуры и давленія.** Превращенія большею частію совершаются въ извѣстныхъ предѣлахъ температуръ. Иногда эти предѣлы не достигаются, оттого что недоступны нашимъ средствамъ (напр. замерзаніе спирта)<sup>1)</sup> но чаще это бываетъ вслѣдствіе перехода вещества въ другое состояніе, въ другое вещество, которое неспособно къ данному превращенію. Извѣстно, что химическія реакціи происходятъ вообще не при всякихъ температурахъ. Прилипаніе жидкостей къ твердымъ тѣламъ не бываетъ при высокихъ температурахъ (сферондальное состояніе). Газы выше извѣстной температуры не обращаются въ жидкость никакими давленіями, и т. п.

Такъ какъ превращенія сопровождаются положительнымъ или отрицательнымъ нарастаніемъ объема, то должно ожидать, что они будутъ зависеть отъ вѣшняго давленія на вещество. Для многихъ случаевъ эта зависимость доказала опытомъ, какъ напр. для испаренія и сжиженія, плавленія и отвердѣванія, растворенія, диссоціаціи. Но всеобщность этой зависимости, хотя весьма вѣроятная, остается пока недоказанною. Именно для химическихъ превращеній существуютъ здѣсь противорѣчивыя показанія. Такъ Бекетовъ доказалъ, что сжатый водородъ способенъ вытѣснять серебро изъ раствора азотнокислаго серебра, не вытѣсняя его подъ обыкновеннымъ атмосфернымъ давленіемъ. Затѣмъ Кальете утверждаетъ, что подъ большимъ давленіемъ цинкъ неспособенъ выдѣлять водорода изъ слабой сѣрной кислоты; по этому противорѣчатъ опыты Гмелина и Бертело, впрочемъ не вполне убѣдительные. Кроме того если признать вѣрность наблюденій Бекетова, подтвержденную другими наблюдателями, то дѣлается очень вѣроятнымъ, что металлы подъ сильнымъ давленіемъ водорода не растворятся въ кислотахъ. Мы имѣемъ здѣсь частный случай реакцій вытѣсненія, ограниченныхъ предѣломъ, потому что доказана обратная реакція — вытѣсненіе металла сжатымъ водородомъ. Вслѣдствіе этого должно ожидать, что металлы въ закрытомъ пространствѣ будутъ вытѣснять водородъ до тѣхъ поръ, пока давленіе не достигнетъ той величины, при которой водородъ дѣлается способнымъ вытѣснять металлъ. Конечно для цинка такое давленіе должно быть гораздо выше, чѣмъ для серебра, какъ для серебра око выше, чѣмъ для

платиновыхъ металловъ, вытѣсненіе которыхъ происходитъ подь обыкновеннымъ давленіемъ. Этимъ можетъ быть и объясняется, что у Гмелина и Бертелло опыты надъ раствореніемъ цинка въ кислотахъ въ запаянныхъ трубкахъ кончались взрывами ихъ.

Въ явленіяхъ диссоціаціи, испаренія, растворенія газовъ и вообще во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, когда однимъ изъ членовъ превращенія является газъ, необходимо чтобы давленіе производилось тѣмъ же газомъ, который участвуетъ въ превращеніи, потому что газъ ко всякому другому газу (въ извѣстныхъ предѣлахъ) относится какъ къ пустому пространству. Такъ напр. только давленіе углекислоты можетъ удержать разложеніе нагрѣтой углекислой извести на извѣстной степени, тогда какъ давленіе сжатого до той же степени воздуха не можетъ помѣшать разложенію, но крайней мѣрѣ не можетъ помѣшать разложенію въ той же степени, какъ углекислота.

Связь между температурою превращенія, вѣшнимъ давленіемъ, нарастаніемъ объема и поглощаемою энергіею можетъ быть выражена математическою формулою, которая, какъ показываетъ опытъ, приложима къ очень разнообразнымъ превращеніямъ. Это уравненіе дано было Клапейрономъ въ 1834 г. для испаренія воды. Замѣчательно, что оно найдено было, когда еще не существовало механической теоріи тепла и выведено при помощи правила Карно<sup>1)</sup>, признаннаго впоследствии отчасти ложнымъ. Клаузіусъ<sup>2)</sup> согласилъ это уравненіе съ закономъ сохраненія силы, развѣвъ значеніе одной функціи, входившей въ уравненіе Клапейрона<sup>3)</sup>, при чемъ оно получило слѣдующій видъ

$$(1) \dots \dots L = A (t + a) (V - v) \frac{dp}{dt}$$

гдѣ  $L$  скрытый теплородъ испаренія,  $A$  термическій эквивалентъ механической работы, т. е. количество тепла, производимое единицею механ. работы. Если принимать за единицы килограммы, метры и градусы Цельсія, то  $L$  показываетъ, сколько единицъ тепла поглощается при переходѣ въ паръ одного килограмма жидкости.  $A$  есть количество тепла, производимое однимъ килограммометромъ работы,  $= \frac{1}{423,55}$  единицы тепла (наибольше вѣроятная величина изъ опытовъ Джоуля).  $t$  температура, при которой происходитъ испареніе,  $a=273$ <sup>4)</sup>, такъ что  $t + a$  есть то, что называется абсолютною температурою;  $v$  объемъ, занимаемый 1 килограммомъ жидкости при  $t^\circ$ , а  $V$  объемъ

<sup>1)</sup> Выставленнаго въ 1824 году.

<sup>2)</sup> Въ 1850 г. См. Clausius, *Abhandlungen über die mechanische Wärmelehre*, v. I, откуда заимствую изложеніе этой части главы.

<sup>3)</sup> Эта функція  $A(t + a)$  въ уравненіи Клапейрона обозначалась одною буквою  $C$ .

<sup>4)</sup> Т. е. обратная величина коэффиціента расширенія газовъ отъ теплоты  $= \frac{1}{0,00366}$

1 кило пара при той же температурѣ;  $V-v$ , следовательно, нарастаніе объема при переходѣ жидкости въ парь  $\cdot \frac{dV}{dt}$  есть производная давленія по температурѣ, т. е. безконечно малое нарастаніе давленія дѣленное на соответствующее ему безконечно малое нарастаніе температуры, или возрастаніе упругости (насыщеннаго) пара при возрастаніи температуры  $t^\circ$  на  $1^\circ$ , величина следовательно мѣняющаяся вмѣстѣ съ  $t$ . Формула Клапейрона содержала вмѣсто  $A(t+a)$  неизвѣстную функцию температуры  $C$ , которая и была определена Клаузіусомъ. Дж. Томсонъ, исходя изъ того же положенія Карно <sup>1)</sup>, которое послужило Клапейрону основаніемъ для его формулы, нашелъ, что точка таянія льда должна измѣняться съ давленіемъ, что и подтвердиль опытомъ В. Томсонъ (въ 1850 г.). Тогда Клаузіусъ показалъ <sup>2)</sup>, что тотъ же самый выводъ можно сдѣлать изъ уравненія (1), даннаго имъ для испаренія жидкостей. Подставляя всѣ извѣстныя величины въ уравненіе (1), предполагая только, что  $L$  есть скрытый теплородъ замерзанія (который берется здѣсь въ видѣ отрицательной величины, потому что положительное  $L$  соответствуетъ поглощенію тепла, а при замерзаніи происходитъ выдѣленіе тепла), а  $V$  есть объемъ, занимаемый 1 кило льда, Клаузіусъ вычислилъ пониженіе точки замерзанія, соответствующее 1 атмосферѣ давленія  $\frac{dP}{dt} = -0,00733^\circ$ , а В. Томсонъ нашелъ опытомъ  $-0,0075^\circ$ . Такимъ образомъ уравненіе Клапейрона, найденное первоначально для перехода жидкости въ парь, оказалось приложимымъ и для перехода ея въ твердое состояніе. Въ послѣднее время Горетманъ <sup>3)</sup>, Пезменъ <sup>4)</sup>, Мутье <sup>5)</sup> показали, что оно применимо и къ явленіямъ диссоціаціи, изомернымъ превращеніямъ и вообще къ реакціямъ, ограниченнымъ предѣломъ. При такомъ общемъ значеніи я и частомъ цитированіи этого уравненія въ химической литературѣ за послѣднее время, вѣроятно интересно будетъ узнать многимъ читателямъ, какъ оно получается. А потому привожу здѣсь изъ упомянутого выше сочиненія Клаузіуса выводъ этого уравненія.

<sup>1)</sup> Положеніе Карно (Carnot) состоитъ въ томъ, что при совершеніи механической работы посредствомъ теплоты переходитъ необходимо извѣстное, эквивалентное ей, количество тепла отъ теплаго тѣла къ холодному, причемъ количество тепла не уменьшается. Вторая половина этого положенія (напечатанная здѣсь курсивомъ), какъ несогласная съ законамъ сохраненія силы, отвергнута современною механическою теоріею тепла; по первая половина осталась и введена Клаузіусомъ въ нѣсколько измѣненномъ видѣ, какъ второе основное положеніе въ механическою теорію тепла (Zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie).

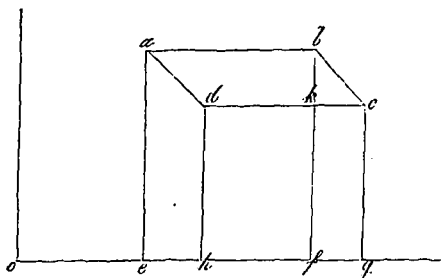
<sup>2)</sup> Въ 1850 г.; л. с. 92.

<sup>3)</sup> Horstmann, Liebig's Annalen, Suppl. 8, 112 (1870)

<sup>4)</sup> Peslin, Ann. de Chim. Phys. (4), 24, 208 (1871).

<sup>5)</sup> Moutier, Jahresb. f. Ch. 1871, 120.

Представимъ себѣ нѣкоторое количество жидкости, заключенной въ сосудѣ съ подвижною стѣнкой. Будемъ выражать переменные объемы этого сосуда абсциссами на прилагаемомъ чертежѣ, а ординаты будутъ соответственные



давленія пара. Первоначально сосудъ имѣетъ объемъ  $oe$  и упругость пара, въ немъ находящагося  $ea$ . Приведемъ его въ прикосновеніе съ очень большимъ тѣломъ  $A$ , имѣющимъ постоянную температуру  $t$ , и, отодвигая подвижную стѣнку (напр. поршень), увеличимъ объемъ заключеннаго

пространства на бесконечно малую величину  $ef$ ; тогда испарится новое количество жидкости  $dm$ . Но такъ какъ температура, вслѣдствіе сообщенія съ тѣломъ  $A$ , при этомъ не пзмѣнится, то и давленіе пара останется то же самое и выразится ординатою  $bf$ . Затѣмъ удалимъ тѣло  $A$  и снова увеличимъ объемъ запертаго пространства на бесконечно-малую величину  $fg$ ; тогда вслѣдствіе испаренія новаго количества жидкости ( $d'm$ ) температура понизится на  $dt$ , вслѣдствіе чего уменьшится и давленіе на  $dp$  и выразится ординатою  $gc$ . Теперь приведемъ сосудъ въ прикосновеніе съ очень большимъ тѣломъ  $B$ , температура котораго постоянна и равна  $t - dt$ , и уменьшимъ объемъ до определенной величины, выраженной абсциссою  $oh$ . Давленіе при этомъ опять не измѣнится, потому что все излишнее количество пара перейдетъ въ жидкость (это количество обозначимъ черт.  $d'm$ ), и температура будетъ постоянною. Сжатіе пара въ прикосновеніи съ тѣломъ  $B$  производится до тѣхъ поръ, чтобы полученный объемъ  $oh$  при дальнѣйшемъ сжатіи въ отсутствіи тѣла  $B$ , достигъ первоначальнаго давленія  $ae$  какъ разъ въ тотъ моментъ, когда объемъ пара сдѣлается тоже первоначальный  $oe$ . При этомъ послѣднемъ сжатіи, по удаленіи тѣла  $B$ , часть пара перейдетъ въ жидкость ( $d'm$ ); такъ какъ скрытый теплородъ этой массы пара не будетъ отдаваться наружу, то пойдетъ на нагреваніе самаго пара и возвыситъ его до температуры, которая будетъ необходимо та же самая, изъ какой исходили въ этомъ круговомъ процессѣ, т. е.  $t$ , ибо упругость пара послѣ послѣдняго сжатія будетъ первоначальная,  $ae$ . Такимъ образомъ, совершивъ этотъ рядъ процессовъ, получимъ паръ совершенно въ томъ же состояніи, какъ въ началѣ, потому что объемъ, давленіе и температура будутъ тѣже самыя.

Такъ какъ во всякомъ круговомъ процессѣ, т. е. въ такомъ процессѣ, въ которомъ возвращаются къ состоянію, изъ котораго исходили, сумма по-

ложительныхъ внутреннихъ работъ равна суммѣ отрицательныхъ<sup>1)</sup>, то намъ нѣтъ надобности принимать ихъ въ расчетъ и, слѣдовательно, достаточно будетъ разсматривать только однѣ внѣшнія или механическія работы. Переходъ давленія насыщеннаго пара отъ  $bf$  къ  $cg$  совершается, собственно говоря, по довольно сложному закону; но если мы беремъ безконечно малыя измѣненія объемовъ, то, не дѣлая большой погрѣшности, можемъ принять, что законъ измѣненія давленія съ температурою выражается прямою линією ( $bc$ ). То же самое при нарастаніи давленія отъ  $dh$  до  $ae$ . Работа, происходящая при нарастаніи объема, равняется произведенію изъ этого нарастанія на давленіе, которое приходится преодолевать, и которое мы можемъ считать приблизительно равнымъ самой упругости пара. Поэтому при расширеніи отъ  $oe$  до  $of$  паръ произведетъ работу, выражаемую поверхностью  $acfb$ ; при переходѣ отъ  $of$  къ  $og$  точно также работа пара выразится поверхностью трапеціи  $bfgc$ <sup>2)</sup>. Слѣдовательно вся произведенная паромъ работа выразится площадью фигуры  $abcge$ .

Съ другой стороны, при сжиманіи пара будетъ имѣ потребляться механическая работа, выражаемая прямоугольникомъ  $dcgh$  и трапеціею  $adhe$ ; слѣд. вся потребленная работа выразится площадью  $adcege$ . Такъ какъ послѣдняя площадь меньше первой на величину фигуры  $abcd$ , которую можно принять за параллелограмъ, то этотъ параллелограмъ выразитъ величину механической работы, выигранной во всемъ этомъ процессѣ. Площадь параллелограма  $abcd = cf \cdot bk$ , т. е. произведенію изъ нарастанія объема при переходѣ въ паръ количества жидкости  $dm$ , испарившейся при первомъ отодвиганіи поршня, на нарастаніе давленія при нарастаніи температуры на  $dt$ . Если мы выразимъ объемъ, занимаемый единицею вѣса жидкости чрезъ  $v$ , а объемъ, занимаемый тѣмъ же количествомъ воды въ парообразномъ состояніи, чрезъ  $V$ , то нарастаніе объема при переходѣ въ паръ вѣсоваго количества жидкости  $dm$ , или величина  $cf = (V - v) dm$ . Наростаніе давленія пара  $bk$  при переходѣ отъ темпе-

<sup>1)</sup> См. выше законъ четвертый (с. 6).

<sup>2)</sup> Работа выражается произведеніемъ нарастанія объема (отодвиганія подвижной стѣнки) на давленіе только въ томъ случаѣ, если давленіе во все время нарастанія объема постоянно (какъ при расширеніи отъ  $oe$  до  $of$ ); если же давленіе при этомъ мѣняется, то нужно разбить все нарастаніе объема на столь малыя нарастанія, во время которыхъ давленіе почти постоянно. Поэтому для каждаго такого малаго нарастанія можно принять, что работа, ему соотвѣтствующая, равна произведенію изъ нарастанія объема на соотвѣтственное давленіе. Понятно, что сумма всѣхъ этихъ произведеній, представляющихъ безконечно-узкіе прямоугольнички, и составитъ всю работу при переходѣ объема отъ  $of$  къ  $og$  подъ переменнымъ давленіемъ, и, слѣдовательно, выразится трапеціею  $bfgc$ .

ратуры  $t - dt$  къ  $t$  выразится чрезъ  $\frac{dp}{dt} dt^1$ ). Слѣдовательно работа, выигранная во всемъ процессѣ, равная произведенію  $ef \cdot bkc$ , выразится чрезъ

$$(2) \dots \dots \dots \frac{dp}{dt} (V - v) dm dt.$$

На основаніи закона сохраненія силы мы знаемъ, что этотъ излишекъ работы долженъ предполагать затрату энергій въ какой-нибудь другой формѣ. Въ нашемъ случаѣ эта энергія можетъ быть только теплотою; источникомъ ея послужило тѣло  $A$ , въ прикосновеніи съ которымъ находился сосудъ во время расширенія объема отъ  $oe$  до  $of$ .

Чтобы вычислить это тепло, обозначимъ чрезъ  $c$  теплоемкость жидкости, чрезъ  $h$  теплоемкость насыщеннаго пара, чрезъ  $L$  скрытый теплородъ испаренія.

Въ сосудѣ находилось первоначально количество жидкости  $\mu$  и количество пара  $m$ ; при расширеніи отъ  $oe$  до  $of$  образовалось количество пара  $dm$ . Въ это время сосудъ находился въ прикосновеніи съ тѣломъ  $A$ . Слѣдовательно отъ него было поглощено количество тепла, равное  $Ldm$ . При расширеніи отъ  $of$  до  $og$  сосудъ былъ предоставленъ самому себѣ и никуда не отдавалъ и ни откуда не получалъ тепла. Затѣмъ при сжиманіи отъ  $og$  до  $oh$  сосудъ соприкасался съ тѣломъ  $B$ , которому отдавалъ всю скрытую теплоту, выдѣленную, при сгущеніи пара въ жидкость. Если при этомъ сгустилось количество пара  $d'm$ , и если мы примемъ въ соображеніе, что скрытый теплородъ испаренія измѣняется съ температурою, слѣдовательно составляетъ функцію температуры, то получимъ выраженіе для теплоты переданной тѣлу  $B$ ,

$$\left( L - \frac{dL}{dt} dt \right) d'm.$$

Наконецъ при сжиманіи отъ  $oh$  до  $oe$  тѣло  $B$  было удалено, и потому ни передачи, ни полученія тепла сосудомъ не происходило. Слѣдовательно все количество тепла, полученное сосудомъ извнѣ, будетъ

$$(3) \dots \dots \dots Ldm - \left( L - \frac{dL}{dt} dt \right) d'm$$

Изъ этого выраженія нужно удалить величину  $d'm$ . При расширеніи объема отъ  $of$  до  $og$  образовалось количество пара  $\delta m$ . А при сжиманіи отъ  $oh$  до  $oe$  превратилось въ жидкость количество пара  $\delta m$ . Такъ какъ по окончаніи круговаго процесса все пришло въ прежнее состояніе и количество пара получилось то же, какое было вначалѣ, то количество образовавашагося пара при расширеніи равно количеству осѣвшаго при сжиманіи, т. е.

$$(4) \dots \dots \dots dm + \delta'm = d'm + \delta m.$$

<sup>1)</sup>  $\frac{dp}{dt}$  есть производная давленія по температурѣ. Она показываетъ, какосъ нарастаніе давленія соотвѣтствуетъ возвышенію температуры на 1°.

При сжатіи отъ  $oh$  до  $oe$  все тепло, выделяющееся при сгущеніи пара, идетъ на нагреваніе жидкости и остальнаго пара на  $lt^0$ ; слѣдовательно

$$L\delta m = \mu. c dt + m h dt. \dots \dots \dots (5)$$

Точно также при расширеніи отъ  $of$  до  $og$ , вслѣдствіе образованія количества пара  $\delta'm$ , температура остальной жидкости и всего пара понижается на  $dt$ ; слѣдовательно

$$L\delta'm = (\mu - dm) c dt + (m + dm) h dt. ^1) \dots \dots \dots (6)$$

Рѣшая уравненіе (5) по отношенію къ  $\delta m$ , а (6) по отношенію къ  $\delta'm$  и вставляя найденныя выраженія въ уравненіе (4), найдемъ величину  $d'm$ , независимую отъ  $\delta m$ , и  $\delta'm$  и, вставивши ее въ выраженіе (3), получимъ

$$\left( \frac{dL}{dt} + c - h \right) dm dt. \dots \dots \dots (7)$$

представляющее теплоту, соответствующую выпрѣнной работѣ; поэтому произведеніе этой работы на тепловой эквивалентъ работы  $A$  должно быть равно затраченной теплотѣ. слѣдовательно

$$\left( \frac{dL}{dt} + c - h \right) dm dt = A (V - v) \frac{dp}{dt} dm dt,$$

но сокращеніи:

$$\frac{dL}{dt} + c - h = A (V - v) \frac{dp}{dt} \dots \dots \dots (8)$$

Всякій разъ, когда происходитъ превращеніе тепла въ механическую работу и если тѣло, произведшее ее, послѣ того снова возвращается въ прежнее состояніе, то несравненно большее количество тепла переходитъ въ то же время изъ нагрѣтаго тѣла въ холодное. Напр. въ паровой машинѣ только незначительная часть тепла, доставляемаго паровику, является въ видѣ механической работы машины; гораздо большая часть его идетъ на нагреваніе воды въ холодильникѣ. Если тѣло во время подобнаго круговаго процесса приходитъ въ прикосновеніе только съ тѣлами, имѣющими равную температуру, то получается наибольшее количество работы, соответствующее извѣстному переходу тепла изъ горячаго тѣла въ холодное <sup>2)</sup>. Второе основное положеніе механической теоріи тепла въ томъ и состоитъ, что наибольшее количество работы, соответствующей простому переходу даннаго количества тепла изъ нагрѣтаго тѣла въ холодное, зависитъ только отъ

<sup>1)</sup> Уравненія (5) и (6) не вполне строгі: въ нихъ пренебрегають безконечно малыми втораго порядка, что однако не имѣетъ вліянія на окончательный результатъ.

<sup>2)</sup> Понятно, что если тѣло во время круговаго процесса соприкасается также съ тѣлами, имѣющими низшую температуру, то часть тепла будетъ переходить въ нихъ вслѣдствіе простой теплопроводности, независимо отъ произведенія какой-либо работы.

температуры, но не зависит ни от природы тѣлъ, черезъ посредство которыхъ совершается этотъ переходъ, ни отъ вида самаго процесса, превращающаго теплоту въ движеніе. Слѣдовательно отношеніе произведенной (наибольшей) работы къ перешедшему изъ нагрѣтаго тѣла теплу выразится нѣкоторою функціею  $\varphi(t, t')$ , если  $t$  и  $t'$  температуры двухъ тѣлъ, между которыми простой переходъ тепла происходитъ (напр. очагъ и холодильникъ въ паровой машинѣ). Это отношеніе выражаетъ, слѣдовательно, наибольшее количество работы, соотвѣтствующей переходу единицы тепла.

Чѣмъ меньше разность между  $t$  и  $t'$ , тѣмъ, разумѣется, меньше тепла перейдетъ изъ тѣла  $A$  въ тѣло  $B$ , а слѣдовательно и тѣмъ меньше механической работы будетъ сдѣлано. Если эта разность температуръ дѣлается бесконечно малою величиною  $dt$ , то и работа дѣлается бесконечно малою величиною того же порядка. Подставляя въ функцію  $\varphi$  вмѣсто  $t'$   $t - dt$ , разлагая затѣмъ функцію въ строку по восходящимъ степенямъ  $dt$  и отбрасывая всѣ члены съ высшими степенями, получимъ

$$\varphi(t, t - dt) = \psi(t) dt,$$

гдѣ  $\psi$  есть нѣкоторая функція температуры. Клаузиусъ выражаетъ эту функцію чрезъ  $\frac{1}{C}$ . Такимъ образомъ отношеніе произведенной работы къ перешедшему теплу, если разность температуръ бесконечно мала, выразится формулою

$$\frac{1}{C} dt.$$

Въ вышеприведенномъ круговомъ процессѣ сосуду было сообщено тѣломъ  $A$  количество тепла  $Ldm$ ; только часть этого тепла потребилась на произведеніе работы, все остальное перешло къ тѣлу  $B$  въ видѣ явной теплоты. Такъ какъ тепло, употребленное на работу, есть

$$\left(\frac{dL}{dt} + c - h\right) dm dt^1),$$

то количество тепла, перешедшее въ концѣ концовъ отъ  $A$  къ  $B$ , будетъ

$$Ldm - \left(\frac{dL}{dt} + c - h\right) dm dt.$$

Если же пренебречь бесконечно-малою величиною втораго порядка, то оно просто будетъ

$$Ldm.$$

Слѣдовательно отношеніе сдѣланной работы къ переведенному количеству тепла выразится такъ (ср. выраженіе (2) на стр. 12):

$$\frac{(V - v) \frac{dp}{dt} m dt}{Ldm} = \frac{1}{C} \cdot dt$$

<sup>1)</sup> См. с. 13, выраженіе (7).



или

$$L = C (V - v) \frac{dp}{dt} \dots \dots \dots (9)$$

Это и есть уравненіе Клапейрона. Понятно, какъ онъ могъ достигнуть этого уравненія, не зная закона сохраненія силы, потому что количество тепла, превращающееся въ работу въ круговомъ процессѣ при выводѣ этого уравненія было отбрасываемо, какъ безконечно малая величина втораго порядка, какъ это и было сдѣлано выше. Вслѣдствіе этого и считалась, какъ просто перенесшею, безъ превращенія въ работу, вся теплота, заимствованная отъ тѣла  $A$ .

Клапейронъ не зналъ значенія функціи  $C$  и вычислялъ ее для разныхъ частныхъ случаевъ на основаніи опытныхъ данныхъ для всѣхъ остальныхъ величинъ, входящихъ въ эту формулу. Клаузіусъ <sup>1)</sup> показалъ, что эта функція есть  $A (t + a)$ , гдѣ  $A$  тепловой эквивалентъ работы, а  $a = 273$ . Такимъ образомъ получилось уравненіе (1):

$$L = A (t + a) (V - v) \frac{dp}{dt}.$$

Эта формула даетъ возможность вычислять каждую изъ величинъ, входящихъ въ нее, когда остальные извѣстны. Посредствомъ ея можно опредѣлить теплоту реакціи, когда извѣстенъ законъ пзмѣненія ея съ температурою, напр. когда извѣстенъ законъ возрастанія диссоціаціи съ температурою. Точно также можно вычислить посредствомъ ея значенія  $\frac{dp}{dt}$  для разныхъ температуръ и такимъ образомъ опредѣлить ходъ диссоціаціи какаго-нибудь соединенія, если извѣстна теплота реакціи. Такъ Мутье, пользуясь опытными данными для диссоціаціи водородистыхъ калия и натрія, сообщенными Троостомъ и Готфеллемъ, вычислилъ теплоту образованія этихъ соединеній. Эта приложимость уравненія Клапейрона къ химическимъ превращеніямъ и заставила меня сдѣлать по поводу его нѣкоторое отступленіе въ механическую теорію тепла.

**Выдѣленіе энергій при совершенніи превращеній.** Выше было указано, что всякое превращеніе сопровождается выдѣленіемъ энергій въ какой бы то ни было формѣ. Наичаще выдѣляемая энергія является въ видѣ тепла; но здѣсь можно встрѣтить и всякую другую силу — свѣтъ, электричество, движеніе. Вопросъ о выдѣленіи энергій даетъ поводъ къ двумъ общимъ замѣчаніямъ, касающимся всѣхъ вообще превращеній: о вліяніи выдѣленія энергій на свойства происходящаго вещества и о вліяніи температуры на выдѣленіе энергій.

Въ химической литературѣ нерѣдко попадались замѣчанія, что выдѣленія тепла вообще соответствуютъ образованію болѣе устойчивыхъ веществъ, чѣмъ

<sup>1)</sup> Л. с. 56.

тъ, изъ которыхъ энергія выдѣлилась. Но Моръ <sup>1)</sup>, сколько мнѣ извѣстно, первый обобщилъ и формулировалъ эти замѣчанія, высказавъ, что выдѣленіе тепла производитъ возрастаніе удѣльнаго вѣса, возвышеніе точки плавленія, высшую точку кипѣнія, меньшую теплоемкость, меньшій коэффициентъ расширенія отъ тепла, меньшій коэффициентъ сжимаемости отъ давленія, нерастворимость, химическую индифферентность, твердость, меньшую теплоту горѣнія. Напротивъ того поглощеніе тепла или энергіи обуславливаетъ низшій удѣльный вѣсъ, низшія точки плавленія и кипѣнія, большую теплоемкость, большій коэффициентъ расширенія отъ тепла, большій коэффициентъ сжимаемости отъ давленія, большую растворимость, большую доступность химическимъ реакціямъ, мягкость и большую теплоту горѣнія. Сюда же относится замѣчаніе, что оптически-дѣйствующіе изомеры, т. е. вещества, способныя вращать плоскость поляризаціи, вообще содержатъ больше энергіи, чѣмъ оптически-недѣйствующіе изомеры. Всѣ эти замѣчанія провѣряются при разсмотрѣніи изомеровъ, а также при сличеніи химическихъ соединеній съ веществами, которыя въ нихъ соединились. Но абсолютнаго значенія это обобщеніе не имѣетъ, потому что извѣстно много исключеній. Напр. раствореніе, несмотря на поглощеніе тепла, часто сопровождается сжатіемъ, и не только при раствореніи твердыхъ веществъ, но и при раствореніи жидкостей въ жидкостяхъ. Озонъ, который по Гольману и Бертело <sup>2)</sup> превращается въ обыкновенный кислородъ съ выдѣленіемъ тепла, что совершенно согласно съ его большею способностью къ реакціямъ, чѣмъ обыкновенный кислородъ, имѣетъ большую плотность, чѣмъ послѣдній (Андрьюсъ и Теть, Сорс). Такимъ образомъ замѣчаніе о возрастаніи активности веществъ при поглощеніи тепла (и обратно при выдѣленіи) представляетъ обобщеніе приближительное.

Уже въ началѣ нынѣшняго столѣтія показалъ, что скрытый теплородъ испаренія непостояненъ при разныхъ температурахъ и вообще уменьшается съ возвышеніемъ точки кипѣнія. Фактъ этотъ былъ подтвержденъ и другими наблюдателями. Потомъ Персонъ въ 1853 г. нашелъ, что теплота растворенія солей въ водѣ съ температурою измѣняется. Наконецъ Бертело въ 1865 г. <sup>3)</sup> показалъ, что теплота, выдѣляемая въ химическихъ реакціяхъ, вообще измѣняется съ температурою, что потомъ подтвердили: Томсенъ, Фавръ и Пфаундлеръ.

Измѣненіе въ количествѣ выдѣляемой энергіи съ температурою превращенія есть слѣдствіе закона сохраненія силы. Представимъ себѣ, что въ

<sup>1)</sup> Mohr, *Mechanische Theorie der chemischen Affinität*, 1868, p. 56.

<sup>2)</sup> *Hollmann, Jahresb. f. Ch.* 1868, 136; *Berthelot, Comptes Rendus* 1870.

<sup>3)</sup> *Annales de Chimie. Phys.* (4), 6, 303, 307; 1865. О томъ же предметѣ см. статьи Бертело въ *Comptes Rendus. Nap. Acad.* 78, 1721; 80, 512; также въ *Ann. de Chim. Phys.* (5), 4, 8 (1875).

накомъ нибудь превращеніи выдѣляется при  $t^\circ$  количество энергіи  $Q_t$ ; а при  $T^\circ$   $Q_T$ . Если возьмемъ вещество при  $t^\circ$ , то для перевода его къ температурѣ  $T^\circ$  нужно сообщить ему количество тепла (или вообще энергіи)  $U$ ; при этой температурѣ произойдетъ превращеніе и выдѣленіе тепла  $Q_T$ . Затѣмъ охладить новое вещество до первоначальной температуры  $t^\circ$ ; при этомъ охлажденіи отъ  $T$  до  $t$  оно потеряетъ количество тепла  $V$ . На основаніи же закона сохранения силы выдѣленіе энергіи при переходѣ вещества изъ одного состоянія въ другое опредѣляется только этими состояніями и не зависитъ отъ промежуточныхъ перемѣн<sup>1)</sup>. Поэтому энергія, выдѣляемая при непосредственномъ превращеніи вещества  $A$  въ вещество  $B$  при температурѣ  $t^\circ$ , должна быть равна: 1) энергіи, выдѣленной при нагреваніи вещества  $A$  до  $T^\circ$ , 2) энергіи, выдѣленной при превращеніи при этой температурѣ въ вещество  $B$ , и 3) энергіи, выдѣленной при охлажденіи вещества  $B$  до  $t^\circ$ . Эта послѣдняя энергія имѣетъ противоположный знакъ съ выдѣленіемъ энергіи, происходящимъ при нагреваніи вещества  $A$  отъ  $t$  до  $T^\circ$ . Слѣдовательно можно написать уравненіе:

$$Q_t = Q_T + U - V. \dots \dots \dots (10)$$

Это уравненіе было дано и приложено къ частнымъ случаямъ Бертело. При примѣненіи уравненія (10) необходимо помнить, что оно имѣетъ мѣсто только для такихъ превращеній, въ которыхъ можно пренебрегать вышшею работою по ея незначительности въ сравненіи съ выдѣляемою энергіей, потому что только въ такихъ процессахъ количество выдѣляемой энергіи опредѣляется начальнымъ и конечнымъ состояніемъ матеріи. Здѣсь я не буду останавливаться на приложеніяхъ этого уравненія къ частнымъ случаямъ, такъ какъ о нихъ будетъ рѣчь въ слѣдующихъ главахъ; укажу только на два вывода изъ него, приложимые ко всемъ превращеніямъ.

Уравненіе (10) вообще показываетъ, что энергія, выдѣляемая превращеніемъ, измѣняется съ температурою, потому что постоянство выдѣляемой энергіи, т. е.  $Q_t = Q_T$ , предполагаетъ равенство суммы остальныхъ членовъ второй части нулю, или  $U = V$ , что составляетъ только одинъ частный случай. Чтобы яснѣе видѣть сравнительную рѣдкость такого случая, нужно нѣсколько развить уравненіе (10).

Предположимъ, что данное превращеніе совершается при такихъ температурахъ, между которыми вещество не мѣняетъ своего главнаго физическаго состоянія, а только нагревается. Тогда при переходѣ вещества  $A$  отъ температуры  $t$  до  $T$  оно поглотитъ количество тепла, равное произведенію изъ его теплоемкости ( $c$ ) на разность температуръ ( $T - t$ )<sup>2)</sup>; слѣдовательно

$$U = c (T - t).$$

<sup>1)</sup> См. с. 6.

<sup>2)</sup> Предполагая, что масса вещества равна 1

Точно также при переходѣ вещества  $B$  отъ температуры  $T'$  до  $t$  выдѣлится:

$$V = c' (T' - t),$$

если  $c'$  — теплоемкость вещества  $B$ . Вставляя эти два выраженія въ уравненіе (10), получимъ:

$$(11) \dots \dots \dots Q_t = Q_T + (c - c') (T' - t).$$

Такъ какъ вещества имѣютъ вообще различныя теплоемкости, то  $c - c'$  большею частію не равно нулю, а слѣдовательно и  $Q_t$  отлично отъ  $Q_T$ . Различіе дѣлается еще больше, если вещество  $A$  или вещество  $B$  въ промежутокъ температуръ  $t$  и  $T$  плавится или испаряется, потому что тогда въ  $U$  или  $V$  входитъ скрытый теплородъ плавленія или испаренія.

Легко видѣть изъ уравненія (11), что иногда можетъ случиться, что  $Q$  при извѣстной температурѣ должно переимѣнить свой знакъ, т. е. превращеніе, совершающееся при какой-нибудь температурѣ съ выдѣленіемъ тепла, при другой совершится съ поглощеніемъ тепла. Пусть

$$(c - c') (T - t) = M,$$

и если  $c' > c$ , т. е. когда происходящее вещество имѣетъ большую теплоемкость, чѣмъ первоначальное, то  $M$  величина отрицательная (если  $T > t$ ) и съ температурою измѣняется; поэтому если при какихъ-нибудь температурахъ  $M > Q_T$ , то

$$Q_t = Q_T - M$$

должно сдѣлаться отрицательнымъ, будучи положительнымъ, когда  $M > Q_T$ , при чемъ оно должно перейти черезъ нуль. Такія переимѣны знака выдѣляемой энергіи для одного и того же превращенія дѣйствительно извѣстны. Напр. переходъ ромбической сѣры въ аморфную ниже  $+18^\circ$  совершается съ выдѣленіемъ тепла, при болѣе высокихъ температурахъ онъ совершается съ поглощеніемъ тепла, наконецъ выше  $+160^\circ$  опять съ выдѣленіемъ тепла <sup>1)</sup>. То же самое доказалъ Бертелло для растворенія нѣкоторыхъ солей. Нѣтъ сомнѣнія, что и при образованіи настоящихъ химическихъ соединеній можно встрѣтиться съ тѣмъ же явленіемъ.

Чтобы перевести вещество  $B$  изъ менѣ энергическаго состоянія въ болѣе энергическое  $A$ , необходимо сообщить ему всю ту энергію, которая выдѣляется при совершеніи превращенія изъ болѣе энергическаго состоянія  $A$  въ менѣ энергическое  $B$ . По примѣру Бертелло можно называть тѣ превращенія, которыя совершаются съ выдѣленіемъ тепла (или энергіи вообще) *экзотермическими*, а тѣ, которыя совершаются съ поглощеніемъ энергіи, — *эндотермическими*. Можно было бы первыя называть также *прямыми*, а вторая *обратными*.

<sup>1)</sup> Berthelot, Comptes Rendus, 80, 512 (1875).

Не всегда возможно бывает непосредственно, безъ промежуточныхъ превращеній, совершить превращеніе обратное. Мы можемъ напр. обратить жидкость въ парь при той же температурѣ, при которой парь сгущается въ жидкость, если только уменьшимъ давленіе; но сжегши глюкозу въ кислородѣ и превративъ ее въ углекислоту и воду, не можемъ никакими силами превратить обратно углекислоту и воду въ глюкозу и кислородъ, и если такое обратное превращеніе совершается въ растеніяхъ, то, конечно, съ промежуточными звеньями, а не непосредственно; или напр. по разложеніи хлористаго азота на азотъ и хлоръ не соединимъ ихъ вновь никакими силами, не продолжавъ цѣлаго ряда промежуточныхъ превращеній.

Форма, въ какой энергія сообщается веществу для обратнаго превращенія, можетъ быть различна. Но чаще она является въ видѣ тепла (какъ и энергія, выдѣляемая въ прямомъ превращеніи), но можетъ быть также свѣтомъ, какъ при разложеніи хлористаго серебра, электричествомъ (электролизъ, дѣйствіе тихаго разряда на кислородъ, углекислоту) или, наконецъ, потенциальною, т. е. скрытою энергіею, заключенною въ какомъ нибудь веществѣ, напр. когда уголь возстановляетъ окиси металловъ. Что касается тепла, то чаще всего сообщеніе его превращающемуся веществу совершается другимъ, выше нагрѣтымъ тѣломъ, чѣмъ оно само. Но это отнюдь не составляетъ общаго правила, потому что хорошо извѣстны случаи, гдѣ превращающіяся вещества охлаждаются ниже окружающей среды, слѣдовательно берутъ тепло изъ самихъ себя. Это бываетъ напр. при испареніи, при образованіи растворовъ и даже въ нѣкоторыхъ настоящихъ химическихъ реакціяхъ, напр. при дѣйствіи азотной кислоты средней крѣпости на твердыя двууглекислыя соли <sup>1)</sup>. На фактъ поглощенія тепла веществами изъ самихъ себя при совершеніи превращеній основываются все способы полученія искусственнаго холода.

**Толчокъ и предварительная подготовка веществъ къ превращенію.** Сколько до сихъ поръ извѣстно, все превращенія совершаются по сообщеніи веществу извѣстнаго толчка, извѣстной затраты энергіи или извѣстной перемѣны. Поэтому можно думать, что относительно превращенія вещества обладаютъ своего рода инерціей; т. е. вещество сохраняетъ свое состояніе безконечно, если не получаетъ никакихъ толчковъ извнѣ. Если превращеніе обратное, т. е. совершается съ поглощеніемъ энергіи, то понятно, что, сообщая эту энергію, мы вмѣстѣ съ тѣмъ производимъ и толчокъ къ превращенію. Но извѣстно всегдѣ, что и прямые превращенія, т. е. сопровождающіяся выдѣленіемъ энергіи, требуютъ извѣстнаго толчка. Такъ вода, охлажда-

<sup>1)</sup> Въ химическихъ реакціяхъ охлажденіе наблюдается, впрочемъ, только въ тѣхъ случаяхъ, когда реакція усложнена другими превращеніями—испареніемъ, раствореніемъ и пр.

денная ниже  $0^{\circ}$ , остается жидкою, пока не коснутся до нея льдомъ или не приведуть въ сотрясеніе. Сюда же относится кристаллизація пересыщенныхъ растворовъ, взрывы гремучихъ смѣсей посредствомъ сообщенія имъ энергіи или посредствомъ контактныхъ дѣйствій и проч.

Отъ сообщенія толчка, который опрокидываетъ неустойчивое равновѣсіе, нужно отличать предварительную подготовку веществъ къ превращенію, которая бываетъ при образованіи и разложеніи химическихъ соединений. Эта подготовка веществъ требуетъ тоже затраты энергіи. Такъ напр. хлоръ съ водородомъ въ темнотѣ не соединяются, но при дѣйствіи свѣта соединеніе (съ выдѣленіемъ тепла) происходитъ. Опытъ показываетъ, что количество соединившихся хлора и водорода бываетъ пропорціонально дѣйствию свѣта. Точно также часто необходимо бываетъ нагрѣвать два вещества для образованія соединенія между ними, несмотря на то, что это соединеніе происходитъ съ выдѣленіемъ тепла. Отличіе предварительной подготовки отъ сообщенія толчка состоитъ въ томъ, что въ первомъ случаѣ количество превращеннаго вещества пропорціонально количеству затраченной энергіи, а во второмъ не существуетъ этой пропорціональности. Такъ прикосновеніе небольшого кусочка льда можетъ заморозить неопредѣленно большое количество переохлажденной воды, тогда какъ данное количество свѣта можетъ (по опытамъ Роско и Буизена) произвести соединеніе только въ опредѣленномъ количествѣ гремучаго хлористо-водороднаго газа.

Возможно однако, что это различіе только кажущееся и что толчокъ есть только частный случай предварительной подготовки. Стоитъ только принять въ соображеніе, что въ превращеніяхъ, вызываемыхъ сообщеніемъ малой перемѣны, способной вызвать неопредѣленно-большую перемѣну, во время самаго процесса происходитъ такая перемѣна, которая вызываетъ предварительную подготовку въ соседнихъ частицахъ. Такъ при взрывахъ гремучихъ смѣсей достаточно зажечь, т. е. нагрѣть, небольшую долю вещества, чтобы вспыхнуло все остальное; но такъ какъ при взрывѣ выдѣляется тепло, то оно и служитъ для приведенія соседнихъ частицъ къ той температурѣ, при которой онѣ загораются. Точно также, если частица льда своимъ прикосновеніемъ вызываетъ отвердѣваніе переохлажденной воды, то понятно, что каждая частица льда, образующаяся при этомъ будетъ дѣйствовать такимъ же образомъ на слѣдующія частицы переохлажденной воды, будетъ измѣнять ихъ такъ же, какъ была измѣнена первая частица переохлажденной воды кусочкомъ льда. Трудно, однако, высказаться съ полною опредѣленностью въ этомъ вопросѣ, въ виду его недостаточной разработки.

Что касается формы перемѣны, въ видѣ которой сообщается толчокъ, то она можетъ быть очень разнообразна. Не останавливаясь на перечисленіи этихъ различныхъ формъ, упомяну здѣсь только о нѣкоторыхъ особен

ныхъ механическихъ способахъ возбужденія взрывовъ. Шампюанъ и Пеле <sup>1)</sup> показали, что нѣкоторыя гремучія вещества способны воспламеняться вслѣдствіе сотрясеній опредѣленнаго вида, сообщаемыхъ имъ колебаніями воздуха или твердой подставки. Они нашли, что іодистый азотъ, помѣщенный въ концѣ длинной стеклянной трубки (до 7 метровъ), взрываетъ, если произвести какою-нибудь образомъ взрывъ небольшого количества его въ другомъ концѣ ея. Простое давленіе струи воздуха здѣсь не могло быть причиною взрыва, потому что помѣщенный въ трубку легкій маятникъ отклонился отъ дѣйствія перваго (зажигающаго) взрыва не больше, чѣмъ отъ вдуванія воздуха ртомъ, что не производитъ взрыва. Они же нашли, что если прикрѣпить немного іодистаго азота къ натянутой струнѣ и водить по ней смычкомъ, то онъ не взрываетъ, если звукъ, издаваемый струною, очень низокъ (напр. на длинной струнѣ контрабаса), но взрываетъ, когда струна дѣлаетъ болѣе 90 колебаній въ секунду. Точно также при ударѣ звучащихъ пластинокъ іодистый азотъ, лежащій на нихъ, не взрываетъ, если тонъ очень низокъ, и взрываетъ при болѣе высокихъ тонахъ <sup>2)</sup>. Взрывы хлористаго и іодистаго азота, гремучей ртути, смѣсей бертолетовой соли съ горючими веществами, нитросилина, нитроглицерина и пр. посредствомъ удара и тренія можетъ быть, объясняются развивающимся при этомъ тепломъ, которое хотя незначительно по количеству, но, сосредоточиваясь сперва на очень немногихъ частицахъ, нагрѣваетъ ихъ до достаточно высокой температуры, чтобы произвести взрывъ ихъ прежде, чѣмъ передастся, вслѣдствіе теплопроводности, сосѣднимъ частицамъ. Нужно только, чтобы вещества эти обладали способностью взрывать очень быстро. Возможно, что и возбужденіе взрывовъ сотрясеніями тоже сводится на тепловое дѣйствіе.

Возбужденіе превращеній прикосновеніемъ другаго вещества можетъ, пожалуй, тоже находить свое объясненіе въ выдѣленіи тепла или электричества, слѣдующихъ за прекращеніемъ движенія; но чаще происходитъ при этомъ контактное дѣйствіе, т. е. специфическое вліяніе одного вещества на другое. Что природа прикасающагося вещества имѣетъ во многихъ случаяхъ главную роль, легко видѣть изъ того, что переохлажденіе прекращается отъ соприкосновенія не со всякимъ твердымъ веществомъ, а только съ тѣмъ затвердѣвшимъ веществомъ, которое имѣется здѣсь въ жидкомъ состояніи, или изъ того,

<sup>1)</sup> Champion et Pellet, Jahresb. f. Ch. 1872, 18 (оригин. въ С. R. 75, 210, 712).

<sup>2)</sup> Шампюанъ и Пеле замѣчаютъ, что наблюденіе Абея (Annales de Chim. Phys. 1870), по которому взрывъ небольшого количества гремучей ртути можетъ воспламенить сжатый пропанъ, между тѣмъ какъ количества іодистаго азота или нитроглицерина, развивающія при взрывѣ больше механической силы, чѣмъ гремучая ртуть, не зажигаютъ его, — объясняется, вѣроятно, тоже особенностью колебаній при взрывѣ разныхъ веществъ.

что не всякія твердыя вещества производятъ кристаллизацію пересыщенныхъ растворовъ, а только нѣкоторыя, напр. кристаллы вещества, которое должно выдѣлиться или изоморфными съ нимъ веществами и проч.

Кажущееся исключеніе изъ положенія о необходимости толчка къ превращенію составляютъ такъ называемыя *самопроизвольныя превращенія*, которыхъ извѣстно не малое количество. Они могутъ быть объяснены участіемъ *времени* въ превращеніяхъ.

**Время совершенія превращеній.** Время совершенія превращенія опредѣляется: 1) массою превращаемаго вещества, 2) скоростью превращенія, т. е. количествомъ вещества, превращающимся въ единицу времени. Время, въ теченіе котораго происходитъ превращеніе, возрастаетъ вмѣстѣ съ массою вещества при прочихъ равныхъ условіяхъ, напр. при постоянной быстротѣ сообщенія энергій, т. е. когда въ 1 времени сообщается одно и то же количество энергій какъ для большой, такъ и для малой массы. Положеніе это, очевидное для тѣхъ превращеній, которыя требуютъ затраты энергій или для совершенія самаго превращенія (какъ испареніе жидкости), или для предварительной подготовки веществъ къ превращенію (какъ во многихъ химическихъ реакціяхъ), можетъ быть доказано и для такихъ прямыхъ превращеній, которыя быстро совершаются по полученіи толчка извнѣ. Для этого нужно только, видоизмѣняя какое-нибудь условіе превращенія, уменьшить быстроту его до того, что она будетъ уловима. Такъ гремучія газовыя смѣси чрезъ измѣненіе отношеній своихъ составныхъ частей или чрезъ примѣсь индифферентнаго газа могутъ быть доведены до того, что можно слѣдить глазомъ за движеніемъ взрыва по трубкѣ отъ того мѣста, гдѣ смѣсь была зажжена искрою. Понятно слѣдовательно, что удлиняя столбъ газа, мы получимъ превращеніе всего столба въ болѣе долгое время. Хлористый ангидридъ ( $\text{Cl}_2\text{O}_3$ ) взрываетъ медленно, если поднести къ нему горящее тѣло, и моментально, если его освѣтитъ солнечными лучами. Въ первомъ случаѣ зажигается сперва только небольшая часть газа, а во второмъ зажигается разомъ вся масса его, потому что разомъ проникается свѣтомъ. Но и здѣсь быстрота превращенія не можетъ быть безконечно мала, и если мы будемъ увеличивать толщину слоя газа, то воспламененіе заднихъ, болѣе далекихъ отъ источника свѣта, частичекъ будетъ происходить позже переднихъ по крайней мѣрѣ на время распространенія свѣта на разстояніи ихъ другъ отъ друга. Точно также при отвердѣваніи переохлажденныхъ жидкостей и при кристаллизаціи пересыщенныхъ растворовъ время превращенія не безконечно мало. Ясно бываетъ видно, какъ кристаллизація, начавшись въ какой нибудь точкѣ пересыщеннаго раствора, шествуетъ впередъ сквозь всю жидкость, и потому весь растворъ закристаллизуется, послѣ начала выдѣленія кристалловъ, тѣмъ позже, чѣмъ больше его количество.

Быстрота превращенія зависитъ отъ многихъ условій, лежащихъ частію въ



самою веществу, частью въ тѣхъ обстоятельствахъ, при которыхъ превращеніе совершается.

Изъ опыта извѣстно, что быстрота превращеній измѣняется при измѣненіи *температуры, главнаго физическаго состоянія, степени раздѣленія* веществъ (уменьшеніемъ давленія въ газахъ или разбавленіемъ индифферентнымъ веществомъ), *количества энергии*, требуемаго веществомъ для своего превращенія, и нѣкоторыхъ другихъ условій. Все эти вліянія на скорость превращенія можно объяснять различно и сводить: 1) на необходимость сообщенія энергии для совершенія превращенія или предварительной подготовки веществъ, 2) на необходимость частичной передачи дѣйствія, 3) на необходимость перемѣшиванія въ нѣкоторыхъ превращеніяхъ. При всякомъ превращеніи, въ которомъ участвуютъ два вещества необходимо перемѣшиваніе, достигаемое или вышшими дѣйствіями или диффузією, представляющею самостоятельное поступательное движеніе частицъ въ какой нибудь средѣ. Многія превращенія усложняются диффузією, но тамъ, гдѣ превращается одно вещество, диффузія не имѣетъ никакого значенія, напр. отвердѣваніе переохлажденныхъ жидкостей, взрывы, превращенія въ твердомъ состояніи и пр.

Большую частью быстрота превращеній возрастаетъ при возвышеніи *температуры*. Такъ извѣстъ гаснетъ скорѣе, если ее подогрѣвать; обратно идущія реакціи каковы, образованіе сложныхъ эфировъ (Бертело и Сель Жиль), явленія диссоціаціи (Науманъ, Бекетовъ), изомерныя превращенія (Троостъ и Готфелль), скорѣе достигаютъ своего предѣла при высокихъ температурахъ, чѣмъ при низкихъ; жидкости испаряются тѣмъ скорѣе, чѣмъ выше температура; образованіе осадковъ при двойномъ разложеніи солей напр. осажденіе сѣрниоокислаго марганца углекислымъ натромъ (Жуленъ), оканчивается тѣмъ скорѣе, чѣмъ выше температура; разложеніе азотистоокислаго амміака на азотъ и воду, какъ твердаго, такъ и раствореннаго, ускоряется при повышеніи температуры (Бертело) и пр. Но извѣстны и исключенія. Такъ быстрота разложенія бромистоводороднаго амміака выше 185° возрастаетъ, а при 248—360° уменьшается съ возвышеніемъ температуры <sup>1)</sup>).

Понятно, что превращеніе, требующее затраты *энергии* для своего совершенія, должно совершаться тѣмъ быстрѣе, чѣмъ большее количество энергии сообщается въ 1 времени. Такъ подъ вліяніемъ яркаго свѣта хлоръ съ водородомъ соединяется быстрѣе, чѣмъ подъ вліяніемъ слабаго. Поэтому можетъ явиться мысль, что вліяніе температуры зависитъ исключительно отъ этого обстоятельства; но стоитъ только принять въ соображеніе, что и диффузія ускоряется при возвышеніи температуры, чтобы видѣть, что нельзя во всехъ превращеніяхъ приписывать вліяніе высокой температуры исключительно сооб-

<sup>1)</sup> Wurtz, Jahresb f. Ch. 1865, 35.

вѣнню большей энергіи для превращенія. Возможно также, что контактные дѣйствія совершаются съ различною быстротою при разныхъ температурахъ. Мы знаемъ также, что нѣкоторыя частичныя дѣйствія замедляются съ возвышеніемъ температуры: такъ теплопроводность и электропроводность металловъ уменьшаются при возвышеніи температуры. Слѣдовательно, вліяніе температуры на превращенія сложно.

Изъ трехъ главныхъ *физическихъ состояній* скорѣе всего происходятъ превращенія въ жидкомъ состояніи; въ твердомъ и газообразномъ они протекаютъ медленнѣе. Такъ фосфоръ или сѣра, находясь въ растворѣ въ сѣрнистомъ углеродѣ, превращаются подъ вліяніемъ свѣта въ аморфную нерастворимую разность гораздо скорѣе, чѣмъ въ твердомъ состояніи. Но Гессе алкалоиды хины сильно пзмѣняются отъ дѣйствія свѣта, когда находятся въ растворѣ, и почти вовсе не измѣняются въ твердомъ состояніи. Извѣстно, что въ жидкомъ состояніи всѣ реакціи происходятъ настолько легче, чѣмъ въ твердомъ, что даже распространено мнѣніе о совершенной невозможности реакцій между твердыми веществами (*corpora non agunt nisi soluta*), а между тѣмъ это невѣрно <sup>1)</sup>. Вѣрно только то, что въ твердомъ состояніи реакція чрезвычайно замедляется. Въ газообразномъ состояніи превращеніе происходитъ вообще медленнѣе, чѣмъ въ жидкомъ. Это наблюдали Вертело и С.-Жиль при образованіи сложныхъ эфировъ, а Тростъ и Готфрейль при превращеніи бѣлаго фосфора въ красный и ціановой кислоты въ ціамелидъ. Притомъ по наблюденію Вертело и С.-Жиль реакціи эфировъ происходятъ тѣмъ медленнѣе, чѣмъ разрѣженнѣе газъ.

Твердое состояніе затрудняетъ превращеніе вслѣдствіе малой подвижности частицъ, а газообразное—вслѣдствіе рѣдкости матеріи; чѣмъ менѣе вещество сосредоточено, тѣмъ меньше прикосновенія между взаимодействующими веществами и тѣмъ скорѣе разсѣивается выдѣленное тепло. Этого рода замѣчанія о вліяніи физическихъ состояній на реакціи было сдѣлано еще Вертелостомъ. Изъ приведенныхъ примѣровъ видно, что они имѣютъ мѣсто и для простыхъ превращеній.

При всякомъ возрастаніи *разрѣженіе* превращающагося вещества скорость превращенія уменьшается. Выше упомянуто вліяніе разрѣженія газа уменьшеніемъ давленія на скорость реакціи эфировъ. Совершенно аналогично вліянію разрѣженія газовъ уменьшеніемъ давленія разбавленіе растворовъ превращающагося вещества. Извѣстно, что въ очень слабыхъ растворахъ даже такіе осадки, какъ сѣрнокислый баритъ, образуются не тотчасъ, а спустя немного времени. По точнымъ количественнымъ опытамъ Жулена, осажденіе

<sup>1)</sup> Напр. мѣди при накалываніи съ окисью мѣди частію превращается въ закись мѣди. (Smelin, Handbuch III, 179) п т. п.

сѣрнокислаго марганца углекислымъ натромъ совершается тѣмъ медленнѣе, чѣмъ разбавленіе растворъ. Водный растворъ азотистокислаго амміака разлагается тѣмъ скорѣе, чѣмъ крѣпче растворъ (Бертело); то же happens Шенбейнъ для реакціи перекиси водорода на іодистый водородъ въ водномъ растворѣ.

*Природа превращенія* оказываетъ при прочихъ равныхъ условіяхъ вліяніе на скорость, потому что чѣмъ меньше энергіи должно затратить на него, тѣмъ быстрѣе должно оно совершиться при сообщеніи даннаго количества энергіи.

Необходимостью времени при совершеніи превращеній могутъ быть объяснены *самопроизвольныя превращенія*, совершающіяся съ веществомъ мало по малу или вдругъ безъ видимой причины. Такъ брусъ, къ которому подвѣшена тяжесть, близкая къ той, которая должна его разорвать, не разрывается тотчасъ, а можетъ разорваться чрезъ нѣкоторое время. Емкость стеклянныхъ сосудовъ со временемъ уменьшается (Эдлундъ). Сплавъ висмута съ оловомъ при сохраненіи уменьшаетъ электровозбудительную силу, развиваемую имъ при соприкосновеніи съ мѣдью (Зундель). Аморфная мышьяковистая кислота при сохраненіи переходитъ въ кристаллическую, а моноклинноэдрическая сѣра въ ромбическую. Жидкая циановая кислота, даже при сохраненіи при 0°, мало по малу превращается въ полимерное состояніе, циамелидъ. Перекись водорода медленно разлагается сама собою даже на холоду (Тенаръ). Бромистый фенантренъ, по Фиттигу<sup>1)</sup>, представляющій безцвѣтные кристаллы, вскорѣ начинаетъ выдѣлять бромистый водородъ (вслѣдствіе реакціи брома съ фенантреномъ) и превращается постепенно въ сѣрую массу. Соединеніе ксантогенамида съ подхлористою мѣдью представляетъ крупныя, прозрачныя кристаллы; черезъ нѣсколько недѣль по приготовленіи они дѣлаются непрозрачны и фарфоровидны и затѣмъ чернѣютъ, образуя сѣристую мѣдь (Дебусъ)<sup>2)</sup>. Бертело наблюдалъ, что твердый азотистокислый амміакъ самопроизвольно разлагается при обыкновенной температурѣ, выдѣляя азотъ и сохраняя свою нейтральность. Крѣпкій водный растворъ натроваго нитроводнаго нитрометана,  $\text{CH}_2\text{Na}(\text{NO}_2)$ , черезъ нѣсколько минутъ по приготовленіи вдругъ разлагается, самъ собою, съ сильнымъ выдѣленіемъ тепла; при сохраненіи въ твердомъ состояніи это вещество тоже бурѣетъ (В. Мейеръ)<sup>3)</sup>. Подобныхъ самопроизвольныхъ превращеній можно было бы привести гораздо больше.

Всѣ перечисленныя здѣсь самопроизвольныя превращенія принадлежатъ къ числу медленныхъ, исключая наблюдаемаго Мейеромъ на нитрометанѣ. Всѣ

1) Ostermayer u. Fittig, Liebig's Ann., 166.

2) Debus, Ann. de Chim. Phys. (3), 36, 237.

3) V. Meyer, Liebig's Annal., 171.

они могутъ быть объяснены, если допустить, что «самопроизвольное» превращеніе началось одновременно съ тѣмъ, вслѣдствіе котораго получилось данное вещество, но совершается гораздо медленнѣе его. Напр. образованіе бромистаго водорода при взаимодействіи брома съ фенантрономъ могло начаться въ тотъ же моментъ, когда началось ихъ соединеніе, но оно происходитъ несравненно медленнѣе, чѣмъ это послѣднее и потому соединеніе образовалось прежде, чѣмъ сдѣлалось замѣтнымъ выдѣленіе бромистаго водорода. Но возможно и другое объясненіе, на которое указалъ еще Либихъ. Вещество можетъ получать при сохраненіи безпрестанные толчки вслѣдствіе малыхъ перемѣнъ температуры, обыкновенно происходящихъ. Быстрые самопроизвольныя реакціи, какъ разложеніе натроваго соединенія нитрометана, объясняются существованіемъ періода скрытаго дѣйствія, предшествующаго многимъ реакціямъ, во время котораго дѣйствіе накапливается, пока не достигнетъ извѣстной силы, чтобы опрокинуть существующую систему. На это же сводится и разрывъ брусковъ спустя нѣкоторое время послѣ ихъ нагруженія. Здѣсь, какъ и при разложеніи нитрометана, потенциальная энергія превращается въ кинетическую. Къ другимъ самопроизвольнымъ превращеніямъ можно было бы тоже примѣнить это объясненіе. Возможность столькихъ объясненій для самопроизвольныхъ превращеній хотя и показываетъ, что въ нихъ нѣтъ ничего необычайнаго, но вмѣстѣ съ тѣмъ даетъ поводъ, какъ мало изучены эти явленія.

**Превращенія, ограниченныя предѣломъ.** Мы видѣли выше, что по совершеніи прямого превращенія не всегда возможно бываетъ посредствомъ обратнаго превращенія возвратиться къ тому веществу, изъ котораго исходилъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ обратный переходъ хотя и возможенъ, но требуетъ значительнаго измѣненія условій. Такъ напр. озонъ при умѣренномъ нагреваніи превращается въ обыкновенный кислородъ; но чтобы обыкновенный кислородъ обратить въ озонъ, нужно нагревать его до очень высокой температуры, при специальномъ условіи быстрого охлажденія (электрическая искра), или подвергать его вліянію энергическихъ химическихъ дѣятелей, какъ фосфоръ и пр. Въ другихъ же случаяхъ достаточно бываетъ уже незначительнаго измѣненія условій—температуры, давленія, концентраціи, относительныхъ количествъ превращающихся веществъ и пр., чтобы вызвать обратное превращеніе. Таковы явленія испаренія, растворенія, диссоціаціи, образованіе и разложеніе сложныхъ эфировъ и многія другія. Одно и то же превращеніе можетъ принадлежать то къ первому, то ко второму роду, т. е. въ извѣстныхъ предѣлахъ какихъ-нибудь условій оно можетъ быть легко обратимо, тогда какъ въ другихъ условіяхъ оно обнаруживаетъ стремленіе совершаться преимущественно въ одну сторону. Тотъ же самый озонъ, который при 250° обнаруживаетъ стремленіе мацѣло превращаться въ кислородъ, не превращаемый однимъ нагреваніемъ до этой температуры въ озонъ,

при другихъ условіяхъ, напр. при дѣйствіи электрическихъ искръ, допускаетъ обратность, потому что онѣ образуютъ озонъ изъ кислорода, но только до извѣтнаго содержанія: при большемъ количествѣ озона въ газѣ онѣ производятъ превращеніе его въ кислородъ.

Всѣ тѣ превращенія, которыя незначительнымъ измѣненіемъ условій обращаются назадъ, представляютъ одно характерное явленіе, составляющее прямое слѣдствіе ихъ легкой обрацаемости. Это — существованіе *предѣла превращенія*. При данныхъ условіяхъ превращается опредѣленное количество этого вещества, послѣ чего превращеніе останавливается. Предѣлъ, т. е. выраженіе интенсивности превращенія, получается одинъ и тотъ же, исходятъ ли изъ вещества *A*, превращая его въ вещество *B*, или наоборотъ изъ *B* въ *A*. Напр. уксусная кислота и спиртъ, взятые въ эквивалентныхъ количествахъ, образуютъ при обыкновенной температурѣ мало по малу уксусный эфиръ и воду. Реакція продолжается очень долгое время, все замедляясь, но наконецъ останавливается. Тогда оказывается, что не все количество спирта и кислоты превратилось, а только 66%, и, сколько бы времени жидкость не стояла дольше, новаго количества эфира не образуется. Съ другой стороны, если оставить при обыкновенной температурѣ смѣсь эквивалентныхъ количествъ уксуснаго эфира и воды, то они образуютъ мало по малу уксусную кислоту и спиртъ. Но разложеніе и здѣсь не идетъ до конца, а останавливается, когда разложится 34% всего эфира; слѣдовательно останутся тѣ же 66% неразложеннаго эфира, какъ и при образованіи его изъ противоположной системы веществъ (Вертело и С.-Жиль). 66% представляютъ въ этомъ случаѣ предѣлъ, или интенсивность превращенія.

Выраженіе предѣла превращенія бываетъ двоякое; это зависитъ оттого, сопровождается ли превращеніе переходомъ въ такое физическое состояніе, въ которомъ новое вещество способно распространяться до неограниченнаго объема или такого перехода нѣтъ. Во второмъ, болѣе простомъ случаѣ, когда дѣйствующія и происходящія вещества образуютъ однородную систему, жидкую или газообразную, предѣлъ выражается отношеніемъ количества вещества превращеннаго ко всему веществу, составляющему систему. Напр. предѣлъ соединенія водорода съ кислородомъ при какой нибудь температурѣ, или диссация водянаго пара, выразится количествомъ соединившихся газовъ по отношенію ко всему количеству газа, соединившагося и несоединившагося, принятаго за 100. Такимъ образомъ здѣсь предѣлъ превращенія выражается въ процентахъ превратившагося вещества.

Другое дѣло, когда превращеніе сопровождается переходомъ твердаго или жидкаго вещества въ газъ или растворъ, и слѣдовательно изъ вещества, очень мало растяжимаго, получается такое, объемъ котораго можно увеличивать по произволу, — въ газахъ уменьшая давленіе, а въ растворахъ прибавляя рас-

творителя. Въ этихъ превращеніяхъ предѣлъ опредѣляется не отношеніемъ количества превращеннаго къ непревращенному веществу, какъ было выше, а содержаніемъ превращеннаго вещества въ единицѣ объема растяжимой среды. На практикѣ для газовъ это содержаніе въ единицѣ объема выражаютъ обыкновенно упругостью ихъ (упругость паровъ, упругость диссоціаціи, парціальное давленіе при раствореніи газовъ въ жидкостяхъ и пр.). Упругость, какъ извѣстно, пропорціональна плотности, т. е. содержанію въ единицѣ объема. Напротивъ того при образованіи растворовъ говорятъ обыкновенно о количествѣ вещества находящагося въ единицѣ вѣса (или 100 ч.) раствора или растворителя, что, конечно тоже пропорціонально содержанію въ единицѣ объема (коэффициентъ растворимости).

Если предѣлъ превращенія можетъ быть выраженъ упругостью или коэффициентомъ растворимости, другими словами, если превращенное вещество растяжимо, то 1) если абсолютное количество превращающагося твердаго или жидкаго вещества превышаетъ извѣстный минимумъ, то дальнѣйшее прибавленіе его не имѣетъ вліянія на результатъ; 2) съ другой стороны, превращеніе этого твердаго или жидкаго вещества можно довести до конца, если только увеличивать объемъ той среды, въ которую переходитъ превращенное вещество. Дѣйствительно, если мы испаряемъ воду въ запертomъ пространствѣ, то испареніе останавливается, лишь только упругость пара въ немъ достигнетъ опредѣленной величины. Мы можемъ тогда увеличивать количество жидкой воды сколько угодно, нисколько пара не прибавится и не убавится, если только емкость пространства, занятого имъ, не измѣнится. Но ограниченное количество воды мы перевели бы въ паръ безъ остатка, если бы отодвигали постепенно стѣнку, ограничивающую пространство, занятое паромъ. То же самое представила бы намъ диссоціація углекислой извести, водныхъ солей и пр.; то же самое бываетъ и при раствореніи.

Совершенно противоположныя явленія бываютъ, когда предѣлъ выражается количественнымъ отношеніемъ превращеннаго вещества къ непревращенному, другими словами, когда система сохраняетъ однородность и послѣ превращенія. Здѣсь 1) съ возрастаніемъ количества котораго нибудь изъ веществъ возрастаетъ и превращеніе, въ ту или другую сторону (абсолютно, но не относительно), 2) полнаго превращенія нельзя достигнуть уменьшеніемъ того или другаго вещества. Такъ напр. превращеніе бѣлаго фосфора въ красный при нагрѣваніи выражается извѣстнымъ количественнымъ отношеніемъ превращеннаго фосфора къ непревращенному; слѣдовательно абсолютное количество превращеннаго фосфора будетъ тѣмъ болѣе, чѣмъ больше было взято бѣлаго, и наоборотъ уменьшая количество фосфора, нельзя достигнуть полнаго превращенія.

Эти два способа выраженія предѣла можно подвести подъ одну точку зрѣ-

нія, если высказать, что предѣлъ есть количественное отношеніе превращеннаго вещества къ непревращенному въ поверхности ихъ соприкосновенія, принявъ только воображаемыя, бесконечно-малыя поверхности соприкосновенія, для тѣхъ превращеній, при которыхъ однородность не нарушается.

Превращенія, ограниченныя предѣломъ, очень многочисленны и разнообразны. Сюда относятся испареніе, диссоціація, многія изомерныя превращенія (напр. фосфора, циановой кислоты, циана, вишней кислоты), раствореніе, значительное число двойныхъ разложеній, въ особенности при участіи воды, напр. образованіе сложныхъ эфировъ, разложеніе солей слабыхъ кислотъ и оснований въ водномъ растворѣ, также многія вытѣсненія. Конечно многія изъ этихъ превращеній были извѣстны уже давно; но только въ недавнее время сдѣлано сближеніе между ними. Такъ Сентъ-Клеръ Девиль первый указалъ на аналогію между диссоціаціей и испареніемъ. Затѣмъ Тростъ и Готфелль сблизили съ этими явленіями различныя изомерныя превращенія. Двойныя разложенія, идущія при одной и той же температурѣ въ ту и другую сторону, смотря по веществамъ, изъ которыхъ исходитъ, были извѣстны еще раньше и обозначались даже особымъ терминомъ *reciproque Affinität* (обратное сродство).

Въ настоящее время очень часто представляютъ себѣ превращенія, ограниченныя предѣломъ, какъ результатъ двухъ противоположныхъ превращеній, которыя совершаются одновременно и какъ-бы борются другъ съ другомъ, такъ что предѣлъ выражаетъ равновѣсіе ихъ. Это представленіе, высказанное Клаузіусомъ для испаренія, Вильямсомъ для двойныхъ разложеній, Доссіосомъ для растворенія и Пфаундлеромъ для диссоціаціи, представляетъ нѣкоторое удобство для полученія математическихъ выраженій для взаимной связи разныхъ элементовъ этихъ превращеній <sup>1)</sup>. Но не слѣдуетъ забывать, что это не болѣе, какъ фикція. На самомъ же дѣлѣ обратное превращеніе совершается всегда при другихъ условіяхъ, чѣмъ прямое. Такъ напр. вода въ запертomъ пространствѣ испаряется до тѣхъ поръ, пока давленіе пара не дойдетъ до извѣстной величины. Если теперь прекратить сообщеніе пара съ водою, а затѣмъ все оставить безъ перемѣны, то паръ вовсе не станетъ переходить въ жидкость. А между тѣмъ это должно бы быть, если дѣйствительно происходитъ одновременное испареніе и сжиженіе. По прекращеніи сообщенія между жидкостью и паромъ сгущеніе начнется только въ томъ случаѣ, когда мы уменьшимъ объемъ его посредствомъ давленія снаружи. Слѣдовательно сжиженіе пара, хотя и происходитъ при *той же* температурѣ, при которой онъ образовался, но при *другой* емкости простран-

<sup>1)</sup> См. напр. Lemoine, Ann. de Chim. Phys. (4), 27, 289 (изомерныя превращенія фосфора).

ства, занятого имъ, или при другомъ давленіи. То же самое представляютъ и другія превращенія съ предѣломъ. Обыкновенно варьирующимъ условіемъ является въ этихъ случаяхъ отношеніе массъ веществъ. Такъ напр. уксусная кислота реагируетъ со спиртомъ безпрепятственно пока нѣтъ уксуснаго эфира, а присутствіе его какимъ то образомъ мѣшаетъ этой реакціи, все равно какъ въ другихъ случаяхъ присутствіе третьяго вещества содѣйствуетъ реакціи. Мы не будемъ больше останавливаться на этомъ вліяніи третьяго вещества, такъ какъ разсмотрѣніе его принадлежитъ одной изъ слѣдующихъ главъ.

Предѣлъ превращенія обыкновенно измѣняется съ измѣненіемъ температуры, давленія и отъ присутствія другихъ веществъ. Рѣдко предѣлъ не зависитъ отъ температуры; такъ Бертелло и Сенъ-Жиль <sup>1)</sup> нашли, что предѣлъ образованія сложныхъ эфировъ не мѣняется съ температурою. Напротивъ того въ полимерныхъ превращеніяхъ, въ испареніи, диссоціаціи, раствореніи предѣлъ измѣняется. Иногда, какъ въ диссоціаціи водянаго пара и углекислоты, по наблюденіямъ Вундтла, предѣлъ измѣняется съ температурою скачками, т. е. въ извѣстномъ интервалѣ температуръ онъ постояненъ, но при наступаніи извѣстной температуры вдругъ измѣняется на значительную величину. Рѣдко наростанія предѣла бываютъ пропорціональны наростаніямъ температуры, какъ напр. при раствореніи  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$  въ водѣ; большею частію связь между ними выражается болѣе сложною функціею, какъ это видно напр. на формулахъ, дающихъ законъ измѣненія упругости паровъ съ температурою, или на кривыхъ, изображающихъ измѣненія растворимости большей части веществъ (напр.  $\text{KNO}_3$  и пр.). По замѣчанію Наумана кривая, выражающая ходъ диссоціаціи карбаминово-кислаго амміака при различныхъ температурахъ очень похожа на кривую испаренія.

Предѣльные превращенія представляютъ нѣкоторыя общія черты по отношенію ко времени ихъ совершенія. Въ томъ случаѣ, когда скорость ихъ вообще измѣрима, она оказывается зависящею отъ прогресса превращенія, т. е. оттого, насколько оно приблизилось къ своему предѣлу: она всегда уменьшается по мѣрѣ приближенія къ предѣлу. Дальтонъ нашелъ это для испаренія, Науманъ доказалъ это для диссоціаціи карбаминово-кислаго амміака, а Лемуанъ для аллотропическаго превращенія фосфора. Кроме того замѣчено, что скорость возрастаетъ съ температурою и съ увеличеніемъ поверхности соприкосновенія превращающихся веществъ съ тѣми, въ которыя они превратились — если превращеніе совершается съ перемѣною главнаго физическаго состоянія. Такъ Дальтонъ доказалъ, что быстрота испаренія воды пропорціональна поверхности соприкосновенія ея съ про-

<sup>1)</sup> Berthelot et Péan de St. Giles, Ann. de Chim. Phys. [3], 68.



страшествомъ, въ которое испареніе происходитъ. Науманъ замѣтилъ, что быстрота диссоціаціи карбаминно-кислаго амміака возрастаетъ съ увеличеніемъ поверхности прикосновенія его съ газообразными продуктами разложенія ( $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ ).

**Сложныя превращенія.** Сложность превращенія можетъ происходить или оттого, что въ короткій промежутокъ времени одно и то же вещество подвергается нѣсколькимъ превращеніямъ, напр. когда вещество переходитъ въ паръ и въ то же время разлагается, или оттого, что нѣсколько веществъ превращаются въ одной средѣ одновременно. Образование химическаго соединенія или раствора можно разсматривать, какъ сложное превращеніе, состоящее въ томъ, что превращаются два вещества одновременно и одно подъ вліяніемъ другаго съ образованіемъ однороднаго цѣлаго.

Въ химіи извѣстны, впрочемъ, случаи, гдѣ происходитъ совмѣстное превращеніе двухъ веществъ одного подъ вліяніемъ другаго, но безъ образованія соединенія между ними. Таково взаимное разложеніе перекиси водорода и окиси серебра, окиси золота, перекиси марганца, открытое Тенаромъ. Сюда же относятся: превращеніе кислорода въ озонъ при испареніи воды <sup>1)</sup>, образованіе азотисто-кислаго амміака при горѣніи фосфора или сѣры въ присутствіи воды (слѣдовательно одновременное соединеніе фосфора или сѣры съ кислородомъ и азота съ водою), замѣченное Шенбейномъ, реакція хлористаго бензоила на нафталинъ въ присутствіи бензойной кислоты, реагирующей съ пятихлористымъ фосфоромъ (Мерцъ) и т. п. Извѣстно также много совмѣстныхъ превращеній, въ которыхъ превращаются три вещества, причемъ одно изъ нихъ реагируетъ химически съ двумя другими, но такъ, что только съ однимъ изъ нихъ оно реагируетъ прямо, а съ другимъ лишь подъ вліяніемъ реакціи съ первымъ, и полученные два новыхъ продукта остаются несоединенными. Напр. кислородъ, не соединяющійся съ водородомъ при обыкновенной температурѣ, соединяется съ нимъ въ присутствіи тлѣющаго, т. е. соединяющагося съ кислородомъ гумуса (Сосюръ); или хлоръ на разсѣянномъ свѣтѣ не соединяется съ сѣрнистою кислотою, но соединяется съ нею, если дѣйствуетъ въ то же время на уксусную кислоту (Мельсанъ), и др.

<sup>1)</sup> Gouap-Besanez, Liebig's Annalen 161, 232; 1871.

## ИЗМѢНЕНІЕ ВЕЩЕСТВЪ ОТЪ НАГРѢВАНІЯ.

Мы отличили преходящія измѣненія веществъ отъ постоянныхъ. Химическія явленія принадлежатъ къ послѣднимъ и прежде, чѣмъ изучать ихъ, необходимо познакомиться съ первыми, какъ явленіями болѣе простыми. Хотя всѣ физическіе дѣятели вызываютъ какія-либо преходящія измѣненія въ веществахъ, но здѣсь будетъ изложено преимущественно вліяніе теплоты, такъ какъ этого рода измѣненія наиболѣе разнообразны, лучше изучены и представляютъ очень тѣсную связь съ чисто-химическими явленіями.

Нѣкоторыя измѣненія отъ теплоты имѣютъ общій характеръ, потому что свойственны всѣмъ веществамъ или большей части ихъ; тогда какъ другія встрѣчаются гораздо рѣже. Самымъ общимъ вліяніемъ тепла можетъ считаться измѣненіе плотности или объема веществъ; отъ него не изъято ни одно вещество, и въ огромномъ большинствѣ случаевъ сообщенію тепла соотвѣтствуетъ возрастаніе объема, а охлажденію—сжатіе; что согласно съ общимъ закономъ вліянія знака выдѣляемой энергіи на свойства. Только для немногихъ веществъ (вода, іодистое серебро) замѣчно въ извѣстныхъ предѣлахъ температуръ сжатіе отъ нагрѣванія и расширеніе отъ охлажденія.

Менѣе общее значеніе представляютъ перемѣны трехъ главныхъ физическихъ состояній—твердаго, жидкаго, газообразнаго. Во многихъ случаяхъ нельзя бываетъ охлажденіемъ перевести газъ въ жидкое или твердое состояніе, потому что мы не имѣемъ средствъ получить такой сильный холодъ, при которомъ этотъ переходъ возможенъ (паръ кислорода въ жидкость, свиртъ—въ твердое состояніе). Съ другой стороны, иногда нельзя перевести твердое вещество въ жидкость и жидкость въ паръ, потому что вещество разлагается раньше, чѣмъ достигнуть температуры перемѣны главнаго физическаго состоянія. Прежде чѣмъ описывать перемѣны главныхъ физическихъ

состояній, необходимо сдѣлать краткій обзоръ ихъ свойствъ, причѣмъ указано будетъ также измѣненіе этихъ свойствъ отъ нагрѣванія въ предѣлахъ одного и того же главнаго физическаго состоянія.

**Газы.**—Газы, называемые также *упругими жидкостями* (elastische Flüssigkeit), представляютъ самое простое изъ трехъ главныхъ состояній. Эта простота выражается съ одной стороны въ меньшемъ числѣ свойствъ, чѣмъ у жидкихъ и твердыхъ, а съ другой — болѣею простотою или правильностью зависимости свойствъ отъ разныхъ условій. Физики характеризуютъ газы какъ вещества, неимѣющія ни самостоятельной формы, ни самостоятельнаго объема, и относящіяся другъ къ другу, какъ къ пустому пространству. Характеристика эта хотя и не вполне точна, но достаточно наглядна и удобна. Отсутствие самостоятельной формы имъ обще съ жидкостями, и потому значительная часть механическихъ свойствъ жидкостей встрѣчается въ газахъ. Они распространяютъ давленіе, производимое въ какой-нибудь точкѣ ихъ, одинаково во все стороны; погруженныя въ нихъ твердыя тѣла теряютъ въ все, сколько всеитъ вытѣсненный объемъ газа; слѣдуютъ тѣмъ же законамъ при вытекании изъ сосудовъ, какъ жидкости, и пр.

Отсутствие самостоятельнаго объема обнаруживается въ газахъ, какъ стремленіе къ расширенію. Газъ, запертый въ какомъ-нибудь сосудѣ, представляетъ какъ-бы скатую пружину; нужно употребить усиліе, чтобы не дать ему увеличить свой объемъ. Вслѣдствіе этого газы можно удерживать только въ пространствахъ, закрытыхъ со всехъ сторонъ. Достаточно бываетъ ничтожнаго отверстія, чтобы дать выходъ газу. Это указываетъ на большую трудность экспериментированія съ газами, чѣмъ съ другими веществами, — обстоятельство хорошо извѣстное всемъ начинающимъ работать въ лабораторіи. Эта трудность экспериментированія вмѣстѣ съ болѣею замѣтною (видимостію и осеязаемостію) газовъ составляла главную причину того, что газы почти вовсе не были изслѣдованы до конца прошлаго столѣтія.

Выше замѣчено было, что формула, резюмирующая свойства газовъ, не вполне точна. Такъ отсутствие самостоятельнаго объема, подразумевающее безконечную способность расширенія у газовъ, есть предположеніе ничѣмъ недоказанное. Точно также выраженіе, что газъ относится къ другому газу, какъ къ пустому пространству, отлично передающее способность газовъ диффундировать легко въ другіе газы, — способность несравненно сильнѣйшую, чѣмъ въ жидкостяхъ, — тоже не вполне вѣрно.

Отношеніе газовъ къ вышнему давленію, на нихъ производимому, служитъ однимъ изъ наиболѣе рѣзкихъ и существенныхъ отличій ихъ отъ твердыхъ и жидкихъ. Въ то время, какъ твердыя и жидкія сравнительно

мало измѣняютъ свой объемъ отъ давленія, газы измѣняютъ его значительно. Полный законъ, выражающій зависимость измѣненія объема отъ давленія, еще не извѣстенъ; но приблизительный законъ, составляющій, по выраженію Реньо, только первый, значительно превосходящій по величинѣ остальные, членъ формулы полного закона, давно извѣстенъ. Это законъ Мариота и Бойля, по которому объемъ газа обратно пропорціоналенъ давленію, на него дѣйствующему, и слѣдовательно плотность его прямо пропорціональна давленію, а упругость газа, представляющая его стремленіе расширяться и являющаяся какъ сопротивленіе внѣшнему давленію, должна быть равна этому давленію. Такимъ образомъ, если газъ подъ давленіемъ  $P_0$  занимаетъ объемъ  $V_0$ , а при давленіи  $P_1$  объемъ  $V_1$ , то, по закону Мариота

$$P_1 : P_0 = V_0 : V_1,$$

или  $P_0 V_0 = P_1 V_1,$

т. е. произведеніе давленія на соотвѣтственный объемъ для одного и того же газа, при одной и той же массѣ его и постоянной температурѣ, должно быть постоянно при всѣхъ давленіяхъ.

На самомъ дѣлѣ это постоянство только приблизительно, и отступленія отъ закона тѣмъ больше, чѣмъ 1) дальше отстоитъ давленіе отъ обыкновеннаго атмосфернаго давленія въ ту или другую сторону и 2) чѣмъ легче обращается газъ въ жидкость. Что газы, легко сжимаемые въ жидкости, какъ сѣрнистая кислота, аммиакъ, цианъ, даже углекислота, при обыкновенной температурѣ и при среднихъ давленіяхъ сжимаются сильно, чѣмъ слѣдовало бы по закону Мариота, извѣстно уже давно. Для нихъ, при возрастаніи давленія напр. вдвое, объемъ уменьшается не вдвое, а въ большей степени, такъ что произведеніе  $PV$  при возрастаніи давленія уменьшается. Эти отступленія отъ закона Мариота называются *отрицательными*, потому что въ этомъ случаѣ произведеніе давленія на объемъ можно выразить такъ:

$$PV = c - f(P),$$

гдѣ  $c$  есть постоянная величина, а  $f$  какая нибудь функція давленія.

Для постоянныхъ газовъ, т. е. несжимаемыхъ въ жидкости при обыкновенной температурѣ, каковы азотъ, кислородъ, водородъ, окись углерода, болотный газъ, окись азота, Реньо показалъ слѣдующее <sup>1)</sup>. Онъ сжималъ газы отъ 1 до 30 атмосферъ (до 20 метровъ ртутнаго столба) въ стеклянной двухколѣнной трубкѣ, высокое колѣно которой содержало столбъ ртути, служившій для измѣренія упругости газа, сжатого въ другомъ, за-

<sup>1)</sup> Regnault, Relation des experiences, въ Mémoires de l'Acad. Royal des Sciences v. 21; 1847.

крытомъ колѣбѣ, и нашелъ, что всѣ постоянныя газы показываютъ небольшія отступленія отъ закона Маріота. Эти отступленія для всѣхъ, кромѣ водорода, по опытамъ Реньо, отрицательныя, т. е. замѣчаются въ ту же сторону, какъ для газовъ, сжимаемыхъ въ жидкость. Воздухъ, напримѣръ, при возрастаніи давленія въ  $n$  разъ занимаетъ объемъ не  $\frac{1}{n}$ , а  $\frac{1}{n + x}$ , такъ что для него произведеніе  $PV$  уменьшается съ возрастаніемъ давленія. Напротивъ того водородъ при сжатіи уменьшается менѣе, чѣмъ бы ему слѣдовало по закону Маріота. Если напр. давленіе возрастаетъ вдвое, то объемъ дѣлается не  $\frac{1}{2}$  первоначальнаго, а большою величиною, чѣмъ половина, такъ что произведеніе  $PV$  возрастаетъ съ возрастаніемъ давленія. Такія отступленія называются *положительными*, потому что въ этихъ случаяхъ произведеніе давленія на объемъ выражается такою формулою:

$$PV = c + f(P) \quad ^1).$$

Эти общіе результаты опытовъ Реньо были подтверждены въ недавнее время Менделѣевыхъ и Богускимъ <sup>2)</sup>.

Натереръ въ 1850—1854 годахъ <sup>3)</sup> нашелъ, что при большихъ давленіяхъ, отъ 100 до 2790 атмосферъ, всѣ постоянныя газы сжимаются меньше, чѣмъ слѣдуетъ по закону Маріота; слѣдовательно всѣ они, какъ водородъ по опытамъ Реньо при среднихъ давленіяхъ, представляютъ положительныя отступленія; произведеніе  $PV$  съ давленіемъ возрастаетъ. Натереръ сжималъ газы насосомъ въ толстостѣнномъ металлическомъ сосудѣ, измѣрялъ давленіе посредствомъ рычага съ гарею, а объемъ отчитывалъ, вытиская газъ въ градуированные сосуды, въ которыхъ онъ измѣрялся подъ обыкновеннымъ давленіемъ. По его опытамъ, напр. водородъ, сжатый до 2790 атмосферъ, по расширеніи до обыкновеннаго атмосфернаго давленія даетъ не 2790 объемовъ, какъ бы слѣдовало по закону Маріота, а только 1008; азотъ сжатый подъ тѣмъ же давленіемъ, даетъ при обыкновенномъ давленіи только 705 объемовъ и пр. Такимъ образомъ отступленія отъ закона подъ такими большими давленіями являются громадными.

Наблюденія Натерера совершенно согласны съ опытами Румфорда надъ давленіемъ пороховыхъ газовъ, сдѣланными еще въ 1797 году <sup>4)</sup>, а въ новѣй-

<sup>1)</sup> Теоретики полагаютъ, что близость къ переходу въ жидкое состояніе влечетъ (въслѣдствіе притяженія между частицами и пр.) слѣдовать точно закону Маріота, и что при удаленіи отъ сжатія газы приближаются къ болѣе *совершенному* состоянію, въ которомъ они вполнѣ слѣдуютъ закону Маріота. Реньо замѣчаетъ иронически по этому поводу, что въ такомъ случаѣ водородъ должно считать газомъ *болѣе чѣмъ совершеннымъ* (plus que parfait).

<sup>2)</sup> См. Журн. Хим. Общ. за 1876 г.

<sup>3)</sup> Natterer, Ber. d. Wiener Acad. 12, 199; Poggendorff's Annal. 94, 436

<sup>4)</sup> См. Менделѣевъ, Общ. уруководствіи газовъ. I, 6.

шее время получили подтверждение въ опытахъ Кальете <sup>1)</sup>, сжимаваемаго газы до давленія въ 705 атмосферъ. На основаніи этихъ различныхъ изслѣдованій едва ли можно сомнѣваться, что постоянные газы подъ сильными давленіями показываютъ значительныя отступленія отъ закона Маріота, оказывая сжатію все большее и большее сопротивленіе, подобно жидкимъ и твердымъ, тѣмъ болѣе, что это совершенно согласуется со многими теоретическими аналогіями, какъ то показалъ Менделѣевъ <sup>2)</sup>.

Въ послѣднее время явились опыты, которые показали, что и для очень малыхъ давленій постоянные газы (воздухъ, водородъ, а также углекислота изъ непостоянныхъ газовъ) показываютъ положительныя отступленія. Опыты эти сдѣланы Менделѣевымъ и Кирпичевымъ въ 1874 г. <sup>3)</sup> для давленій отъ 650 мм. до 1,5 мм., производились надъ постояннымъ вѣсовымъ количествомъ газа, запертыхъ въ приборѣ, въ которомъ разрѣженіе вызывалось вытеканіемъ изъ него ртути. По вѣсу вытекшей ртути можно было судить о возрастаніи объема запертаго газа, а соответственныя давленія показывались бароманометромъ <sup>4)</sup>, находившимся въ сообщеніи съ запертыхъ газомъ. По опытамъ Менделѣева оказалось, что при малыхъ давленіяхъ газы показываютъ не только вообще положительныя отступленія отъ закона Маріота, но что отступленія эти тѣмъ значительнѣе, чѣмъ меньше давленіе.

Одновременно съ этими опытами были опубликованы изслѣдованія Зильештрема <sup>5)</sup>, который пришелъ для разрѣженнаго воздуха и другихъ газовъ къ совершенно противоположнымъ результатамъ, но согласнымъ съ тѣми, какіе нашелъ Рельо для среднихъ давленій, а именно что воздухъ и другіе газы при возрастаніи давленія уменьшаются въ объемѣ болѣе, чѣмъ слѣдуетъ по закону М.; другими словами, показываютъ отрицательныя отступленія. Менделѣевъ показалъ однако, что опыты Зильештрема, сами по себѣ не достаточно точные, все-таки не позволяютъ сдѣлать того вывода, какой дѣлаетъ

<sup>1)</sup> Cailletet, Jahresb. f. Ch. 1870, 53.

<sup>2)</sup> Менделѣевъ, I. с. 9.

<sup>3)</sup> Журн. Хим. Общ. 6, [1], 124; тамъ же, часть физич. 72; подробнѣе въ соч. Менделѣева объ упруг. газовъ I, 211—248.

<sup>4)</sup> Бароманометромъ назыв. Менделѣевъ колѣнчатый U-образный манометръ, у котораго одно колѣно высокое, выше барометрической высоты и наверху запаянное, а другое, короткое, находится въ сообщеніи съ газомъ, въ которомъ измѣряется давленіе. Очевидно, это ничто иное, какъ сифонный барометръ. Ртуть во время паденія въ высокое колѣно (при уменьшеніи давленія въ приборѣ) удаляется изъ барометра посредствомъ особаго приспособленія, такъ что высота ея въ короткомъ колѣнѣ почти не измѣняется.

<sup>5)</sup> Siljeström, Poggendorffs Annal. 1874.

Зильештремъ, и что они скорѣе согласуются съ результатами Менделѣева и Кирпичева<sup>1)</sup>.

Такимъ образомъ въ настоящее время вопросъ о сжимаемости газовъ отъ давленія находится въ слѣдующемъ положеніи.

Газы при давленіяхъ, близкихъ къ атмосферному, слѣдуютъ приблизительно закону Маріота; несжимаемые газы болѣе, чѣмъ сжимаемые. Отступленія въ этихъ случаяхъ, положительныя для водорода, отрицательныя для другихъ газовъ, настолько малы, что можно пользоваться закономъ Маріота для вычисления объемовъ и давленій, если послѣднія мало разнятся отъ атмосфернымъ.

При очень большихъ давленіяхъ газы не слѣдуютъ закону Маріота, и сжимаемость ихъ уменьшается съ возрастаніемъ давленія, т. е.  $PV$  возрастаетъ вмѣстѣ съ  $P^2$ ).

Наконецъ при малыхъ давленіяхъ всѣ газы показываютъ также положительныя отступленія отъ закона Маріота; произведеніе  $PV$  уменьшается съ уменьшеніемъ  $P$ , т. е. газъ теряетъ свою упругость скорѣе, чѣмъ убываетъ вышнее давленіе.

Изъ того, что упругость убываетъ скорѣе, чѣмъ плотность, слѣдуетъ, что при извѣстномъ разрѣженіи, при которомъ удѣльный вѣсъ газа представляетъ еще конечную величину, газъ не будетъ обнаруживать стремленія расширяться, потеряетъ то основное свойство, которымъ мы отличаемъ газы отъ жидкостей.

Сообразно тому, что газы способны значительно измѣнять объемы подъ вліяніемъ вышнихъ давленій сравнительно съ жидкими и твердыми, и расширеніе ихъ отъ теплоты гораздо больше, чѣмъ въ другихъ физическихъ состояніяхъ. Въ этомъ отношеніи всѣ постоянные газы подчиняются приблизительно закону, подобно тому, какъ измѣненія ихъ отъ давленія выражаются Маріотовымъ закономъ. Законъ Гей-Люсака, выражающій расширеніе газовъ отъ теплоты, состоитъ въ томъ, что всѣ постоянные газы расширяются при нагреваніи на  $1^\circ$  на одинаковую долю объема. Эта доля объема называется *коэффициентомъ расширенія* газовъ отъ тепла и, по опытамъ Реньо, Магнуса и другихъ, для среднихъ давленій и температуръ равна 0,00366 или  $\frac{1}{273}$ .

Коэффициентъ расширенія опредѣляется двояко: или наблюдаютъ при по-

<sup>1)</sup> Менделѣевъ Журн. Хим. Общ. 1874, часть физич., с. 126; возраженіе Зильештрема, Berlin. Ver. 1875, 576, и отвѣтъ Менделѣева тамъ же, 744. Дальнѣйшія наблюденія Менделѣева и Гемпильна надъ сжимаемостью газовъ при малыхъ давленіяхъ см. въ Журн. Хим. Общ. за 1876 г.

<sup>2)</sup> О сжимаемости вблизи абсолютной точки кипенія см. въ III гл., гдѣ изложены опыты Андрияса.

стоянномъ давленіи нарастанія объема при нагрѣваніи, или при постоянномъ объемѣ наблюдаютъ нарастанія давленія и на основаніи закона Маріота вычисляютъ соответственное возрастаніе объема. Такъ какъ законъ Маріота не вполнѣ точенъ, то понятно, что и величины коэффициентовъ, найденныя обоими способами, не всегда согласуются между собою, что особенно замѣчается для газовъ, близкихъ къ сжиженію. Но даже и для постоянныхъ газовъ, каковъ воздухъ, различіе между коэффициентами, определенными обоими способами, замѣчается уже въ 5-й децималѣ. Коэффициентъ, определенный вторымъ способомъ (т. е. при постоянномъ объемѣ), выражаетъ такимъ образомъ скорѣе нарастаніе давленія съ температурою, чѣмъ нарастаніе объема.

Не описывая здѣсь самыхъ способовъ опредѣленія коэффициентовъ расширенія, приведу вкратцѣ результаты. Коэффициенты расширенія для газовъ, сгущаемыхъ въ жидкость, при среднихъ давленіяхъ больше, чѣмъ для постоянныхъ газовъ. Сжатые газы (въ томъ числѣ и постоянные) имѣютъ большій коэффициентъ расширенія, чѣмъ несжатые. При возвышеніи температуры постоянныхъ газовъ, конечно, не можетъ быть измѣненія въ коэффициентахъ расширенія, потому что самыя температуры суть ничто иное, какъ разныя степени расширенія газа, ибо воздушный термометръ принятъ за основной. Но газы, сгущаемые въ жидкость, имѣющіе вообще другіе коэффициенты, чѣмъ постоянные, показываютъ измѣненіе ихъ съ температурою. Амага <sup>1)</sup> нашелъ, что коэффициенты расширенія углекислоты и сѣрнистой кислоты съ температурою убываютъ. Такимъ образомъ различіе между коэффициентами расширенія газовъ исчезаетъ съ одной стороны при разрѣженіи ихъ, съ другой при возвышеніи температуры.

Коэффициенты расширенія газовъ отъ тепла <sup>2)</sup>.

	При постоянномъ давленіи.	При постоянномъ объемѣ.
Водородъ . . . . .	0,0036613 (Реньо)	0,0036678 (Реньо)
Воздухъ . . . . .	0,0036706 " <sup>3)</sup>	0,0036650 "
Азотъ . . . . .	—	0,0036682 "
Кислородъ . . . . .	—	0,0036743 (Жюлян)
Оксидъ углерода . . . . .	0,0036688 "	0,0036667 (Реньо)
Углекислота . . . . .	0,0037099 "	0,0036896 "
Закись азота . . . . .	0,0037195 "	0,0036763 "
Цианъ . . . . .	0,0038767 "	0,0036821 "
Сѣрнистая кислота. . . . .	0,0039028 "	0,0036696 "
Хлороводородъ . . . . .	—	0,0036812 "

<sup>1)</sup> Amagat, Jahresb. f. Ch. 1871, 53.

<sup>2)</sup> Въ предѣлахъ температуръ 0—100° и при начальномъ давленіи въ 1 атмосферу.

<sup>3)</sup> Менделѣевъ и Каяндеръ нашли 0,0036843 (Журн. Хим. Общ. 1875 г. часть физич.).



Совокупность законовъ Гей-Люсака и Мариота выражается слѣдующею формулою, часто употребляемою въ механической теоріи тепла:

$$PV = R(273 + t) . . . . (1)$$

гдѣ  $P$  есть давленіе,  $V$ —соотвѣтственный объемъ,  $t$ —температура и  $R$ —константа, зависящая отъ природы газа и взятой массы его. Двучленъ  $273 + t$  называется *абсолютною температурою*, т. е. температурою, считаемою отъ абсолютнаго нуля. Точка абсолютнаго нуля есть такая температура, при которой газъ не имѣетъ упругости. Ее можно вычислить, зная расширеніе газовъ. Если мы примемъ упругость газа при  $0^\circ$  за 1, то при температурѣ  $t$  она будетъ  $1 + \frac{1}{273} t$ . Чтобы это выраженіе сдѣлалось нулемъ, нужно чтобы  $t = -273$ . Такимъ образомъ изъ предъидущей формулы видно, что давленія газовъ пропорціональны абсолютнымъ температурамъ. Это не есть какой-нибудь законъ, а просто слѣдствіе опредѣленія температуръ, нарастанія которыхъ мы считаемъ пропорціональными нарастаніямъ давленія газовъ при нагрѣваніи.

Выраженіе (1) получилось такимъ образомъ. Представимъ себѣ объемъ  $V_0$  при давленіи  $P_0$  и означимъ чрезъ  $\alpha$  коэффициентъ расширенія газа при нагрѣваніи. Тогда при какомъ-нибудь давленіи  $P$  объемъ  $V_1$  по закону Мариота, будетъ относиться къ начальному объему  $V_0$ , какъ начальное давленіе  $P_0$  къ  $P$ , или, при постоянной температурѣ,

$$V_1 = \frac{P_0 V_0}{P}$$

Если затѣмъ при постоянномъ давленіи  $P$  измѣнится температура на  $t^\circ$ , то газъ расширится и новый объемъ его  $V = V_1(1 + \alpha t)$ , откуда

$$V_1 = \frac{V}{1 + \alpha t},$$

Подставляя это въ предъидущее выраженіе, получимъ

$$\frac{V}{1 + \alpha t} = \frac{P_0 V_0}{P},$$

или  $PV = P_0 V_0 (1 + \alpha t)$

Если вмѣсто  $\alpha$  подставить его численную величину  $\frac{1}{273}$  и вывести знаменателя за скобки, то получимъ

$$PV = \frac{P_0 V_0}{273} (273 + t)$$

$\frac{P_0 V_0}{273}$  есть константа, заключающая начальный объемъ и давленіе, и мы можемъ замѣнить ее одною буквою  $R$ , чрезъ что и получаемъ выраженіе (1).

Менделѣевъ\*) преобразуетъ выраженіе (1) въ другое

$$KAPV = M(C + T) . . . . (2)$$

гдѣ  $K$  есть константа, не зависящая отъ природы газа,  $A$  молекулярный вѣсъ,

\*) Объ упругости газовъ I, 39.

$P$  давленіе,  $V$  объемъ,  $M$  масса газа,  $C$  обратная величина коэффициента расширенія данного газа,  $T$  температура. Величина  $K$  для разныхъ газовъ невопнѣ постоянна и варьируетъ отъ 15939 для углекислоты до 16098 для водорода; при вычисленіи ея предполагалось, что давленіе выражено въ метрахъ ртутнаго столба, объемъ въ литрахъ, масса въ миллиграммахъ и молекулярный вѣсъ по отношенію къ  $H_2 = 2$ .

Для газовъ отличаютъ *плотность* и *удѣльный вѣсъ* и выражаютъ ихъ различными числами, тогда какъ для жидкостей и твердыхъ эти два понятія выражаются одинаково. Плотностью называютъ отношеніе вѣса какаго-нибудь газа къ вѣсу того же объема другого газа, плотность котораго принимаютъ за единицу; такимъ газомъ служитъ обыкновенно воздухъ или водородъ. Удѣльнымъ вѣсомъ называютъ вѣсъ единицы объема (1 куб. сантиметра) газа. А такъ какъ вслѣдствіе значительнаго измѣненія объемовъ газовъ съ давленіемъ и температурою, вѣсъ этотъ очень измѣнчивъ, то необходимо условиться, какія давленія и температуры принимать за нормальныя при опредѣленіи удѣльныхъ вѣсовъ. Обыкновенно принимаютъ нормальною температурою  $0^\circ$ , а нормальнымъ давленіемъ 760 мм.; къ нимъ и относятъ удѣльные вѣса.

Удѣльные вѣса газовъ по Реньо<sup>1)</sup>.

Воздухъ (вѣсъ 1 куб. с. м.) . . . . .	0,00129318	грам.
Азотъ . . . . .	0,00125616	„
Кислородъ . . . . .	0,00142980	„
Водородъ . . . . .	0,00008957	„
Углекислота . . . . .	0,00197741	„

Такимъ образомъ воздухъ въ 773 раза легче воды. Изъ предыдущаго ясно, отчего плотность и удѣльный вѣсъ выразились различно для газовъ. Вслѣдствіе слишкомъ большой разницы въ плотностяхъ газовъ и воды нашли нужнымъ сравнивать газы съ газомъ же; между тѣмъ удѣльный вѣсъ относятъ къ вѣсу воды, потому что 1 куб. с. м. есть объемъ 1 грамма воды. Жидкія же и твердыя вещества въ обоихъ отношеніяхъ сравниваютъ съ однимъ и тѣмъ же веществомъ. Хотя плотность и удѣльный вѣсъ газовъ выражаются различными числами, но понятно, что, при равныхъ температурахъ и давленіяхъ, они пропорціональны другъ другу.

Плотность газовъ, т. е. отношеніе между вѣсами равныхъ объемовъ, была бы постоянна, независима отъ давленія и температуры, если бы газы совершенно точно слѣдовали законамъ Маріота и Гей-Люсака. Мы видѣли выше, что при среднихъ давленіяхъ это приблизительно вѣрно для постоянныхъ

<sup>1)</sup> Эти числа имѣютъ значеніе для Парижа, для другихъ мѣстъ получаются несколько иные числа. Отличіе ихъ, впрочемъ, очень небольшое. О вычисленіи истиннаго вѣса въ разныхъ широтахъ и на разныхъ высотахъ см. Менделѣевъ, Аналитическая Химія Шанселя; количеств. анал., вып. 2.

газовъ. Поэтому и плотности ихъ выражаются независимо отъ температуръ. Всѣ же пары при температурахъ, недалекихъ отъ своихъ точекъ сжиженія, показываютъ непостоянныя, измѣняющіяся съ температурою плотности—какъ это показалъ Кагуръ для уксусной кислоты и нѣкоторыхъ другихъ жидкостей. Уксусная кислота кипитъ при  $119^{\circ}$  и только около  $230^{\circ}$  начинаетъ показывать постоянную плотность; масляная кислота кипитъ при  $157^{\circ}$ , а постоянная плотность появляется при  $242^{\circ}$  (Кагуръ, 1845 и 1863 гг.). По Дудингу<sup>1)</sup> даже хлоръ не показываетъ еще постоянной плотности при обыкновенной температурѣ, а только около  $200^{\circ}$ .

Парь, находящій при какой-нибудь температурѣ постоянной плотности подъ обыкновеннымъ давленіемъ, даетъ ее при той же температурѣ при уменьшенномъ давленіи; на чемъ основывается способъ Гофмана опредѣленія плотности пара. Примѣсь неугущаемаго газа къ парамъ тоже понижаетъ температуру появленія постоянной плотности. Такъ Плейферъ и Вацклинь<sup>2)</sup> нашли, что если примѣшать къ парамъ уксусной кислоты  $\frac{2}{3}$  объема водорода, то температура появленія постоянной плотности замѣчается уже при  $194^{\circ}$ , тогда какъ въ чистыхъ парахъ она замѣчается только при  $230^{\circ}$ . Въ связи съ непостоянствомъ плотности паровъ вблизи точки сжиженія находится очень большой и непостоянный коэффициентъ расширенія ихъ отъ тепла при этихъ температурахъ; съ повышеніемъ температуры или разрѣженіемъ онъ уменьшается и приближается къ коэффициенту расширенія газовъ. Плотность пара можетъ дѣлаться непостоянною еще отъ другой причины, состоящей въ томъ, что температуры, при которыхъ опредѣляютъ плотности пара, находятся въ предѣлахъ диссоціаціи, т. е. паръ представляетъ смѣсь разложеннаго вещества съ неразложеннымъ, и отношеніе перваго ко второму измѣняется съ температурою.

Что касается способовъ измѣренія плотности газовъ и паровъ, то ихъ существуетъ довольно много. Упомяну вкратцѣ о главнѣйшихъ. Способъ опредѣленія плотности газовъ иначе употребляемый, состоитъ во взвѣшиваніи объемистаго стекляннаго шара съ воздухомъ, потомъ того же шара по выкачиваніи воздуха насосомъ и, наконецъ, того же шара съ изслѣдуемымъ газомъ. Изъ этихъ данныхъ, вводя надлежащія поправки на температуру и давленіе, вычисляютъ плотность газа по отношенію къ воздуху, т. е. опредѣляютъ, во сколько разъ тяжелѣе газъ того же объема воздуха. Если вмѣстѣ съ тѣмъ опредѣлить емкость шара, взвѣсивая его съ водою, то можно узнать и удѣльный вѣсъ газа. Съ этимъ въ сущности сходенъ способъ опредѣленія плотности пара Дюма, состоящій въ томъ, что испаряютъ неопре-

<sup>1)</sup> Ludwig, Berl. Ber. 1868, 232.

<sup>2)</sup> Playfair и Wanklyn, Gmelin Handbuch, изд. Краута (Kraut); I, 232.

дѣленное количество жидкости въ стеклянномъ балонѣ съ оттянутою шейкою. По испареніи всей жидкости отверстіе шейки запаиваютъ и въ то же время замѣчаютъ давленіе воздуха и температуру ванны, окружающей балонъ съ паромъ. По охлажденіи запаивный наръ взвѣшиваютъ; до внесенія въ него жидкости его тоже взвѣшивали. Затѣмъ отламываютъ кончикъ шейки подъ водою или ртутью, вслѣдствіе чего онъ наполняется этою жидкостью. Тогда его опять взвѣшиваютъ. Изъ этихъ данныхъ узнаютъ емкость балона, которую можно опредѣлять и непосредственнымъ измѣреніемъ въ градуированномъ сосудѣ объема ртути или воды, вошедшихъ въ балонъ. Зная емкость балона, чрезъ помноженіе ея на удѣльный вѣсъ воздуха узнаютъ вѣсъ воздуха въ немъ заключающагося. А два взвѣшиванія балона (съ воздухомъ, съ паромъ), при помощи поправки на потерю въ вѣсѣ вслѣдствіе вытѣсненія воздуха балономъ, даютъ вѣсъ пара. Раздѣляя же вѣсъ пара на вѣсъ того же объема воздуха, получаютъ плотность пара. Способъ Гей-Люсака состоитъ въ испареніи опредѣленнаго вѣса жидкости въ градуированномъ колоколѣ надъ ртутью, причемъ колоколъ погружается въ водяную или масляную баню, которую поддерживаютъ при желаемой температурѣ. Отчитываютъ слѣдовательно объемъ, занимаемый извѣстнымъ вѣсомъ пара при извѣстной температурѣ и давленіи. Способъ Гофмана представляетъ видоизмѣненіе способа Гей-Люсака; въ немъ градуированный колоколъ имѣетъ высоту болѣе барометрической, такъ что испареніе производится подъ малымъ давленіемъ, вслѣдствіе чего можно достигнуть постоянной плотности пара при болѣе низкой температурѣ. Такъ какъ неудобно было бы нагрѣвать такую длинную трубку водяною или масляною банею, то употребляютъ здѣсь паровую баню, пропуская паръ какой-нибудь жидкости сверху внизъ по трубкѣ, обнимающей градуированную. Способы Гей-Люсака и Гофмана выгодны тѣмъ, что требуютъ очень мало вещества, но они непримѣнимы для высокихъ температуръ, вслѣдствіе того, что ртуть кипитъ при  $360^{\circ}$ . Въ этихъ случаяхъ употребляютъ способъ Дюма, причемъ выше  $500^{\circ}$  необходимо стеклянный шаръ замѣнять фарфоровымъ, такъ какъ выше этой температуры стекло разлагается<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Привожу здѣсь литературу для дальнѣйшаго ознакомленія съ опытнымъ приемами опредѣленія плотностей газовъ и паромъ. Опредѣленіе плот. и уд. в. газовъ см. Arago et Biot, Regnault въ Wüllner Experimentalphysick, II, 91; Graham—Otto, Lehrbuch der Chemie, I, 1 Abth. 291; въ этихъ же сочиненіяхъ описаны способы Дюма и Гей-Люсака. На русскомъ языкѣ см. Петрушевскій, Курсъ наблюдательной физики, 1870 — 1872 гг., I, 75 и II, 751; болѣе подробно въ изданіи Менделѣева Аналитической Химіи Шанселя, Колич. Анализъ, вып. 2. Въ послѣднемъ сочиненіи можно найти также нѣкоторые способы Бунзена опредѣленія плотности газовъ. Болѣе новый способъ Бунзена, пригодный также для опредѣленія плотности паромъ и составляющій видоизмѣненіе

Плотность газовъ оказываетъ вліяніе на многія изъ ихъ свойствъ. Быстрота истеченія газовъ изъ тонкихъ отверстій (Граамъ, Буизенъ), быстрота распространенія звука (Бендеръ), теплопроводность (Моръ), у различныхъ газовъ обратно пропорціональны квадратнымъ корнямъ изъ ихъ плотностей. Коэффициентъ расширенія газовъ, по наблюденіямъ Менделѣева и Кавендера, тѣмъ больше, чѣмъ больше плотность ихъ. Преломленіе свѣта однакъ и тѣмъ же газомъ тѣмъ сильнѣе, чѣмъ больше его плотность; эта связь выражается формулою

$$\frac{n^2 - 1}{d} = A,$$

гдѣ  $n$  показатель преломленія,  $d$  плотность, а  $A$  постоянная величина.

Выше мы познакомились съ наиболѣе очевиднымъ дѣйствіемъ тепла на газы, увеличеніемъ ихъ объема или упругости; прежде чѣмъ перейти къ другимъ переменнымъ, производимымъ въ газахъ теплотою, необходимо познакомиться съ самымъ нагрѣваніемъ газовъ: поглощеніемъ тепла ими, теплоемкостью и теплопроводностью. Нагрѣваніе газовъ, какъ и другихъ жидкостей можетъ быть трояко: 1) прикосновеніемъ къ нагрѣтому тѣлу и теплопроводностью отъ первыхъ нагрѣтыхъ частицъ къ слѣдующимъ, 2) посредствомъ токовъ образующихся внутри газа вслѣдствіе того, что нагрѣтыя частицы легче холодныхъ и потому поднимаются вверхъ, и 3) посредствомъ лученепусканія. Теплопроводность въ газахъ очень мала, меньше чѣмъ для твердыхъ тѣлъ; наибольшую теплопроводность между газами обладаетъ водородъ приближаясь такимъ образомъ въ этомъ отношеніи къ металламъ. Параллельно съ теплопроводностію идетъ электропроводность веществъ, которая въ газахъ тоже мала; при разрѣженіи газовъ она возрастаетъ и доходитъ, по Моррену, до наибольшей величины около 1 мм. давления; при дальнѣйшемъ разрѣженіи она быстро уменьшается и наконецъ совершенно исчезаетъ. Впрочемъ и въ разрѣженныхъ газахъ электрическій токъ проходитъ не непрерывно, а посредствомъ разрядовъ, быстро слѣдующихъ другъ за другомъ, какъ показали наблюденія электрическаго свѣта въ Гейслеровыхъ трубкахъ посредствомъ быстро вращающихся зеркалъ.

Лучистое распространеніе тепла отличается отъ распространенія теплопроводностью 1) тѣмъ, что оно можетъ проходить сквозь тѣла не нагрѣвая ихъ, подобно тому какъ магнитъ дѣйствуетъ на желѣзо сквозь другія тѣла; 2) громадною быстротою. По опытамъ Тиндала постоянные газы отличаются большою теплопрозрачніостію. Пары сложныхъ веществъ (напр. вода, сѣр-

---

способа Дюма, см. въ Liebig's Annal., 141, 273; 1867. Способъ Гольмана см. Berl. Ber. 1868, 198. Опредѣленіе плотности пара при высокихъ температурахъ см. Deville et Troost, Ann. de Chim. Phys. [3], 58, 257; 1859; Bullet. de Soc. Chim. 5, 434; 1863.

нистый углеродъ, сѣрнистая кислота) менѣе теплопрозрачны (для темныхъ лучей). По отношенію къ свѣтлымъ лучамъ извѣстно, что все газы вообще прозрачны, но не все въ одинаковой степени, что видно изъ существованія цвѣтныхъ газовъ и паровъ. Такъ хлоръ желтозеленаго цвѣта, пары брома и азотноватой окиси ( $\text{NO}_2$ )—буро-краснаго, іода и нидиго—фіолетоваго, калин—зеленые, азобензидъ и сѣры—желтые, и пр. Если газъ нагрѣвается лучистымъ теплотодомъ, то нагрѣваніе его происходитъ быстро. Этотъ способъ нагрѣванія отличается отъ всякаго другаго тѣмъ, что здѣсь вся масса газа нагрѣвается почти разомъ. Это видно напр. изъ наблюденій Сегена надъ нагрѣваніемъ водяныхъ паровъ (въ 1855 г.). Какъ быстро поглощаютъ газы свѣтъ и превращаютъ его въ другія формы энергіи, видно изъ быстроты взрывовъ подъ вліяніемъ (сильнаго) свѣта смеси хлора съ водородомъ или хлористаго ангидрида; также изъ наблюденій Буда надъ дѣйствіемъ свѣта на хлоръ, который тотчасъ же расширяется въ объемъ вслѣдствіе перехода поглощеннаго свѣта въ тепло.

Для газовъ отличаютъ двѣ теплоемкости: при постоянномъ давленіи и при постоянномъ объемѣ. Только первая была опредѣляема прямыми опытами, а вторая только вычислялась изъ другихъ явленій. Теплоемкость при постоянномъ давленіи показываетъ, сколько единицъ тепла потребляется при нагрѣваніи (единицы вѣса или единицы объема) газа на  $1^\circ$ . Но такъ какъ при быстромъ сжатіи газовъ выдѣляется тепло, а при быстромъ расширеніи ихъ происходитъ охлажденіе, то слѣдуетъ заключить, что когда газу при нагрѣваніи не даютъ расширяться, то онъ требуетъ для возвышенія температуры на  $1^\circ$  иное количество тепла, чѣмъ при постоянномъ давленіи. Въ самомъ дѣлѣ, если газъ, получая извѣстное количество тепла при постоянномъ давленіи, нагрѣвается до  $t^\circ$ , и если, сжимая его до первоначальнаго объема, мы получаемъ нагрѣваніе его на  $t'$  градусовъ, то значитъ, количество тепла, которое при свободномъ расширеніи достаточно только для нагрѣванія на  $t$  градусовъ, при постоянномъ объемѣ нагрѣваетъ на  $t + t'$ . Слѣдовательно при постоянномъ давленіи теплоемкость больше, чѣмъ при постоянномъ объемѣ. Разность между ними представляетъ теплоту, потребляемую на работу расширенія газа. Изъ того, что теплоемкость при постоянномъ объемѣ не равна нулю, видно, что дѣйствіе тепла на газы не ограничивается однимъ расширеніемъ ихъ, но что теплота даже и при устраненіи этого расширенія производитъ въ частицахъ газа какое-то невидимое измѣненіе. По опытамъ Реньо газы при постоянномъ давленіи имѣютъ слѣдующія теплоемкости:

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГАЗОВЪ.

	Отнесенныя въ 1 вѣсл.	Отнесенныя въ равныя объ- емы.
Воздухъ . . . . .	0,2375	0,2375
Кислородъ . . . . .	0,2175	0,2405
Водородъ . . . . .	3,4090	0,2359
Азотъ . . . . .	0,2438	0,2368
Оксъ азота . . . . .	0,2317	0,2406
Оксъ углерода . . . . .	0,2450	0,2370
Хлоръ . . . . .	0,1210	0,2964
Бромъ . . . . .	0,0555	0,8040
Закисъ азота . . . . .	0,2262	0,3447
Углекислота . . . . .	0,2169	0,3307
Водяной паръ . . . . .	0,4605	0,2989
Сѣрнистый ангидридъ . . . . .	0,1544	0,3414
Хлороводородъ . . . . .	0,1852	0,2333
Этиленъ . . . . .	0,4040	0,4160
Болотный газъ . . . . .	0,5929	0,3277
Сѣроводородъ . . . . .	0,2432	0,2857
Сѣроуглеродъ . . . . .	0,1569	0,4122
Аммиакъ . . . . .	0,5084	0,2996

Изъ этой таблицы видно, что все постоянные газы (воздухъ, О, Н, N, NO, CO) имѣютъ почти равныя теплоемкости для равныхъ объемовъ, т. е. равные объемы этихъ газовъ требуютъ одинаковыя количества тепла для нагрѣванія на  $1^{\circ}$ . Известно также, что и расширенія ихъ при этомъ одинаковы, слѣдовательно производится одинаковыя виѣшнія работы и затрачиваются равныя количества тепла. Поэтому весьма вѣроятно, что теплота расширенія, составляющая разность между теплоемкостью при постоянномъ давленіи и теплоемкостью при постоянномъ объемѣ, одинакова для всехъ газовъ. А такъ какъ теплоемкости при постоянномъ давленіи для постоянныхъ газовъ почти равны, то слѣдовательно и остатки при вычитаніи изъ ихъ теплоты расширенія должны быть равны, а эти остатки составляютъ теплоемкости при постоянномъ объемѣ. Такимъ образомъ теплоемкости постоянныхъ газовъ при постоянномъ объемѣ должны быть одинаковы. Этотъ теоретическій выводъ былъ подтвержденъ Дюлонгомъ наблюденіями надъ скоростью распространенія звука въ различныхъ газахъ, потому что въ формулу, выражающую скорость распространенія звука, входитъ членъ  $\frac{c}{\rho}$ , представляющій отношеніе теплоемкости при постоянномъ давленіи къ теплоемкости при постоянномъ объемѣ. Изъ опытовъ Рентгена, сдѣланныхъ въ 1873 году, отношеніе  $\frac{c}{\rho}$  равно 1.4053. Отсюда вычисляется теплота расширенія (при нагрѣваніи на  $1^{\circ}$ ) для постоянныхъ газовъ 0,0685. Вычитая эту величину изъ чиселъ, найденныхъ для теплоемкости равныхъ объемовъ

при постоянномъ давленіи, получимъ теплоемкости при постоянномъ объемѣ тѣхъ же газовъ.

Возможность различать теплоемкости газовъ при постоянномъ объемѣ и при постоянномъ давленіи повела къ различію двухъ ролей тепла при передачѣ его какому-нибудь веществу. Теплота расширенія газовъ показываетъ, что при нагрѣваніи тѣлъ часть тепла тратится на механическую работу, состоящую въ поднятіи извѣстнаго груза или преодоленіи механическаго давленія. Такъ какъ всѣ тѣла расширятся отъ нагрѣванія, то слѣдовательно и во всѣхъ ихъ должна быть такая же затрата тепла. Остатокъ, получаемый за вычетомъ этого тепла (которое всегда можно вычислить изъ наблюдаемой работы, раздѣляя ее на механической эквивалентъ тепла), представляютъ себѣ тоже состоящимъ изъ двухъ частей: теплоты, идущей на внутреннюю работу, которая въ совершенныхъ газахъ принимается ничтожною, и теплоты, служащей на возвышеніе температуры тѣла. Клаузиусъ, которому принадлежитъ это раздѣленіе теплоемкости на 3 части, называетъ только послѣднюю долю ея *истинною теплоемкостью* и считаетъ, что въ совершенныхъ газахъ истинная теплоемкость совпадаетъ съ теплоемкостью при постоянномъ объемѣ. Отличіе въ теплоемкости части, идущей на внутреннюю работу, и части, идущей на возвышеніе температуры, основано на гипотезахъ, потому что нѣтъ физическихъ фактовъ, — которые заставляли бы дѣлать такое различіе. Другое дѣло теплота расширенія, которая, какъ мы видѣли, выведена изъ опыта. Различіе ея отъ остальной теплоемкости имѣетъ еще то значеніе, что накопленіе того и другаго тепла совершается въ тѣлѣ не одинаково. Количество тепла, сообщеннаго тѣлу для возвышенія температуры и такъ называемой внутренней работы, опредѣляется только начальнымъ и конечнымъ состояніемъ тѣла и вовсе не зависитъ отъ способа, какимъ оно дошло до этого состоянія; точно также въ круговомъ процессѣ, т. е. когда тѣло, совершивъ рядъ перемѣнъ, возвращается въ прежнее состояніе, алгебраическая сумма всѣхъ сообщений тепла для этихъ двухъ цѣлей равна нулю. Напротивъ того алгебраическая сумма сообщений тепла для расширенія тѣла, въ круговомъ процессѣ можетъ быть не равна нулю, и вообще она не опредѣляется начальнымъ и конечнымъ состояніемъ независимо отъ пути, какимъ пришли отъ одного къ другому. Иначе сказать: во время этого перехода часть тепла можетъ затратиться на работу, и при обратномъ переходѣ поглотится работа не равная произведенной, а больше или меньше <sup>1)</sup>).

Реньо нашелъ, что теплоемкость воздуха въ предѣлахъ давленія отъ 1 до 12 атмосферъ, водорода въ предѣлахъ отъ 1 до 9 и углекислоты въ предѣлахъ отъ 1 до 11 не мѣняется. Точно также водородъ и воздухъ не по-

<sup>1)</sup> Напр. какъ въ круговомъ процессѣ, описанномъ на стр. 10.



казываютъ измѣненія теплоемкости съ температурою въ предѣлахъ отъ  $-30^{\circ}$  до  $+200^{\circ}$ . Теплоемкость углекислоты значительно возрастаетъ съ температурою.

Теплоемкость углекислоты.

Отъ $-30^{\circ}$ до $+10^{\circ}$	0,28011
» $+10^{\circ}$ » $100^{\circ}$	0,30776
» $+10^{\circ}$ » $210^{\circ}$	0,32974

Это возрастаніе теплоемкости указываетъ, по мнѣнію Дюпре <sup>1)</sup> и Бертелло, на существованіе какой-то внутренней работы, предшествующей диссоціаціи, и вслѣдствіе которой вѣроятно уменьшается прочность углекислоты при нагрѣваніи раньше, чѣмъ она начнетъ распадаться на  $\text{CO} + \text{O}$ .

Параллельно съ поглощательною способностью газовъ относительно лучей свѣта и тепла идетъ испускательная способность ихъ для тѣхъ же лучей. Газы вообще начинаютъ свѣтиться при болѣе высокихъ температурахъ, чѣмъ жидкія и твердыя. Это, конечно, находится въ связи съ безцвѣтностію большей части газовъ. И дѣйствительно темно-красные газы, каковы пары брома и іода, по наблюденіемъ Сале <sup>2)</sup>, свѣтятся при болѣе низкихъ температурахъ. Качество свѣта, испускаемаго газами, различно у разныхъ газовъ и у одного и того же газа измѣняется съ температурою и давленіемъ. При самыхъ высокихъ температурахъ сжатые газы свѣтятся вообще болѣе или менѣе яркимъ бѣлымъ свѣтомъ, дающимъ сплошной спектръ (Вюльнеръ, Франкляндъ, Дибитсъ, Кальете). При нѣсколькихъ низшихъ температурахъ свѣтъ, испускаемый ими, цвѣтной и спектръ его прерывистый, т. е. свѣтлыя части спектра прерываются болѣе или менѣе широкими темными частями. Нѣкоторые газы даютъ 2 спектра (Плюкеръ и Гитторфъ, Вюльнеръ, Сале), изъ которыхъ одинъ, *спектръ перваго рода*, соответствующій болѣе низкимъ температурамъ, представляетъ широкія свѣтлыя полосы, раздѣленныя темными промежутками и въ самихъ свѣтлыхъ полосахъ разсеяны черныя линіи. Другой, *спектръ втораго рода*, соответствующій болѣе высокимъ температурамъ, представляетъ яркія цвѣтныя линіи, находящіяся иногда въ очень незначительномъ числѣ (напр. въ спектрахъ H, Na, Li, Tl). Вторичный спектръ, или спектръ втораго рода, даютъ при извѣстныхъ условіяхъ все элементы въ газообразномъ состояніи, кромѣ углерода, который даетъ только спектръ перваго рода. Спектръ перваго рода удается получить только для нѣкоторыхъ элементовъ. Сале могъ получить его для сѣры, селена, теллура, азота, фосфора. По Вюльнеру <sup>3)</sup> вторичный спектръ можно получить также для водорода. По показаніямъ этого послѣдняго автора, въ тѣхъ случаяхъ, когда нагрѣваютъ газъ

<sup>1)</sup> Ath. Duprè, Théorie Mécanique de la Chaleur, 1869, 31.

<sup>2)</sup> Salet, Ann. de Chim. Phys. (4), 28, 5; 1873.

<sup>3)</sup> Wallner, Poggend. Annal. 147, 321; 1872.

электрическимъ разрядомъ, первичный спектръ получается, если разрядъ тихій, а вторичный, когда разрядъ совершается искрою. Въ искрѣ температура бываетъ выше, чѣмъ въ тихомъ разрядѣ, потому что при образованіи искры: 1) электричество должно достигнуть большаго напряженія, чтобы преодолѣть сопротивленіе, отчего самые разряды слѣдуютъ не такъ часто другъ за другомъ; 2) электричество проходитъ по болѣе узкому пути, только чрезъ какой нибудь рядъ газовыхъ частицъ, а не чрезъ всю массу ихъ, какъ въ тихомъ разрядѣ. Спектры первого рода даютъ сложные газы, если они не разлагаются въ условіяхъ полученія спектра. Въслѣдствіе этого полагаютъ, что простые газы, имѣющіе способность давать первичные спектры, находятся въ это время въ полимерномъ состояніи. Это предположеніе для сѣры, селена, фосфора находитъ подтвержденіе въ плотности ихъ паровъ.

Съ возрастаніемъ давленія газа, чрезъ который пропускаютъ электрическій разрядъ, замѣчается во вторичномъ спектрѣ появленіе новыхъ свѣтлыхъ линий, а прежнія становятся ярче и шире, такъ что спектръ переходитъ мало по малу въ сплошной. Это измѣненіе спектра можно приписывать и возвышенію температуры, и возрастанію давленія. Возвышеніе температуры должно быть здѣсь потому, что съ увеличеніемъ давленія газа уменьшается электропроводность. Но есть наблюденія, которыя показываютъ, что возрастаніе давленія независимо отъ возвышенія температуры и возвышеніе температуры независимо отъ возрастанія давленія усиливаютъ яркость накаленного газа и слѣдовательно производятъ превращеніе линейнаго спектра въ сплошной. Эти наблюденія, сдѣланныя надъ яркостью пламени, получаемого при горѣніи, принадлежатъ частью Франкланду, частью Гейману и подробности будутъ изложены впоследствии<sup>1)</sup>.

Соображая все вышесказанное о газахъ, мы видимъ, что нагреваніе производитъ въ нихъ слѣдующія непостоянныя измѣненія: уменьшаетъ удѣльный вѣсъ, уменьшаетъ коэффициентъ расширенія отъ тепла (у газовъ, сгущаемыхъ въ жидкость), дѣлаетъ газы болѣе подвижными, увеличиваетъ лученепускательную, а слѣдовательно и поглощательную способность<sup>2)</sup>, переводитъ (въ нѣкоторыхъ газахъ) первичные спектры во вторичные, а эти послѣдніе въ сплошные, увеличиваетъ теплосмкость углекислоты и можетъ быть въ нѣкоторыхъ другихъ газовъ. Къ этому нужно еще прибавить, что нагреваніемъ разлагаются сложные газы.

**Жидкости.** Жидкости, какъ и газы, обнаруживаютъ большую подвижность частицъ и распространяютъ давленіе во все стороны, кругомъ какой

<sup>1)</sup> Въ гл. XVI. Ср. также теоретическую статью Цельнера о спектрахъ въ Poggendorff's Ann., 142, 88; 1871.

<sup>2)</sup> Пары азотистой окиси при нагреваніи темнѣютъ болѣе и болѣе.

нибудь точки, одинаково. Отличаются отъ газовъ онѣ тѣмъ, что измѣняютъ объемъ отъ различныхъ вѣшнихъ дѣйствій (давленія, нагрѣванія) въ гораздо меньшей степени, чѣмъ газы, а также тѣмъ, что не обнаруживаютъ стремленія расширяться самостоятельно. Сопротивленіе, представляемое ими разрыву, очень мало въ сравненіи съ сопротивленіемъ разрыву твердыхъ тѣлъ. Всѣ эти основныя свойства жидкостей выражаются сокращенно такъ: жидкости обладаютъ самостоятельнымъ объемомъ, но не имѣютъ самостоятельной формы. Форма жидкости обуславливается или тѣми твердыми тѣлами, между которыми ее помѣщаютъ, или вообще вѣшними силами, на нее дѣйствующими. Жидкость, изытая отъ дѣйствія вѣшнихъ силъ, принимаетъ шарообразную форму, вслѣдствіе чего и говорятъ, что жидкость стремится образовать наименьшую поверхность. Отсутствіе самостоятельной формы дѣлаетъ жидкости сходными съ кучами порошковатыхъ тѣлъ. Дѣйствительно, чѣмъ мельче порошокъ, тѣмъ болѣе похожъ онъ на жидкость; онъ легко принимаетъ горизонтальную поверхность, при вытеканіи представляетъ такое же сокращеніе струи, какъ жидкости (Гагенъ), и пр. Несмотря на то, даже такія мелкодробленныя вещества, какъ осажденный изъ силикатовъ кремнеземъ, никто не приметъ за жидкости. Различіе между ними состоитъ въ томъ, что жидкости представляютъ физическую, тѣлесную непрерывность, которой порошки не представляютъ. Поэтому жидкости образуютъ капли, а порошки не образуютъ; порошки прозрачныхъ веществъ (напр. кремнезема) кажутся непрозрачными, потому что промежутки между частичками ихъ наполнены воздухомъ, имѣющимъ другой показатель преломленія, чѣмъ порошокъ. Однимъ словомъ, не удалось еще механическимъ дробленіемъ перевести твердое вещество въ жидкость.

Частицы жидкости, какъ показываютъ микроскопическія наблюденія надъ частицами твердыхъ веществъ, суспензированныхъ въ нихъ, постоянно движутся, текутъ, переливаются. Въ жидкой массѣ существуетъ безконечное множество струекъ, движущихся по всеѣмъ направленіямъ. Существованіе этихъ струекъ доказывается такъ называемымъ *брауническимъ движеніемъ*, открытымъ Брауномъ въ 1827 году и ближе изслѣдованнымъ Вилеромъ и Экнеромъ въ повѣйшее время <sup>1)</sup>. Брауническое движеніе состоитъ въ томъ, что мелко раздробленныя твердыя частицы, напр. кремнеземъ, сѣра, гумми-гутъ и т. п., постоянно дрожатъ, находясь въ жидкости, и въ то же время представляютъ неправильное, зигзагообразное поступательное движеніе. Вилеръ показалъ, что всѣ мыслимыя условія, вѣ въ жидкости находящаяся (напр. сотрясеніе, неравномѣрное нагрѣваніе), не могутъ быть причиною этого движенія, и что, съ другой стороны, скорость движенія быстро убываетъ при,

<sup>1)</sup> Chr. Wiener, Pogg. Ann. 118, 70; 1863. Exner, Berichte Wien. Acad. 56, 116; 1867.

возрастаніи объема частицъ. Экснеръ нашелъ, что движеніе это ускоряется нагреваніемъ или освѣщеніемъ жидкости, что въ малоподвижныхъ жидкостяхъ, напр. въ глицеринѣ, маслѣ, оно незамѣтно при обыкновенной температурѣ, но и здѣсь замѣчается при нагреваніи (при нагреваніи подвижность этихъ жидкостей значительно увеличивается). Если много твердыхъ частицъ скучивается въ одномъ мѣстѣ, то несмотря на видимое подь микроскопомъ отсутствіе частыхъ встрѣчъ между ними движеніе ихъ значительно ослабѣваетъ, ограничивается почти однимъ дрожаніемъ, потому что живая сила струекъ тратится въ этомъ случаѣ въ такомъ количествѣ, что поступательнаго движенія не получается. Существованіе такого переливанія частицъ, которое въ густыхъ жидкостяхъ можетъ быть происходить тоже, но только очень медленно, такъ что ускользаетъ отъ наблюденія, въ состояніи объяснить физическую непрерывность жидкостей, отличающую ихъ отъ порошковатыхъ веществъ.

Жидкости могутъ быть сжимаемы внѣшними механическими давленіями; по уменьшеніе объема, какъ уже упомянуто, гораздо слабѣе, чѣмъ въ газяхъ. Такъ напр. эфиръ, по опытамъ Грасси, при  $0^\circ$  сжимается подь давленіемъ  $3\frac{1}{2}$  атмосферъ на 0,000112 своего объема на каждую атмосферу давленія; вода при  $0^\circ$  сжимается на 0,0000503 своего объема на каждую атмосферу. Между тѣмъ какъ газы, находящіеся подь давленіемъ одной атмосферы, при увеличеніи давленія еще на 1 атмосферу, сжимаются на  $\frac{1}{2}$  своего объема. Затѣмъ сжимаемость всѣхъ газовъ одинакова (при среднихъ давленіяхъ); жидкости сжимаются очень различно. Вообще замѣчается, что сжимаемость жидкости тѣмъ меньше, чѣмъ больше ея удѣльный вѣсъ. Такъ эфиръ сжимается на  $\frac{1}{10000}$ , вода на  $\frac{1}{20000}$ , а ртуть только на  $\frac{3}{1000000}$  подь давленіемъ 1 атмосферы. Сжимаемость соляныхъ растворовъ тѣмъ меньше, чѣмъ больше содержаніе соли. Сжимаемость вообще измѣняется съ температурою и давленіемъ; но эти измѣненія очень неправильны. Такъ вода подь разными давленіями (когда давленіе не очень велико) сжимается одинаково, а спиртъ и эфиръ показываютъ большую сжимаемость при большихъ давленіяхъ. При возвышеніи температуры отъ 0 до  $53^\circ$  сжимаемость воды все уменьшается, но это уменьшеніе приближается понидимому къ извѣстному предѣлу, лежащему немного выше  $53^\circ$ , за которымъ вѣроятно и вода, подобно другимъ жидкостямъ, будетъ обнаруживать возрастаніе сжимаемости при возвышеніи температуры. Можетъ быть это отступленіе ея при температурахъ ниже  $53^\circ$  находится въ связи съ явленіемъ наибольшей плотности воды при  $4^\circ$ . Спиртъ и эфиръ при возвышеніи температуры показываютъ возрастаніе сжимаемости отъ давленія. Вообще сжимаемость жидкостей увеличивается по мѣрѣ приближенія къ точкѣ кипѣнія. Особенно большою сжимаемостью обладаютъ жидкости, полученные сжиманіемъ газовъ и слѣдовательно

находящіяся подъ высокими давленіями вблизи своихъ точекъ кипѣнія. Натереръ (1851) наблюдалъ это на сгущенной углекислотѣ и закиси азота.

Жидкости при нагреваніи вообще расширятся. Исключеніе пока извѣстно только одно, вода, которая при  $+4^{\circ}$  имѣетъ наибольшую плотность и расширяется, какъ при нагреваніи, такъ и при охлажденіи отъ этой температуры. Расширеніе жидкостей вообще не бываетъ пропорціонально нарастаніямъ температуры, но всегда усиливается по мѣрѣ возвышенія температуры. Эти измѣненія коэффициента расширенія происходятъ тѣмъ быстрѣе, чѣмъ ближе жидкость къ своей точкѣ кипѣнія. Ртуть между 0 и  $100^{\circ}$ , какъ далекая отъ своей точки кипѣнія, расширяется почти такъ же правильно какъ газы. Вообще измѣненія объемовъ жидкостей съ температурою могутъ быть выражены эмпирическими формулами такого вида

$$V = 1 + at + bt^2:$$

гдѣ  $a$  и  $b$  опредѣленныя константы; иногда еще прибавляется  $ct^3$ . Абсолютная величина коэффициента расширенія, т. е. нарастанія объема, соответствующаго возвышенію температуры на  $1^{\circ}$ , вообще меньше, чѣмъ для газовъ, и для разныхъ жидкостей она очень различна. Напр.

Коэффициентъ расшир. на $1^{\circ}$ ртути . . .	0,00018153	(0— $100^{\circ}$ , Реньо)
» » » » воды . . .	0,00042986	(0— $100^{\circ}$ , Коппъ)
» » » » спирта . . .	0,00119551	(0— $78,3^{\circ}$ , Пьеръ)

Такъ какъ жидкости увеличиваютъ свои коэффициенты расширенія при приближеніи къ точкамъ кипѣнія различно, то вообще на равныхъ разстояніяхъ отъ точекъ кипѣнія онѣ не имѣютъ равной расширяемости. Но жидкости сходныя по химическому составу показываютъ это равенство расширенія на одинаковомъ разстояніи отъ точекъ кипѣнія. Такъ если принять объемы уксуснаго этила и метила при ихъ точкахъ кипѣнія ( $74,1^{\circ}$  и  $59,5^{\circ}$ ) за 1, то при температурахъ на 100 градусовъ ниже объемы ихъ будутъ относиться какъ 0,8741 и 0,8730. Подобную близость законовъ расширенія отъ тепла представляютъ также метиловый, этиловый и амиловый спирты; бромистый метилъ и бромистый этилъ; иодистый метилъ и иодистый этилъ; масляный метилъ и масляный этилъ. Но напр. трехъ-хлористый фосфоръ и трехъ-хлористый мышьякъ не показываютъ этого. Иногда измѣненіе коэффициента расширенія при возвышеніи температуры представляетъ отступленіе отъ общаго правила: происходитъ не увеличеніе, а уменьшеніе его. Такъ по Дебре <sup>1)</sup> коэффициентъ расширенія жидкой сѣры между  $100^{\circ}$  и  $250^{\circ}$  постоянно уменьшается при возвышеніи температуры. Но вѣроятно здѣсь явленіе усложнено изомернымъ превращеніемъ, переходомъ растворимой сѣры въ нерастворимую.

<sup>1)</sup> Depretz, Poggend. Ann. 46, 97; 1834.

Особенно сильнымъ коэффициентомъ расширенія обладаютъ газы, сгущенные въ жидкости, совершенно согласно съ тѣмъ, что и отъ давленія эти жидкости сжимаются сильнѣе остальныхъ. Коэффициенты расширенія ихъ вблизи температуръ, при которыхъ онѣ обращаются въ несжимаемый паръ, больше даже, чѣмъ коэффициенты расширенія самихъ газовъ. Такъ жидкая сѣрнистая кислота, по Дрюну, имѣетъ при  $100^{\circ}$  коэффициентъ расширенія (для  $1^{\circ}$ ) 0,004859, при  $130^{\circ}$  0,009571 (воздухъ имѣетъ 0,00366). Изъ менѣе летучихъ жидкостей, кипящихъ при среднихъ давленіяхъ, выше обыкновенной температуры, большимъ коэффициентомъ расширенія обладаетъ расплавленный сѣрный ангидридъ (точка плавленія  $+18^{\circ}$ , точка кипѣнія  $+46^{\circ}$ ), по Шульцъ-Селаску между  $25-45^{\circ}$  коэффициентъ расширенія для  $1^{\circ}$  0,0027, т. е. почти  $\frac{2}{3}$  коэффициента расширенія постоянныхъ газовъ.

Коэффициенты расширенія жидкостей отъ тепла представляютъ много общаго съ коэффициентами сжимаемости отъ давленія. Мы видѣли, что тѣ и другіе увеличиваются по мѣрѣ приближенія къ точкамъ кипѣнія, что особенно велики бываютъ тѣ и другіе вблизи абсолютныхъ температуръ кипѣнія, т. е. когда жидкости находятся подъ очень большими давленіями. Аналогія между коэффициентами сжимаемости отъ давленія и коэффициентами расширенія отъ тепла видна напр. также изъ того, что у гомологовъ бензола, по наблюденіямъ Еленева съ одной стороны и Лугинина съ другой, уменьшаются тѣ и другіе при повышеніи въ гомологическомъ ряду.

Плотности и удѣльные вѣса жидкостей выражаются одними и тѣми же числами, потому что удѣльные вѣса суть вѣса единицы объема, а плотности суть отношенія вѣсовъ равныхъ объемовъ, причемъ для жидкостей за единицу плотности принимается вода, и вѣсъ 1 объема воды есть 1 граммъ. Точныя опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ производятся въ стеклянныхъ сосудахъ съ узкимъ горломъ. Такой сосудъ взвѣшиваютъ сначала пустой, потомъ съ дистиллированной водою, налитой до извѣстной черты на шейкѣ, причемъ замѣчается также температура, для чего сосудъ погружается въ таюцій спѣтъ или ванну съ водою. Изъ этихъ данныхъ опредѣляютъ емкость сосуда до черты. Затѣмъ наполняютъ сосудъ до той же черты изслѣдуемою жидкостью и опять взвѣшиваютъ, наблюдая температуру. Раздѣляя вѣсъ этой жидкости на ея объемъ, получаютъ ея удѣльный вѣсъ. Боле быстрыя, но менѣе точныя опредѣленія производятся посредствомъ ареометровъ <sup>1)</sup>. Удѣльные вѣса жидкостей вообще значительно больше, чѣмъ газовъ; такъ вода въ 775 разъ тяжелѣе воздуха и въ 1248 разъ—своего пара.

Извѣстно много явленій, которыя показываютъ, что частицы жидкости

<sup>1)</sup> Дальнѣйшія подробности объ опредѣленіи удѣльныхъ вѣсовъ жидкостей можно найти въ сочиненіяхъ по «Опытной Физикѣ».

притягиваютъ другъ друга. Такъ требуется извѣстная сила, чтобы оторвать твердую пластинку отъ жидкости, если она смачивается жидкостью, и слѣдовательно по отрываніи часть жидкости остается на пластинкѣ; при этомъ прежде разрыва жидкаго столба происходитъ вытягиваніе и суженіе его. Вытекающая изъ отверстія жидкость не раздробляется на отдѣльныя частицы, какъ песокъ, а раздѣляется на капли, болѣе или менѣе крупныя. Если встрѣчаются двѣ цилиндрическія струи воды, оси которыхъ совпадаютъ, то въ мѣстѣ ихъ встрѣчи образуется водяной кругъ; если ввести въ этотъ кругъ проволоку, то отъ нея по направленію къ периферіи образуется вырѣзь. Угловое отверстіе этого вырѣза увеличивается къ периферіи вслѣдствіе того, что стороны этого вырѣза оттягиваются другъ отъ друга остальною массою жидкости (Гагенъ). Подобное же явленіе наблюдалъ Дюпре. Возможность полученія тонкихъ пленокъ жидкости между проволоками, какъ это дѣлается въ опытахъ Плато, также немыслимо безъ связи частицъ другъ съ другомъ, потому что изъ сухаго порошка такихъ пленокъ получить нельзя.

Это взаимное притяженіе жидкихъ частицъ имѣетъ своимъ слѣдствіемъ, что частицы, будучи предоставлены самимъ себѣ, стремятся помѣститься въ какъ можно ближе другъ къ другу, т. е. образуютъ тѣло съ наименьшею поверхностью, шаръ. Мѣрою этого сцѣпленія жидкихъ частицъ, казалось, могла бы служить величина (или вѣрнѣе вѣсъ) капель, образуемыхъ ими при вытеканіи изъ отверстія или при паденіи съ твердаго тѣла. Сумма поверхностей мелкихъ шаровъ больше поверхности большаго шара, равнаго имъ по объему; слѣдовательно жидкость, способная образовать болѣе крупныя капли при прочихъ равныхъ условіяхъ, обнаруживаетъ большую силу сосредоточиванія, чѣмъ жидкость образующая мелкія капли. Измѣреніе величины капель производили Шереръ, Тэтъ, Гутри. Но Гутри нашелъ, что величина капель зависитъ не только отъ сцѣпленія жидкости, но и отъ природы твердаго вещества, въ прикосновеніи съ которымъ капля образуется, слѣдовательно отъ прилипанія жидкостей. Эти изслѣдователи нашли, что величина капель возрастаетъ съ увеличеніемъ периферіи конца твердаго тѣла, на которомъ капля образуется; если это тѣло цилиндръ или шаръ, то величина капель пропорціональна радіусу тѣла. Съ температурою величина капель убываетъ.

Сцѣпленіе жидкостей измѣнялось и другими методами, но всѣ они имѣютъ то неудобство, что въ нихъ явленіе усложняется прилипаніемъ къ твердому тѣлу. Всѣ эти методы даютъ тотъ результатъ, что сцѣпленіе (прилипаніе?) съ температурою уменьшается. Вычисляли даже температуры, при которыхъ сцѣпленіе должно совсѣмъ исчезнуть. Эти вычисленія не могутъ считаться удовлетворительными, потому что они основывались на наблюденіяхъ, пзмѣрившихъ не одно сцѣпленіе. Поэтому и не удивительно, что напр. для воды различныя наблюдатели давали различныя числа для этой температуры. Такъ

Менделѣевъ вычисляетъ ее въ  $580^{\circ}$ , а въ Jahresbericht für Chemie за 1847—1848 (с. 8) вычислена она въ  $400^{\circ}$ . Жидкость безъ сцѣпленія (или съ ничтожнымъ сцѣпленіемъ) есть газъ, и потому при этой температурѣ она должна обращаться въ паръ, несмотря ни на какое давленіе. Эту температуру называютъ *абсолютною температурою кипѣнія*. По наблюденіямъ Гутри, жидкости по объему капель располагаются въ слѣдующемъ порядкѣ, начиная съ жидкости, образующей наибольшія капля: вода, глицеринъ, ртуть, терпентинное масло, спиртъ, уксусный эфиръ, уксусная кислота. По вѣсу капель тѣ же жидкости распредѣляются въ такомъ порядкѣ: ртуть, вода, глицеринъ, уксусная кислота, терпентинное масло, уксусный этиль, спиртъ. Изъ этихъ жидкостей вода поднимается выше всѣхъ въ волосныхъ трубкахъ. Этими поднятіемъ то же пользуются для опредѣленія сцѣпленія жидкостей; но результаты, полученные здѣсь, не всегда согласуются съ тѣми, которые даются наблюденіемъ величины капель. Такъ напр. ртуть въ волосныхъ трубкахъ не поднимается, а опускается, слѣдовательно имѣетъ какъ-бы отрицательное сцѣпленіе <sup>1)</sup>).

Отъ сцѣпленія жидкостей нужно отличать ихъ подвижность. Можно себѣ представить, что способность жидкости выдерживать извѣстное растяженіе, не разрываясь, независима отъ быстроты, съ какою частицы ея принимаютъ новыя положенія равновѣсія. Трудноподвижныя жидкости, каковы глицеринъ, крѣпкая сѣрная кислота, жирныя масла, сахарный сиропъ и т. п., характеризуются тѣмъ, что припимаютъ горизонтальную поверхность послѣ нарушенія равновѣсія медленно, чѣмъ легкоподвижныя жидкости. Подвижность жидкостей замѣтно возрастаетъ съ температурою. Такъ по Дебре спиртъ при  $-100^{\circ}$  замѣтно гуще, чѣмъ при обыкновенной температурѣ. Глицеринъ дѣлается замѣтно подвижнѣе вблизи своей точки кипѣнія. Всѣ легко-летучія жидкости отличаются своею подвижностью, напр. эфиръ, іодистый метилъ, сгущенные въ жидкость газы. Впрочемъ ртуть, несмотря на свою высокую точку кипѣнія, можетъ быть названа подвижною жидкостью; но вѣроятно въ ней подвижность есть слѣдствіе очень большаго удѣльнаго вѣса, вслѣдствіе чего при всякомъ нарушеніи равновѣсія создается болѣе неустойчивое состояніе, чѣмъ у жидкостей съ малымъ удѣльнымъ вѣсомъ. Жидкости трудноподвижныя составляютъ переходъ къ твердымъ веществамъ.

Здѣсь нужно еще упомянуть о свойствѣ нѣкоторыхъ жидкостей пѣниться, т. е. образовать очень прочныя пузыри или вообще тонкія пластинки. Этими отличаются растворы мыла, сапонины и бѣлочные растворы. Впрочемъ, вообще всякая вода, содержащая въ растворѣ какое-нибудь орга-

<sup>1)</sup> Интересующихся ближе вопросомъ о сцѣпленіи жидкостей отсылаемъ къ Физикѣ Петрушевскаго, гдѣ можно найти подробную литературу этого предмета.



ническое вещество, даже уксусную кислоту или спиртъ, при томъ въ малыхъ количествахъ, пѣнится замѣтно больше, чѣмъ чистая вода, или такая которая содержитъ въ растворѣ неорганическія кислоты или соли. Какое отношеніе имѣеть эта способность пѣниться къ сдѣленію жидкостей, неизвѣстно.

Относительно нагрѣванія жидкостей приходится говорить очень немного. Здѣсь возможны тѣ 3 способа сообщенія тепла, о которыхъ было говорено по поводу газовъ. Теплопроводность, т. е. передача тепла отъ слоя къ слою, въ жидкостяхъ тоже очень мала, и нагрѣваніе ихъ большею частію происходитъ посредствомъ перемѣшиванія нагрѣтыхъ частицъ съ холодными. Теплоемкость жидкостей изслѣдовалась только при постоянномъ давленіи. Абсолютная величина теплоемкости жидкостей вообще больше, чѣмъ для соответственнаго пара (когда сравниваются равные вѣса). При нагрѣваніи теплоемкости жидкостей значительно возрастають, и величины ихъ для разныхъ жидкостей очень различны. Возростаніе теплоемкостей при переходѣ паровъ въ жидкости видно изъ слѣдующихъ примѣровъ.

	Жидкость.	Паръ.		Жидкость.	Паръ.
Вода . . . .	1,000	0,475	Терпент. масло . .	0,426	0,506
Спиртъ . . . .	0,615	0,451	Ацетонъ . . . . .	0,530	0,4125
Эфиръ . . . .	0,503	0,481	Бензолъ . . . . .	0,450	0,3754
Сѣрнистый углеродъ . . .	0,329	0,1575	Уксусный этиль . .	0,496	0,4008

Приведенная таблица показываеть, что терпентинное масло составляетъ исключеніе изъ высказаннаго правила, такъ какъ оно имѣеть въ парахъ большую теплоемкость, чѣмъ въ жидкомъ состояніи. Возростаніе теплоемкости съ температурою видно изъ слѣдующей таблицы Ренъо для воды:

Температура.	Средняя теплоемкость отъ 0° до t°	Истинная теплоемкость при t°	Температура.	Средняя теплоемкость отъ 0° до t°	Истинная теплоемкость при t°
0°	1,0000	1,0000	100°	1,0050	1,0130
20	1,0005	1,0012	120	1,0067	1,0177
40	1,0013	1,0030	140	1,0087	1,0232
60	1,0023	1,0056	160	1,0109	1,0294
80	1,0035	1,0089	180	1,0133	1,0364

Показатели преломленія у жидкостей, которые тоже большею частію прозрачны, значительно превосходятъ показатели преломленія газовъ; что совершенно согласно съ тѣмъ, что удѣльные вѣса ихъ гораздо больше. Напр. показатель преломленія, соответствующій линіи D, для воды=1,3343; для сѣрнистаго углерода = 1,6308; между тѣмъ какъ для воздуха показатель преломленія 1,000294; для паровъ сѣрнистаго углерода = 1,00150. При возвышеніи температуры показатели преломленія убываютъ. Напр. эфирное масло кассін при + 10° имѣеть показатель преломленія линіи D 1,6104,

а при  $+22,5^{\circ}$  1,6026. Свѣторазсѣяніе сѣрнистаго углерода (т. е. длина спектра, образуемаго имъ) тоже уменьшается при нагреваніи, что видно изъ уменьшенія разности показателей преломленія для крайнихъ лучей. Такъ при  $0^{\circ}$  разность показателей преломленія линій *II* и *A* для сѣрнистаго углерода 0,0958; при  $30^{\circ}$  эта разность 0,911. Для воды по Делю и Гладстону свѣторазсѣяніе отъ  $0^{\circ}$  до  $20^{\circ}$  возрастаетъ (отъ 0,0145 до 0,0148), между  $20$  и  $40^{\circ}$  остается постоянною, а затѣмъ уменьшается (при  $80^{\circ}$  она равна 0,0143).

Цвѣтъ жидкостей при нагреваніи иногда измѣняется. Такъ жидкая азотчоватая окись при  $-20^{\circ}$  безцвѣтна, при  $0-10^{\circ}$  имѣетъ уже замѣтный желтый оттѣнокъ и темнѣетъ все больше при дальнѣйшемъ возвышеніи температуры. Такія же перемѣны цвѣта представляютъ многіе водные растворы: желтый растворъ хлорнаго желѣза дѣлается при нагреваніи бурокраснымъ, растворы меконовокислой окиси желѣза, бромистаго золота, двухромовкислаго кали и желтаго синильнаго кали при нагреваніи темнѣютъ; растворы четыреххлористой платины, хлористаго паладія, двуххлористой платины (въ соляной кислотѣ) при нагреваніи дѣлаются краснѣе; зеленовато-бурый растворъ красной синильной соли (феррицианистаго калия) дѣлается чисто краснымъ, растворъ многосѣрнистаго калия изъ желтаго дѣлается краснымъ, растворъ хлористаго никкеля изъ голубовато-зеленаго переходитъ въ желтовато-зеленый, слабые растворы хлористой мѣди изъ голубыхъ въ зеленые<sup>1)</sup>. Во всѣхъ этихъ случаяхъ при охлажденіи возвращаются первоначальные цвѣта. Эти измѣненія цвѣтовъ основываются вѣроятно большею частію на разложеніи солей водою и на разложеніи гидратовъ солей. Они представляютъ ту общую черту, что съ возвышеніемъ температуры поглощеніе лучей жидкостью все подвигается отъ фіолетоваго конца спектра къ красному<sup>2)</sup>: синіе оттѣнки переходятъ въ зеленые, зеленые и желтые въ красные, а красные растворы темнѣютъ. Такимъ образомъ въ этихъ случаяхъ съ возвышеніемъ температуры усиливается поглощеніе лучей, и лучи болѣе преломляемые скорѣе поглощаются, чѣмъ менѣе преломляемые. Съ подобнымъ же явленіемъ мы встрѣтимся и въ твердыхъ веществахъ.

Спектры поглощенія, получаемые при пропусканіи свѣта черезъ цвѣтные жидкости, бываютъ двояки: или они представляютъ постоянное затемненіе котораго нибудь конца спектра, или же спектръ представляетъ темные перерывы въ разныхъ частяхъ своихъ, такъ называемыя *абсорціонныя полосы*. Примеромъ первыхъ жидкостей можетъ служить растворъ роданистаго желѣза, который затемняетъ большую или меньшую часть фіолетоваго

<sup>1)</sup> Gladstone, Jahresb. f. Ch. 1857, 71.

<sup>2)</sup> Исключеніе составляетъ слабый растворъ роданистаго кобальта, который при нагреваніи изъ краснаго дѣлается синимъ.

конца спектра, смотря по концентраціи раствора и толщины слоя (Фирордтъ). Примѣромъ жидкостей, въ спектрѣ которыхъ получаются абсорпціонныя полосы, могутъ служить растворы хлорофилла, ализарина, солей дидима и ѳрбія, гемоглобина, индиго и пр. Положеніе абсорпціонныхъ полосъ, характерное для разныхъ веществъ, часто служитъ хорошимъ средствомъ для открытія послѣднихъ.

Многія жидкости (изомеры терпентиннаго масла и растворы многихъ органическихъ веществъ) вращаютъ плоскость поляризаціи. Для газовъ эта способность указана только для паровъ терпентиннаго масла. Съ температурою уголъ вращенія обыкновенно измѣняется.

Сопоставляя измѣненія, производимыя переменною температурою въ жидкостяхъ, мы видимъ, что онѣ при нагрѣваніи вообще уменьшаютъ свой удѣльный вѣсъ, увеличиваютъ сжимаемость, коэффициентъ расширенія отъ тепла и теплоемкость, уменьшаютъ сцѣпленіе, увеличиваютъ подвижность, уменьшаютъ показатель преломленія и свѣтораздѣленіе, цвѣтныя жидкости усиливаютъ поглощеніе свѣта по направленію отъ фіолетоваго конца спектра къ красному, и оптически дѣйствующія жидкости измѣняютъ уголъ вращенія. Вода въ извѣстныхъ предѣлахъ температуръ показываетъ исключеніе изъ прочихъ жидкостей тѣмъ, что при нагрѣваніи она можетъ увеличивать свой удѣльный вѣсъ, уменьшать сжимаемость и увеличивать свѣтораздѣленіе. Сравнивая жидкое состояніе съ газообразнымъ, видимъ большую сложность перваго. Здѣсь являются новыя свойства, о которыхъ не было рѣчи въ газахъ: таковы явленія, основанныя на сцѣпленіи. Другое усложненіе замѣчается въ болѣе сильномъ и болѣе разнородномъ измѣненіи свойствъ жидкостей съ температурою.

**Твердыя вещества.**—Твердыя вещества характеризуются малою подвижностью частицъ. Они имѣютъ не только самостоятельный объемъ, но и самостоятельную форму, представляя такимъ образомъ еще дальнѣйшее усложненіе противъ жидкостей. Наибольшая часть веществъ, съ которыми приходится обыкновенно встрѣчаться, суть твердыя.

Мы видѣли, что всякое механическое давленіе, производимое въ какой-нибудь точкѣ жидкостей и газовъ, распространяется во всѣ стороны кругомъ этой точки одинаково. Если напр. какая-нибудь часть жидкости будетъ сжата, то сжатіе это будетъ передаваться по всѣмъ направленіямъ одинаково, причемъ сжатое мѣсто будетъ терять въ своемъ сжатіи до тѣхъ поръ, пока уплотненіе его не будетъ равно уплотненію въ окружающемъ слое. Иначе представляется дѣло, когда какая-нибудь механическая сила производитъ сжатіе въ твердомъ тѣлѣ. Здѣсь давленіе, производимое въ какой-нибудь точкѣ, не распространяется одинаково во всѣ стороны. Уплотненіе, производимое по одной какой-нибудь линіи, по ней передается впередъ, по направ-

ленимъ же перпендикулярнымъ къ этой линіи улотненіе не происходитъ или происходитъ въ гораздо слабѣйшей степени, чѣмъ по линіи дѣйствія силы, производящей сжатіе. Можно представлять себѣ это различіе жидкостей отъ твердыхъ веществъ, какъ основанное на различной подвижности частицъ тѣхъ и другихъ. При давленіи на жидкость частицы ея легко выскальзываютъ въ стороны отъ давящаго тѣла и производятъ въ боковомъ направленіи такое же давленіе какъ въ поступательномъ. При давленіи же на твердое тѣло частицы стѣсняются впереди давящаго тѣла и мало раздвигаются въ стороны. Какъ бы то ни было, неравномѣрная передача давленія во все стороны въ твердомъ веществѣ есть фактъ, составляющій основное свойство твердаго состоянія. Фактъ этотъ доказывается лучше всего возможностью сжимать твердое тѣло, производя неравномѣрное давленіе, напр. накладывая грузъ на него, причемъ удѣльный вѣсъ тѣла увеличивается. Жидкость при подобномъ одностороннемъ давленіи перемѣнила бы только свое мѣсто и измѣнила форму, но плотность ея осталась бы таже самая.

Изъ того, что твердое тѣло при одностороннемъ давленіи не сжимается равномерно по всемъ направленіямъ, слѣдуетъ, что однородное, изотропное тѣло дѣлается при этомъ анизотропнымъ. Это доказывается появленіемъ двойнаго лучепреломленія въ односторонне-сжатыхъ стеклахъ, что было открыто Брюйстеромъ и Зесбекомъ (1815); потому что двойное лучепреломленіе, какъ показываютъ въ оптикѣ, есть слѣдствіе неоднороднаго строенія по разнымъ направленіямъ среды, распространяющей свѣтъ.

Твердые вещества имѣютъ значительно большее сцепленіе между частицами, чѣмъ жидкости, потому что нужно употребить большую силу для разрыва твердыхъ тѣлъ, чѣмъ жидкихъ. Но сцепленіе это не имѣетъ того слѣдствія, какое наблюдается въ жидкихъ: частицы твердаго тѣла, будучи предоставлены самимъ себѣ, не сообщаютъ тѣлу шарообразной формы; напротивъ того, твердое тѣло сохраняетъ разъ данную ему форму, хотя бы обстоятельства, вызвавшія ее, и перестали существовать. Это постоянство формы при существованіи сцепленія можно объяснить себѣ тою же малою подвижностью частицъ, которою объясняется неравномѣрное распространеніе давленія.

Твердые вещества представляютъ еще одно общее отличіе отъ жидкостей, способность измѣнять постояннымъ образомъ свою плотность подъ вліяніемъ механическихъ дѣятелей. Жидкости и газы всегда послѣ дѣйствія сжимающихъ механическихъ силъ, тотчасъ возвращаются къ прежней плотности, когда эти давленія перестанутъ дѣйствовать. Твердые вещества возвращаются иногда въ прежнее состояніе медленно (упругое послѣдѣйствіе), иногда же вовсе не возвращаются. Тогда говорятъ, что они перешли за *предѣлъ упру-* *гости*, называя упругостью способность возвращаться въ прежнее состояніе.

Такъ напр. мѣдь и нѣкоторые другіе металлы при холодной ковкѣ увеличиваются въ удѣльномъ вѣсѣ.

Твердыя вещества являются въ двухъ видахъ: *кристаллическомъ* и *аморфномъ*. Кристаллами называютъ твердыя тѣла, ограниченные плоско-стями, причемъ форма ихъ обуславливается самою природою вещества, т. е. находится въ связи съ его составомъ и физическими свойствами. Аморфными называютъ тѣла, не имѣющія такой формы. Аморфныя тѣла показываютъ однородное строеніе по всѣмъ направленіямъ (изотропное), тогда какъ въ кристаллахъ сцѣпленіе (плотность?) не одинакова по всѣмъ направленіямъ. По этому всякій ударъ, разбивающій аморфное тѣло, распространяетъ въ немъ трещины по различнымъ направленіямъ, не представляющимъ никакой правильной связи между собою, и поверхности излома, происходящія при этомъ, кривыя. Получается такъ называемый раковистый изломъ, какъ это можно наблюдать напр. на обломкахъ стекла. Напротивъ того въ кристаллахъ при разбиваніи трещины идутъ прямыми или ломаными линіями и поверхности излома получаютъ плоскія. Самое направленіе трещины обуславливается кристаллическою формою, вслѣдствіе чего по разбиваніи получаютъ формы, подобныя формамъ кристалла, или находящіяся въ простой геометрической связи съ ними, какъ говоритъ, формы той же кристаллической системы. Напр. при разбиваніи кубическихъ кристалловъ поваренной соли получаютъ тоже кубы; при разбиваніи шестигольныхъ призмъ известковаго шпата получаютъ ромбоэдры, принадлежащіе къ одной системѣ съ 6-ти угольными призмами, и т. п. Это свойство кристалловъ колотья по плоскостямъ называется ихъ *спайностію*. Спайность, какъ уже замѣчено, всегда идетъ по плоскостямъ какой нибудь формы, принадлежащей къ той же кристаллической системѣ, какъ и данный кристаллъ.

Всѣ кристаллическія формы, встрѣчающіяся въ природѣ, представляютъ симметрію 6 родовъ. Плоскости однихъ кристалловъ могутъ быть симметрично сгруппированы около 3 равныхъ и прямоугольныхъ осей, это кристаллы *правильной* системы. У другихъ плоскости группируются около 3 прямоугольныхъ осей, изъ которыхъ 2 равны между собою, а третья, перпендикулярная ихъ плоскости, длиннѣе или короче каждой изъ нихъ—система *квадратная*. У третьихъ плоскости группируются около 4 осей, изъ которыхъ 3 равны между собою и пересекающіяся подъ углами въ  $60^\circ$ , лежатъ въ одной плоскости, а 4-я, перпендикулярная этой плоскости, больше или меньше остальныхъ—система *гексагональная*. Въ квадратной и гексагональной системахъ ось единственная въ своемъ родѣ называется *главною*, а остальные—*боковыми*. Четвертая группа кристалловъ представляетъ плоскости, расположенныя около 3 прямоугольныхъ и неравныхъ осей,—система *ромбическая*. Пятая группа представляетъ плоскости, расположенныя около 3 неравныхъ

осей, изъ которыхъ 2 пересѣкаются подъ прямымъ угломъ, а третья наклонена къ одной изъ нихъ подъ косымъ угломъ—система *одноосновная*. Наконецъ шестая группа содержитъ кристаллы, плоскости которыхъ располагаются около 3 неравныхъ осей, образующихъ между собою только косые углы—*трехосновная* система.

Замѣчается связь вѣшной формы кристалла не только съ его спайностью, но и съ другими свойствами. Быстрота распространения свѣта, теплопроводность, быстрота вывѣтриванія, твердость, коэффициентъ расширения отъ тепла оказываются по разнымъ направленіямъ различными въ тѣхъ системахъ, которыя не имѣютъ всѣхъ осей равными. Напр. въ гексагональной системѣ быстрота распространения тепла по главной оси всегда больше или меньше, чѣмъ по боковымъ; тоже и для распространения свѣта, вслѣдствіе чего происходитъ двойное лучепреломленіе въ этихъ кристаллахъ. Все это указываетъ, что та неодинаковость расположенія вещества по разнымъ направленіямъ, какую видѣли мы выше въ *неравноосно сжатыхъ* стеклахъ, находится и въ кристаллахъ. Разница только въ томъ, что тамъ весь кусокъ стекла представляетъ извѣстную группировку вещества, которая въ частяхъ этого куска не повторяется, тогда какъ въ кристаллахъ даже въ мельчайшихъ частицахъ повторяется та же группировка, какая замѣчается въ цѣломъ; каждый мельчайшій осколокъ кристалла представляетъ полное подобіе всего кристалла, его миниатюрное изображеніе <sup>1)</sup>. Поэтому мы должны заключить, что при образованіи кристалла, отъ самаго перваго появленія, дѣйствуютъ на вещество какія-то механическія силы, которыя производятъ въ немъ *неравноосное* давленіе по разнымъ направленіямъ. Но здѣсь наши догадки останавливаются, и опредѣлить ближе эти силы, не прибѣгая къ очень шаткимъ гипотезамъ, нельзя. Мы знаемъ только, что извѣстная кристаллическая форма бываетъ свойственна извѣстному веществу; правильно сказать, веществу свойственно кристаллизоваться въ извѣстной кристаллической системѣ, т. е. имѣть извѣстный законъ симметріи. Но затѣмъ дальнѣйшія подробности формы могутъ варіировать подъ влияніемъ тѣхъ условій, при которыхъ образуется твердое тѣло. Такъ напр. поваренная соль изъ чистаго воднаго раствора выдѣляется въ кубахъ, но въ присутствіи небольшого количества мочевины она кристаллизуется въ октаэдрахъ (Фран-

<sup>1)</sup> Неодинаковость расположенія вещества по разнымъ направленіямъ въ частицахъ кристалла доказывается тоже *пирозлектрическими* кристаллами, которые въ тоже время гемиморены, и кристаллами имѣющими *круговую поляризацию*, и представляющими вмѣстѣ съ тѣмъ несимметрическую гемиметрію. Известно, что электричество обнаруживается при нагреваніи двухъ соприкасающихся разнородныхъ веществъ, и что круговая поляризация возбуждается въ прозрачныхъ тѣлахъ посредствомъ электрическихъ токовъ, идущихъ вокругъ нихъ.

кенгеймъ); квасцы кристаллизуются обыкновенно октаэдрами, въ присутствіи соляной кислоты кристаллизуются въ пентагональныхъ додекаэдрахъ (Беданъ, Жанетазъ) и т. п.

Равномѣрное сжатіе твердаго тѣла, производимое такимъ образомъ, что тѣло опускается въ жидкость, которая подвергается давленію, по Вертгейму, пропорціонально давленію. Коэффициенты сжимаемости вообще очень малы. Но Грасси коэффициентъ сжимаемости стекла не измѣняется при нагрѣваніи отъ 0 до  $+ 53^{\circ}$ . По Вертгейму сжимаемость металловъ измѣняется съ температурою. Для свинца, мѣди, платины, литой стали замѣчается возрастаніе сжимаемости съ температурою; для желѣза, серебра и англійской стали отъ  $15^{\circ}$  до  $100^{\circ}$  замѣчается уменьшеніе сжимаемости, отъ  $100$  до  $200^{\circ}$  возрастаніе <sup>1)</sup>. Если твердое тѣло растягивается грузомъ, то оно удлиняется по направленію дѣйствія силы и сжимается въ поперечномъ направленіи, что особенно легко наблюдается на сильно растяжимыхъ веществахъ, напр. на каучукѣ. Удлиненіе не уравнивается поперечнымъ сокращеніемъ, и все тѣло при этомъ увеличивается въ объемѣ. Отношеніе поперечнаго сокращенія къ продольному удлиненію различно у разныхъ веществъ. Чтобы видѣть, какъ малы измѣненія размѣровъ твердыхъ тѣлъ подѣ влияніемъ механическихъ силъ, привожу слѣдующіе примѣры. Коэффициентъ растяженія желѣза при дѣйствіи на 1 квадратный миллиметръ его груза, равнаго атмосферному давленію (10,33 грамма на 1 квадр. мм.), 0,0000049, т. е. 1 длины растягивается на эту долю. Для стекла при тѣхъ же условіяхъ коэффициентъ растяженія 0,00000149, для свинца 0,00000578. При сжатіи получаютъ тѣ же самые коэффициенты для укороченія. Коэффициенты измѣненія объемовъ при равномѣрномъ давленіи на всѣ точки поверхности выражаются по Вертгейму почти тѣми же числами, какъ растяженіе по длину, т. е. тѣ же числа выражаютъ отношеніе уменьшенія объема къ самому объему. Сравнивая эти коэффициенты сжимаемости съ тѣми, которые приведены на с. 50 для жидкостей, мы видимъ, что вообще твердые тѣла сжимаются меньше, чѣмъ жидкости, но разница небольшая, такъ что даже легко-сжимаемое твердое вещество, свинецъ, сжимается сильнѣе, чѣмъ трудно-сжимаемая жидкость, ртуть. Во всякомъ случаѣ разница между величиною сжатія твердыхъ и жидкихъ веществъ не такая значительная, какъ разница между сжимаемостью жидкостей и газовъ.

Для твердыхъ тѣлъ отличаютъ двойное расширеніе отъ тепла: кубическое и линейное. Коэффициенты кубическаго расширенія вообще очень малы,

<sup>1)</sup> Ср. также наблюденія Бодримона (Jahresb. f. Ch. 1850, 78), по которому золото, платина, мѣдь, серебро и палладій при нагрѣваніи отъ  $0^{\circ}$  до  $200^{\circ}$  показываютъ постоянное уменьшеніе сѣвленія, а желѣзо сначала уменьшаетъ, а потомъ увеличиваетъ.

меньше чѣмъ для жидкостей, и также возростають съ температурою; въ особенноти быстро увеличиваются коэффициенты расширенія вблизи точек плавленія тѣхъ твердыхъ веществъ, которыя увеличиваютъ значительно свой объемъ при переходѣ въ жидкое состоянiе, напр. сѣра, стеариновая кислота, воскъ. Величины коэффициентовъ кубическаго расширенія здѣсь слѣдующія (на 1°): для желѣза 0,000037, мягкаго натроваго стекла 0,000026, свинца 0,000089, сѣры 0,000183 и пр. Твердыя вещества, какъ и жидкія, не всегда расширяются отъ нагрѣванія, но представляютъ случаи, хотя рѣдкіе, гдѣ нагрѣванію соотвѣтствуетъ уменьшеніе объема. Физо доказалъ это для іодистаго серебра. Это расширеніе при пониженіи температуры все уменьшается, по мѣрѣ пониженія температуры, и, судя по интерполяціонной формулѣ, іодистое серебро должно достигнуть наибольшаго объема при  $-60^{\circ}$ , за которымъ оно должно сжиматься при дальнѣйшемъ охлажденіи. Физо замѣчаетъ, что красная мѣдная руда (запись мѣди) и алмазь, имѣющіе очень малые коэффициенты расширенія отъ тепла, уменьшающіеся еще болѣе при пониженіи температуры, судя по ходу этого уменьшенія, должны имѣть максимумъ плотности, запись мѣди при  $+4,1^{\circ}$ , а алмазь при  $-38,8^{\circ}$ . Ниже этихъ температуръ они должны расширяться отъ охлажденія, какъ іодистое серебро или вода ниже  $+4^{\circ}$ . Коэффициенты расширенія отъ тепла, какъ и всѣ другія свойства твердыхъ веществъ, не представляютъ такого постоянства для одной и той же температуры, какъ у газовъ и жидкостей. Такъ металлы имѣютъ различные коэффициенты, смотря по обработкѣ, какой подвергнутся. Напр. по Кальверту и Джонсону закаленная сталь имѣетъ (линейный) <sup>1)</sup> коэффициентъ расшир. 0,00001402, а мягкая сталь 0,00001038; коэффициентъ расширенія литой мѣди къ коэффициенту расширенія кованной мѣди относится, какъ 111,4: 104,4 (тѣ же наблюдатели). Цинковая палка, вылитая горизонтально, расширяется отъ тепла замѣтно меньше, чѣмъ литая вертикально. По Ренью коэффициенты расширенія одного и того же стекла различны, смотря потому, находится ли оно въ видѣ трубки или шара, и для шаровъ различны при разномъ діаметрѣ. Все это основывается на томъ, что твердыя вещества, будучи подвергнуты механической обработкѣ, не всегда возвращаются въ прежнес состоянiе, какъ газы и жидкости, но получаютъ остающіеся измѣненія, переходятъ за предѣлъ упругости. Собственно говоря, они дѣлаются при этомъ уже другими веществами, потому что съ переходомъ за предѣлъ упругости соединено измѣненіе всѣхъ свойствъ: удѣльнаго вѣса, теплоемкости и пр.

Твердыя тѣла, растянутыя какою-нибудь механическою силою, показы-

<sup>1)</sup> Кубическій коэффициентъ расширенія равенъ приблизительно тройному линейному.



ваютъ, по наблюденіямъ Даландера <sup>1)</sup>, при нагрѣваніи тѣмъ большій коэффициентъ расширенія, чѣмъ больше растягивающая сила. Онъ показалъ однако, что возрастаніе коэффициента расширенія здѣсь только кажущееся, потому что съ возвышеніемъ температуры уменьшается сжѣпленіе, а потому при дѣйствіи того же груза должно усилиться чисто-механическое растяженіе тѣла. Это увеличеніе растяженія складывается съ расширеніемъ отъ тепла и въ результатъ получается, какъ-бы увеличенный коэффициентъ расширенія отъ нагрѣванія.

Замѣчалъ связь между коэффициентами расширенія и другими свойствами твердыхъ веществъ. Такъ еще Бертолетъ замѣчалъ, что чѣмъ легче плавится тѣло, тѣмъ больше его коэффициентъ расширенія, что совершенно согласно съ тѣмъ, что коэффициенты расширенія твердыхъ веществъ возрастаютъ по мѣрѣ приближенія ихъ къ точкѣ плавленія. Замѣчено также, что твердые вещества съ большимъ сжѣпленіемъ имѣютъ малые коэффициенты расширенія отъ тепла, что согласно тоже съ измѣненіемъ того и другаго при возвышеніи температуры.

Твердые вещества измѣняютъ свой объемъ отъ перемены температуръ медленнѣе, чѣмъ жидкости. Кольраушъ <sup>2)</sup> наблюдалъ, что нагрѣтый роговой каучукъ (*Hartgummi oder Kammmasse*) употребляетъ много времени чтобы возвратиться къ первоначальному объему по приведеніи его къ первоначальной температурѣ. Нѣчто подобное, по словамъ Кольрауша, наблюдалъ Матисенъ на стеклянныхъ палкахъ. Сюда же относится замѣчаніе Бертелло о термометрахъ <sup>3)</sup>. Онъ замѣчалъ, что даже давно приготовленные термометры показываютъ тотчасъ послѣ нагрѣванія до 100° измѣненное положеніе нуля, и что положеніе его затѣмъ медленно повышается. Это происходитъ оттого, что расширенный при нагрѣваніи шарикъ термометра медленно принимаетъ свой объемъ даже по совершенномъ охлажденіи. Такимъ образомъ стекло, по этимъ и нѣкоторымъ другимъ наблюденіямъ Бертелло, приведеннымъ въ цитированной статьѣ, расширяется и сжимается отъ перемены температуры медленнѣе ртути.

Линейное расширеніе отъ тепла представляетъ замѣчательный фактъ въ кристаллахъ, принадлежащихъ всѣмъ системамъ, кромѣ правильной. Митчерлихъ замѣтилъ, что кристаллы этого рода расширяются неодинаково по различнымъ осямъ, вслѣдствіе чего углы кристалловъ измѣняются при нагрѣваніи. Явленіе это было подтверждено и другими, а Физо показалъ, что известковый шпатъ, принадлежащій къ гексагональной системѣ, при нагрѣваніи расширяется только по главной оси, а по боковымъ сжимается;

<sup>1)</sup> Dähler, Pogg. Ann. 145, 147; 1872.

<sup>2)</sup> Kohlrausch, Pogg. Ann. 149, 597.

<sup>3)</sup> Berthelot, Ann. de Chim. Phys. (4), 29, 127; 1873.

удаленіе по главной оси въ 5 разъ болѣе, чѣмъ укороченіе по боковымъ. Такимъ образомъ при нагружаніи нѣкоторыхъ твердыхъ тѣлъ измѣняется не только объемъ, но и форма. Въ связи съ этимъ измѣненіемъ формы находится измѣненіе въ строеніи. Такъ нѣкоторыя кристаллическія вещества (ортоклазъ, гейландитъ, брукитъ, цимофанъ, глауберитъ) при обыкновенной температурѣ показываютъ одну оптическую ось, а при нагружаніи показываютъ двѣ оптическія оси, и уголъ между ними увеличивается при возвышеніи температуры.

Удѣльный вѣсъ твердыхъ веществъ опредѣляется посредствомъ взвѣшыванія ихъ въ воздухѣ, а потомъ въ водѣ или другой жидкости, не растворяющей данное твердое вещество. Тѣло, погруженное въ жидкость, вѣситъ меньше, чѣмъ въ пустомъ пространствѣ. Разность между этими вѣсами представляетъ вѣсъ объема воды, равнаго объему твердаго тѣла; поэтому раздѣляя вѣсъ твердаго тѣла на эту разность, получаютъ его удѣльный вѣсъ. При этомъ необходимо принимать въ соображеніе температуру.

Сопротивленіе, т. е. сопротивленіе частицъ удаленію другъ отъ друга, выражается въ твердыхъ тѣлахъ болѣе разнообразно, чѣмъ въ жидкостяхъ. Отличаютъ сопротивленіе растяженію и разрыву, сопротивленіе излому, крученію и поврежденію поверхности (твердость). Кроме того въ твердыхъ веществахъ еще отличаютъ большую или меньшую способность возвращаться въ прежнее состояніе послѣ дѣйствія на нихъ механическихъ силъ, о чемъ не было рѣчи ни въ жидкихъ, ни въ газахъ. Собственно сопротивленіе вещества здѣсь, какъ и въ жидкостяхъ, опредѣляется природою его и температурою; сопротивленіе же тѣлъ, конечно, болѣе сложно, потому что является здѣсь зависимость отъ относительныхъ размѣровъ его, т. е. формы, а также отъ способа приложенія растягивающихъ силъ къ тѣлу. Не останавливаясь на этихъ закопахъ, такъ какъ они всецѣло принадлежатъ физикѣ и механикѣ. Замѣчу только, что предѣлъ сопротивленія разрыву опредѣляется не только грузомъ, но и временемъ, въ теченіе котораго онъ дѣйствуетъ, потому что грузъ, не разрывающій тѣло тотчасъ, можетъ разорвать его, если дѣйствуетъ долгое время. Такъ, по наблюденіямъ Вулзена <sup>1)</sup>, стекляшныя трубки, выдерживавшія при испытаніи внутреннее давленіе въ 30 атмосферъ, разрывались при сохраненіи въ нихъ въ теченіе нѣсколькихъ годовъ жидкой сѣрнистой кислоты, когда давленіе было всего 4 атмосферы, но зато дѣйствовало очень долгое время.

Для опредѣленія твердости, т. е. сопротивленія поврежденію поверхности, напримѣръ при царапаніи, устроили шкалу изъ 10 веществъ, съ которыми сравниваютъ другія вещества, и такимъ образомъ обозначаютъ твердость

<sup>1)</sup> Bunsen, Pogg. Ann. 46,97; 1839.

ихъ нумерами этой шкалы. Это такъ называемая шкала Моса. Члены этой шкалы, начиная отъ самой малой твердости: 1) талькъ, 2) каменная соль, 3) известковый шпатель, 4) плавиковый шпатель, 5) апатитъ, 6) полевой шпатель, 7) кварцъ, 8) топазъ, 9) корундъ, 10) алмазъ. Такимъ образомъ обозначаютъ твердость какого нибудь вещества 4, если оно можетъ произвести царапину на известковомъ шпатлѣ, а само царапается апатитомъ.

Въ жидкостяхъ отличаютъ тоже сопротивленіе нарушенію цѣлости поверхности отъ сопротивленія разрыву цѣлаго столба ихъ и называютъ сопротивленіе перваго рода *поверхностнымъ натяженіемъ* жидкости (Oberflächenspannung). Различіе сопротивленія поверхностныхъ частицъ отъ внутреннихъ объясняютъ себѣ тѣмъ, что каждая поверхностная частица не окружена со всѣхъ сторонъ частицами вещества и слѣдовательно находится подъ вліяніемъ другихъ силъ (напр. притяженій), чѣмъ каждая частица, расположенная внутри тѣла

Твердость металловъ при закаливаніи обыкновенно возрастаетъ. Въ кристаллахъ, имѣющихъ разнородныя плоскости, твердость на различныхъ плоскостяхъ бываетъ неодинакова. Напр. на различныхъ плоскостяхъ октаэдра твердость одна и та же, но если кристаллъ представляетъ комбинацію призмы и основнаго пинакоида, то на плоскостяхъ призмы можетъ быть другая твердость, чѣмъ на пинакоидѣ. Судя по опытамъ Кармарша (1859), твердость или сдѣвленіе поверхностныхъ частицъ выражается другими коэффициентами, чѣмъ внутреннее сдѣвленіе, даже въ томъ случаѣ, если принято въ расчетъ вліяніе формы. Именно результаты его наблюденій надъ сопротивленіемъ металлическихъ цилиндровъ разрыву могутъ быть выражены формулою

$$f = \alpha 2 \pi r + \beta \pi r^2,$$

гдѣ  $f$  сопротивленіе разрыву,  $r$  радіусъ,  $\pi$  отношеніе круга къ діаметру, а  $\alpha$  и  $\beta$  константы, различныя для разныхъ металловъ. Очевидно, что первый членъ, пропорціональный окружности сѣченія цилиндра, представляетъ сопротивленіе вѣшняго слоя, а второй членъ, пропорціональный поверхности сѣченія, представляетъ сопротивленіе внутреннихъ частицъ. Опыты же Кармарша вообще показываютъ, что  $\alpha$  отлично отъ  $\beta$ <sup>1)</sup>.

Сдѣвленіе твердыхъ веществъ измѣняется съ температурою вообще въ томъ же направленіи, какъ и жидкихъ, т. е. оно обыкновенно уменьшается съ возвышеніемъ температуры. Исключеніе представляетъ только желѣзо (по Вертгейму тоже серебро и сталь), которое, по показанію различныхъ наблюдателей, то увеличиваетъ, то уменьшаетъ свое сдѣвленіе при возвышеніи температуры. Такъ по Зандбергу (1869) оно представляетъ при  $-12^\circ$  меньшее сопротивленіе излому, чѣмъ при  $+2^\circ$ ; при  $+29^\circ$  сопротивленіе

<sup>1)</sup> Quinke, Fortschritte der Physik, 1868, 161.

его еще больше. По Вертгейму отъ  $+15^{\circ}$  до  $100^{\circ}$  сопротивление желѣза растягиванію возрастаетъ, а отъ  $100$  до  $200^{\circ}$  уменьшается. По Бодриному отъ  $0^{\circ}$  до  $100^{\circ}$  сопротивление желѣза разрыву уменьшается, а отъ  $100$  до  $200^{\circ}$  возрастаетъ. Изъ этихъ разнорѣчивыхъ показаній видно во всякомъ случаѣ, что желѣзо при нагреваніи въ извѣстныхъ предѣлахъ не уменьшаетъ, какъ большинство веществъ, а увеличиваетъ сѣѣленіе. Твердость тѣлъ тоже вообще уменьшается при возвышеніи температуры. Извѣстно напр., что мягкія тѣла, какъ каучукъ и смолы, при пониженіи температуры твердѣютъ, дѣлаются хрупкими; но здѣсь имѣются можетъ быть не однородныя вещества, а смѣсь съ различными точками плавленія. Ковкость, или способность измѣнять форму безъ разрыва, тоже съ температурою измѣняется. Такъ желѣзо въ красно-кальиномъ жару мягко и легко куется. Цинкъ обладаетъ наибольшею тягучестью при  $100-150^{\circ}$ , легко выбивается въ пластинки и вытягивается въ проволоки, а при  $205^{\circ}$  дѣлается такъ хрупокъ, что толчется въ порошокъ; но по охлажденіи снова дѣлается тягучимъ.

Во время растягиванія большей части тѣлъ, напр. металловъ, замѣчается пониженіе температуры, но нѣкоторыя показываютъ при этомъ, напротивъ, повышеніе. Къ числу такихъ принадлежитъ каучукъ (Джоуль, Рейшъ, Вилари); при сжиманіи его происходитъ охлажденіе. На этомъ основаніи растянутый механически каучукъ (вулканизированный) при нагреваніи, по наблюденіямъ Джоуля, сокращается.

Какъ ни мала подвижность твердыхъ веществъ, все-таки можно различать разныя степени ея. Такъ мягкія тѣла вообще болѣе подвижны, легче мѣняютъ форму подъ вліяніемъ вѣшнихъ силъ, чѣмъ хрупкія или жесткія. На этой подвижности основано выбиваніе оттисковъ, ковка, плющеніе, вытягиваніе въ проволоки. Треска показала, что мягкія тѣла, каковы воскъ, свинецъ, раскаленное желѣзо, могутъ быть продавливаемы сильными давленіями сквозь отверстія. При этомъ они выходятъ въ видѣ капель, подобно жидкостямъ. Въ этихъ капляхъ замѣчается боковое сжатіе, какъ въ жидкой струѣ, и вытеканію подвергаются преимущественно боковыя частицы, находящіяся кругомъ цилиндра, поднимающагося вертикально отъ отверстія къ верху. Все это показываетъ, что подвижность частицъ жидкаго тѣла отличается только по степеніи отъ подвижности твердыхъ частицъ, но никакъ не по своему роду. Сверхъ опытовъ Треска подвижность твердыхъ частицъ обнаруживается также въ гальванической поляризаціи стекла, наблюдаемой выше  $200^{\circ}$ , но задолго раньше его плавленія (Весттъ и Буффъ), и во множествѣ тѣхъ превращеній, которые совершаются въ твердомъ состояніи безъ предварительнаго перехода въ жидкое, напр. измѣненіе кристаллической формы диморфныхъ веществъ, переходъ аморфныхъ веществъ въ кристаллическія, реакціи между твердыми веществами и пр.

Теплоемкость твердыхъ веществъ измѣняется съ температурою, хотя и въ нѣсколько меньшей степени, чѣмъ у жидкостей. Она всегда возрастаетъ съ температурою, въ особенности вблизи точекъ плавленія. Напр. свинецъ между  $-77^{\circ}$  и  $+10^{\circ}$  имѣеть теплоемкость 0,03065, между  $+10^{\circ}$  и  $100^{\circ}$  0,03140 (Реньо), желѣзо между  $+15$  и  $100^{\circ}$  0,11230, между  $+16$  и  $142^{\circ}$ , 0,11533, между  $+20$  и  $247^{\circ}$  0,1233, (Бедъ). Особенно сильно измѣняется теплоемкость съ температурою у различныхъ видоизмѣненій углерода, кремнія и бора. По опредѣленію Вебера (1872 года) теплоемкость алмаза при  $200^{\circ}$  втрое больше теплоемкости при  $0^{\circ}$ . Теплоемкость измѣняется вслѣдствіе механической обработки, которой подвергаются вещества. Замѣчено, что при этомъ теплоемкость повышается, если удѣльный вѣсъ уменьшается, и обратно. Напримѣръ закаленная сталь имѣеть уд. в. 7,7982 и теплоемкость 0,1175, а мягкая сталь, съ уд. в. 7,8609, имѣеть теплоемкость 0,1165; мѣдь послѣ холоднойковки увеличиваетъ удѣльный вѣсъ, и вмѣстѣ съ тѣмъ уменьшается теплоемкость (Реньо). То же отношеніе между теплоемкостью и удѣльнымъ вѣсомъ замѣчается при сравненіи физическихъ изомеровъ между собою, напр. алмазь имѣеть меньшую теплоемкость, чѣмъ графитъ и уголь, и большій удѣльный вѣсъ. Съ этимъ же можно сопоставить и возрастаніе теплоемкости при нагрѣваніи, такъ какъ при этомъ уд. в. уменьшается.

Обыкновенно теплоемкость твердыхъ веществъ относится къ равнымъ вѣсамъ; именно число, выражающее теплоемкость, показываетъ, сколько единицъ тепла поглощается при нагрѣваніи на  $1^{\circ}$  1 грамма вещества. Кантони <sup>1)</sup> показываетъ, что если относить теплоемкость твердыхъ веществъ не къ равнымъ вѣсамъ, а къ равнымъ объемамъ, то замѣчается, что теплоемкость элементовъ вообще тѣмъ больше, чѣмъ больше ихъ сѣщеніе. Приведенная имъ таблица показываетъ, что калий и натрій имѣютъ тогда наименьшія теплоемкости (0,143 и 0,283), а металлы платиновой и желѣзной группъ имѣютъ наибольшія, и самая большая теплоемкость (0,961) принадлежитъ цинкею. Нужно, впрочемъ, замѣтить, что въ его таблицѣ попадаются исключенія; такъ напр. алмазь, имѣеть меньшую теплоемкость (0,519), чѣмъ литій (0,559), золото, цинкъ и проч. Кантони заключаетъ изъ своей таблицы, что при нагрѣваніи тепло производитъ на твердыя тѣла такое же дѣйствіе, какъ механическое растягиваніе, — увеличиваетъ ихъ объемъ. Но, говоря выше о газахъ, я замѣтилъ, что дѣйствіе тепла въ нихъ не ограничивается однимъ расширеніемъ, что, пренятствуя этому расширенію, нельзя воспрепятствовать поглощенію тепла. Поэтому должно ожидать, что въ такомъ сложномъ физическомъ состояніи, какъ твердое, тѣмъ болѣе

<sup>1)</sup> Секки, Единство Физическихъ Слѣдствій, с. 78.

не ограничивается дѣйствіе теплоты однимъ расширеніемъ, а производить въ частицахъ еще какое нибудь измѣненіе.

Вѣшняя работа при нагрѣваніи твердыхъ тѣлъ выражается въ очень маломъ перемѣщеніи частицъ; но здѣсь, какъ и въ жидкяхъ, расширеніе совершается съ гораздо большою силою, чѣмъ въ газахъ, такъ что ему труднѣе противодѣйствовать. При нагрѣваніи на одно и то же число градусовъ, не смотря на гораздо большій коэффициентъ расширенія газовъ, твердые и жидкія вещества развиваютъ гораздо сильнѣйшее давленіе, чѣмъ газы. Напр. стеклянные сосуды, совершенно наполненные жидкостью и герметически закрытые, лопаются при нагрѣваніи уже на немного градусовъ, тогда какъ наполненные газомъ они выдержали бы нагрѣваніе до болѣе высокой температуры. Это находится въ связи съ болѣе трудною сжимаемостью твердыхъ и жидкихъ въ сравненіи съ газами.

Величина теплоемкости въ твердомъ состояніи обыкновенно меньше, чѣмъ въ жидкомъ. Напр. вода въ твердомъ состояніи имѣетъ по однимъ показаніямъ теплоемкость 0,474, по другимъ 0,504; бромъ твердый 0,08432, жидкій 0,10513; ртуть твердая 0,03136, жидкая 0,03332; олово твердое 0,0562, жидкое 0,0637; свинецъ твердый 0,0314, жидкій 0,0402 (Персье).

Теплопроводность и электропроводность бываетъ сильнѣе всего развита у металловъ, и изъ нихъ у такъ называемыхъ благородныхъ металловъ. При нагрѣваніи уменьшается та и другая. Она также, какъ и большая часть другихъ свойствъ, зависитъ отъ плотности. Такъ по наблюденію Сенармона сжатая стекла хуже проводятъ тепло по направленію сжатія, чѣмъ по поперечному направленію. По другимъ наблюденіямъ сжатіе производитъ возрастаніе теплопроводности. Такъ Магги (1850) нашелъ, что желѣзная пластинка, помѣщенная между полюсами электромагнита, при намагничиваніи получаетъ неодинаковую теплопроводность по разнымъ направленіямъ, а именно въ экваторіальномъ направленіи больше, чѣмъ въ осевомъ; а по Де-Лариву желѣзо при намагничиваніи уплотняется въ экваторіальномъ направленіи и удлиняется въ осевомъ. Кристаллы неправильныхъ системъ, какъ уже упоминалось выше, тоже обнаруживаютъ различную теплопроводность по разнымъ кристаллическимъ осямъ.

Твердые вещества вообще менѣе прозрачны, чѣмъ жидкія; такъ твердая мѣдь, непрозрачная въ толстыхъ слояхъ, дѣлается прозрачною въ расплавленномъ состояніи. Известно, что многія непрозрачныя твердые вещества, напр. металлы, бываютъ прозрачны въ очень тонкихъ слояхъ.

По Дрэперу <sup>1)</sup> платина начинается свѣтиться въ темной комнатѣ при 525°, и при той же температурѣ начинаютъ испускать свѣтъ желѣзо, мѣдь,

<sup>1)</sup> J. Draper, Jahresb. f. Ch. 1847—48, 160.

свинецъ, каменный уголь, сурьма; но известнякъ, мраморъ и полевой шпатель начинаютъ свѣтиться при значительно низшихъ температурахъ. При температурахъ еще болѣе низкихъ свѣтятся такъ называемыя фосфоресцирующія тѣла, если фосфоресценція ихъ возбуждается нагрѣваніемъ, напр. плавиковой шпатель хлорофилъ свѣтится уже при  $+ 30^{\circ}$ . Другія фосфоресцирующія вещества свѣтятся при обыкновенной температурѣ, если они были предварительно возбуждены свѣтомъ. Характеръ, т. е. цвѣтъ, свѣта, испускаемаго фосфоресцирующими тѣлами различается у разныхъ веществъ и при разныхъ температурахъ. По Беккерелю сѣрнистый стронцій обнаруживаетъ сильнѣйшую фосфоресценцію, если подвергается дѣйствию свѣта при  $-20^{\circ}$ ; тогда онъ свѣтится темнофіолетовымъ свѣтомъ. Чѣмъ выше температура во время дѣйствія на него свѣта, тѣмъ больше испускаетъ онъ лучей съ длинными волнами, такъ что при  $200^{\circ}$  онъ испускаетъ оранжевый свѣтъ и представляетъ тогда слабую фосфоричность. При испусканіи свѣта накаленными тѣлами замѣчается обратный порядокъ: сначала появляются лучи съ длинными волнами (красный конецъ спектра) а по мѣрѣ возвышенія температуры появляются лучи все съ болѣе короткими волнами. Вслѣдствіе этого около  $1000^{\circ}$  красный цвѣтъ испускаемаго свѣта переходитъ въ желтый, при  $1200 - 1300^{\circ}$  начинается бѣлое каленіе, развивающееся вполнѣ при  $1500 - 1600^{\circ}$ . Спектры накаленныхъ твердыхъ веществъ болѣею частію сплошные, только окись вѣрбія даетъ линейный спектръ, обратный спектру поглощенія растворовъ ея солей.

Цвѣта многихъ твердыхъ веществъ измѣняются при нагрѣваніи, переходя отъ фіолетоваго конца спектра при возвышеніи температуры къ красному и возвращаясь къ первоначальному цвѣту при охлажденіи. Съ этимъ явленіемъ мы встрѣчались уже въ жидкостяхъ; но такъ какъ тамъ это замѣчалось преимущественно въ растворахъ, то можно было предполагать, что измѣненіе цвѣтовъ происходитъ вслѣдствіе разложеній, въ которыхъ участвуетъ вода. Но въ твердыхъ веществахъ мы встрѣчаемся напр. съ окисями, которыя должны терять при разложеніи газообразную составную часть, чего, однако, при перемѣнѣ ими цвѣта не замѣчается. Эти измѣненія цвѣтовъ были давно замѣчены на окисяхъ, соляхъ и сѣрнистыхъ металлахъ<sup>1)</sup>. Такъ напр. бѣлая титановая кислота при нагрѣваніи дѣлается лимонно-желтою, желтое хромокислое кали дѣлается оранжевымъ, бѣлая окись сурьмы желтою, желтая окись свинца краснобурою, трехсѣрнистый мышьякъ изъ желтаго краснымъ и т. д.<sup>2)</sup>. Всѣ эти вещества по охлажденіи принимаютъ

<sup>1)</sup> См. напр. Gmelin, Handbuch, I, 220; 1852.

<sup>2)</sup> Кроме приведенныхъ въ текстъ, цвѣта измѣняютъ такимъ же образомъ слѣдующія вещества. Окислы: ZnO, HgO, Cu<sub>2</sub>O, CuO, сурикъ, SnO<sub>2</sub>, SbO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Сѣрнистые металлы:

первоначальные цвета. Сѣра, блѣдножелтая при обыкновенной температурѣ, при температурѣ близкой къ плавленію дѣлается бурожелтою, при охлажденіи значительно ниже  $0^\circ$  она дѣлается бѣлою. Во всѣхъ этихъ измѣненіяхъ цветовъ всегда замѣчается, что возвышеніе температуры соотвѣтствуетъ поглощенію болѣе преломляемой части спектра, простирающемуся все дальше къ красному концу. Шенбойцъ показалъ, что это потемнѣніе веществъ указываетъ на начало разложенія ихъ, или вѣрнѣе, на разрѣшеніе связи между составными частями. Дѣйствительно возможно, что здѣсь такое же явленіе, какъ возрастаніе теплоемкости углекислоты съ температурою для теплоемкости твердыхъ веществъ вблизи точекъ плавленія: превращеніе (разложеніе, переходъ въ жидкое состояніе), происходящее при какой нибудь температурѣ, подготавливается скрытно въ веществѣ при температурахъ близкихъ къ послѣдней. Измѣненіе цвета сѣры, которое конечно не можетъ соотвѣтствовать разложенію, сопровождается, вѣроятно, какое нибудь изомерное измѣненіе ея, точно также какъ паровъ азотной кислоты при нагреваніи. Для паровъ азотной кислоты дѣйствительно доказано уменьшеніе плотности, идущее параллельно съ измѣненіемъ цвета. Нѣсколько отлично отъ вышеприведенныхъ измѣненіе цвета замерзшаго воднаго раствора цианина. Цианинъ есть синяя краска, получаемая при дѣйствіи іодистаго аміа на хинолинъ <sup>1)</sup>). Соединенія его съ кислотами безцвѣтны, поэтому слабый растворъ его въ водѣ отъ прибавленія небольшого количества слабой кислоты, напр. мясяной, обезцвѣчивается. Такой обезцвѣченный растворъ при замерзаніи даетъ тоже безцвѣтный ледъ; но этотъ ледъ при охлажденіи до  $-25$  и  $-30^\circ$  снова синѣетъ. Поимѣвшій въ охладительной смѣси ледъ, будучи вынутъ изъ нея, при приближеніи температуры къ  $0^\circ$  опять обезцвѣчивается и, плавясь, даетъ безцвѣтную жидкость <sup>2)</sup>).

Для обзоръ измѣненій разныхъ свойствъ твердыхъ веществъ при нагреваніи, мы видимъ, что вообще оно дѣйствуетъ на твердые вещества также какъ на жидкости, — измѣняетъ свойства ихъ въ томъ же направленіи.

Что же касается различія трехъ главныхъ физическихъ состояній, то оно обуславливается главнымъ образомъ различнымъ способомъ реагированія на механическіе дѣтели. Въ то время, какъ газы обнаруживаютъ отрицательное сопротивленіе растяженію, жидкости представляютъ слабое, а твердые значительное сопротивленіе разрыву. Газы сильно измѣняютъ плотность при

$CdS$ ,  $As_2S_3$ ,  $Sb_2S_3$ ,  $HgS$ ,  $SnS_2$ . Іодистые металлы:  $HgI$ ,  $CuI$ ,  $PbI$ . Соли:  $Cr_2O_3 \cdot 3SO_3$ ,  $Na_2CrO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $VnCrO_4$ ,  $PbCrO_4$ ,  $HgO \cdot SO_3$ ,  $2HgO \cdot N_2O_5$ ,  $Fe_2O_3 \cdot 3Cr_2O_3$ , фероціановая мѣдь и др.

<sup>1)</sup> Хинолинъ есть одинъ изъ алмазидовъ, получаемыхъ при разложеніи хианина и динхианина.

<sup>2)</sup> Schönbein, Ann. de Chim. Phys. [4], 7, 475; 1866.



перемѣнѣ давленія, а жидкости и твердыя вещества—незначительно: они мало сжимаемы. Газы и жидкости распространяють всякое давленіе равномерно во всѣ стороны и по прекращеніи давленія возвращаются въ прежнее состояніе; твердыя вещества не передають давленія одинаково по всѣмъ направленіямъ и не всегда возвращаются къ прежней плотности послѣ прекращенія давленія. Наконецъ частицы твердыхъ веществъ гораздо труднѣе мѣняютъ свои положенія при дѣйствіи на нихъ силъ, чѣмъ газы и жидкости. Мы видѣли, что и измѣненія веществъ отъ нагрѣванія до нѣкоторой степени подчиняются этимъ различнымъ способамъ отношенія веществъ къ чисто-механическимъ дѣятельностямъ. Нагрѣваніе дѣйствуетъ отчасти, какъ растягивающая механическая сила и въ этомъ отношеніи вещества реагируютъ на тепло въ томъ же родѣ, какъ реагируютъ они на механическія дѣйствія. Но кромѣ расширенія тепло производитъ дѣйствіи, не совершаемыя механическими силами; таково измѣненіе нѣкоторыхъ оптическихъ свойствъ, цвѣта веществъ и ихъ спектровъ, когда они сами свѣтятся. Измѣненіе температуры вызываетъ въ веществахъ еще рядъ измѣненій, подчиняющихся только отчасти механическимъ дѣятельностямъ, перемѣны главныхъ физическихъ состояній: плавленіе и отвердѣваніе, испареніе и сжиженіе, рассмотрѣніе которыхъ и составитъ предметъ слѣдующей главы.

---

## ПЕРЕМѢНЫ ТРЕХЪ ГЛАВНЫХЪ ФИЗИЧЕСКИХЪ СОСТОЯНІЙ.

---

При описаніи измѣненій, производимыхъ переменною температурою въ твердыхъ, жидкихъ и газообразныхъ веществахъ, мы встрѣчались уже съ большею частію элементовъ превращенія. Мы видѣли, что известной температурѣ соотвѣтствуетъ известное состояніе свойствъ; что для произведенія въ немъ переменны соотвѣтствующей переменной температуры, тѣлу сообщается известное количество тепла, опредѣляемое его теплоемкостью. Затѣмъ эти измѣненія всегда сопровождались измѣненіями объемовъ, притомъ поглощенію тепла большею частію соотвѣтствовали возрастанія объемовъ и всѣ тѣ измѣненія другихъ свойствъ, которыя сопровождаютъ уменьшеніе удѣльнаго вѣса. Мы встрѣчали даже въ нѣкоторыхъ случаяхъ участіе времени въ этихъ превращеніяхъ, различную продолжительность ихъ совершенія у разныхъ веществъ (см. расширеніе твердыхъ отъ тепла). Но еще болѣе выражаетъ характеръ превращенія въ переменныхъ главныхъ физическихъ или агрегатныхъ состояній; здѣсь дѣйствительно получаютъ совершенно новыя вещества, вовсе непохожія на первоначальныя. Особенность этихъ превращеній только та, что каждое состояніе здѣсь тѣсно обуславливается температурою, которую имѣетъ вещество, все равно, какъ и тѣ измѣненія веществъ, о которыхъ была рѣчь въ предъидущей главѣ. Эта зависимость отъ настоящей температуры тѣла и отличаетъ главнымъ образомъ эти превращенія отъ превращеній изомерныхъ. Другое отличіе ихъ отъ изомерныхъ превращеній заключается въ гораздо большей общности, такъ какъ переменны главныхъ физическихъ состояній свойственны гораздо большому числу веществъ, чѣмъ тѣ или другіе виды изомерій.

**Плавленіе и отвердѣваніе.** Известно, что твердыя вещества при нагреваніи до известной температуры, если только они раньше того не раз-

ложатся, переходить въ жидкое состояніе, плавятся. При этомъ замѣчаются слѣдующія обстоятельства. Плавленіе происходитъ при извѣстной температурѣ, различной для разныхъ веществъ, и при той же самой температурѣ жидкое вещество при охлажденіи переходитъ обратно въ твердое. Переходъ изъ твердаго состоянія въ жидкое всегда сопровождается поглощеніемъ извѣстнаго количества тепла, тоже опредѣленнаго для разныхъ веществъ; при отвердѣваніи жидкости ровно столько же тепла выдѣляется. Наконецъ въ моментъ перехода изъ твердаго состоянія въ жидкое замѣчается болѣею частію возрастаніе объема и болѣе рѣдко уменьшеніе объема, но всегда то или другое измѣненіе совершается. Рассмотримъ въ отдѣльности всѣ эти стороны явленія.

Если расплавляютъ сколько-нибудь значительное количество вещества, то термометръ, погруженный въ него, остается на одной температурѣ до тѣхъ поръ, пока не расплавится все взятое вещество. Это постоянство и служитъ однимъ изъ признаковъ, по которымъ узнаютъ температуру плавленія. Другой признакъ температуры плавленія, которымъ тоже пользуются при отыскиваніи температуры плавленія веществъ, состоитъ въ томъ, что эта температура есть граница между температурами, при которыхъ вещество превращается безъ остатка въ жидкое состояніе, и тѣми температурами, при которыхъ оно отвердѣваетъ безъ остатка, если находится въ присутствіи съ небольшимъ количествомъ затвердѣвшаго вещества. Погружая послѣдовательно вещество въ ванны, въ которыхъ оно плавится, и въ такія, въ которыхъ оно застываетъ, и понижая постепенно температуру первыхъ ваннъ и возвышая температуру вторыхъ, достигаютъ того, что только весьма узкій промежутокъ температуръ отдѣляетъ температуру, при которой твердое вещество замѣтно убываетъ, и температуру, при которой оно замѣтно прибываетъ. Истинная температура плавленія лежитъ въ этомъ промежуткѣ <sup>1)</sup>. Если же имѣется очень мало вещества для изслѣдованія, то нѣсколько порошинокъ его кладутъ въ капиллярную стеклянную трубку съ запаяннымъ концомъ, привязываютъ эту трубку къ термометру и погружаютъ въ какую-нибудь ванну, которую затѣмъ нагреваютъ, слѣди постоянно за термометромъ; на немъ прямо отчитываютъ температуру, при которой вещество дѣлается жидкимъ.

Температуры, при которыхъ плавятся вещества, чрезвычайно разнообразны. Ртуть напр. плавится при  $-39^{\circ}$ , а желѣзо при  $+1600^{\circ}$ . Почти всѣ твердыя вещества, если только они не разлагаются, могутъ быть расплавлены. Такъ платина была расплавлена Девиамъ въ пламени гремучаго газа (около  $2000^{\circ}$ ); а впоследствии удалось расплавить ее даже въ угольной печи съ

<sup>1)</sup> Pfaundler, Ber. Wien. Acad. 71, 351; 1875.

очень сильною тягою. Гѣрь расплавилъ въ гремучемъ газѣ родій и иридій; Годэнъ расплавилъ кварцъ, глиноземъ; Дебре расплавилъ гальваническимъ токомъ боръ, кремній, титанъ и молибденъ. Известь размягчается въ пламени гремучаго газа. Уголь, по наблюденію Дебре, размягчается и даже частію сплавляется въ небольшіе шарки при дѣйствиі сильнаго тока въ 400—600 элементовъ Вунзена. Что же касается жидкостей, то изъ нихъ многія не удалось еще превратить охлаждаемъ въ твердое состояніе; напр. спиртъ въ охлаждающей смѣси жидкой закиси азота, углекислоты и эфира только густѣетъ и дѣлается трудноподвижнымъ, но не твердѣетъ (Дебре).

Твердыя вещества въ нѣкоторыхъ случаяхъ не плавятся, а жидкости не отвердѣваютъ, при тѣхъ температурахъ, которыя обыкновенно наблюдаются, какъ ихъ точки плавленія и отвердѣванія. Здѣсь замѣчается вліяніе двухъ обстоятельствъ—давленія и прикосновенія съ другими твердыми и жидкими веществами. Сверхъ того, жидкости не переходятъ въ твердое состояніе, если не получаютъ извѣстнаго толчка извнѣ, и тогда температура ихъ можетъ опуститься ниже точки отвердѣванія, и она все еще будетъ жидкостью. Это послѣднее состояніе ея называютъ *переплавленіемъ* или *переохлажденіемъ* (Ueberschmelzung, surfusion). Прежде всего разсмотримъ вліяніе давленія на температуру плавленія; но такъ какъ это вліяніе находится въ связи съ измѣненіемъ объема при переходѣ изъ одного состоянія въ другое, то сначала необходимо остановиться еще на этомъ обстоятельствѣ.

Большинство веществъ во время плавленія увеличиваются въ объемѣ. Уменьшеніе въ объемѣ показываютъ при переходѣ въ жидкое состояніе: вода, чугуны, висмутъ, сурьма, сплавъ Розе (1 ч. свинца, 1 ч. олова и 4 ч. висмута), окись свинца (Марксъ), жѣдъ (Карстенъ), серебро (Персоцъ). Такимъ образомъ удѣльный вѣсъ этихъ веществъ при температурѣ плавленія въ жидкомъ состояніи больше, чѣмъ въ твердомъ и потому твердое вещество здѣсь плаваетъ на расплавленномъ, тогда какъ въ другихъ случаяхъ оно падаетъ на дно. Вслѣдствіе расширенія при отвердѣваніи поверхность отвердѣваемаго висмута показываетъ выпуклости; по той же причинѣ висмутъ, чугуны, сурьма хорошо выполняютъ формы при литьѣ. По опредѣленію Коппа и другихъ удѣльный вѣсъ льда при 0° составляетъ приблизительно 0,9.

Возрастаніе объема очень часто какъ бы подготавливается усиленнымъ расширеніемъ твердаго вещества при температурахъ, близкихъ къ точкѣ плавленія. Другія же вещества не показываютъ такого предварительнаго расширенія. Такъ по Коппу фосфоръ расширяется совершенно правильно до самой точки плавленія (+44°), не увеличивая своего коэффициента расширенія но при этой температурѣ онъ вдругъ расширяется въ моментъ плавленія, такъ что объемъ изъ 1 дѣлается 1,0343. Напротивъ того сѣра представляетъ быстрое возрастаніе коэффициента расширенія вблизи плавленія,

начиная приближительно съ  $+78^{\circ}$ ; въ моментъ плавленія, при  $115^{\circ}$ , объемъ увеличивается на  $5\%$ . Такое же явленіе показываетъ стеариновая кислота и хлористый кальцій; фосфорная кислота и сѣрноватисто-кислый натръ относятся, какъ фосфоръ, т. е. не представляютъ усиленаго расширенія въ твердомъ состояніи вблизи точекъ плавленія. Воскъ отличается отъ всѣхъ этихъ веществъ тѣмъ, что, показывая значительное возрастаніе коэффициента расширенія твердаго вещества при температурахъ, близкихъ къ точкѣ плавленія, во время плавленія не увеличивается въ объемъ (Коппъ)<sup>1)</sup>. Нѣкоторыя вещества, какъ сплавъ Розе и стеаринъ, показываютъ неправильность въ своемъ расширеніи предъ плавленіемъ, состоящую въ томъ, что за нѣсколько градусовъ до точки плавленія они не расширяются отъ тепла, а сжимаются. Эти неправильности могутъ быть объяснены въ первомъ случаѣ образованіемъ химическаго соединенія, а во второмъ—пзмернымъ превращеніемъ.

Вліяніе давленія оказывается таково, что вещества, сжимающіяся при переходѣ въ жидкость, подъ увеличеннымъ давленіемъ плавятся при болѣе низкой температурѣ, какъ будто давленіе въ этомъ случаѣ содѣйствуетъ плавленію. Напротивъ того, если вещество расширяется при переходѣ въ жидкость, какъ это бываетъ болѣею частью, то давленіе повышаетъ точку плавленія; здѣсь давленіе какъ-бы препятствуетъ плавленію, не допуская увеличеніе объема, необходимое для плавленія. Это показываетъ между прочимъ, что плавленіе и отвердѣваніе неотдѣльны отъ соответственныхъ измѣненій объема, слѣдовательно не такъ, какъ при нагреваніи газовъ, гдѣ отсутствіе расширенія отнюдь не мѣшаетъ газу нагреваться. Выше было указано<sup>2)</sup>, что Дж. Томсонъ и Клаузіусъ вывели теоретическимъ путемъ необходимость пониженія точки плавленія льда при возрастаніи давленія. Это было подтверждено опытами В. Томсона (1855), нашедшаго пониженіе  $0,0075^{\circ}$  на давленіе 1 атмосферы, а потомъ опытами Муссона (1859) и Бунзена (1871). Послѣдній получалъ подъ большими давленіями жидкую воду даже при  $-24^{\circ}$ . Съ другой стороны Бунзенъ и Гопкинсъ (1854) доказали опытами повышеніе точки плавленія подъ усиленнымъ давленіемъ для веществъ, которыя увеличиваются въ объемъ при переходѣ въ жидкое состояніе, а именно для спермацета, парафина, воска, стеарина и сѣры. По Бунзену спермацетъ плавится подъ давленіемъ 1 атмосферы при  $+47,7^{\circ}$ , а подъ давленіемъ 156 атмосферъ при  $+50,9^{\circ}$ ; сѣра, по Гопкинсу, подъ давленіемъ 1 атмосферы плавилась при  $107^{\circ}$ <sup>3)</sup>, а подъ давленіемъ 792 атмосферъ при  $140,5^{\circ}$

<sup>1)</sup> Воскъ представляетъ не одно вещество, а сплавъ нѣсколькихъ.

<sup>2)</sup> Ср. с. 9.

<sup>3)</sup> По показаніямъ большинства наблюдателей сѣра плавится подъ обыкновеннымъ давленіемъ при  $114-115^{\circ}$ , а потому въ опредѣленіи Гопкинса вѣроятно какая-нибудь ошибка.

Твердые вещества, будучи смѣшаны съ другими твердыми, очень часто показываютъ низшую точку плавленія, чѣмъ въ чистомъ видѣ. Такъ по Персону калийная селитра плавится при  $339^{\circ}$ , натровая при  $311^{\circ}$ , а смѣсь эквивалентовъ ихъ плавится при  $220^{\circ}$ . Ледъ плавится при  $0^{\circ}$ , а поваренная соль выше  $200^{\circ}$ , а смѣсь ихъ плавится при  $-23^{\circ}$ . Сплавы, которые большею частію бываютъ простыми смѣсями, показываютъ обыкновенно точку плавленія, лежащую ниже средней точки плавленія обѣихъ составныхъ частей. Иногда вещества, мало растворимыя въ водѣ, плавятся подъ нею при низшей температурѣ, чѣмъ сухія. Напр. хлоро-двубромо-масляная кислота плавится при  $92^{\circ}$ , а подъ водою при  $+37^{\circ}$ <sup>1)</sup>. Параоксibenзойный альдегидъ, плавящійся при  $111^{\circ}$ , подъ водою плавится при  $60^{\circ}$ <sup>2)</sup>.

Жидкости точно также могутъ измѣнять точку отвердѣванія отъ прикосновенія съ другими веществами. Кромѣ того, онѣ представляютъ явленіе переплавленія. Это послѣднее замѣчено было первоначально на водѣ, которую удавалось охладить до  $-10$  и даже  $-20^{\circ}$  (Депре), не замораживая ее. При этомъ необходимо, чтобы жидкость оставалась въ совершенномъ покоѣ. Охлажденная ниже  $0^{\circ}$  вода тотчасъ застываетъ, если ее встряхнуть или коснуться до нея кусочкомъ льда, и тогда температура тотчасъ поднимается до 0. Большая часть другихъ жидкостей могутъ быть тоже охлаждаемы ниже ихъ точекъ отвердѣванія. Этому, кромѣ неподвижности, можно содѣйствовать замыканіемъ вещества какою-нибудь жидкостью съ низкою точкою отвердѣванія. Такъ сѣра, плавящаяся при  $115^{\circ}$ , можетъ быть охлаждаема до температуры почти  $+20^{\circ}$ , а фосфоръ, плавящійся при  $+44^{\circ}$ , можетъ быть охлаждаемъ до  $+24^{\circ}$  безъ отвердѣванія. По Шретеру<sup>3)</sup> фосфоръ, перегнанный въ запаянномъ сосудѣ въ разрѣженной атмосферѣ индиферентнаго газа, остается жидкимъ очень долгое время, несмотря даже на сотрясеніе трубки. Въ одномъ опытѣ фосфоръ, перегнанный въ этихъ условіяхъ, оставался жидкимъ 36 дней, въ теченіи которыхъ температура опускалась иногда до  $-5^{\circ}$ ; онъ затвердѣлъ только тогда, когда подъ вліяніемъ свѣта началось превращеніе его въ красный фосфоръ. Франкенгеймъ<sup>4)</sup> наблюдалъ замѣчательный фактъ, что капли сѣры, имѣющія до нѣсколькихъ сантиметровъ въ діаметръ, при свободномъ доступѣ воздуха только съ большимъ трудомъ\* могутъ быть удержаны въ жидкомъ состояніи при температурѣ на  $10-20^{\circ}$  ниже точки плавленія; тогда какъ микроскопическія капли ея остаются жидкими даже при обыкновенной температурѣ. Это было подтверждено потомъ Дюфуромъ<sup>5)</sup>, который наблюдалъ капли переохлажденных жидкостей, погруженныхъ въ другія жидкости. Такъ напр. въ смѣси миндальнаго масла и хлороформа,

<sup>1)</sup> Sarnow, Berl. Ber. 1872, 470. <sup>2)</sup> Bücking, ib. 1876, 528. <sup>3)</sup> Schrötter, Journ. f. pract. Ch. 52, 171; 1851. <sup>4)</sup> Frankenheim, Pogg. Ann. 111, 3; 1860. <sup>5)</sup> Dufour, Jahresb. f. Ch. 1861, 31.

имѣющей тотъ же удѣльный вѣсъ, какъ вода, капли этой послѣдней, плавающія среди остальной жидкости, оставались жидкими при  $-8^{\circ}$ ,  $-10^{\circ}$ , а наиболѣе мелкія капли даже при  $-20^{\circ}$ . Въ этихъ условіяхъ ниже  $0^{\circ}$  застываніе воды не происходитъ даже при взбалтываніи; иногда, но не всегда, застываніе происходитъ отъ прикосновенія стеклянной или металлической палочки, но всегда—отъ прикосновенія съ кусочкомъ льда. Тѣ же опыты Дюфуръ повторялъ съ сѣрою, внося капли ея въ растворъ хлористаго цинка того же удѣльнаго вѣса или немного больше. Въ послѣднемъ случаѣ на поверхность жидкости наливался слой масла, такъ что капли сѣры тогда помѣщались между хлористымъ цинкомъ и масломъ. При этомъ оказалось, что шарики сѣры, имѣющіе до 6 мм. въ діаметрѣ, оставались жидкими еще при  $+50^{\circ}$ , а мелкіе шарики даже при обыкновенной температурѣ. Во многихъ случаяхъ, даже при  $70-80^{\circ}$ , прикосновеніе со стеклянною или металлическою палочкою не вызывало отвердѣванія. При тѣхъ же условіяхъ крупныя шарики фосфора оставались жидкими при  $+20^{\circ}$ , а мелкіе отъ  $\frac{1}{2}$  до 2 мм. въ діаметрѣ, были жидкими даже при  $0^{\circ}$ . Въ такихъ шарикахъ фосфора при  $+25^{\circ}$  нельзя было вызвать отвердѣванія ни встряхиваніемъ, ни прикосновеніемъ со стекломъ, металломъ или сѣрою; но оно происходило тотчасъ отъ прикосновенія съ палочкою фосфора. Подобныя же явленія наблюдалъ Дюфуръ на расплавленномъ нафталинѣ (т. плавл.  $-79^{\circ}$ ). Жернезъ<sup>1)</sup> тоже занимался явленіями переохлажденія. Онъ нашелъ, что фосфоръ, расплавленный подъ водою, остается жидкимъ при  $+32^{\circ}$  даже при сильномъ взбалтываніи въ запаянной трубкѣ или при прикосновеніи въ нему (въ открытой трубкѣ) твердыми тѣлами, нагрѣтыми до той же температуры, въ томъ числѣ и краснымъ фосфоромъ. Но застываніе при этой температурѣ происходитъ тотчасъ, если коснуться ничтожнымъ количествомъ фосфора, напр. стеклянною палочкою, потертою фосфоромъ, или если труть одно о другое два твердыхъ тѣла подъ поверхностью расплавленного фосфора, или о стѣнки стеклянной трубки, въ которой онъ заключенъ. Поэтому если нагрѣвать фосфоръ въ прикосновеніи съ битымъ стекломъ, то при спокойномъ охлажденіи оно не вызываетъ отвердѣванія; но при взбалтываніи трубки эти кусочки стекла вызываютъ тотчасъ застываніе, даже если температура фосфора  $43^{\circ}$ , т. е. всего только на  $1^{\circ}$  ниже его точки плавленія. Прекращеніе переплавленного состоянія посредствомъ тренія твердыхъ тѣлъ подъ поверхностью переохлажденной жидкости Жернезъ наблюдалъ также на сѣрѣ (подъ водою), нафталинѣ, ангидридѣ сѣрной кислоты, безводной уксусной кислотѣ (между  $+3$  и  $16^{\circ}$ ) и фенолѣ (между  $+16$  и  $35^{\circ}$ ).

Изъ приведенныхъ здѣсь наблюденій надъ переохлажденіемъ видно слѣдующее:

<sup>1)</sup> Gernez, Jahresb. f. Ch. 1866, 29.

Сохраненію жидкаго состоянія ниже точек плавленія содѣйствуютъ: температура, не слишкомъ далекая отъ точки плавленія, малая величина капель, покой, нахожденіе подъ поверхностью другой жидкости, нахожденіе въ запаянномъ сосудѣ безъ соприкосновенія съ общемою атмосферою. Прекращается переохлажденное состояніе всегда прикосновеніемъ отвердѣвшаго вещества, а также треніемъ двухъ твердыхъ тѣлъ, при чемъ они могутъ находиться до того въ прикосновеніи съ переохлажденною жидкостью; иногда переохлажденіе прекращается сотрясеніемъ или прикосновеніемъ съ постороннимъ тѣломъ.

Здѣсь слѣдуетъ упомянуть еще о вліяніи волосныхъ трубокъ на температуру отвердѣванія. Мусопъ (въ 1858 г.) показалъ, что вода въ капиллярныхъ трубкахъ остается жидкою ниже  $0^{\circ}$ ; затѣмъ Сорби (1859) замѣтилъ, что вода въ трубкахъ съ діаметромъ въ 0,01 англійскаго дюйма замерзаетъ при  $-13^{\circ}$ , а въ трубкахъ съ діаметромъ въ  $\frac{1}{200}$  д. при  $-15^{\circ}$ . Какъ вліяетъ здѣсь волосная трубка—сказать трудно. Известно, что жидкости, приликая къ твердымъ тѣламъ, ступаются на ихъ поверхности; потому можно думать, что вода въ волосныхъ трубкахъ такъ же увеличиваетъ свой удѣльный вѣсъ, какъ подъ механическими давленіями, и потому понижаетъ точку замерзанія, какъ всегда понижаетъ ее подъ механическими давленіями. Но этому противорѣчитъ фактъ, который приходится наблюдать при опредѣленіи точек плавленія разныхъ веществъ въ волосныхъ трубкахъ. Именно замѣчается, что расплавленное вещество никогда не застываетъ при той же температурѣ, при какой расплавилось, но всегда нѣсколько и даже много градусовъ ниже. Такъ какъ большинство жидкостей, переходя въ твердое состояніе, все-таки сжимаются, а не расширяются, какъ вода, то большинство жидкостей не показывало бы этого пониженія точек затвердѣванія, если бы оно происходило въ волосныхъ трубкахъ вслѣдствіе сжатія и давленія. Поэтому вѣроятнѣе, что здѣсь имѣется явленіе переохлажденія, чему особенно способствуетъ раздробленіе жидкости на столбики малаго діаметра.

Переохлажденное состояніе, по мнѣнію Франкенгейма, бываетъ причиною мягкости и полужидкой консистенціи различныхъ веществъ, каковы воски, жиры, смолы. Эти вещества представляютъ обыкновенно смѣси, и въ нихъ расплавленное вещество можетъ быть разбито на мелкія отдѣльности, отграниченныя другъ отъ друга участками твердаго вещества, и потому оно способно долго сохранять переохлажденное состояніе. Современемъ оно исчезаетъ мало по малу, и потому такія вещества иногда при долгомъ сохраненіи твердѣютъ. Съ этимъ въ связи находится явленіе, представляемое многими веществами, напр. жирами, стеклами, которыя при нагрѣваніи не переходятъ въ узкомъ предѣлѣ температуръ въ жидкое состояніе, а часто сначала мякнутъ и такимъ образомъ плавятся мало по малу въ предѣлахъ нѣсколькихъ градусовъ. Обыкновенно принимаютъ, что въ такомъ случаѣ имѣется смѣсь



нѣсколькихъ веществъ съ различными точками плавленія; очень вѣроятно, что во многихъ случаяхъ это дѣйствительно бываетъ. Но еще не доказано, чтобы одно безиримѣсное вещество не могло представлять подобнаго плавленія на протяженіи нѣсколькихъ градусовъ. Мы видѣли, что возрастаніе объема, а дальше увидимъ, что и поглощеніе тепла при переходѣ твердаго состоянія въ жидкое, иногда распредѣляется на нѣсколько градусовъ даже у однородныхъ веществъ, и потому очень вѣроятно, что и перемѣна конспектенціи въ нѣкоторыхъ случаяхъ распредѣлится на большой интервалъ, тѣмъ болѣе, что намекъ на это представляетъ пластичность льда вблизи  $0^{\circ}$ . Едва ли также можно считать доказаннымъ, что всякое полужидкое вещество есть смѣсь и что полужидкое состояніе не представляетъ такой же самостоятельной формы вещества, какъ твердое и жидкое, — формы, промежуточной между этими двумя.

Плавленіе сопровождается поглощеніемъ тепла и отвердѣваніе — выдѣленіемъ. Это правило не представляетъ исключенія. Теплоту, поглощаемую при переходѣ въ жидкое состояніе, называютъ *скрытымъ теплотородомъ плавленія* или просто *теплотою плавленія* (Schmelzwärme, chaleur de fusion). Поглощеніе тепла при плавленіи доказывается во первыхъ тѣмъ, что при нагреваніи твердаго вещества температура его все повышается, пока не начнется плавленіе, и тогда она остается постоянною до тѣхъ поръ, пока не расплавится все вещество, какъ бы ни усиливали притокъ тепла къ нему извнѣ; затѣмъ, когда все вещество расплавится, термометръ, погруженный въ него, станетъ снова повышаться. Значитъ, тепло во время плавленія входитъ въ вещество, не нагревая его, превращается въ скрытое состояніе, не обнаруживаемое термометромъ. Фактъ остановки термометра въ моментъ плавленія былъ извѣстенъ еще въ прошломъ столѣтіи. Другое доказательство поглощенія тепла представляетъ смѣшеніе твердаго вещества съ соответственнымъ жидкимъ, имѣющимъ температуру выше точки плавленія. Такъ если смѣшать 1 часть льда имѣющаго  $0^{\circ}$ , съ 1 ч. воды, имѣющею  $+ 80^{\circ}$ , то получаются 2 ч. воды съ температурою  $0^{\circ}$ . Если бы поглощенія тепла при таяніи не было, то полученныя двѣ части воды имѣли бы среднюю температуру, т. е.  $+ 40^{\circ}$ . Такимъ образомъ при плавленіи тепло накапливается въ веществѣ въ видѣ скрытой или такъ называемой *потенціальной* (возможной) энергіи. Она снова обнаруживается, переходитъ въ дѣйствующую или *кинетиическую* энергію, когда жидкость возвращается въ твердое состояніе. Это проявляется въ томъ; что при равномерномъ охлажденіи жидкости термометръ, въ нее опущенный, перестаетъ понижаться, лишь только начнется отвердѣваніе, и остается неподвижнымъ на температурѣ отвердѣванія до тѣхъ поръ, пока не отвердѣетъ вся жидкость. Это видно также изъ того, что не-

реохлажденная жидкость при внезапномъ отвердѣваніи ея отъ какого нибудь вѣшняго толчка тотчасъ повышаетъ свою температуру.

Для измѣренія теплоты плавленія большею частію употребляютъ способъ смѣшенія, состоящей въ томъ, что опускаютъ въ калориметръ съ какою нибудь жидкостью, обыкновенно съ водою, расплавленное вещество и наблюдаютъ температуру воды до опыта и послѣ опыта. Пусть теплоемкость жидкаго вещества будетъ  $C$ , теплоемкость твердаго  $c$ , скрытый теплородъ, т. е. число единицъ тепла, поглощаемое при плавленіи 1 грамма вещества,  $l$ , первоначальная температура вещества  $t_1$ , температура плавленія  $T$ , окончательная температура воды и вещества  $t_2$ , а первоначальная температура воды  $t_0$ . Тогда, обозначая вѣсъ воды чрезъ  $M$ , а вѣсъ вещества чрезъ  $m$ , получимъ слѣдующее. Жидкость при охлажденіи отъ  $t_1$  до  $T$  потеряетъ  $m C (t_1 - T)$  единицъ тепла, при отвердѣваніи она выдѣлитъ  $ml$  единицъ, и при охлажденіи твердаго вещества отъ  $T$  до  $t_2$  выдѣлится имъ  $mc (T - t_2)$  единицъ тепла. Все это тепло сообщается водѣ, которая нагрѣется отъ  $t_0$  до  $t_2$ , слѣдовательно получаетъ  $M (t_2 - t_0)$  единицъ тепла. Предположимъ, что частію посредствомъ разныхъ предосторожностей, частію вводя извѣстныя поправки, мы достигаемъ того, что все тепло, отдаваемое веществомъ, можетъ быть разсматриваемо, какъ сообщаемое водѣ; тогда между этими количествами тепла можно написать равенство:

$$m C (t_1 - T) + ml + mc (T - t_2) = M (t_2 - t_0).$$

Слѣдовательно, если извѣстны теплоемкости въ твердомъ и жидкомъ состояніи, то посредствомъ этого уравненія можно найти теплоту плавленія. Для примѣра привожу скрытый теплородъ слѣдующихъ веществъ, опредѣленный Персономъ:

Вода . . . . .	79,25	Олово . . . . .	14,252
Фосфоръ . . . . .	5,034	Висмутъ . . . . .	12,640
Сѣра . . . . .	9,368	Свинецъ . . . . .	5,369
Натровая селитра . . . . .	62,975	Цинкъ . . . . .	28,13
Калійная селитра . . . . .	47,371	Серебро . . . . .	21,07
Хлористый кальцій . . . . .	40,70	Ртуть . . . . .	2,83
Фосфорнокислый натръ . . . . .	66,80		

Числа эти должны измѣняться, если плавленіе не происходитъ при обыкновенныхъ температурахъ плавленія, а при другихъ температурахъ, вслѣдствіе которой нибудь изъ причинъ, упомянутыхъ выше. Необходимость этого видна изъ того, что говорилось въ I гл., на с. 17, такъ какъ теплоемкости вообще различны въ твердомъ и жидкомъ состояніи. На основаніи сказаннаго въ I гл. о выдѣленіи энергіи въ превращеніяхъ, скрытый теплородъ плавленія при какой нибудь температурѣ  $t$  будетъ:

$$l^t = lr + (c - C) (t - T),$$

гдѣ  $l_t$  скрытый теплородъ при температурѣ  $t$ ,  $l_T$  скрытый теплородъ при нормальной температурѣ плавленія  $T$ ,  $c$  теплоемкость твердаго вещества,  $C$  теплоемкость жидкаго. Такъ какъ теплоемкость жидкостей больше теплоемкости твердыхъ веществъ, то  $(c - C)$  отрицательно; слѣдовательно  $l_t$  будетъ больше  $l_T$  если  $T$  больше  $t$ ; другими словами скрытый теплородъ долженъ увеличиваться при пониженіи температуры. Опытовъ въ этомъ направленіи, однако, не имѣется.

Персонъ показалъ, что для неметаллическихъ веществъ существуетъ извѣстная связь между скрытымъ теплородомъ плавленія и разностью теплоемкостей въ твердомъ и жидкомъ состояніи, которую можно выразить такую эмпирическою формулою:

$$l = (C - c) (t + 160),$$

гдѣ  $C$  теплоемкости жидкость,  $c$ —твердаго вещества,  $t$ —температура плавленія. Эта формула, дающая результаты, очень близкіе къ дѣйствительнымъ для нѣкоторыхъ металлоидовъ и солей, не оправдывается для металловъ, для которыхъ, по опытамъ Персона, разность  $C - c$  очень мала; для металловъ вычисленный скрытый теплородъ значительно меньше найденнаго <sup>1)</sup>.

Скрытый теплородъ плавленія, точно такъ же какъ и возрастаніе объема твердыхъ при переходѣ въ жидкость, большею частію не сосредоточивается на какомъ-нибудь безконечно маломъ промежуткѣ температуръ. На самомъ дѣлѣ по мѣрѣ приближенія къ переходу въ жидкое состояніе происходитъ постоянное нарастаніе теплоемкости, которое для однихъ веществъ распределяется на многіе градусы, а для другихъ на очень узкій промежутокъ, такъ что скрытый теплородъ въ сущности представляетъ очень быстрое нарастаніе теплоемкости. Менѣе же быстрыя нарастанія теплоемкости вблизи точки плавленія хорошо извѣстны. Персонъ нашелъ значительное возрастаніе теплоемкости льда между  $-2^\circ$  и  $0^\circ$ , такъ что онъ принимаетъ, что уже въ этомъ интервалѣ поглощается часть скрытаго теплорода льда. Въ такомъ случаѣ теплоту плавленія льда пришлось бы принять не въ 79, а въ 80 единицъ тепла. Съ этимъ замѣчаніемъ Персона согласуется наблюденіе Фарадея, Тиндала и другихъ, что ледъ вблизи  $0^\circ$  имѣетъ большую пластичность, куски его склеиваются легко другъ съ другомъ и легко формуются; однимъ словомъ немного ниже  $0^\circ$  ледъ показываетъ извѣстную мягкость.

Въ предшествовавшей главѣ при описаніи жидкаго состоянія упоминалось, что микроскопъ доказалъ существованіе въ жидкостяхъ мелкихъ струекъ. Поэтому многіе физики принимаютъ, что скрытый теплородъ плавленія и

<sup>1)</sup> Для теплоты плавленія замѣчена еще другая эмпирическая связь: Дебре утверждаетъ, что у элементовъ она, подобно теплоемкости, обратно пропорциональна величинѣ пая.

затрачивается на образование этого частичнаго движенія, котораго нѣтъ въ твердомъ состояніи.

Быстрота плавленія зависитъ отъ быстроты сообщенія тепла расплавленному веществу. Переходъ же въ твердое состояніе, какъ сопровождающійся выдѣленіемъ тепла, совершается гораздо быстрѣе, но повидимому съ различною скоростью у разныхъ веществъ. Такъ Генингеръ <sup>1)</sup> замѣтилъ, что глицеринъ можетъ находиться нѣсколько часовъ при  $-20^{\circ}$  не кристаллизуясь; онъ дѣлается при этомъ столь густымъ, что можно опрокидывать сосудъ, не выливая содержаго. Если въ такой охлажденный глицеринъ ввести небольшую частицу кристаллизованнаго глицерина, то отвердѣваніе начинается тотчасъ, но продолжается такъ медленно, что не оканчивается вполне даже въ нѣсколько часовъ, когда опыты дѣлаютъ съ 10 гр. глицерина. При  $0^{\circ}$  отвердѣваніе глицерина происходитъ (посредствомъ брошеннаго кристалла) быстрѣе, но все таки требуетъ нѣсколькихъ часовъ для своего совершенія. Плавится глицеринъ при  $+17-18^{\circ}$ . Этотъ случай представляетъ уже переходъ къ изомернымъ превращеніямъ.

Что касается перемѣны свойствъ при переходѣ изъ твердаго состоянія въ жидкое и обратно, то на немъ останавливаться нечего, такъ какъ достаточно говорено было въ предъидущей главѣ объ отличіи твердаго и жидкаго состоянія <sup>2)</sup>.

**Испареніе и сжиженіе.** Жидкости и твердые вещества, если имѣютъ кругомъ себя свободное пространство, т. е. безвоздушное или наполненное какимъ-нибудь газомъ, превращаются на поверхности большею частію въ газъ, или, какъ говорятъ, испаряются. Переходя въ паръ, вещество значительно расширяется и всегда поглощаетъ при этомъ тепло, такъ называемый скрытый теплородъ испаренія или просто *теплоту испаренія*. Испареніе не происходитъ при одной какой-нибудь температурѣ, или въ очень узкомъ промежуткѣ температуръ, какъ плавленіе, а въ очень широкихъ предѣлахъ ихъ, причѣмъ испаряться можетъ вещество не только тогда, когда оно въ жидкомъ состояніи, но также и въ твердомъ. Такъ ледъ даетъ пары ниже  $0^{\circ}$  даже при  $-40^{\circ}$ ; твердый іодъ, твердая камфора возгоняются въ кристаллахъ въ тѣхъ сосудахъ, въ которыхъ содержатся.

Испареніе не происходитъ одинаково при всѣхъ температурахъ, при какихъ только наблюдается образованіе пара; но чѣмъ ниже температура, тѣмъ оно слабѣе. А именно вещество образуетъ паръ до тѣхъ поръ, пока въ единицѣ объема свободнаго пространства, надъ веществомъ находящагося, не

<sup>1)</sup> Henninger, Bull. Soc. Chim. 28, 434; 1875.

<sup>2)</sup> Упомяну здѣсь только о томъ, что плавленіе сопровождается иногда перемѣною цвѣта. Такъ пропион-псевдонитролъ представляетъ безцвѣтные кристаллы, а плавится (при  $+76^{\circ}$ ) въ темносинюю жидкость (В. Мейеръ).

будет заключаться известное наибольшее весовое количество пара, определенное для каждой температуры. Это наибольшее количество пара, могущаго заключаться въ единицѣ объема, возрастаетъ быстро съ температурою. И наоборотъ при пониженіи температуры оно понижается наконецъ до такой величины, что дѣлается неощутимо; такъ при обыкновенной температурѣ мы не знаемъ, т. е. не можемъ доказать нашими чувствами со всѣми ихъ вспомогательными средствами, испаренія желѣза, угля, кварца и т. п. Съ другой стороны газы, если удѣльный вѣсъ ихъ возрастетъ до известной величины, определенной для каждаго вещества и температуры, и если температура ихъ не выше такъ называемой абсолютной температуры кипѣнія, то при дальнѣйшемъ уплотненіи начинаютъ образовывать жидкость или твердое вещество до тѣхъ поръ, пока оставшіяся газы не представитъ известнаго удѣльнаго вѣса, соответствующаго данному веществу и температурѣ. Поэтому если одновременно сжимать газы давленіемъ и понижать ихъ температуру, то можно многіе изъ нихъ перевести въ жидкое или твердое состояніе.

Что касается испаренія твердыхъ и жидкихъ веществъ, то, какъ уже было замѣчено выше, есть такія температуры, при которыхъ оно для многихъ веществъ неощутимо. Тщательныя наблюденія однако показали, что многія вещества, считавшіяся за неспособныя испаряться при обыкновенной температурѣ, все-таки пары образуютъ. Этимъ вопросомъ занимался Фарадей и нашелъ, что ртуть испаряется при  $+15,5^{\circ}$ , что можно доказать, подвѣсивая въ запертomъ сосудѣ надъ ртутью золотой листокъ; чрезъ нѣкоторое время онъ оказывается амальгамировавшимся<sup>1)</sup>; но при  $-6,7^{\circ}$  испаренія ртути этимъ способомъ доказать нельзя. Поэтому такъ называемая барометрическая пустота не есть абсолютная пустота, а насыщена парами ртути, имѣющими, конечно, очень малую упругость. Реньо измѣрялъ упругость паровъ ртути при среднихъ температурахъ, причемъ самый методъ измѣренія основывался на предположеніи, что при  $0^{\circ}$  упругость паровъ ртути равна нулю. Въ одномъ рядѣ опытовъ онъ получилъ слѣдующія числа, показывающія, какое давленіе производитъ паръ ртути, находящійся въ безвоздушномъ пространствѣ при разныхъ температурахъ.

При $0^{\circ}$	упругость	0,00 мм.
» 25,39 $^{\circ}$	»	0,034 »
» 49,15	»	0,087 »
» 72,74	»	0,183 »
» 100,11	»	0,407 »

<sup>1)</sup> Количество вещества въ парахъ зависитъ не только отъ упругости пара, но и отъ плотности пара. Поэтому и можетъ быть доказано присутствіе такого тяжелаго пара, какъ ртутный, не смотря на то, что упругость его при этой температурѣ неизвѣримо мала.

При сохраненіи въ закрытыхъ склянкахъ въ теченіе 4 лѣтъ Фарадей могъ доказать слѣды испаренія при обыкновенной температурѣ кристаллической щавелевой кислоты, щавелевокислаго амміака, сулемы; но онъ не могъ замѣтить испаренія нашатыря, поваренной соли, каломели. Но при возвышенныхъ температурахъ испаряются и эти вещества. Въ краснокальиномъ жару образуютъ хлористый калий и хлористый натрій уже такое количество паровъ, что испареніе ихъ при неосторожномъ нагрѣваніи можетъ причинить значительныя ошибки въ анализѣ. Въ пламени Бунзеновской горѣлки можно испарять большую часть солей; на этомъ испареніи основываются различныя окрашиванія пламени этой горѣлки, служація отличительными признаками различныхъ основаній. Моранъ <sup>1)</sup> наблюдалъ, что при сильномъ прокалываніи въ фарфоро-обжигательныхъ печахъ замѣтны слѣды улетучиванія углерода и окисей желѣза, никкеля и кобальта. Чтобы доказать улетучиваніе углерода, онъ вносилъ въ фарфоровый сосудъ кусокъ графита, предварительно очищеннаго сильнымъ прокалываніемъ, помѣщалъ надъ нимъ кусокъ желѣза, герметически закрывалъ и все накаливалъ очень сильно; тогда оказывалось, что желѣзо дѣлалось твердо и ломко и получало до 0,4% углерода, т. е. превращалось въ чугуны. Въ другомъ опытѣ кусокъ очищеннаго графита вносился въ фарфоровый сосудъ, который ставился въ другой фарфоровый сосудъ, наполненный графитомъ. Послѣ прокалыванія на фарфорѣ внутренняго сосуда оказывался черный налетъ. Съ перваго взгляда могло показаться, что налетъ этотъ образовался чрезъ прониканіе летучихъ углеродистыхъ соединеній изъ пламени, потому что черное окрашиваніе было какъ на внутренней, такъ и на вѣшной поверхности фарфороваго сосуда. Но изломъ этого сосуда оказался бѣлымъ, такъ что углеродный паръ проникъ неглубоко въ фарфоръ. Улетучиваніе окисловъ Fe, Co и Ni онъ доказалъ такимъ опытомъ, что фарфоровыя пластинки, имѣвшія глазурь, окрашенную однимъ изъ этихъ окисловъ, онъ вынеслъ въ печь, помѣщая надъ каждою изъ нихъ чистую фарфоровую пластинку. Послѣ прокалыванія оказывалось, что бѣлыя пластинки были окрашены тѣми окислями, надъ которыми онъ были расположены. Случай испаренія труднолетучихъ веществъ представляетъ также дѣйствіе очень сильныхъ гальваническихъ токовъ на тонкія металлическія проволоки, которыя, какъ извѣстно, при этомъ разрушаются и частію переходятъ въ паръ, такъ что образуются металлическіе налеты на близлежащихъ предметахъ. Мы видимъ такимъ образомъ, что испареніе есть явленіе чрезвычайно общее, и что по всей вѣроятности не дають паровъ только тѣ вещества, которыя разлагаются при нагрѣваніи раньше, чѣмъ начнется ощутительное образованіе паровъ. Нѣкоторые пред-

<sup>1)</sup> Laurent, Ann. de Chim. Phys. [2], 65, 417; 1837.

полагаютъ даже, что при всякой температурѣ всякое вещество образуетъ пары, такъ что въ воздухѣ должны находиться, конечно чрезвычайно разрѣженные, пары всѣхъ веществъ жидкихъ и твердыхъ, находящихся на землѣ. Это предположеніе не доказано.

Газы, въ свою очередь, могутъ быть обращаемы въ жидкости посредствомъ давленія и охлажденія. Фарадей доказалъ это въ 1823 г. для большей части газовъ опытомъ. Но нѣкоторые газы не удалось ни ему, ни послѣ него сгустить въ жидкость. Это—воздухъ, кислородъ, азотъ, водородъ, окись углерода, окись азота и болотный газъ. Въ опытахъ Фарадея (въ 1845 г.) эти газы не сгущались въ жидкость, когда были охлаждаемы смѣсью твердой углекислоты и эфира (въ безвоздушномъ пространствѣ) до  $-110^{\circ}$ , находясь въ то же время подъ давленіемъ отъ 27 до 50 атмосферъ. Патереръ не могъ сгустить нѣкоторые изъ этихъ газовъ, доводя давленіе (при обыкновенной температурѣ) до 2790 атмосферъ. Андрюсь тоже безуспѣшно сжималъ эти газы подъ большими давленіями при  $-110^{\circ}$ .

Измѣненіе испаренія съ температурою обыкновенно опредѣляется наибольшою упругостью, какую можетъ имѣть паръ при известной температурѣ. Паръ, имѣющій наибольшую упругость для какой-нибудь температуры, называется насыщеннымъ паромъ. Ненасыщенный паръ можетъ быть переведенъ въ насыщенный, если уменьшить объемъ, занимаемый имъ, причемъ, конечно, возрастаетъ удѣльный вѣсъ. Напротивъ того, насыщенный паръ при дальнѣйшемъ сжиманіи не измѣняетъ ни упругости, ни удѣльнаго вѣса; а вся та часть его, которая соотвѣтствовала бы нарастанію удѣльнаго вѣса при уменьшеніи объема, переходитъ въ жидкость. Такимъ образомъ, газы, способные обращаться при сжиманіи въ жидкость, представляютъ не что иное, какъ ненасыщенные пары.

Измѣненіе упругости пара не можетъ считаться вполне удовлетворительнымъ способомъ измѣренія силы испаренія, т. е. силы превращенія при какой-нибудь температурѣ, потому что упругость пара зависитъ отъ двухъ величинъ, которыя измѣняются съ температурою независимо одна отъ другой: 1) количества жидкости, переходящей въ паръ, и 2) расширения пара отъ нагреванія. Но понятно, что только первая величина служитъ мѣриломъ превращенія. Въ этомъ направленіи вопросъ однако не изучался.

Связь упругости паровъ съ температурою выражаютъ болѣе или менѣе сложными интерполяціонными формулами, которыхъ было предложено не малое количество. Реньо нашелъ возможнымъ примѣнить къ своимъ обширнымъ изслѣдованіямъ надъ упругостью паровъ разныхъ жидкостей формулу, предложенную Вю. Эта формула примѣнима ко всѣмъ жидкостямъ, причемъ измѣняются только константы. Если  $F$  упругость пара и  $t$

температура или сумма температуры и некоторого постоянного числа, то

$$\log F = a + b \cdot \alpha^t + c \cdot \gamma^t,$$

гдѣ  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$  — константы. Нужно, следовательно, по крайней мѣрѣ 5 наблюдений упругости и температуры, чтобы вычислить константы для какой-нибудь жидкости. Изъ этихъ константъ  $a$ ,  $b$ ,  $c$  суть цѣлыя числа, изъ которыхъ  $a$  всегда положительное, а  $b$  и  $c$  для высшихъ температуръ (напр. для водянаго пара отъ  $100^\circ$  вверхъ)—отрицательныя;  $\alpha$  и  $\gamma$  всегда дроби. Такимъ образомъ формула представляетъ замѣчательное свойство: при возрастаніи  $t$  вся величина приближается къ постоянной  $a$ , другими словами упругость паровъ при возрастаніи температуръ не возрастаетъ до безконечности, а приближается къ некоторому предѣлу. Логарифмъ числа миллиметровъ ртути, выражающихъ эту предѣльную упругость, есть  $a$ . Для водянаго пара эту предѣльную упругость Реньо вычисляетъ въ 2416 атмосферы <sup>1)</sup>. Конечно, формула Био-Реньо интерполяціонная, и потому строго приложима только въ тѣхъ предѣлахъ, въ какихъ сдѣланы были опыты, служившіе ей основаніемъ. Поэтому возможно, что за предѣлами этихъ опытовъ явленіе будетъ слѣдовать иному закону <sup>2)</sup>. Тѣмъ не менѣе полезно обратить вниманіе на оригинальный выводъ изъ формулы Био-Реньо. Для водянаго пара эта формула оказалась приложима въ предѣлахъ отъ  $-32^\circ$  до  $+220^\circ$ . Съ другими константами она примѣняется, но опытамъ Реньо, къ спирту, эфиру, сѣрнистому углероду, бензолу, хлороформу, древесному спирту и некоторымъ другимъ жидкостямъ. Для воды найдены были слѣдующія упругости пара:

При $-32^\circ$ упругость	0,320 мм.	При $+86^\circ$ упругость	354,643 мм.
„ $-10$ „	2,093 „	100 „	760,000 „
„ 0 „	4,600 „	110 „	1075,37 „
„ $+10$ „	9,165 „	120 „	1491,28 „
„ 20 „	17,391 „	130 „	2030,28 „
„ 30 „	31,548 „	150 „	3581,23 „
„ 40 „	54,906 „	200 „	11688,96 „
„ 60 „	148,791 „	220 „	17390,36 „

Такъ какъ вслѣдствіе переохлажденія одно и то же вещество можетъ находиться при одной и той же температурѣ въ твердомъ и жидкомъ состояніи, то спрашивается, не выдѣляются ли въ этихъ случаяхъ пары различной упругости изъ твердаго и жидкаго вещества? Гей-Люсакъ и Реньо на основаніи своихъ опытовъ утверждаютъ, что вода и ледъ даютъ при

<sup>1)</sup> Regnault, Relation des expériences, 620. При такой высокой температурѣ конечно будетъ уже не водяной паръ, а гремучій газъ.

<sup>2)</sup> Такая перемѣна въ законѣ въ нашемъ частномъ случаѣ можетъ произойти: 1) при переходѣ чрезъ абсолютную температуру кипѣнія, 2) при переходѣ чрезъ температуру разложенія воды на водородъ и кислородъ.



одной и той же температурѣ пары одинаковой упругости. То же самое наблюдалъ Науманъ <sup>1)</sup> на твердомъ и расплавленномъ нафталинѣ, а Реньо, <sup>(2)</sup> на бензолѣ, бромистомъ этиленѣ, уксусной кислотѣ, хлористомъ ціанѣ и тетра-хлоръ-форменѣ ( $\text{CCl}_4$ ).

При сравненіи таблицъ упругости для паровъ различныхъ жидкостей часто замѣчается, что упругости паровъ двухъ жидкостей при температурахъ, отстоящихъ на равное число градусовъ отъ ихъ точекъ кипѣнія, равны между собою. Это такъ называемый законъ Вольты и Дальтона. Справедливый въ нѣкоторыхъ случаяхъ, этотъ законъ представляетъ много исключеній. Какъ примѣръ его можно привести, что температура, которой соответствуетъ упругость пара, равная двумъ атмосферамъ, у воды на  $20^\circ$  выше точки кипѣнія ея, у сѣристой кислоты на  $17^\circ$ , у спирта на  $18^\circ$ , у эфира на  $20^\circ$  и т. п. Отступленія отъ закона представляютъ преимущественно жидкости, точки кипѣнія которыхъ значительно разнятся, напр. сѣра даетъ совсѣмъ другія разности, чѣмъ вода для температуръ, соответствующихихъ равнымъ упругостямъ. Этимъ приблизительнымъ закономъ все-таки можно пользоваться въ нѣкоторыхъ практическихъ случаяхъ, напр. при вычисленіи точки кипѣнія какого-нибудь вещества для нормальнаго барометрическаго давленія на основаніи наблюденія кипѣнія при какомъ-нибудь другомъ давленіи.

При испареніи жидкостей въ какой-нибудь газѣ, напр. воздухѣ, упругости тѣже самыя, такъ и въ безвоздушномъ пространствѣ, какъ это показалъ еще Дальтонъ. Хотя Реньо и нацѣлъ, что онѣ немного меньше, въ особенности для паровъ эфира, гдѣ разица достигаетъ цѣлыхъ миллиметровъ, но онъ объясняетъ это тѣмъ, что испареніе въ воздухѣ медленнѣе, чѣмъ въ безвоздушномъ пространствѣ и что вмѣстѣ съ тѣмъ твердыя вещества, стѣнки сосуда сгущаютъ на своей поверхности часть жидкости; такъ что убыль вслѣдствіе сгущенія не успѣваетъ, при медленности испаренія, покрываться прибылью новыхъ паровъ. Такимъ образомъ пары относятся къ другимъ газамъ, какъ газы, т. е. какъ къ пустому пространству.

Опредѣленіе скрытаго теплорода паровъ основывается на тѣхъ же принципахъ, какъ и теплоты плавленія, т. е. пропускаютъ пары въ калориметръ, въ которомъ они сгущаются въ жидкость и измѣряютъ происходящее отъ этого нагрѣваніе калориметра, взвѣсивая также воду калориметра и жидкость, полученную чрезъ сгущеніе пара. Изъ первой главы мы уже знаемъ, что скрытый теплородъ испаренія зависитъ отъ возрастанія объема, происходящаго при испареніи, и что онъ измѣняется съ температурою. Мы

<sup>1)</sup> Naumann, Jahresb. f. Ch. 1871, 38. <sup>(2)</sup> Regnault, ib. 1863, 74.

видѣли, что по Клапейрону и Клаузіусу скрытый теплородъ выражается слѣдующею формулою:

$$L = A (t + a) (Vv) \frac{dv}{dt}$$

Эта формула показываетъ, что скрытый теплородъ прямо пропорціоналенъ нарастанію объема. Возрастаніе объема уже потому должно вызывать увеличеніе скрытаго теплорода, что съ расширеніемъ соединена виѣшняя работа. Изъ опыта извѣстно, что съ возрастаніемъ температуры скрытый теплородъ уменьшается. По Ренью скрытый теплородъ водянаго пара при  $63,02^{\circ}$  562,5 единицъ тепла (малыхъ), при  $100^{\circ}$  536,67, при  $160,3^{\circ}$  492,8, при  $194,8^{\circ}$  471,2. По Клаузіусу<sup>1)</sup> скрытый теплородъ водяныхъ паровъ довольно точно выражается формулою

$$L = 607 - 0,708. t.$$

Меделѣевъ<sup>2)</sup> заключаетъ изъ этого уменьшенія теплоты испаренія при возвышеніи температуры, что при извѣстной высокой температурѣ скрытый теплородъ будетъ нулемъ; тогда превращеніе жидкости въ паръ вовсе не потребуетъ затраты энергіи. Эту температуру онъ называетъ *абсолютною температурою кипенія*. Для воды онъ полагаетъ ее въ  $580^{\circ}$  <sup>3)</sup>.

Теплота испаренія равныхъ объемовъ пара или молекулярныхъ вѣсовъ его приблизительно одинакова для всѣхъ жидкостей, или по крайней мѣрѣ варьируетъ въ узкихъ предѣлахъ<sup>4)</sup>. Это видно изъ слѣдующей таблицы.

	Температура кипенія.	Скрытый теплородъ паровъ.	Произведеніе скрытаго теплорода на плотность пара или скрытый теплородъ равныхъ объемовъ пара.
Терпентинное масло. . . . .	157 <sup>o</sup>	68,73	327,5
Вода . . . . .	100 <sup>o</sup>	536,67	334,24
Спиртъ . . . . .	78 <sup>o</sup>	208,92	334,27
Уксусный этиль . . . . .	74	105,8	324,5
Метиловый спиртъ . . . . .	66,5	263,86	292,9
Эфиръ . . . . .	34	91,11	235,1

Клаузіусъ замѣчаетъ, что тѣ жидкости представляютъ отступленіе отъ этого закона, которыя отступаютъ также отъ закона упругостей паровъ Вольты и Дальтона. Такъ вода и спиртъ представляютъ наибольшій скрытый теплородъ равныхъ объемовъ, и они же представляютъ сравнительно болѣе быстрое возрастаніе упругостей съ температурою.

<sup>1)</sup> Clausius, Abhandl. über mech. Wärmeth. I, 217.

<sup>2)</sup> Jahresb. f. Ch. 1870. 31.

<sup>3)</sup> Изъ вышеприведенной формулы Клаузіуса эта температура вычисляется въ  $857^{\circ}$ .

<sup>4)</sup> Clausius, l. c. I, 123 (1851); Berthelot, Ann. de Chim. Phys (4), 6, 307; 1865. Молекулярный скрытый теплородъ испаренія, т. е. произведеніе изъ теплоты испаренія на молекулярный вѣсъ, по Бертело, варьируетъ отъ 6000 до 11000 малыхъ калорий.

Затрата энергіи въ видѣ скрытаго тепла испаренія, по современной механической теоріи тепла, идетъ 1) на виѣшнюю работу, 2) на внутреннюю работу. Первая состоитъ въ увеличеніи объема при переходѣ жидкости въ парь. Вторая, по мнѣнію физиковъ, служитъ для преодоленія сѣтленія между частицами жидкости и для сообщенія имъ очень быстраго молекулярнаго движенія, принимаемаго въ газахъ. Именно предполагается, что частицы газовъ имѣютъ поступательное движеніе, причемъ летятъ съ огромною скоростью по всевозможнымъ направленіямъ, безпрестанно сталкиваясь другъ съ другомъ, при этомъ отражаются и такимъ образомъ безпрестанно мѣняютъ направленіе. Упругость газовъ есть слѣдствіе ударовъ этихъ летающихъ частицъ о стѣнки заключающаго ихъ сосуда, и т. д. Эта теорія объясняетъ много фактовъ, представляемыхъ газамъ, но она основана на цѣломъ рядѣ гипотезъ. Упомянувъ въ нѣсколькихъ словахъ объ этихъ очень распространенныхъ въ наше время теоретическихъ представленіяхъ, я считаю излишнимъ вдаваться въ дальнѣйшее обсужденіе ихъ, потому что это потребовало бы значительнаго отступленія<sup>1)</sup>.

Испареніе жидкостей происходитъ непосредственно, т. е. тотчасъ, какъ поверхность вещества слѣдается свободною, и при этомъ не требуется совершенія никакого экзотермическаго превращенія, которое выдѣляло бы энергію, поглощаемую при испареніи. Такъ какъ испареніе сопровождается поглощеніемъ тепла, то вслѣдствіе этой непосредственности при испареніи всегда происходитъ охлажденіе испаряющагося вещества. На этомъ основаніи испареніе служитъ однимъ изъ средствъ полученія искусственнаго холода, напр. въ машинѣ Каре (испареніе жидкаго амміака); во многихъ случаяхъ производятъ искусственный холодъ, заставляя быстро испаряться эфиръ. Дривонъ и Луаръ<sup>2)</sup>, продувая мѣхами напальнаго стола воздухъ посредствомъ нѣсколькихъ трубокъ чрезъ 200 гр. эфира, понижали температуру до  $-34^{\circ}$  въ 4—5 минутъ. Этимъ холодомъ они сгущали въ жидкость подъ обыкновеннымъ атмосфернымъ давленіемъ ціанъ, сѣрнистую кислоту и пр.

Быстрота испаренія жидкостей различна, смотря по тому, происходитъ ли оно въ безвоздушное пространство или въ атмосферу какаго нибудь газа. Въ безвоздушномъ пространствѣ, при небольшомъ объемѣ его, образованіе паровъ наибольшей упругости происходитъ почти мгновенно, какъ это было извѣстно еще прежде для воды и нѣкоторыхъ другихъ жидкостей и какъ наблюдалъ это потомъ Науманъ для образованія паровъ нафталина. Онъ замѣчалъ, что наибольшая упругость устанавливалась тотчасъ же, какъ нагре-

<sup>1)</sup> Интересующіеся этимъ предметомъ найдутъ достаточно полное изложеніе его въ Термохиміи Науманна, а также во всякомъ современномъ учебникѣ Физики.

<sup>2)</sup> Loir et Drion, Jahresb. f. Ch. 1830, 41.

ялось пространство пропусканіемъ нагрѣтыхъ паровъ другой жидкости въ сосудъ, окружающій барометръ, въ пустотѣ котораго находился нафталилъ. Относительно быстроты испаренія въ воздухъ сдѣланы были наблюденія еще Дальтономъ, который подвергалъ испаренію воду въ плоскихъ сосудахъ, опредѣляя потерю въ вѣсѣ и время, въ теченіе котораго она происходила. Убыль въ вѣсѣ, раздѣленная на время, представляла быстроту испаренія. Оказалось, что быстрота испаренія пропорціональна поверхности соприкосновенія съ воздухомъ, пропорціональна разности между упрукостью паровъ въ воздухѣ и наибольшею упрукостью, соответствующею температурѣ во время опыта (другими словами, быстрота испаренія убываетъ при возрастаніи влажности воздуха), и обратно пропорціональна давленію воздуха. Слѣдовательно быстроту испаренія можно выразить формулою:

$$V_t = C \frac{S(F_t - f)}{H}$$

если  $V_t$  скорость испаренія при температурѣ  $t$ ,  $C$  константа,  $S$  поверхность,  $F_t$  наибольшая упрукость при температурѣ  $t$ ,  $f$  упрукость паровъ въ воздухѣ,  $H$  высота барометра. Въ спокойномъ воздухѣ быстрота испаренія меньше, чѣмъ въ движущемся, по той же причинѣ, почему раствореніе соли въ водѣ значительно ускоряется при размѣшиваніи. Именно слои воздуха, непосредственно прилегающіе къ водѣ, скоро насыщаются парами и тогда испареніе прекращается до тѣхъ поръ, пока часть паровъ не продиффундируетъ въ слѣдующій слой, что совершается не очень скоро. Нѣкоторые отступленія отъ этихъ законовъ быстроты испаренія представляютъ такъ называемыя перегрѣтыя жидкости, о чемъ ниже.

При испареніи жидкостей отличаютъ два случая: или жидкость испаряется только на своей верхней горизонтальной поверхности, или она испаряется не только на поверхности, но и внутри. Последний случай составляетъ *кипѣніе*, которое характеризуется тѣмъ, что изнутри жидкости поднимаются на поверхность крупныя пузыри пара. Чтобы произошло кипѣніе, нужны два условія: температура жидкости должна быть такова, чтобы упрукость пара, соответствующая этой температурѣ, была равна (точнѣе говоря, немного больше) гидростатическому давленію на тотъ слой, въ которомъ долженъ образоваться пузырь пара, и во вторыхъ въ жидкости должны образоваться пузырьки какого-нибудь газа, въ которые могло бы происходить внутреннее испареніе жидкости. Гидростатическое давленіе, дѣйствующее на какой-нибудь внутренней слой жидкости, складывается обыкновенно изъ давленія газа, напр. атмосферы, на поверхность жидкости и давленія слоя жидкости надъ даннымъ разрѣзомъ внутри ея. Температура, при которой упрукость пара уравновѣшиваетъ гидростатическое давленіе, такъ что кипѣніе дѣлается возможнымъ, называется *температурою кипѣнія*; нѣкоторые отличаютъ ее какъ *наименьшую* температуру кипѣнія, потому что на са-

момъ дѣлѣ кипѣніе не всегда наступаетъ при этой температурѣ. Именно если неудовлетворено второе условіе—присутствіе воздушныхъ пузырьковъ,—то кипѣніе можетъ наступить только при высшей температурѣ, чѣмъ та, при которой упругость пара уравнивается гидростатическое давленіе. Если жидкость перешла за наименьшую температуру кипѣнія и не закипѣла, то говорятъ, что жидкость *перегрѣта*. Такая перегрѣтая жидкость представляетъ ту особенность, что если въ ней наступитъ какимъ-либо образомъ кипѣніе, то обыкновенно неправильно, толчкомъ, и если перегрѣваніе достигло очень высокой степени, т. е. температура перешла на много градусовъ выше наименьшей температуры кипѣнія, то закипаніе можетъ произойти даже со взрывомъ. Поэтому въ практикѣ стараются всегда избѣгать перегрѣванія жидкостей. Но прежде, чѣмъ распространяться далѣе о вліяніи пузырьковъ газа на кипѣніе и о перегрѣваніи, мы должны разсмотрѣть первый факторъ кипѣнія—давленіе.

Большую частію нагрѣваютъ до кипѣнія не очень высокіе столбы жидкостей, а потому давленіемъ самой жидкости обыкновенно пренебрегаютъ и обращаютъ вниманіе только на давленіе газа на поверхность жидкости. Но бываютъ случаи, гдѣ высота жидкаго столба имѣетъ существенное вліяніе на кипѣніе. Такъ гейзеры, или горячіе ключи Исландіи, имѣющіе свойство выбрасываться періодически фонтаномъ на большую высоту, представляютъ глубокіе вертикальные каналы, которые наполняются мало по малу водою и снизу нагрѣваются. Въ нихъ вода, чтобы закипѣть, должна нагрѣваться значительно выше  $100^{\circ}$  именно вслѣдствіе давленія высокаго столба жидкости. Такъ что этимъ давленіемъ обуславливается здѣсь весь характеръ явленія, сравнительная медленность нагрѣванія до кипѣнія, неодинаковость температуры различныхъ слоевъ и періодическія выбрасыванія.

Что воздушное давленіе обуславливаетъ температуру кипѣнія, понятно изъ слѣдующаго. Пары, какъ мы знаемъ, относятся къ газамъ, какъ къ пустому пространству; потому образованіе паровъ на поверхности происходитъ при всякомъ давленіи, слѣдовательно и въ сжатый, какъ угодно, газъ. Другое дѣло внутри жидкости, потому что на внутренніе слои воздушное давленіе передается посредствомъ верхняго слоя, какъ посредствомъ поршни. Поэтому если бы образовался пузырь пара ниже температуры кипѣнія, слѣдовательно когда упругость его меньше атмосфернаго давленія, то онъ не выдержалъ бы этого давленія и былъ бы снова сжатъ въ жидкость. Такимъ образомъ давленіе и опредѣляетъ наименьшую температуру кипѣнія. Вслѣдствіе этого, чѣмъ меньше давленіе, тѣмъ ниже точка кипѣнія, и наоборотъ, увеличивая давленіе на поверхность жидкости, можно повышать ея температуру кипѣнія. При такой измѣчивости точекъ кипѣнія необходимо бываетъ при опредѣленіи ихъ замѣчать также высоту барометра. Нормаль-

ными температурами кипѣнія согласились считать тѣ, которыя соотвѣтствуютъ давленію въ 760 мм., къ которому вообще относятъ различные свойства газовъ (напр. удѣльные вѣса газовъ, ихъ коэффициенты абсорпціи и пр.).

Если жидкость нагревается до того, что она закипаетъ, то при дальнѣйшемъ нагреваніи, до тѣхъ поръ, пока происходитъ кипѣніе, и давленіе на поверхность не измѣняется, температура жидкости не измѣняется. Вслѣдствіе этого температуру кипѣнія, подобно точкѣ плавленія, называютъ постоянною температурою. Это постоянство основывается на томъ, что при испареніи поглощается значительное количество тепла, какъ скрытый теплородъ, и на томъ, что температура кипѣнія опредѣляется давленіемъ, при постоянствѣ котораго и температура должна оставаться постоянною. Постоянство точки кипѣнія, однако болѣе условно, чѣмъ точки плавленія, потому что послѣдняя измѣняется отъ давленія очень мало, тогда какъ первая измѣняется значительно.

Необходимость пузырьковъ воздуха для кипѣнія была доказана еще въ прошломъ столѣтіи (въ 1772 г.) Де-Люкомъ <sup>4)</sup>; послѣ того изучали явленіе кипѣнія неоднократно, и въ настоящее время, послѣ всѣхъ этихъ работъ, можно считать рѣшеннымъ окончательно, что въ большинствѣ случаевъ кипѣніе возбуждается пузырьками газа. Де-Люкъ и другіе показали, что кипѣніе наступаетъ тѣмъ затруднительнѣе, чѣмъ совершеннѣе удаленъ былъ изъ жидкости воздухъ. Дошии (1846) доводилъ воду, лишенную воздуха, въ сосудахъ, вымытыхъ сѣрною кислотою, до 135°, не вызывая въ ней кипѣнія, даже если давленіе газа на поверхность жидкости было не болѣе нѣсколькихъ миллиметровъ. Дюфуръ (1861) нагревалъ воду, плававшую въ видѣ сферическихкихъ капель въ смѣси льнянаго и гвоздичнаго масла, имѣвшей одинаковую плотность съ водою, и показалъ, что если діаметръ этихъ капель не болѣе 1—3 мм. и нагреваніе производится постепенно, то онѣ могутъ быть нагреваемы, не закипая, до 178°. Капли хлороформа (температура кипѣнія 60°) нагревались такимъ же образомъ въ растворѣ хлористаго цинка до 98°, а жидкая сѣрнистая кислота въ разбавленной сѣрной кислотѣ до + 8°, и не закипали. Наконецъ Жернезъ (1875) перегревалъ жидкости, не лишенныя раствореннаго воздуха, въ сосудахъ, очищенныхъ особымъ образомъ, нагревая только очень осторожно. Онъ бралъ стеклянные сосуды, погружалъ ихъ на сутки въ растворъ ѣдкаго кали, промывалъ нѣсколько разъ горячею водою, потомъ горячимъ спиртомъ, высушивалъ на огнѣ и, предохраня тщательно отъ пыли, наполнялъ жидкостями такимъ образомъ,

<sup>4)</sup> Исторія этого вопроса, съ прибавленіемъ многихъ самостоятельныхъ опытовъ, изложена очень обстоятельно въ статьѣ Жернеза въ *Ann. de Chim. Phys.* (5), 4, 325; 1875.

чтобы онѣ не увлекали при вливаніи воздушныхъ пузырьковъ. Для этого наполненіе производилось тѣмъ же способомъ, какъ наполняютъ ртутью сосуды при экспериментированіи съ газами, т. е. вливая жидкость чрезъ воронку съ длинною трубкою, доходящею до дна сосуда. Жидкости предварительно фильтровались. Нагрѣваніе сосудовъ производилось въ водяной или парафиновой банѣ. Такимъ образомъ Жернезу удавалось нагрѣвать, не вызывая кипѣнія, бензолъ, спиртъ, хлороформъ, сѣрнистый углеродъ до  $100^{\circ}$ , не смотря на то, что всѣ эти жидкости кипятъ значительно ниже  $100^{\circ}$  и пары напр. сѣристаго углерода имѣютъ при этой температурѣ упругость въ 4,37 атмосферы.

Долгое время возраженіемъ противъ необходимости участія пузырьковъ газа въ кипѣніи служили наблюденія надъ вліяніемъ прикосновенія твердыхъ тѣлъ на кипѣніе. Гей-Люсакъ (въ 1812 г.) показалъ, что перегрѣваніе въ стеклянныхъ сосудахъ устраняется, если внести въ жидкость желѣзные или мѣдные опилки, угольный порошокъ, толченое стекло. Востокъ (въ 1825) подтвердилъ это наблюденіе и дополнилъ его тѣмъ, что замѣтилъ въ большей части этихъ твердыхъ веществъ, точно также какъ въ платиновыхъ проволокахъ, потерю способности облегчать кипѣніе послѣ того, какъ они находились въ кипящей жидкости нѣкоторое время. Затѣмъ Легранъ (въ 1835) и послѣ него Шенбейнъ (въ 1837) подтвердивъ наблюденіе Востока, показали, что можно долгое время, дольше чѣмъ посредствомъ платины, устранять перегрѣваніе воды, если класть въ нее желѣзные или цинковыя проволоки, т. е. изъ металловъ, имѣющихъ слабую способность разлагать горячую воду и следовательно могущихъ быть постояннымъ источникомъ газовыхъ пузырьковъ. Дюфуръ, дѣлая наблюденія надъ перегрѣваніемъ водяныхъ капель въ смѣси льнянаго и гвоздичнаго масла, замѣтилъ, что, перегрѣтыя, онѣ закипаютъ при прикосновеніи до нихъ твердыми тѣлами, въ особенности пористыми. Наблюдали также, что твердые тѣла, поверхность которыхъ покрыта жирнымъ или смолистымъ веществомъ, тоже обладаютъ способностью устранить перегрѣваніе. Всѣ эти факты объяснялись различно. Нѣкоторые приписывали дѣйствіе твердыхъ тѣлъ слою воздуха, находящемуся на ихъ поверхности, тогда какъ другіе искали причину въ капиллярныхъ дѣйствіяхъ, въ прилипаніи жидкостей къ твердымъ, причемъ роль этого прилипанія во мнѣніи различныхъ наблюдателей оказывалась даже противоположною, т. е. одинъ приписывалъ прилипанію облегченіе кипѣнія, тогда какъ другой видѣлъ въ немъ затрудненіе. Первое объясненіе участія воздушныхъ пузырьковъ оказалось однако, болѣе вѣрнымъ, потому что можно доказать опытомъ слѣдующее <sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Эти опыты дѣлались различными наблюдателями. Жернезъ продѣлалъ ихъ всѣ вновь, нѣкоторые же сдѣланы имъ впервые.

1) Металлы, способные устранить перегрѣваніе, теряютъ эту способность, если ихъ вынуть изъ жидкости, кипѣніе которой они поддерживали, и накалить (напр. токомъ). 2) Всѣ твердыя вещества, металлы, смолы, жиры, пористыя вещества теряютъ способность вызывать кипѣніе перегрѣтой жидкости, если они долго находились въ кипящей жидкости; при этомъ необходимо бываетъ прерывать кипѣніе, потомъ снова начинать. Въ особенности много разъ нужно повторить эту процедуру для тѣлъ пористыхъ, какъ уголь и губчатая платина, чтобы отнять у нихъ способность вызывать кипѣніе. 3) Полежавъ на воздухѣ, всѣ твердыя тѣла, лишенные однимъ изъ двухъ предыдущихъ способовъ способности возбуждать кипѣніе, приобрѣтаютъ ее вновь. 4) Твердыя вещества, порошки и угловатыя тѣла, не возбуждаютъ кипѣнія, если они никогда не были въ прикосновеніи съ воздухомъ, т. е. образуются внутри перегрѣтой жидкости, напр. осадокъ сѣрно-кислаго барита не служитъ возбудителемъ въ той жидкости, въ которой онъ образовался, если обѣ жидкости, баритовая соль и сѣрнокислая соль, до сливанія находились въ сосудахъ, очищенныхъ отъ воздуха по способу Жернеза. Точно также батавская слезка, долго лежавшая въ кипящей жидкости, не уничтожаетъ потомъ ея перегрѣванія, если сломать подъ жидкостью ея хвостикъ и такимъ образомъ заставить ее распасться на мелкіе кусочки самой различной формы.

Кромѣ всѣхъ этихъ фактовъ было приводимо еще множество другихъ, доказавшихъ участіе воздуха въ кипѣніи жидкостей. Такъ Де-Люкъ наблюдалъ, что если въ трубкѣ съ водою образуется на днѣ пузырь пара, который въ верхнихъ слояхъ снова сжимается и исчезаетъ, то все-таки поднимается къ поверхности жидкости небольшой воздушный пузырекъ. Грове всегда находилъ въ парахъ кипящей воды кислородъ и азотъ или только послѣдній. Показывали, что кипѣніе перегрѣтой жидкости вызывалось токомъ какого нибудь газа и т. д.

На основаніи всего этого представляютъ себѣ теперь кипѣніе происходящимъ не иначе, какъ посредствомъ пузырьковъ газа. Принимаютъ, что каждый пузырь пара образуется на счетъ пузырька газа, который можетъ быть очень малъ. Такой пузырекъ представляетъ внутри жидкости свободную поверхность, на которой можетъ происходить испареніе. Съ образованіемъ новаго количества пара этотъ пузырь все растетъ и наконецъ отдѣляется отъ того твердаго тѣла, на которомъ онъ образуется, но при этомъ небольшая часть его въ видѣ маленькаго пузырька остается и служитъ для образованія новаго пузыря пара. При каждомъ отдѣленіи пузыря вмѣстѣ съ паромъ уходитъ и часть воздуха, такъ что количество его на томъ мѣстѣ все уменьшается. Все это, какъ показалъ Жернезъ, можно доказать прямыми опытами. Непонятно во всемъ этомъ только то, что жидкость при



образованіи пузыря должна под конец испаряться въ атмосферу своего почти насыщеннаго пара, потому что пузырекъ воздуха составляетъ ничтожнѣйшую долю всего пузыря. Къ тому же не всякое образованіе газоваго пузырька внутри жидкости вызываетъ кипѣніе, какъ извѣстно всякому. Необходимо все-таки, чтобы упругость пара, образовавшагося въ воздушномъ пузырькѣ, могла преодолѣть давленіе на него сверху. Такимъ образомъ роль воздуха въ кипѣніи требуетъ дальнѣйшихъ разъясненій. Какъ мало нужно воздуха для поддержанія кипѣнія, видно изъ того, что Жернезу удалось посчитать до милліона пузырей пара, образованныхъ однимъ воздушнымъ пузырькомъ, имѣвшимъ не болѣе 1 мм. въ діаметрѣ.

Выше было упомянуто, что жидкости, лишенныя воздуха, легче перегрѣваются, чѣмъ содержація воздухъ. Жернезъ объясняетъ это тѣмъ, что растворъ газа въ жидкости хотя можетъ находиться въ состояніи пересыщенности, если до него не касаться газообразною атмосферою, но это пересыщенное состояніе при возвышеніи температуры достигаетъ своего предѣла. По достиженіи этого предѣла газъ, заключенный въ растворѣ, выдѣляется въ видѣ пузырей. Поэтому если нагрѣвать жидкость, содержащую воздухъ, быстро, то жидкость закипаетъ даже тогда, когда въ прикосновеніи съ нею не находятся твердыя тѣла, имѣющія на поверхности воздухъ; потому что воздухъ, въ ней растворенный, выдѣляется въ видѣ пузырьковъ и такимъ образомъ начинаетъ кипѣніе. Поэтому при нагрѣваніи на голомъ огнѣ жидкости обыкновенно легче закипаютъ, труднѣе перегрѣваются, чѣмъ при нагрѣваніи въ какой нибудь банѣ, медленно нагрѣваемой. При медленномъ нагрѣваніи растворенный воздухъ выдѣляется на поверхности и затѣмъ вслѣдствіе диффузіи проникаетъ постепенно изъ нижнихъ слоевъ вверхъ. Такимъ образомъ, когда жидкость доходитъ до высокой температуры, она оказывается менѣе насыщеною воздухомъ, чѣмъ вначалѣ.

Кромѣ введенія газовыхъ пузырьковъ и твердыхъ тѣлъ, содержащихъ на поверхности воздухъ, кипѣніе перегрѣтыхъ жидкостей возбуждается также треніемъ твердыхъ тѣлъ другъ о друга подъ поверхностью перегрѣтыхъ жидкостей, что, по мнѣнію Жернеза, тоже сводится на дѣйствіе выдѣляющагося газа. Самый фактъ былъ наблюденъ впервые Дюфуромъ (въ 1861) и потомъ подтвержденъ Шредеромъ (въ 1869) и Жернезомъ (въ 1875). Жернезъ полагаетъ, что дѣйствіе тренія вызываетъ прекращеніе пересыщенности газоваго раствора и такимъ образомъ выдѣляетъ воздушные пузырьки изъ жидкости, которые служатъ для начала кипѣнія. Но онъ не доказалъ своего объясненія опытами. Съ другой стороны, мы видѣли, что по опытамъ самого Жернеза переохлажденіе жидкостей тоже прекращается отъ тренія твердыхъ тѣлъ, и перегрѣваніе жидкостей вообще не лишено сходства съ переохлажденіемъ ихъ, такъ какъ оба представляютъ состояніе неустой-

чиваго равновѣсія. Сходство этихъ двухъ состояній выражается даже въ нѣкоторыхъ частностяхъ. Такъ Дюфуръ наблюдалъ, что перегрѣваніе шарообразныхъ капель жидкости, плавающей внутри другой жидкости, достигается, также какъ переохлажденіе, тѣмъ легче, т. е. на тѣмъ большее число градусовъ за наименьшую точку кипѣнія, чѣмъ меньше діаметръ капель. Другое сходство заключается въ томъ, что сотрясеніе, по наблюденіямъ Вертелло, способно возбудить кипѣніе перегрѣтыхъ жидкостей, какъ способно оно вызывать отвердѣваніе переохлажденныхъ жидкостей. Такимъ образомъ, кромѣ возбужденія кипѣнія газовыми пузырьками, существуютъ, повидному и другіе способы прекращенія перегрѣтаго состоянія: треніе твердыхъ тѣлъ и сотрясеніе жидкости.

Точка кипѣнія, кромѣ давленія и перегрѣванія, зависитъ, какъ и точка плавленія, еще отъ присутствія другихъ веществъ въ растворѣ. Такъ водные растворы солей даже подъ обыкновеннымъ давленіемъ кипятъ на нѣсколько<sup>0</sup> градусовъ выше чистой воды. Но при этомъ замѣчается, какъ показала Рудбергъ, что паръ, выдѣляющійся изъ раствора, показываетъ нормальную температуру. Такимъ образомъ термометръ, погруженный въ жидкость, показываетъ часто высшую температуру, чѣмъ термометръ, висящій въ парахъ. На самомъ дѣлѣ, какъ нашелъ Реньо, паръ, выходящій изъ раствора, имѣетъ ту же температуру, какъ и сама жидкость; пониженіе же температуры паровъ объясняется, по опытамъ Реньо и Магнуса, тѣмъ, что пары встрѣчаютъ термометръ болѣе холодный, чѣмъ они сами, вслѣдствіе чего, нагрѣвая этотъ термометръ, они въ то же время осаждаются на немъ въ видѣ чистой воды. Короче сказать, вода перегоняется изъ раствора на термометръ, и онъ показываетъ точку кипѣнія этой, осѣвшей на него воды. На этомъ основаніи при опредѣленіи точекъ кипѣнія всегда наблюдаютъ температуру не самой жидкости, а паровъ.

Замѣчали также, что точка кипѣнія одной и той же жидкости бываетъ не совсѣмъ одинакова въ сосудахъ изъ различнаго матеріала. Еще Гей-Люсакъ замѣтилъ, что въ стеклянныхъ сосудахъ наблюдаются нѣсколько высшія точки кипѣнія, чѣмъ въ металлическихъ; потомъ дѣлались подобныя наблюденія и другими (Мунке и Рудбергъ, Марсе). Жернезъ объясняетъ всѣ эти различія тѣмъ, что одно твердое вещество имѣетъ на своей поверхности больше воздуха, чѣмъ другое. Соглашаясь съ тѣмъ, что во многихъ случаяхъ различіе кипѣнія въ различныхъ сосудахъ можетъ сводиться на эту причину, нельзя не замѣтить, что затрудненіе кипѣнія подъ вліяніемъ прилипанія жидкости къ стѣнкамъ сосуда не представляетъ ничего невозможнаго. Напротивъ того это вліяніе, существованіе котораго впервые утверждалъ Гей-Люсакъ, даже очень вѣроятно послѣ того, какъ мы знаемъ, что точка кипѣнія повышается отъ присутствія растворенныхъ веществъ; по-

тому что мы увидимъ дажѣ, что переходъ отъ прилипанія къ растворенію очень близкій. Во всякомъ случаѣ различія въ точкѣ кипѣнія, вызываемыя различіемъ вещества сосуда, какъ показавъ Марсе, не существуютъ въ парахъ, т. е. вліяніе стѣнокъ совершенно таково же, какъ растворенныхъ веществъ.

Присутствіе въ жидкости другой жидкости, иногда даже выше кипящей, чѣмъ первая, можетъ вызвать пониженіе точки кипѣнія. Такъ амизовый спиртъ, кипящій при  $132^{\circ}$ , находясь въ смѣси съ водою, кипитъ при  $96^{\circ}$  (Пьеръ и Пюшо). Подробнѣе объ этомъ пониженіи точки кипѣнія будетъ сказано при разсмотрѣніи смѣсей.

Жидкость, находящаяся въ перегрѣтомъ состояніи, конечно продолжаетъ испаряться на поверхности. Это испареніе настолько быстро, что при перегонкѣ получается дистилата во время перегрѣванія не меньше, а иногда даже больше, чѣмъ во время кипѣнія (Вертело). Большее количество дистилата получается оттого, что температура повышается. Относительно скорости испаренія перегрѣтыхъ жидкостей дѣлавъ изслѣдованія тоже Жернезъ <sup>1)</sup>. Нагрѣвая въ тонкостѣнныхъ пробиркахъ въ водяной банѣ спиртъ, эфиръ, бензолъ, сѣрнистый углеродъ и пр., онъ замѣтилъ, что температура перегрѣтой жидкости всегда ниже температуры бани. Напр. слой сѣрнистаго углерода выше 20 мм., находящійся въ водяной банѣ, уровень которой выше уровня сѣрнистаго углерода, и которая имѣла постоянно температуру  $60^{\circ}$ , показывалъ  $55,5^{\circ}$ . Причина этого явленія заключается въ слѣдующемъ. «Когда вводятъ трубку въ водяную баню, то сначала нагрѣваются слои жидкости, непосредственно прилегающіе къ стѣнкамъ, дѣлаются болѣе легкими, поднимаются вверхъ, гдѣ вслѣдствіе испаренія теряютъ значительную часть тепла; сдѣлавшись болѣе плотными вслѣдствіе охлажденія, опускаются на дно трубки и этимъ кругообращеніемъ поддерживаютъ постоянную и всюду одинаковую температуру». Разность между внѣшнею и внутреннею температурою замѣтно возрастаетъ съ возрастаніемъ внѣшней температуры и діаметра трубки. Въ узкихъ трубкахъ она очень мала. Такъ въ трубкахъ съ сѣрнистымъ углеродомъ въ 5 мм. въ діаметръ, при внѣшней температурѣ въ  $60^{\circ}$ , внутренняя температура была  $59,5^{\circ}$ . Въ еще болѣе узкихъ трубкахъ разность совершенно исчезаетъ. Въ этихъ условіяхъ, по наблюденіямъ Жернеза, быстрота испаренія, измѣряемая по пониженію уровня жидкости въ трубкѣ въ извѣстное время, остается постоянною во все время опыта при постоянной температурѣ, все равно, какая бы температура ни была. Быстрота испаренія не зависитъ отъ длины пустой части трубки, если эта длина не превышаетъ 30—35 мм., и не зависитъ отъ среды, въ которую выдѣляется

<sup>1)</sup> Gernez C. R. 78, 1848; 1874.

парь. Напр. она получалась одинаковою въ томъ случаѣ, когда пары сѣрнистаго углерода проводились въ холодильникъ, и въ томъ, когда ихъ зажали у отверстія пробирки. Скорость испаренія быстро возрастаетъ по мѣрѣ уменьшенія діаметра (слѣдовательно не такъ, какъ въ опытахъ Дальтона надъ испареніемъ ниже точки кипѣнія, гдѣ скорость, пзмѣренная высокою испарившагося слоя, не зависитъ отъ величины поверхности). Это возрастаніе скорости испаренія замѣчается не только въ широкихъ трубкахъ, въ которыхъ при уменьшеніи діаметра ощутительно возвышается внутренняя температура, но также и въ капиллярныхъ трубкахъ, въ которыхъ жидкость имѣетъ уже температуру окружающей среды. Напр. метиловый спиртъ (кипитъ при  $66,5^{\circ}$ ), нагрѣтый въ водяной банѣ, имѣвшей  $100^{\circ}$ , показывалъ слѣдующую быстроту испаренія при различныхъ діаметрахъ:

Діаметръ въ мм.	15	5	3	2	1	0,35	0,2
Быстрота испаренія	1	2,2	2,7	3,6	10	21,9	30

Въ трубкѣ съ діаметромъ въ 0,2 мм. пониженіе уровня на 10 сант. произошло въ 40 секундъ. Что касается другаго закона Дальтона, возрастанія скорости испаренія пропорціонально разности между наибольшою упругостью и упругостью паровъ въ атмосферѣ надъ жидкостью, то, по Жернезу, онъ оказывается приложимымъ къ перегрѣтымъ жидкостямъ, только тогда, когда онѣ находятся въ узкихъ трубкахъ; но и въ нихъ онъ даетъ немного большія числа, чѣмъ наблюденныя.

Особенную форму испаренія представляетъ такъ называемое *сферическое состояніе* жидкостей. Явленіе состоитъ въ томъ, что если жидкость привести въ прикосновеніе съ твердымъ тѣломъ, нагрѣтымъ значительно выше точки кипѣнія ея, напр. влить воду въ докрасна накаленный платиновый тягель, то жидкость не обращается мгновенно въ парь, а принимаетъ видъ сферической капли, которая медленно испаряется. Исслѣдованіе показало, что температура жидкости въ это время вообще близка къ точкѣ кипѣнія, но все-таки ниже ея, и, во вторыхъ, что не существуетъ непосредственнаго прикосновенія между жидкостью и твердымъ тѣломъ. Последнее доказывается прямыми наблюденіями, если помѣщать позади капли, находящейся на раскаленной горизонтальной плоскости, какое нибудь пламя. Кроме того можно разряжать лейденскую банку чрезъ каплю и пластинку: тогда видно, что между ними проскакиваетъ искра; наконецъ существованіе промежутка доказывается тѣмъ, что ими нельзя замкнуть гальваническую цѣпь. Причина явленія заключается въ томъ, что при высокихъ температурахъ жидкости не прилипаютъ къ твердымъ тѣламъ, а передача тепла значительно затрудняется при существованіи хотя бы малаго промежутка. Вслѣдствіе этого тепло, сообщаемое твердому тѣлу, распространяется преимущественно вдоль его, передавая водѣ только лучистый теплородъ, значительная часть

котораго тратится на теплоту испаренія. Въ пользу этого объясненія, даваемого Буффомъ <sup>1)</sup>, говорить, во первыхъ, то, что сфероидальное состояніе получается тѣмъ легче, чѣмъ лучше проводитъ тепло твердое тѣло, на которомъ его получаютъ. Такъ въ серебряныхъ сосудахъ опытъ удается легче, чѣмъ въ платиновыхъ, а хуже всего въ гессепскихъ тигляхъ; въ металлическихъ сосудахъ оный удается даже тогда, когда поверхность его покрыта землестымъ веществомъ (если слой его толстъ, то сфероидальное состояніе не получается). Во вторыхъ, объясненіе Буффа подтверждается слѣдующимъ опытомъ его. Въ серебряной ложкѣ на голомъ огнѣ можно легко вскипятить воду. Это удается даже и тогда, если предварительно покрыть ея внутреннюю поверхность угольнымъ порошкомъ, разведеннымъ въ терпентинномъ маслѣ, и потомъ удалить терпентинное масло испареніемъ, такъ что получится тонкій слой на серебрѣ. Въ обоихъ случаяхъ вода совершенно смачиваетъ твердое тѣло. Но если ложку, покрытую угольнымъ лакомъ еще закоптить на той же сторонѣ на огнѣ и потомъ налить на закопченную поверхность воду, то при нагреваніи ложки на голомъ огнѣ вода не кипитъ, а ручка ложки дѣлается такъ горяча, что невозможно держать. При этомъ вода медленно испаряется и, если ея немного, то представляетъ тѣ же вращательныя движенія, какъ въ лейденфростовомъ опытѣ. Въ законченной ложкѣ вода образуетъ такую же выпуклую поверхность, какъ ртуть на стеклѣ. Съ высококипящими жидкостями опыты сфероидальнаго состоянія не удаются.

Выше было не разъ упоминаемо объ *абсолютной температурѣ кипенія*. Это названіе дано Менделѣевымъ температурѣ, при которой жидкость: 1) не имѣетъ сѣвленія, 2) обращается въ паръ безъ поглощенія скрытаго теплорода и 3) обращается въ паръ при всякомъ давленіи. Къ необходимости принять существованіе такихъ температуръ пришли частію на основаніи непосредственныхъ наблюденій надъ превращеніемъ жидкостей въ паръ подъ большими давленіями, частію изъ наблюденія надъ уменьшеніемъ сѣвленія жидкостей и скрытаго теплорода испаренія при возрастаніи температуры. Канъяръ-де-Латуръ наблюдалъ еще въ 1822 г., что жидкости, заключенныя въ толстостѣнные стеклянныя трубки, при нагреваніи до извѣстной температуры, проворачиваются разомъ въ газъ, несмотря на огромное давленіе, подъ которымъ онѣ находятся въ это время. Напр. онъ нагревалъ запаянную трубку со спиртомъ, занимавшимъ немного меньше половины объема всей трубки. При этомъ замѣчалось, что спиртъ дѣлался все подвижнѣе, расширялся почти до двойнаго объема и наконецъ при 207° разомъ превращался весь въ паръ. Если онъ бралъ спирту болѣе, чѣмъ полтрубки,

<sup>1)</sup> Buff, Liebigs Annal., 2, 260; 1832.

то трубку разрывало. Вода, если наполнила только  $\frac{1}{4}$  всей трубки, превращалась мгновенно въ паръ приблизительно при температурѣ плавленія цинка. Эфиръ превращался вполне въ паръ при  $187^{\circ}$  и т. д. Послѣ того Тплорье показалъ, что жидкая углекислота, занимающая въ запаянной трубкѣ  $\frac{2}{3}$  всего объема, вполне превращается въ паръ при  $+ 30^{\circ}$ . Затѣмъ Вольфъ (въ 1864 г.) показалъ, что если нагревать рядомъ двѣ запаянныя трубки съ эфиромъ, который въ одной трубкѣ занимаетъ почти половину, а въ другой  $\frac{1}{3}$ , то жидкость превращается въ паръ обѣихъ въ паръ почти одновременно, когда температура достигнетъ около  $200^{\circ}$ . При охлажденіи этихъ трубокъ сгущеніе въ жидкость произошло тоже почти одновременно, при чемъ началось оно появленіемъ тумана. Такимъ образомъ, несмотря на то, что давленіе въ одной трубкѣ было больше, чѣмъ въ другой въ отношеніи 3:2, все-таки превращеніе въ паръ и потомъ въ жидкость происходило въ обѣихъ при одинаковыхъ температурахъ. Другими словами, превращеніе эфира въ паръ около  $200^{\circ}$  совершается независимо отъ давленія. Итакъ, все эти наблюденія показали, что для жидкостей существуютъ температуры, при которыхъ онѣ обращаются въ паръ при всякомъ давленіи. Изъ этого въ свою очередь слѣдуетъ, что газъ выше известной температуры не можетъ быть обращенъ въ жидкость никакими давленіями.

Необходимость этихъ температуръ, какъ я уже замѣтилъ, выводить также теоретическимъ путемъ. Первую попытку этого рода я нахожу въ Jahresbericht für Chemie за 1847—48 (стр. 8), — попытку, принадлежащую вѣроятно, Буффу, — гдѣ по поводу реферата о работахъ надъ сдѣвленіемъ жидкостей Бруниера и Франкенгейма замѣчается, что, судя по уменьшенію сдѣвленія съ возвышеніемъ температуры, вода должна при  $400^{\circ}$  потерять все сдѣвленіе, и что тогда она должна имѣть способность превращаться въ паръ разомъ во всей массѣ. Потомъ къ такимъ же выводамъ пришелъ Менделѣевъ, причемъ онъ основывался не только на уменьшеніи сдѣвленія при возвышеніи температуры, но и на уменьшеніи скрытаго теплорода. Эти выводы имѣютъ, однако только качественное значеніе, т. е. они доказываютъ необходимость существованія температуры, при которой жидкость должна обращаться въ паръ безъ затраты энергіи на такъ называемую внутреннюю работу. Но количественнаго значенія, какъ уже упоминалось ранѣе, онѣ не имѣютъ, потому что, основываясь частію на не вполне удовлетворительныхъ способахъ измѣренія сдѣвленія, частію на чисто эмпирическихъ, интерполяціонныхъ формулахъ, выведенныхъ для температуръ, далеко отстоящихъ отъ тѣхъ, для которыхъ дѣлается вычисленіе, онѣ очень естественно даютъ противорѣчивые результаты. Такъ напр. для воды эту температуру вычисляютъ въ  $400^{\circ}$  и  $543^{\circ}$  <sup>1)</sup> на основаніи сдѣвленія, между тѣмъ какъ

<sup>1)</sup> Петрушевскій, «Физика» I, 344.

на основаніи уменьшенія скрытаго теплорода по формулѣ Клаузіуса эта температура вычисляется въ 800 слишкомъ градусоѣвъ.

Въ послѣднее время интересныя наблюденія надъ жидкостями вблизи абсолютной точки кипѣнія сдѣланы были Андрьюсомъ <sup>1)</sup>. Онъ наблюдалъ углекислоту и другіе сгущаемые газы въ толстоствѣнныхъ трубкахъ, сверху запаянныхъ и открытымъ концемъ опущенныхъ въ ртутную ванну. Все это погружалось въ воду, которая подвергалась большиму давленію посредствомъ винта. Уменьшеніе объема газообразной углекислоты при сжатіи, а также обращеніе ея въ жидкость представляли большія различія, смотря по окружающей температурѣ. При  $+ 30,92^\circ$  находятся, по выраженію Андрьюса, *критическая температура* углекислоты, или абсолютная температура кипѣнія по Менделѣеву. Выше мы видѣли, что по наблюденіямъ Тилорье эта температура лежитъ при  $+ 30^\circ$ , слѣдовательно очень близко къ температурѣ, опредѣленной Андрьюсомъ. Ниже этой температуры при известномъ давленіи начинается сжиженіе углекислоты такимъ образомъ, что появляются въ трубкѣ раздѣльно другъ отъ друга жидкость и газъ; видна граница между ними и замѣтно отклоненіе свѣта, если смотрѣть черезъ трубку на вертикальную линію. Выше температуры  $30,92^\circ$  никакое давленіе не производитъ раздѣленія газа на двѣ среды, но при каждомъ измѣненіи давленія, когда значительно измѣняется плотность сжатой углекислоты, замѣчаются въ ней струйки совершенно такія, какъ при смѣшиваніи жидкостей различныхъ плотностей или при движеніи нагрѣтаго воздуха черезъ холодный. Кромѣ того, если сильно сжать углекислоту выше  $30,92^\circ$ , напр. давленіемъ въ 150 атмосферъ, и потомъ охладить ее ниже критической температуры, то получается несомнѣнная жидкость, что доказывается тѣмъ, что при пониженіи давленія она закипаетъ. Такимъ образомъ исходилъ изъ газа и кончился жидкостью; но въ промежуткѣ между этими крайностями нельзя было указать ни одного момента, когда пересталъ существовать газъ и получилась жидкость. По Андрьюсу выходитъ, слѣдовательно, что между газомъ и жидкостью существуетъ какое-то промежуточное состояніе. Этотъ выводъ не представляетъ ничего страннаго, если вспомнить съ одной стороны, существованіе полужидкихъ веществъ, среднихъ между твердыми и жидкими, а съ другой—состояніе различныхъ свойствъ жидкостей и ихъ паровъ вблизи точекъ кипѣнія. Кромѣ углекислоты, описанныя выше явленія наблюдалъ Андрьюсъ на амміакѣ, закиси азота, эфирѣ и сѣрнистомъ углеродѣ, и для всѣхъ ихъ опредѣлялъ критическія температуры.

Съ вопросомъ о критической точкѣ, какъ мы сейчасъ видѣли, тѣсно связана вопросъ объ измѣненіи свойствъ жидкостей и газовъ вблизи пере-

<sup>1)</sup> Andrews, Jahresb. f. Ch. 1870, 25. Самый мемуаръ напечатанъ въ Poggend. Ann., Ergänzungsband 5, 64 и въ Philos. Mag. (4) 39, 150.

хода ихъ другъ въ друга, точно также съ нимъ связано различіе паровъ отъ газовъ. Описывая свойства жидкостей, я упоминалъ уже, что коэффициенты расширенія жидкостей отъ тепла и сжимаемость ихъ отъ давленія возрастаютъ съ температурою; дажѣ, что жидкости, находящіяся подъ большими давленіями вблизи своихъ точекъ кипѣнія, обнаруживаютъ особенно сильныя коэффициенты расширенія отъ тепла и сжатія отъ давленія. Съ другой стороны, мы видѣли, что давно уже отличаютъ постоянные газы, т. е. слѣдующіе законамъ Маріота и Гей-Люсака, отъ сгущаемыхъ газовъ, которые менѣе слѣдуютъ этимъ законамъ. Наконецъ пары, близкіе къ насыщенію, вовсе не слѣдуютъ законамъ Маріота и Гей-Люсака; вслѣдствіе послѣдняго обстоятельства плотности ихъ быстро измѣняются съ температурою, тогда какъ плотности газовъ и паровъ, дажѣкихъ отъ насыщенія, не измѣняются съ температурою. Все это показываетъ, что пары, близкіе къ насыщенію, по свойствамъ напоминаютъ жидкости, близкія къ температурѣ кипѣнія. Сходство это значительно возрастаетъ, когда берется абсолютная температура кипѣнія, т. е. точка кипѣнія подъ большими давленіями. Въ этомъ отношеніи Андриюзъ тоже прибавилъ новые факты. Андриюзъ подтвердилъ прежде сдѣланныя наблюденія надъ тѣмъ, что жидкая углекислота показываетъ очень сильную сжимаемость отъ давленія и очень большой коэффициентъ расширенія отъ тепла: и то, и другое значительно превосходятъ эти свойства у обыкновенныхъ жидкостей. Что же касается газовъ выше критической точки, по все-таки вблизи ея, то сжимаемость представляетъ замѣчательную неправильность. Кривыя, выражающія измѣненія объема газобразной углекислоты съ давленіемъ при температурахъ  $+ 14,1^{\circ}$  и  $+ 21,5^{\circ}$ , сходныя между собою, совершенно отличаются отъ кривыхъ для температуръ выше  $30,92^{\circ}$ . Такъ при  $31,1^{\circ}$  объемъ убываетъ при возрастаніи давленія скорѣе, чѣмъ слѣдуетъ по закону Маріота, пока давленіе не дойдетъ до 73 атмосферъ; при дальнѣйшемъ возрастаніи давленія объемъ убываетъ очень быстро, такъ что при переходѣ давленія отъ 73 атмосферъ до 75, слѣдовательно при возрастаніи давленія всего на  $\frac{1}{37}$ , объемъ уменьшается вдвое. Это уменьшеніе объема не совершается разомъ, какъ при образованіи жидкости, когда сжимаютъ при температурахъ ниже критической точки, но происходитъ непрерывно по мѣрѣ возрастанія давленія. Несмотря на такое быстрое уменьшеніе объема, все-таки содержимое трубки не представляетъ распадѣнія на двѣ среды, жидкую и газообразную, какъ это бываетъ ниже  $30,92^{\circ}$ . Когда давленіе дойдетъ до 77 атмосферъ при  $31,1^{\circ}$ , то при дальнѣйшемъ сжатіи объемъ уменьшается медленнѣе; тогда онъ равенъ тому объему, который занимала бы жидкая углекислота при томъ же давленіи и той же температурѣ, если бы она продолжала сжиматься отъ давленія и расширяться отъ нагрѣванія по тѣмъ же законамъ, которыми она дѣйствительно слѣдуетъ,



пока жидка. Кривая сжимаемости при  $32,6^\circ$  совершенно подобна кривой при  $31,1^\circ$ , но падение ея менѣе крутое, чѣмъ послѣдней; при  $35,5^\circ$  уже не замѣчается почти вовсе такого быстрого убыванія при извѣстномъ давленіи, какъ при температурѣ  $31,1^\circ$ . Наиболѣе быстрое уменьшеніе объема при  $35,5^\circ$  происходитъ между давленіями въ 76 и 87 атмосферъ, но здѣсь уменьшеніе объема до  $\frac{1}{2}$  отвѣчаетъ нарастанію давленія на  $\frac{1}{7}$ . При  $35,5^\circ$  подъ давленіемъ въ 107 атмосферъ объемъ тотъ же, какой вычисляется при этихъ условіяхъ для жидкой углекислоты. При  $48,1^\circ$  неправильность, замѣчаемая въ кривыхъ для температуръ отъ  $31^\circ$  до  $35^\circ$ , почти совершенно исчезаетъ, и кривая принимаетъ тотъ же характеръ, какой представляетъ сжимаемость постоянныхъ газовъ, хотя сжатіе все-еще сильнѣе, чѣмъ слѣдуетъ по закону Маріота; при 109 атмосферахъ объемъ ея тотъ же, какъ вычисленный для жидкой углекислоты. Такимъ образомъ, вблизи критической точки, но выше ея, газъ сжимается такъ, какъ будто онъ переходитъ въ жидкость, между тѣмъ какъ на самомъ дѣлѣ все-таки получается газъ, а не жидкость. Андрюсъ предлагаетъ называть парами газы при температурахъ ниже критической точки, оставляя названіе газовъ для температуръ выше ея.

Пары жидкостей, даже насыщенные, болѣею частью безцвѣтны и невидимы, какъ и газы. Но если паръ подвергается быстрому охлажденію во всей своей массѣ, то онъ нерѣдко образуетъ облако, туманъ, или видимый паръ. Образованіе такого облака наблюдается и во многихъ другихъ случаяхъ, когда вслѣдствіе химической реакціи образуется изъ газовъ жидкость, напр. когда дымятся на воздухѣ различныя крѣпкія кислоты, нѣкоторые летучіе алкалоиды, хлорангидриды, поглощая изъ воздуха влажность, или когда пары азотистокислаго амиака и другихъ веществъ разлагаются свѣтомъ. Физическое строеніе этихъ облаковъ представляютъ себѣ различно. Большинство, со временъ Сосюра принимаетъ, что облака, носящіяся въ атмосферѣ состоятъ изъ водяныхъ мелкихъ пузырьковъ, заключающихъ воздухъ. Другіе же склонны видѣть въ нихъ просто микроскопическія капли жидкости. Тессанъ (въ 1856 г.) указывалъ, что въ такихъ мелкихъ пузырькахъ, вслѣдствіе большой кривизны пленки, воздухъ долженъ бы былъ находиться подъ большимъ давленіемъ и потому растворялся бы въ водяной оболочкѣ въ большемъ количествѣ, чѣмъ внѣшній воздухъ, и вслѣдствіе этого просачивался бы наружу до тѣхъ поръ, пока пузырекъ не спался бы въ массивную каплю. Микроскопическія капли должны бы были также плавать въ воздухѣ, какъ и пузырьки, не падая на землю. Можно было бы возразить, что если бы это были капли, то облака и туманъ показывали бы явленіе радуги. Но это возраженіе устраняется микроскопическою величиною капель (Райльяръ).

Извѣстно, что такія облака при падающемъ свѣтѣ кажутся бѣлыми, а

при проходящемъ свѣтѣ въ толстомъ слоѣ непрозрачны. Форбесъ <sup>1)</sup> наблюдалъ еще форму сгущенія пара, промежуточную между невидимымъ паромъ и облакомъ. Онъ замѣтилъ, что когда водяной паръ вылетаетъ изъ паровика, въ которомъ онъ находится подъ большимъ давленіемъ (напр. до  $4\frac{1}{2}$  атмосферъ), то на известной высотѣ надъ отверстіемъ паръ кажется прозрачнымъ, но оранжеваго цвѣта въ проходящемъ свѣтѣ. Непосредственно надъ отверстіемъ паръ прозраченъ и безцвѣтенъ, затѣмъ на известной высотѣ онъ становится оранжевымъ, еще выше онъ мутнѣетъ и наконецъ переходитъ въ непрозрачное бѣлое облако. Цвѣтъ этотъ похожъ на цвѣтъ паровъ азотчоватой кислоты. Форбесъ изслѣдовалъ его спектръ поглощенія и нашелъ, что въ немъ просто затемнена вся фіолетовая часть спектра, а никакихъ абсорціонныхъ полосъ не замѣчается, между тѣмъ какъ изслѣдованный въ тѣхъ же условіяхъ освѣщенія и пр. спектръ поглощенія паровъ азотчоватой кислоты показалъ совершенно ясно абсорціонныя полосы. Все явленіе, по мнѣнію Форбеса, наиболѣе сходно съ опалесценціею. Поэтому должно полагать, что это окрашиваніе вызывается появленіемъ еще болѣе мелкихъ, жидкихъ капель, чѣмъ въ облакахъ.

Относительно сгущенія паровъ въ облака нужно замѣтить еще одно обстоятельство. Облака, носящіяся въ атмосферѣ, болшею частію, даже зимою при довольно низкихъ температурахъ, содержатъ жидкія, а не твердыя частицы воды; потому что при образованіи мелкихъ льдинокъ получаютъ такія оптическія явленія, которыхъ обыкновенныя облака не представляютъ. Изъ этого слѣдуетъ, что вода въ видѣ облаковъ можетъ существовать въ жидкомъ состояніи ниже  $0^{\circ}$ , что и не удивительно, потому что переохлажденіе значительно облегчается раздробленностію жидкости.

---

<sup>1)</sup> Forbes, Poggend. Ann. 47, 593; 1839.

## ГЛАВА IV.

### ФИЗИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРІЯ.

Въ двухъ предшествовавшихъ главахъ были указаны переходящія измѣненія, которымъ подвергаются вещества при дѣйствіи механическихъ силъ или тепла. Всѣ эти измѣненія были такого рода, что исчезали или тотчасъ по удаленіи причинъ, ихъ вызвавшихъ, или исчезали медленно, но все-таки сами собою (напр. при такъ называемомъ упругомъ послѣдѣйствіи, при возвращеніи къ первоначальному объему послѣ нагрѣванія стекла и каучука и проч.). Измѣненія послѣдняго рода представляютъ постепенный переходъ къ измѣненіямъ болѣе прочнымъ, остающимся въ веществахъ и по удаленіи причинъ, ихъ вызвавшихъ, такъ что требуется приложеніе новыхъ силъ, чтобы вызвать обратное превращеніе. Въ этихъ случаяхъ вещество превращается уже въ другое вещество.

Долгое время думали, что когда вещество превращается, то измѣняется и его составъ. Въ концѣ прошлаго столѣтія и въ началѣ нынѣшняго принимали, какъ аксіому, что вещества одинаковаго состава не могутъ имѣть различныхъ свойствъ. Правило Гайи, что вещества одинаковаго состава всегда имѣютъ одинаковую кристаллическую форму, составляло частный случай этого взгляда. Поэтому первыя наблюденія надъ различіемъ свойствъ одинаково составленныхъ веществъ, сдѣланныя именно на кристаллической формѣ, были встрѣчены недовѣриемъ. Вокеленъ въ концѣ прошлаго столѣтія старался доказать тожество состава анатаза и рутила, двухъ минераловъ съ различною кристаллическою формою и различными свойствами. Около того же времени Клапротъ и Вокеленъ нашли, что известковый шпатъ и аррагонитъ имѣютъ оба составъ углекислой извести; въ 1800 г. это было подтверждено тщательными изслѣдованіями Тенара. Въ 1821 г. на кисломъ фосфорнокисломъ натрѣ, а въ 1823 г. на сѣрѣ было вновь доказано Митчерлихомъ существованіе различныхъ кристаллическихъ формъ у веществъ одного состава. Митчерлихъ назвалъ это явленіе *диморфизмомъ*.

Одновременно съ открытіемъ диморфизма накопились мало по малу и другіе факты различія свойствъ при тожествѣ состава. Такъ Берцеліусъ и Деви (въ 1811 г.) наблюдали, что окиси хрома, цирконія, сурьяноокислыя соли и пр. послѣ сильнаго нагрѣванія, не измѣняя своего состава, дѣлаются гораздо менѣе способными растворяться въ кислотахъ, чѣмъ до нагрѣванія, и они же замѣтили, что переходъ изъ одного состоянія въ другое сопровождается самостоятельнымъ накалivanіемъ, т. е. выдѣленіемъ тепла и свѣта. Кобель (въ 1825 г.), съ другой стороны, замѣтилъ, что нѣкоторые силикаты послѣ плавленія легче разлагаются кислотами, чѣмъ до него, и это тоже не сопровождается измѣненіемъ состава. Берцеліусъ въ 1817 году доказалъ существованіе двухъ видоизмѣненной оловянной кислоты.

Несмотря на накопленіе столькихъ фактовъ, въ наукѣ продолжала держаться прежняя аксіома, и замѣчательно, что Берцеліусъ, самъ наблюдавшій факты, противорѣчащія ей, все-таки принималъ ее. Французскіе химики въ этомъ отношеніи опередили Берцеліуса. Бю и Тенаръ еще въ 1807 г. высказали (по поводу аррагонита и швестковаго шпата), что мельчайшія частицы, соединяясь между собою въ одинаковыхъ пропорціяхъ, могутъ въ то же время соединиться различнымъ способомъ. Гей-Люсакъ, замѣтивъ (въ 1814 г.), что укусуная кислота и древесина, между собою, а также сахаръ, крахмалъ и камедь, между собою, составлены одинаково, тоже высказалъ, что химическій характеръ зависитъ не отъ одного состава, но также отъ способа расположенія мельчайшихъ частицъ. Такимъ образомъ Гей-Люсакъ, хотя основывался на не вполнѣ вѣрныхъ фактахъ (потому что напр. составъ сахара и крахмала не тождественъ) и обладалъ свою мысль въ нѣсколько гипотетическую форму, все таки былъ ближе къ истинѣ, чѣмъ Берцеліусъ, такъ какъ высказывалъ возможность различія свойствъ при одинаковости состава. Ту же идею около того же времени высказали Шеврель, Кастнеръ и Мейнерке, Фарадей.

Между тѣмъ продолжали появляться новые факты въ томъ же направленіи. Такъ Велеръ и Либихъ доказали, что цѣновоя и гремучая кислота имѣютъ одинаковый составъ; англійскіе химики (Дальтонъ, Генри, Фарадей) открыли углеводороды, одинаково составленные, такъ называемые полимеры. Открытіе трехъ фосфорныхъ кислотъ (орто-, пара-и мета-) играло тоже нѣкоторую роль въ исторіи этого вопроса, хотя на самомъ дѣлѣ эти 3 кислоты имѣютъ различный составъ и одинаковость состава ихъ принималась тогда на основаніи господствовавшихъ въ то время теоретическихъ взглядовъ. Такое умноженіе фактовъ, представляемыхъ разнообразными веществами, заставило наконецъ и Берцеліуса (въ 1830 г.) отказаться отъ прежняго мнѣнія и признать возможность существованія веществъ одного со-

става, но съ разными свойствами. Онъ назвалъ это явленіе *изомерією* <sup>1)</sup>. Въ настоящее время число извѣстныхъ случаевъ изомеріи громадное, и она играетъ въ современной химіи очель важную роль.

Какъ многочисленны могутъ быть изомерныя состоянія при одномъ и томъ же составѣ, видно изъ слѣдующихъ примѣровъ. Сѣра извѣстна аморфная растворимая въ сѣрнистомъ углеродѣ и аморфная нерастворимая, ромбическая и моноклиномѣрная; въ парахъ существуетъ двухъатомная и шестиатомная. Углеводородовъ состава  $C_{10}H_{16}$  Бертелло насчитываетъ до 60; они различаются запахомъ, удѣльнымъ вѣсомъ, точкою кипѣнія, вращательною способностію, большею или меньшею способностію окисляться, составомъ и свойствами хлоридратовъ, и пр. Сахаристыхъ веществъ состава  $C_6H_{12}O_6$  извѣстно по крайней мѣрѣ 7: правая глюкоза или виноградный сахаръ, левулоза, недѣятельная глюкоза, галактоза (изъ молочнаго сахара), свкалнитъ, сорбинъ, инозитъ; они различаются вращательною способностію, кристаллическою формою, растворимостію, способностію бродить и отношеніемъ къ реагентамъ.

Разсмотрѣніе различныхъ случаевъ изомеріи показываетъ, что существованіе изомеровъ преимущественно замѣчается въ твердомъ состояніи или у веществъ сложныхъ, т. е. представляющихъ соединеніе нѣсколькихъ элементовъ. При томъ, чѣмъ составъ сложнѣе, тѣмъ больше изомеровъ встрѣчается. Поэтому очень естественно заключить, что здѣсь изомерія есть слѣдствіе сложности состава. Но сложность состава отнюдь не единственная причина изомеріи, потому что хорошо извѣстны случаи ея у различныхъ элементовъ; едва ли даже не большая часть простыхъ веществъ существуютъ въ различныхъ видоизмѣненіяхъ. Этотъ фактъ въ свою очередь заставляетъ заключить, что и у сложныхъ веществъ не всякая изомерія есть слѣдствіе сложности состава, но что нѣкоторые виды ея не зависятъ отъ состава. Такимъ образомъ мы видимъ, что изомерія бываетъ двоякая: зависящая и независящая отъ состава. Изомерія простыхъ веществъ представляетъ еще дальнѣйшее различіе. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ изслѣдованіе плотности пара и другихъ свойствъ показываетъ, что все отличіе одного изомера отъ другаго основывается на томъ, что одинъ изъ нихъ уплотнился вдвое, втрое, въ полтора раза, въ простомъ численномъ отношеніи, и такимъ образомъ превратился въ свой изомеръ. Это такъ называемая *полимерія*. Ее можно разсматривать также, какъ образованіе соединенія между тождественными веществами; вещество соединяется съ самимъ собою совершенно такъ же, какъ оно соединяется съ другимъ веществомъ. Въ другихъ случаяхъ изомерія простыхъ

<sup>1)</sup> Эти историческія замѣчанія взяты мною у Коппа, *Entwicklung der Chemie in neuere Zeit*. Изъ общихъ статей по изомеріи можно увавать въ Gmelin, *Handbuch der Chemie*, гл. I, 93; 5 Aufl., 1852, и въ Berthelot, *Chimie organique fondée sur la synthèse*, гл. II, 658; 1860.

веществъ не представляетъ подобнаго кратнаго численнаго отношенія въ свойствахъ и ее нельзя разсматривать, какъ образованія соединенія между тождественными веществами. Этотъ послѣдній видъ изомеріи есть такъ называемая *физическая изомерія*. Всѣ же остальные виды ея, т. е. полимерія и изомерія, основанная на сложности состава, представляютъ *химическую изомерію*. Название «химическая» приложимо на томъ основаніи, что здѣсь изомерія есть результатъ чисто-химическаго явленія—образованія соединенія. Но, конечно раздѣленіе между всѣми этими видами изомеріи не очень рѣзкое, и извѣстны переходные случаи. Такъ какъ разсмотрѣніе химической изомеріи требуетъ предварительнаго разсмотрѣнія явленій соединенія и разложенія, тоя ограничусь здѣсь одною физическою изомеріею

Итакъ физическою изомеріею я буду называть различіе свойствъ веществъ при тождествѣ состава, если это различіе не можетъ быть объяснено образованіемъ соединенія. Бертелло называетъ физическими изомерами такіе, различіе которыхъ исчезаетъ при образованіи соединеній съ какимъ-нибудь третьимъ веществомъ. Но многіе полимеры теряютъ свою полимерность при образованіи соединеній. Если держаться опредѣленія Бертелло, то придется причислять къ химическимъ изомерамъ такъ называемые *оптические* изомеры, которые переходя въ соединенія сохраняютъ свою вращательную способность. Эти изомеры, представляя и въ нѣкоторыхъ другихъ отношеніяхъ сходство съ химическими, не лишены также аналогіи съ физическими; ихъ нужно поэтому считать переходными между тѣми и другими.

Чаще всего встрѣчаются изомеры между веществами, находящимися въ твердомъ состояніи. Существованіе физической изомеріи въ твердаго состоянія пока не доказано. Физическая изомерія твердыхъ веществъ исчезаетъ не только при образованіи соединеній съ новымъ веществомъ, но даже при раствореніи и плавленіи ихъ, т. е. растворы, приготовленные изъ двухъ физическихъ изомеровъ тождественны, или по расплавленіи два такихъ изомера даютъ одну и ту же жидкость. Это показываетъ, что физическая изомерія есть по преимуществу слѣдствіе твердаго состоянія вещества, что совершенно согласно съ большею сложностію твердаго состоянія предъ другими главными физическими состояніями и со свойствомъ твердыхъ веществъ измѣняться прочнымъ образомъ подъ вліяніемъ механическихъ дѣятелей.

**Постоянные измѣненія, происходящія отъ дѣйствія механическихъ силъ.** При разсматриваніи различныхъ видовъ измѣненій твердыхъ веществъ, прежде всего является вопросъ, измѣняются ли свойства ихъ при раздробленіи? Дѣйствительно извѣстно, что порошки кажутся вообще свѣтлѣе, чѣмъ сплошные куски, очень мелко-раздробленные осадки показываютъ большій удѣльный вѣсъ (Розе), чѣмъ болѣе крупныя тѣла <sup>1)</sup>, и наконецъ въ

<sup>1)</sup> Фивръ и Вальсонъ (С. R. 1872), впрочемъ, не замѣчали разницы въ удѣльномъ вѣсѣ порошка и кристалловъ сѣрнокислаго кали.

порошкѣ вещества легче подвергаются дѣйствию растворителей и реагентовъ. Но все эти различія составляютъ простое слѣдствіе увеличенной поверхности (возрастаніе удѣльнаго вѣса только кажущееся) и потому не составляютъ перемѣны свойствъ вещества, а свойствъ тѣла.

При всякомъ растягиваніи или сжиманіи твердыхъ тѣлъ, если перейдемъ предѣлъ упругости, т. е. когда тѣло не возвращается къ прежнимъ размѣрамъ и формѣ по прекращеніи растягиванія или сжиманія, необходимо должны измѣняться и свойства самаго вещества. Дѣйствительно, извѣстно, что кованные металлы нѣсколько отличаются по свойствамъ отъ литыхъ. Удѣльный вѣсъ при ковкѣ и плющеніи большею частію повышается, что замѣчено для латуни, бронзы, сплавовъ мѣди съ желѣзомъ, цинка, кадмія, олова, свинца, мѣди, серебра, золота. Напр. по Бриссону удѣльный вѣсъ литаго серебра 10,474, а кованаго 10,510. Сплавленное подъ бурою и селитрою золото имѣло удѣльный вѣсъ 19,2985; тотъ же образецъ выбитый въ монету, имѣлъ удѣльный вѣсъ 19,3282; вновь сплавленный имѣлъ 19,3022 и опять выбитый въ монету 19,3369 (Густавъ Розе). Это возрастаніе плотности частію происходитъ отъ уничтоженія при ковкѣ мелкихъ пустотъ, которыя могли образоваться при плавленіи. Для мѣди Ришъ доказалъ это опытомъ. Именно онъ замѣтилъ, что литая мѣдь, полежа въ какой-нибудь жидкости, напр. бензолѣ или водѣ, увеличивается въ вѣсѣ и теряетъ эту способность увеличиваться въ вѣсѣ послѣ ковки. Но онъ же доказалъ, что латунь и бронза не увеличиваются въ вѣсѣ при лежаніи въ жидкостяхъ, слѣдовательно не имѣютъ порозности, между тѣмъ при ковкѣ онѣ увеличиваютъ удѣльный вѣсъ. По Ришу,ковка не измѣняетъ замѣтно удѣльнаго вѣса аллюминіевой бронзы, удѣльный же вѣсъ отваренной стали уменьшается при ковкѣ.

По Купферу кованная и плющенная мѣдь имѣютъ большій коэффициентъ упругости, т. е. растягиваются грузомъ на меньшую величину, чѣмъ литая.

Коэффициентъ расширенія отъ тепла измѣняется отъ ковки различно: иногда онъ уменьшается, иногда увеличивается. Для цинка онъ, повидимому, увеличивается: по Смитону, литой цинкъ имѣетъ коэффициентъ линейнаго расширенія 0,00294, а кованный цинкъ 0,00310; по Кальверту и Джонсону цинковая палка, литая вертикально, слѣдовательно когда металлъ долженъ быть нѣсколько сжать отъ собственной тяжести, имѣетъ большій коэффициентъ расширенія, чѣмъ палка, литая горизонтально. Напротивъ того, у мѣди коэффициентъ расширенія уменьшается отъ ковки и относится къ коэффициенту расширенія литой мѣди, какъ 104,4: 111,4 (Кальвертъ и Джонсонъ). Латунная проволока (слѣдовательно вытянутый металлъ), имѣетъ большій коэффициентъ расширенія (0,00193), чѣмъ литая латунь (0,00187) (Смитонъ).

Теплоемкость мѣди при ковкѣ уменьшается; но Реньо теплоемкость мѣди послѣ холоднойковки изъ 0,0947 сдѣлалась 0,0934. Когда эта прокованная мѣдь была размягчена накаиваніемъ докрасна и вновь охлаждена, то теплоемкость снова возрасла до прежней величины.

**Закаиваніе.**—Твердые вещества подвергаются особому измѣненію, если ихъ нагрѣвають до высокой температуры и потомъ быстро охлаждають, напр. погруженіемъ въ холодную воду. Это называется *закаиваніемъ*. Большая часть наблюденій надъ закаиваніемъ относятся къ металламъ, такъ какъ этимъ путемъ измѣняютъ въ техникѣ ихъ механическія свойства сообразно употребленію, для котораго они предназначаются. Но закаиваніе наблюдалось также и на другихъ твердыхъ веществахъ, напр. на стеклѣ и кварцѣ. Такъ кварцъ легче разбивается и толчется, если его разогревають и потомъ быстро охлаждають. Замѣчательно, что закаиваніе производитъ на различные вещества прямо противоположныя дѣйствія. Такъ удѣльный вѣсъ иногда увеличивается, иногда уменьшается. Отъ закаиванія удѣльный вѣсъ увеличивается: у бронзы (съ 20% олова), латуни. Уменьшается: у стали, мѣди, стекла. Каронъ доводилъ послѣдовательными закаиваніями удѣльный вѣсъ стали съ 7,817 до 7,743; по наблюденіямъ Риппа уд. в. стали при закаиваніи переходитъ отъ 7,839 въ 7,735. Возрастаніе удѣльнаго вѣса бронзы и латуни при закаиваніи Рипшъ объясняетъ образованіемъ химическихъ соединеній между металлами, входящими въ составъ сплавовъ. Известно, что сталь и большая часть металловъ отъ закаиванія дѣлается тверже; напротивъ того, бронза дѣлается мягче (Рипшъ). При закаиваніи предѣлы упругости и сопротивленіе разрыву (абсолютная твердость) тоже увеличиваются. Коэффициентъ расширенія отъ тепла закаленной стали больше, чѣмъ мягкой: 0,001402 для первой и 0,001038 для второй по Кальверту и Джонсону, тоже—но болѣе давнимъ наблюденіямъ Смита. Теплоемкость закаленной стали больше, чѣмъ мягкой (Реньо). По Беккерелю электропроводность серебра, мѣди и золота въ закаленномъ состояніи меньше, чѣмъ въ отпущенномъ, напр. для серебра въ пропорціи 93,5 : 100. По Гмеліну<sup>1)</sup> закаленные металлы растворяются въ кислотахъ медленнѣе, чѣмъ отпущенные.

**Пассивность металловъ.**—По всей вѣроятности съ этими измѣненіями твердыхъ веществъ должно сопоставить такъ называемую пассивность металловъ, потому что объясненіе ея образованіемъ тонкаго слоя окиси или поляризаціею, т. е. накопленіемъ на поверхности раствореннаго кислорода, не можетъ считаться удовлетворительнымъ<sup>2)</sup>. Значительная

<sup>1)</sup> Handbuch, I, 36; 1852.

<sup>2)</sup> Старыя наблюденія надъ пассивностью металловъ собраны довольно полно въ Gmelin, Handbuch d. Ch. I, 325; изд. 1852.



часть металловъ — желѣзо, алюминій, кобальтъ, никкель, мѣдь, вѣсмуть, олово — по погруженіи въ крѣпкую азотную кислоту, не измѣняя своей наружности, измѣняютъ свои свойства. Эти измѣненія состоятъ главнымъ образомъ въ измѣненіи электровозбудительной силы металла (онъ дѣлается болѣе электроотрицательнымъ) и въ измѣненіи его химическихъ свойствъ, въ полученіи болѣе трудной способности къ реакціямъ. Это явленіе было открыто Кейромъ въ концѣ прошлаго столѣтія на желѣзѣ, на которомъ преимущественно изучалось оно и послѣ того.

Желѣзо можетъ быть приведено въ пассивное состояніе различными способами: 1) нагреваніемъ до накаливанія въ атмосферѣ, содержащей кислородъ<sup>1)</sup>; 2) погруженіемъ на короткое время въ дымящуюся азотную кислоту уд. в. 1,5 или въ смѣсь азотной кислоты уд. в. 1,35 и крѣпкой сѣрной кислоты; 3) многократнымъ погруженіемъ въ обыкновенную азотную кислоту (уд. в. 1,35)<sup>2)</sup>; 4) погруженіемъ въ перекись водорода, въ кислоты хромовую, хлорную, бромную или іодную, въ крѣпкій растворъ азотнокислаго серебра; 5) погруженіемъ въ азотную кислоту плавѣстной концентраціи, при одновременномъ прикосновеніи желѣза съ платиною, которая тоже погружается въ ту же азотную кислоту, напр. когда погружаются оба металла въ видѣ проволокъ, обмотанныхъ одна около другой, вмѣсто платины можно взять уголь<sup>3)</sup>; наконецъ, 6) погруженіемъ желѣза, какъ положительнаго полюса батареи, въ какой-нибудь электролитъ (напр. въ разбавленную сѣрную или азотную кислоту). Въ послѣднемъ способѣ полученія пассивнаго желѣза необходимо сначала погрузить отрицательный полюсъ и цѣпь замкнуть погруженіемъ желѣза въ ту же жидкость. Если же погружаютъ въ азотную кислоту сначала желѣзо, соединенное съ положительнымъ полюсомъ батареи, а потомъ отрицательный полюсъ, то оно не дѣлается пассивнымъ и легко растворяется.

Такъ какъ желѣзо съ платиною (или углемъ) и азотной кислотой образуютъ гальваническую цѣпь, то 5-й способъ полученія пассивнаго желѣза сводится на 6-й. По Шену<sup>4)</sup> для возбужденія пассивности желѣза прикос-

<sup>1)</sup> Желѣзо не дѣлается пассивнымъ при нагреваніи его въ ртути, расплавленомъ дикѣ или сухомъ водородѣ. Вѣроятно, вслѣдствіе накаливанія въ воздухѣ большая часть метеорнаго желѣза (по наблюденіямъ Велера) пассивна. Пассивно также самородное желѣзо изъ Овиофака въ Гренландіи.

<sup>2)</sup> При этомъ азотная кислота сначала сильно дѣйствуетъ на желѣзо, но послѣ нѣсколькихъ погруженій дѣйствіе прекращается. По Муссону повторенное выниманіе и погруженіе проволоки можетъ быть замѣнено (болѣе продолжительнымъ) ввбалтываніемъ жидкости.

<sup>3)</sup> На этомъ основаніи сталь и чугуны дѣлаются пассивными въ азотной кислотѣ, дѣйствующей на мягкое желѣзо.

<sup>4)</sup> Schön, Jahresb. f. Ch. 1871, 124.

сповеніємъ съ электроотрицательными тѣлами (платиною, углемъ) всеравно, касаются ли они другъ друга подъ азотною кислотою, или прикосновение установлено виѣ жидкости и затѣмъ оба тѣла погружаются въ нее. При этомъ необходима извѣстная пропорціональность между величинами желѣзнаго куска и тѣхъ тѣлъ, которыми на него дѣйствуютъ: напр. тонкая платиновая проволока не можетъ сдѣлать пассивнымъ толстый желѣзный брусокъ. Такъ какъ желѣзо, дѣлаясь пассивнымъ, становится болѣе электроотрицательнымъ, то погруженіе въ азотную кислоту уд. в. 1,35 активной желѣзной проволоки, касающейся однимъ концемъ пассивной проволоки (при чемъ сначала погружается въ кислоту пассивная проволока, а потомъ активная), переводитъ активную проволоку тоже въ пассивное состояніе.

Проволока, погруженная въ азотную кислоту только частію и защищенная въ непогруженной части стеклянною трубкою или мастикою, дѣлается пассивною только въ погруженной части; на внѣшнюю часть, выходящую изъ жидкости, пассивность не распространяется. Но если эту проволоку согнуть и опустить въ обыкновенную азотную кислоту пассивный конецъ ея, а потомъ активный, то и послѣдній дѣлается пассивнымъ.

При образованіи пассивнаго состоянія погруженіемъ въ азотную кислоту существенную роль играетъ температура. По наблюденіямъ Ордуэ<sup>1)</sup>, чѣмъ слабѣе кислота, тѣмъ ниже должна быть температура во время дѣйствія ея на желѣзо. Такъ азотная кислота уд. в. 1,38 можетъ дѣлать желѣзо пассивнымъ не выше  $+ 31^{\circ}$ . Предѣлъ дѣйствія кислоты уд. в. 1,42 лежитъ при  $55^{\circ}$ , а красной дымящейся кислоты того же удѣльнаго вѣса при  $82^{\circ}$ . Образованіе пассивнаго состоянія желѣза подъ вліяніемъ прикосновенія съ платиною или углемъ происходитъ тоже тѣмъ легче, чѣмъ ниже температура (Шенбейнъ, Ренаръ).

Особенный способъ возбужденія пассивнаго состоянія наблюденъ Андрьюсомъ для висмута. Онъ вливалъ расплавленный висмутъ въ стеклянную трубку и по охлажденіи расширявалъ трубку вмѣстѣ съ металломъ; тогда въ расплавленномъ мѣстѣ висмутъ оказывался пассивнымъ.

Пассивное желѣзо имѣетъ совершенно чистую блестящую поверхность. Оно не растворяется, по крайней мѣрѣ быстро, въ обыкновенной азотной кислотѣ удѣльнаго вѣса 1,35<sup>2)</sup>, въ которой активное желѣзо растворяется

<sup>1)</sup> Ordway, Jahresb. f. Ch. 1865, 264.

<sup>2)</sup> Собственно говоря отношеніе пассивнаго желѣза къ азотной кислотѣ нельзя еще считать вполне выясненнымъ, потому что имѣются, какъ видно будетъ изъ дальнѣйшаго изложенія, противорѣчивыя другъ другу показанія (ср. показанія Буффа и Шенбейна). Впрочемъ все же, что азотное желѣзо вообще медленно реагируетъ съ азотною кислотою, чѣмъ активное. Но такъ какъ степеней пассивности много, то и замедленіе бываетъ различное и можетъ быть въ нѣкоторыхъ случаяхъ доходить до полной недѣятельности.

легко съ выдѣленіемъ газовъ; пассивное желѣзо не растворяется также въ растворѣ мѣднаго купороса и не выдѣляетъ изъ него мѣди. Если желѣзная проволока составляетъ гальваническую пару съ платиною проволокою, съ которою она соединена посредствомъ мультпликатора, и обѣ проволоки погружаются, сначала платиновая, потомъ желѣзная, въ азотную кислоту удѣльнаго вѣса 1,35; то желѣзная проволока дѣлается пассивною, и вмѣстѣ съ тѣмъ мультпликаторъ показываетъ токъ, идущій отъ желѣза черезъ жидкость къ платинѣ. Этотъ токъ, сначала очень сильный, быстро ослабѣваетъ, но затѣмъ продолжается въ теченіе нѣсколькихъ дней безъ перемѣны. Въ это время желѣзо замѣтно растворяется въ азотной кислотѣ и исчезаетъ наконецъ совершенно (Буффъ). Такимъ образомъ и пассивное желѣзо, по крайней мѣрѣ нѣкоторые виды его, не теряетъ воиной способности реагировать съ азотной кислотой, а только дѣлается труднѣе доступнымъ дѣйствию ея. Кроме отношенія къ азотной кислотѣ и мѣдному купоросу, большая химическая индифферентность пассивнаго желѣза выражается также въ неспособности возстановить серебро изъ раствора ляписа, а также въ болѣе слабой реакціи съ разбавленною сѣрною кислотой. Мартенсъ <sup>1)</sup> опускалъ двѣ совершенно одинаковыя желѣзныя пластинки, одну пассивную (сдѣланную такою нагреваніемъ и потомъ погруженіемъ въ обыкновенную азотную кислоту), другую активную, въ 2 опрокинутые цилиндра съ разбавленною сѣрною кислотой и наблюдалъ время, въ которое въ каждомъ изъ нихъ собирался извѣстный объемъ водорода. Оказалось, что для выдѣленія 140 куб. с. м. водорода активное желѣзо употребило 7 минутъ, а пассивное для выдѣленія того же количества водорода потребовало 17 минутъ. И уже упоминалъ, что пассивное желѣзо въ электрическомъ ряду является гораздо болѣе отрицательнымъ, чѣмъ активное. Такимъ образомъ, желѣзо, дѣлаясь пассивнымъ, становится болѣе похожимъ на платину и подобныя ей металлы, отличающіеся большою химическою индифферентностью и электроотрицательнымъ характеромъ. На этомъ основаніи предлагали даже замѣнять платину въ элементахъ Грове пассивнымъ желѣзомъ, но на практикѣ оказалось, что послѣднее не можетъ воиной замѣнить первую, потому что хотя мало, но все-таки разрушается азотною кислотой.

Пассивное состояніе желѣза сосредоточено на его поверхности и можетъ быть прекращено удаленіемъ поверхностнаго слоя. Не рѣшено только, какъ тонокъ этотъ поверхностный слой и какъ легко онъ удалится. По Буффу достаточно хорошо обмыть желѣзо, сдѣланное пассивнымъ погруженіемъ въ азотную кислоту, чтобы возвратитъ ему активность; тогда какъ, по болѣе новымъ наблюденіямъ Реньона <sup>2)</sup>, обмываніе, совершаемое съ извѣстными

<sup>1)</sup> Martens, Poggend. Ann. 55, 442; 1842.

<sup>2)</sup> P. de Regnon, C. R. 79, 299; 1874.

предосторожностями, не удаляетъ пассивнаго слоя. Показаніе Реньона кажется вѣроятнѣе. Но во всякомъ случаѣ шлифовка уничтожаетъ пассивность металла <sup>1)</sup>. Пассивное состояніе, образовавшееся въ какомъ нибудь мѣстѣ желѣза, ~~не~~ распространяется само собою, даже чрезъ долгое время, на весь кусокъ. Такъ при нагреваніи дѣлается пассивнымъ только тотъ конецъ желѣзной проволоки, который нагревается; при погруженіи (съ предосторожностью относительно дѣйствія паровъ) въ крѣпкую азотную кислоту проволока дѣлается пассивною только до того мѣста, до котораго доходило соприкосновеніе съ азотною кислотой. Въ чемъ состоитъ это измѣненіе поверхности, остается нерѣшеннымъ; не извѣстно, происходитъ ли здѣсь уплотненіе, выдѣленіе тепла и пр. Вѣроятно можно было бы рѣшить эти вопросы, приводя въ пассивное состояніе (при низкихъ температурахъ) желѣзные опилки. Попытка получить пассивный желѣзный порошокъ, для чего бралось желѣзо, восстановленное водородомъ изъ окиси, была сдѣлана Гмелинымъ, но не дала опредѣленныхъ результатовъ <sup>2)</sup>.

Повидимому приходится различать разныя степени пассивности желѣза. Химическая индиферентность пассивнаго желѣза и прочность пассивнаго состоянія различны, смотря по тому, какимъ дѣятеlemъ оно вызвано. Шенбейнъ замѣчаетъ, что какимъ бы способомъ ни дѣлалось желѣзо пассивнымъ, оно бываетъ нерастворимо въ азотной кислотѣ удѣльнаго вѣса 1,35, въ болѣе же слабой кислотѣ оно растворяется. Исключеніе изъ этого составляетъ желѣзо, находящееся пассивнымъ въ дѣйствіе соприкосновенія съ положительнымъ полюсомъ гальванической батареи. Оно же замѣчаетъ, что желѣзо, сдѣланное пассивнымъ чрезъ прикосновеніе (во время погруженія въ азотную кислоту) съ пассивнымъ желѣзомъ, легче теряетъ свою пассивность, чѣмъ то, которое сдѣлано пассивнымъ непосредственно, т. е. или нагреваніемъ, или погруженіемъ въ азотную кислоту удѣльнаго вѣса 1,5, или функционированіемъ, какъ положительнаго полюса батареи. Слабость пассивнаго состоянія выражается также въ томъ, что такое пассивное желѣзо не можетъ дѣлать пассивнымъ другое, активное желѣзо при погруженіи ихъ вмѣстѣ въ азотную кислоту.

Преращеніе пассивнаго состоянія желѣза вызывается слѣдующими причинами. Дѣйствіемъ болѣе слабой азотной кислоты; чѣмъ слабѣе кислота, тѣмъ легче, т. е. тѣмъ при болѣе низкой температурѣ, она дѣйствуетъ; температура, при которой она начинаетъ дѣйствовать, зависитъ также отъ сте-

<sup>1)</sup> Мы не извѣстно, была ли испытываема на пассивность поверхность излома пассивнаго куска желѣза.

<sup>2)</sup> См. Gmelin, l. c. I. 330.

пени пассивности <sup>1)</sup>. Дѣйствіемъ хлора, брома, іода и хлористаго водорода (Шенбейнъ). Стираніемъ поверхности. Прокаливаніемъ въ струѣ водорода. Если касаться металлами, легко-дѣйствующими на азотную кислоту (жѣзю, цинкомъ), когда оба металла погружены въ жидкость. То же дѣйствіе производитъ на пассивное желѣзо активное, если они погружаются *отдѣльно* въ азотную кислоту удѣльнаго вѣса 1,35 и потомъ приводятся въ прикосновеніе другъ съ другомъ. Наконецъ пассивное состояніе превращается, если пассивное желѣзо служить отрицательнымъ электродомъ въ жидкости, слѣдовательно, когда на немъ можетъ выдѣляться водородъ. Предпоследній способъ превращенія пассивнаго состоянія составляетъ только частный случай этого, потому что тамъ также получается гальваническая пара, въ которой пассивное желѣзо является электроотрицательнымъ тѣломъ <sup>2)</sup>. Замѣчательно еще прекращеніе слабого пассивнаго состоянія, наблюденное Шенбейномъ: желѣзо, сдѣланное пассивнымъ посредствомъ погруженія въ кислоту вмѣстѣ съ другимъ, пассивнымъ желѣзомъ, теритъ пассивность, если его сильно встряхивали въ кислоты (подъ кислотою встряхиваніе было не дѣйствительно).

Разбавленная азотная кислота дѣйствуетъ на пассивное желѣзо различно, не только смотря по температурѣ и силѣ пассивности, но также и подъ вліяніемъ времени и механическаго движенія. Ренаръ <sup>3)</sup> наблюдалъ, что желѣзо, сдѣланное пассивнымъ погруженіемъ въ крѣпкую азотную кислоту удѣльнаго вѣса 1,57—1,48, сохраняетъ пассивность при лежаніи нѣсколько дней въ кислотѣ удѣльнаго вѣса отъ 1,34 до 1,38, даже если сильно взбалтывать кислоту; въ кислотѣ удѣльнаго вѣса 1,23 — 1,33 дѣйствіе начинается черезъ нѣсколько дней; кислота меньшаго удѣльнаго вѣса, чѣмъ 1,26, дѣйствуетъ уже черезъ нѣсколько часовъ. Въ этихъ случаяхъ дѣйствіе кислоты ускоряется, если двигать время отъ времени желѣзную проволоку.

. Изъ перечисленныхъ способовъ превращенія пассивнаго состоянія видно,

<sup>1)</sup> По Шенбейну пассивность, вызванная погруженіемъ въ дымлящуюся азотную кислоту, не исчезаетъ даже при кипяченіи съ кислотою удѣльнаго вѣса 1,35 Слабыя пассивныя состоянія прекращаются погруженіемъ въ разбавленную азотную кислоту на холоду.

<sup>2)</sup> Въ гальваническихъ способахъ прекращенія пассивнаго состоянія также, какъ въ соответственныхъ способахъ полученія его, имѣетъ существенное значеніе относительная величина взаимно-дѣйствующихъ тѣлъ. По Шену, если обмотать желѣзную проволоку около угольной палочки толщиной въ 1 с. м. и все погрузить въ азотную кислоту, то желѣзо дѣлается пассивнымъ, и пассивность не исчезаетъ при соприкосновеніи угля или желѣза съ небольшимъ кусочкомъ цинка (подъ кислотою). Напротивъ того, если поверхность соприкосновенія угля и желѣза не велика, то пассивность уничтожается цинкомъ.

<sup>3)</sup> Renard, C. R. 79, 508; 1874.

что прекращается пассивность частью химическими дѣйствіями (на которыя могутъ быть сводимы также гальваническіе, вслѣдствіе происходящаго въ нихъ электролиза), частью механическими. Последнее заслуживало бы новыхъ изслѣдованій. Что касается химическихъ способовъ, то здѣсь играютъ роль какъ окисляющіе, такъ и восстанавливающіе дѣятели (напр.  $\text{Cl}$  и  $\text{H}$ ). Это уже показываетъ, что пассивность не можетъ состоять въ поглощеніи (или присоединеніи) кислорода.

Пассивность другихъ металловъ изслѣдовалась менѣе, чѣмъ желѣза; въ общемъ они представляютъ тѣ же явленія.

Выше было уже упомянуто, что пассивность металловъ, не смотря на многократныя изслѣдованія, остается пока плохо разъясненною. Если оставить въ сторонѣ старую теорію Муссона, совершенно опровергнутую фактами, то имѣется всего 3 объясненія. Фарадей принялъ, что на поверхности пассивнаго желѣза находится очень тонкій слой окиси (напр.  $\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), который неразстворимъ въ крѣпкой азотной кислотѣ и мѣдномъ купоросѣ, и не допускаетъ прикосновенія металла съ этими реагентами; самый слой такъ тонокъ, что не измѣняетъ цвѣта и блеска желѣза. Это общепринятая теорія. Существованіе слоя окиси не было доказано анализомъ, и оно только предполагается; но допущеніе его объясняетъ почти все явленія пассивности.

Съ этою теоріею очень близка другая, высказанная недавно Реньономъ<sup>1)</sup>. Онъ разсматриваетъ пассивное желѣзо, какъ поляризованное кислородомъ, т. е. какъ поглотившее на своей поверхности кислородъ. Это объясненіе кажется правдоподобнѣе перваго, потому что при существованіи растворимаго кислорода понятнѣе существованіе блестящей металлической поверхности, чѣмъ при существованіи окиси. Навѣрно, что даже очень тонкіе слои прозрачныхъ веществъ измѣняютъ цвѣтъ тѣла. На этомъ основаны напр. цвѣта различныхъ сортовъ стали, образующіеся вслѣдствіе образованія пленокъ окиси различной толщины при нагреваніи. Можно согластись съ Буффомъ, что существованіе тонкой пленки окисла вызывало бы тѣ же явленія, какъ въ пассивномъ желѣзѣ, но что окиселъ не составляетъ необходимаго слѣдствія этихъ явленій, такъ какъ они могутъ происходить и отъ другихъ причинъ. Весьма возможно также, что пассивность, вызванная нагреваніемъ, и зависитъ отъ такого окисла, но едва ли это справедливо для другихъ случаевъ пассивности. Поляризація кислородомъ, съ другой стороны, мало вѣроятна при нагреваніи металловъ въ пламени газовъ, потому что нагреваніе выдѣляетъ растворенные газы; но при погруженіи желѣза въ окисляющія жидкости или при фуніюпированіи желѣза, какъ положительнаго электрода, на которомъ выдѣляется кислородъ, она весьма возможна. Способы прекра-

<sup>1)</sup> С. R., 1874.

женія пассивнаго состоянія, основанные на гальваническомъ токъ, на нагреваніи въ водородѣ и на сотрясеніи, согласуются съ допущеніемъ поляризаціи, потому что при электролизѣ на пассивномъ желѣзѣ выдѣляется водородъ какъ на электроотрицательномъ тѣлѣ, а сотрясеніе можетъ удалять механически газъ, какъ это замѣчается напр. при уничтоженіи поляризаціи платиновыхъ электродовъ посредствомъ движенія ихъ въ жидкости. Но остается непонятнымъ, какимъ образомъ растворенный кислородъ препятствуетъ реакціи желѣза на мѣдный купоросъ или азотную кислоту. Необъяснима также деполаризація подь влияніемъ хлора.

Третье объясненіе принадлежитъ Шенбейну <sup>1)</sup> и состоитъ въ томъ, что желѣзо подь влияніемъ контактныхъ дѣйствій азотной кислоты, перекиси водорода, электрическаго кислорода (озона?) и пр. переходитъ въ новое состояніе, близкое къ электризованному; это состояніе во всякомъ случаѣ отлично отъ электризованнаго уже потому, что не распространяется на весь кусокъ желѣза, а ограничивается тѣмъ мѣстомъ, на которомъ контактное дѣйствіе происходило. Шенбейнъ приводитъ въ пользу своего мнѣнія между прочимъ слѣдующіе два факта:

1) Пассивное желѣзо, сдѣланное такимъ погруженіемъ въ азотную кислоту, отличается чистымъ, сильнымъ металлическимъ блескомъ и неизмѣненнымъ цвѣтомъ металла.

2) Желѣзо, служащее положительнымъ полюсомъ довольно сильной батареи, остается пассивнымъ въ слабой азотной кислотѣ; между тѣмъ, по Фарадею, окиселъ желѣза въ кислотѣ этой концентраціи растворимъ. Слѣдовательно пассивность въ этомъ случаѣ не можетъ основываться на образovanіи окисла нерастворимаго въ кислотѣ. По опытамъ Шенбейна въ этихъ условіяхъ не растворяется ни слѣда желѣза, и раствореніе тотчасъ начинается, когда прерываютъ такъ, что легко видѣть по появленію желтобурыхъ струекъ, опускающихся отъ желѣза на дно.

Мнѣніе Шенбейна въ нѣсколько измѣненномъ видѣ представляется въ настоящее время наиболѣе вѣроятнымъ. Въ самомъ дѣлѣ, образованіе пассивнаго состоянія металловъ подь влияніемъ сильныхъ окисляющихъ средствъ очень напоминаетъ образованіе пассивныхъ изомеровъ разныхъ веществъ при дѣйствіи энергическихъ реагентовъ. Такъ напр. фосфоръ при дѣйствіи іода или при горѣніи частію превращается въ аморфный фосфоръ; терпены подь влияніемъ крѣпкой сѣрной кислоты, фтористаго бора и пр. теряютъ оптическую способность, обращаются въ полимеры и вообще въ менѣе активныя состоянія. Такимъ образомъ, по всей вѣроятности, и желѣзо въ поверхностномъ слоѣ претерпѣваетъ подобное же изомерное превращеніе при дѣйствіи озона

<sup>1)</sup> Schönbein, Poggend. Ann. 39, 137, 349; 1836.

и окислителей, и это изомерное состояніе переходит въ первоначальное при дѣйствіи на него другихъ дѣятелей, все равно какъ сѣра переходитъ изъ растворимаго состоянія въ нерастворимое и обратно отъ прикосновенія съ различными реактивами.

**Намагничиваніе.** Нѣкоторыя различія существуютъ между намагнитенными и ненамагниченными металлами. Но относительно этихъ различій существуютъ пока только противорѣчивыя и неопредѣленные показанія.

**Измѣненія подѣ вліяніемъ примѣсей.** Различныя физическія и химическія свойства веществъ измѣняются иногда подѣ вліяніемъ ничтожныхъ примѣсей другихъ веществъ, такихъ количествъ ихъ, что иногда даже съ трудомъ открываются. Эти явленія будутъ рассмотрѣны подробнѣе въ гл. VII.

**Аморфное и кристаллическое состояніе.** Значительная часть элементовъ и соединений, существующихъ въ *кристаллическомъ* состояніи, извѣстны въ то же время въ *аморфномъ*. Этого рода изомерія представляетъ, следовательно, явленіе чрезвычайно общее и совершенно независящее отъ состава.

Аморфное состояніе болѣе простое, чѣмъ кристаллическое; въ немъ не только не замѣчается многогранной формы, обусловленной природою вещества, но также нѣтъ никакого стрессія. Сильнѣе, упругость, плотность въ аморфныхъ тѣлахъ одинаковы по всѣмъ направленіямъ, тогда какъ въ кристаллическихъ они различны. Поэтому кристаллическія тѣла разбиваются по спайностямъ, по плоскостямъ, а аморфныя даютъ изогнутый, раковинистый изломъ. Расширеніе отъ тепла, распространеніе тепла и свѣта въ аморфныхъ тѣлахъ тоже одинаково по всѣмъ направленіямъ; въ кристаллическихъ, кромѣ принадлежащихъ къ правильной системѣ, различно по разнымъ направленіямъ. Въ связи съ оптической однородностью аморфныя тѣла имѣютъ простое лучепреломленіе и кажутся темными между скрещенными поляризаторомъ и анализаторомъ, тогда какъ кристаллическія тѣла неправильныхъ системъ имѣютъ двойное лучепреломленіе и обыкновенно кажутся въ этихъ условіяхъ окрашенными, чѣмъ и пользуются для отличія ихъ другъ отъ друга (когда самыя тѣла очень малы) подѣ микроскопомъ. Крупныя аморфныя тѣла могутъ быть смѣшаны съ плотнымъ агрегатомъ мелкихъ кристалловъ; разбиваніе и разсматриваніе ихъ подѣ микроскопомъ рѣшаетъ вопросъ въ этомъ случаѣ. Но здѣсь могутъ быть и другія отличія. Мелкокристаллическіе агрегаты представляютъ иногда мелкія блестящія плоскости, зернистое сложеніе; они никогда не бывають прозрачными, а самое большое если просвѣчивають. Аморфныя, однородныя тѣла не имѣютъ зернистаго сложенія и нерѣдко совершенно прозрачны, напр. стекла, смолы, клей, камедь. Нѣкоторыя вещества имѣютъ склонность являться въ кристаллическомъ состояніи, другія—въ аморфномъ. Многія встрѣчаются только въ одномъ изъ нихъ.



Аморфное состояніе въ большинствѣ случаевъ представляетъ болѣе активное состояніе, чѣмъ кристаллическое, и потому переходъ изъ перваго во второе совершается съ выдѣленіемъ энергіи. Аморфныя вещества обыкновенно имѣютъ меньшій удѣльный вѣсъ, меньшую твердость, большую растворимость и большую легкость къ реакціямъ. Такъ напр. природная кристаллическая сѣрнистая сурьма (сѣраго цвѣта) имѣетъ удѣльный вѣсъ 4,752, тогда какъ аморфная, получаемая изъ предыдущей долгимъ нагрѣваніемъ при температурѣ плавленія, имѣетъ удѣльный вѣсъ 4,15; кристаллическій кремнеземъ, кварць, имѣетъ удѣльный вѣсъ 2,6, аморфный, получаемый плавленіемъ кварца или выдѣленіемъ изъ силикатовъ, имѣетъ удѣльный вѣсъ 2,2; гранатъ имѣетъ удѣльный вѣсъ 3,63, послѣ плавленія даетъ аморфную массу съ удѣльнымъ вѣсомъ 2,95; аксинитъ послѣ плавленія, причемъ тоже переходитъ въ аморфное состояніе, уменьшаетъ удѣльный вѣсъ съ 3,294 на 2,815. Аксинитъ, гранатъ, везувіанъ, переходя въ аморфное состояніе, дѣлаются разлагаемыми кислотами, тогда какъ въ кристаллическомъ состояніи или вовсе не измѣняются соляною кислотою, или очень трудно. Точно также кристаллическій кремнеземъ нерастворимъ въ растворѣ ѣдкаго кали, а аморфный растворяется. Аморфныя состоянія часто бываютъ другихъ цвѣтовъ, какъ кристаллическія, напр. аморфная  $Sb_2S_3$  красная, а кристаллическая черносѣрая; напротивъ того аморфная  $HgS$  черная, а кристаллическая красная. Въ аморфномъ состояніи точка плавленія повидимому нѣсколько ниже, чѣмъ въ кристаллическомъ, напр. кристаллическій тростниковый сахаръ (сахароза) плавится при  $160^\circ$ , а аморфная сахароза при  $90-100^\circ$ ; кромѣ того аморфныя вещества большею частію не вдругъ переходятъ въ жидкое состояніе, а сначала размягчаются, такъ что точка плавленія лежитъ въ предѣлахъ нѣсколькихъ градусовъ, напр. какъ у стеколъ, смолъ и пр. <sup>1)</sup>.

Аморфное состояніе бываетъ однако, не всегда состояніемъ болѣе активнымъ, чѣмъ кристаллическое. Известны случаи, гдѣ бываетъ обратное отношеніе. Сверхъ того переходы изъ одного состоянія въ другое иногда сопровождаются тепловымъ эффектомъ различнаго знака при разныхъ температурахъ. Для сѣры Бертелло показалъ, что переходъ изъ кристаллическаго состоянія въ аморфное, смотря по температурѣ, при которой превращеніе происходитъ, сопровождается выдѣленіемъ или поглощеніемъ тепла.

Тѣ случаи, въ которыхъ аморфное состояніе является болѣе пассивнымъ, чѣмъ кристаллическое, очень часто даютъ основаніе подозрѣвать болѣе существенную изомерию, чѣмъ физическую, именно полимерію. Примѣрами такихъ изомеровъ могутъ служить бѣлый и красный фосфоръ. Аморфный или

<sup>1)</sup> Впрочемъ, эти вещества часто представляютъ смѣсь нѣсколькихъ веществъ.

красный фосфоръ образуется изъ кристаллическаго или бѣлаго съ выдѣленіемъ тепла, и всѣ свойства его отвѣчаютъ этому явленію: удѣльный вѣсъ его 1,96, тогда какъ бѣлаго фосфора 1,83, нерастворимъ въ сѣрнистомъ углеродѣ, въ которомъ бѣлый растворяется, не загорается отъ тренія и не свѣтится въ темнотѣ при среднихъ температурахъ. Выдѣленіе тепла при переходѣ бѣлаго фосфора въ красный не только выводится изъ бѣльшаго количества тепла, выдѣляемаго первымъ при окисленіи, въ сравненіи со вторымъ, но наблюдалось и непосредственно Тростомъ и Готфрейлемъ. Возможно, что бѣлый растворимый фосфоръ бываетъ въ двухъ состояніяхъ—кристаллическомъ и аморфномъ, и что аморфному красному фосфору соотвѣтствуетъ кристаллическій красный фосфоръ. Такимъ можетъ быть кристаллическій металлическій фосфоръ Гиторфа, если только особенность его не обуславливается примѣсками.

Мы остановимся здѣсь преимущественно на 3-хъ группахъ веществъ, представляющихъ различіе аморфнаго и кристаллическаго состоянія, это: 1) элементы въ сплошномъ видѣ и порошкватые, 2) растворимыя и нерастворимыя состоянія окисловъ, 3) осадки аморфныя и кристаллическіе.

Различіе въ свойствахъ порошкватаго состоянія, или аморфнаго, съ состояніемъ сплошнымъ или кристаллическимъ представляютъ боръ, кремній, мышьякъ, сурьма, серебро, платина, родій, иридій. Существуютъ ли различія между порошкватымъ и сплошнымъ состояніемъ для другихъ элементовъ—пока не изслѣдовано. Порошкватые видоизмѣненія этихъ веществъ представляютъ аморфныя, черныя или вообще темпоокрашенныя массы, легче вступающія во всѣ реакціи, чѣмъ кристаллическія видоизмѣненія. Они получаютъ всегда при болѣе низкихъ температурахъ, чѣмъ кристаллическія, и при нагрѣваніи, болѣе или менѣе сильною для разныхъ элементовъ, переходятъ въ кристаллическія состоянія. У большей части этотъ переходъ сопровождается выдѣленіемъ тепла и свѣта; иногда выдѣленіе энергіи столь значительно, что происходитъ взрывъ. Порошкватый *боръ*, получаемый при дѣйствіи калия или натрія на борную кислоту, растворяется въ водѣ; при нагрѣваніи онъ накаливается и превращается въ состояніе нерастворимое въ водѣ, причемъ также увеличивается его удѣльный вѣсъ <sup>1)</sup>). Порошкватый *кремній* при накалываніи тоже дѣлается болѣе индифферентнымъ, но накалыванія при этомъ не замѣчается. *Мышьякъ* получается въ порошкватомъ видѣ по Энгелю <sup>2)</sup> при дѣйствіи кислотъ на сплавъ мышьяка съ цинкомъ или при дѣйствіи фосфорноватистой кислоты на растворъ мышьяковистой кислоты. Прежде это вещество описывалось подъ названіемъ твердаго

<sup>1)</sup> Berzelius, Lehrbuch d. Chemie, I, 318; 1825. Wöhler u. Deville, Jahresb. f. Ch. 1857, 91.

<sup>2)</sup> Engel, C. R., 77, 1545; 1873.

водородистаго мышьяка; но Энгель показалъ, что водорода въ немъ вовсе нѣтъ. Это бурый порошокъ, который обладаетъ свойствомъ поглощать много газовъ, которые потомъ отдаетъ при нагреваніи въ безвоздушномъ пространствѣ; въ прикосновеніи съ тлѣющею лучинкой (при доступѣ воздуха) порошокватый мышьякъ загорается какъ трутъ и отъ одной точки накаливается вся масса. Аморфная сурьма хотя получалась большею частью въ силіиномъ видѣ, но по свойствамъ очень близка къ порошокватымъ состояніямъ другихъ элементовъ. Горъ и Бетгеръ <sup>1)</sup> получили ее при дѣйствіи гальваническаго тока на хлористую сурьму; она образуется также при дѣйствіи тока на бромистую и іодистую сурьму и при возстановленіи сурьмы цинкомъ въ присутствіи платины. Выдѣляемая изъ раствора токомъ всегда содержитъ значительную примѣсь того галогеннаго соединенія сурьмы, изъ котораго выдѣлялась; эту примѣсь выдѣляетъ она при нагреваніи. Характеристическая способность этой сурьмы заключается въ ея взрывчатости отъ нагреванія или удара. Переходъ въ кристаллическое состояніе, сопровождаемый выдѣленіемъ тепла, начинается для сурьмы изъ хлористаго металла при 76—88°, при болѣе высокой температурѣ превращеніе ускоряется, а при 100° происходитъ разомъ, со взрывомъ. Подъ водою мелкіе куски аморфной сурьмы могутъ быть превращаемы въ порошокъ осторожнымъ растираніемъ, и порошокъ сохраняетъ способность превращаться въ кристаллическую разность съ выдѣленіемъ тепла. Кристаллическая сурьма имѣетъ болѣе сѣрый цвѣтъ и болѣе удѣльный вѣсъ, чѣмъ аморфная. Аморфная сурьма, полученная электролизомъ бромистой сурьмы, выдѣляетъ при превращеніи въ кристаллическую больше тепла, чѣмъ сурьма изъ хлористаго металла; напротивъ того сурьма изъ іодистаго металла—меньше, чѣмъ послѣдняя. Температура превращенія и количество заключенныхъ примѣсей тоже различны, послѣднее варьируетъ отъ 6% до 20%. Эти различія не представляютъ однако чего либо аномальнаго, потому что аморфныя состоянія вообще отличаются многочисленностью подвидовъ, незаметно переходящихъ другъ въ друга. Для выдѣленія аморфной сурьмы требуется повидимому болѣе сильный гальваническій токъ, чѣмъ для кристаллической, что было бы совершенно согласно съ болѣе большимъ запасомъ энергіи, заключенной въ первой. Такъ какъ превращеніе аморфной сурьмы можетъ быть вызвано нагреваніемъ и такъ какъ оно сопровождается выдѣленіемъ тепла, то начатое въ какой нибудь точкѣ куска металла продолжается само собою чрезъ весь кусокъ. Примѣси хлористой, бромистой и іодистой сурьмы въ аморфной сурьмѣ представляютъ вѣроятно механическія осажденія, такъ какъ аморфныя ве-

<sup>1)</sup> Gore, Jahresb. f. Ch. 1855, 382; 1858, 176; Boetiger, тамъ же; Gore, Jahresb. 1860, 172; 1862, 162; 1863, 233.

щества вообще обладают способностью осаждать изъ растворовъ разныя вещества. Изомерія *серебра* замѣчена Стассомъ <sup>1)</sup>, который показалъ, что серебро, получаемое возстановленіемъ амміачнаго азотнокислаго серебра молочнымъ сахаромъ въ присутствіи ѣдкаго кали и представляющее порошокъ съ фіолетовымъ оттѣнкомъ, при нагрѣваніи до 300—350° раскаляется и переходитъ въ обыкновенное бѣлое серебро. *Платиновая чернь*, полученная дѣйствіемъ кислотъ на сплавы платины съ цинкомъ или желѣзомъ, при нагрѣваніи раньше калильнаго жара вспыхиваетъ и раскаляется, иногда даже взрываетъ какъ порохъ <sup>2)</sup>. Бунзенъ <sup>3)</sup> наблюдалъ то же самое на смѣси поронковатыхъ *родія* и *иридія*; онъ замѣтилъ еще, что прокаленный уже и вновь охлажденный вызываетъ превращеніе и взрывъ въ непрокаленномъ порошокѣ уже на холоду. Бунзенъ доказалъ опытомъ, что превращеніе порошковатаго металла въ кристаллическій не сопровождается ни выдѣленіемъ, ни поглощеніемъ какихъ либо газовъ.

Нѣкоторые окислы и соли, будучи приготовлены мокрымъ путемъ, по высушиваніи представляютъ растворимыя вещества, но при нагрѣваніи переходятъ въ менѣе растворимыя состоянія, причемъ увеличиваютъ также свой удѣльный вѣсъ, т. е. сжимаются. Это явленіе показываютъ: окись хрома, титановая кислота, окись желѣза, окись олова, окись цирконія, сурьмянокислыя соли мѣди, кобальта, цинка, гадолинитъ, танталовая и ніобовая кислоты и пр. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, напр. у окиси хрома, титановой кислоты, осажденной амміакомъ, гадолинита и пр., переходъ изъ одного состоянія въ другое сопровождается выдѣленіемъ свѣта, самопроизвольнымъ накалываніемъ. Розе убѣдился опытомъ, что при этомъ выдѣляется не одинъ свѣтъ, но и теплота. Для другихъ доказано только измѣненіе свойствъ. Напр. по Реньо окись желѣза до прокалыванія имѣетъ теплоемкость 0,1757, а послѣ прокалыванія 0,1669; Розе нашелъ уменьшеніе теплоемкости послѣ прокалыванія также для гадолинита. Иногда мокрымъ путемъ получается уже то состояніе окисла, которое отличается своею нерастворимостью; такъ титановая кислота, осажденная кипяченіемъ кислыхъ растворовъ, потомъ не растворяется въ кислотахъ, тогда какъ осажденная амміакомъ растворима. Подобное же явленіе показываетъ окись желѣза.

Многія вещества, получаемыя въ видѣ осадковъ, выдѣляются сперва въ аморфномъ или даже въ жидкомъ состояніи и, оставаясь подъ жидкостью, изъ которой выдѣлились, превращаются въ кристаллическое состояніе медленно на холоду, быстрѣе при нагрѣваніи. Напр. углекислая известь, угле-

<sup>1)</sup> Stass, Jahresb. f. Ch. 1860, 199.

<sup>2)</sup> Gmelin, Handb. III, 718; 1853.

<sup>3)</sup> Bunsen, Jahresber. f. Ch. 1868, 284.

кислый баритъ, хлористое серебро и пр. Кромѣ формы, наблюдаемой подъ микроскопомъ, различіе выражается также въ томъ, что аморфный осадокъ легче вступаетъ въ реакціи, чѣмъ кристаллическій. Такъ бромистое серебро высушенное при  $100^{\circ}$ , растворится гораздо хуже въ амміакѣ, чѣмъ свѣжеосажденное (Поль). Стассъ <sup>1)</sup> отличаетъ 4 состоянія осадковъ хлористаго и бромистаго серебра; клочковатое, порошокватое, зернистое и кристаллическое. Последнее состояніе самое прочное; въ него все переходятъ со временемъ при обыкновенной температурѣ и быстро при  $100^{\circ}$ . Кромѣ своего вида они отличаются растворимостью. Такъ кристаллическое хлористое серебро вовсе нерастворимо въ водѣ при  $0-30^{\circ}$ ; выше  $30-33^{\circ}$  оно растворимо въ водѣ и съ температурою растворимость возрастаетъ. Порошковатое и клочковатое растворяются не только выше  $30^{\circ}$ , но и при  $0-30^{\circ}$ . Иногда вещество осаждается сперва въ жидкомъ видѣ, напр. когда сѣрчнокислый глиноземъ осаждаютъ изъ воднаго раствора спиртомъ (Франкенгеймъ). По Линку <sup>2)</sup> даже углекислая известь осаждается сначала въ видѣ микроскопическихъ капель. Другіе осадки являются сперва въ аморфномъ состояніи и затѣмъ измѣняются постепенно въ теченіе долгаго времени, пока не сдѣлаются кристаллическими. Вертело прослѣдилъ эти постепенныя измѣненія съ термометромъ. Онъ нашелъ, что іодистое серебро при своемъ осажденіи смѣшиваніемъ растворовъ лаписа и іодистаго калия выдѣляетъ въ первую минуту  $+23,1$  калор. (на эквивалентъ соли, взятой въ граммахъ); но выдѣленіе тепла продолжается, такъ что въ теченіи 3—4 минутъ все выдѣленіе тепла составляетъ  $+26,4$  к. <sup>3)</sup>

Что касается до способовъ превращенія изъ аморфнаго состоянія въ кристаллическое и обратно, то въ предъидущемъ изложеніи они были уже отчасти упомянуты. Аморфное состояніе переходитъ въ кристаллическое медленно при обыкновенной температурѣ. Превращеніе совершается иногда въ твердомъ состояніи. Такъ аморфная сѣра, получаемая быстрымъ охлажденіемъ перегрѣтой сѣры и представляющая мягкую массу, постепенно переходитъ въ кристаллическую сѣру. Стекловидная мышьяковистая кислота при сохраненіи въ твердомъ видѣ мало по малу превращается въ фарфоровидную, т. е. кристаллическую. Обыкновенно же эти превращенія наблюдались при сохраненіи аморфныхъ осадковъ подъ тѣми жидкостями, изъ которыхъ они выдѣлились. Переходы въ кристаллическое состояніе совершаются быстрѣе при высокихъ температурахъ, чѣмъ при низкихъ. Выше мы видѣли много тому примѣровъ. Кристаллизованіе аморфной полужидкой

<sup>1)</sup> См. Ж. Х. О. 1875 (2), 252.

<sup>2)</sup> Link, Poggend. Ann. 46, 258; 1839.

<sup>3)</sup> Berthelot, C. R, 77, 973; 1873.

массы или вообще образование кристалловъ значительно затрудняется, если среда очень мало подвижна, вязка. Напр., примѣшивая большее или меньшее количество густаго канадскаго бальзама къ раствору сѣры въ сѣристомъ углеродѣ, можно получать ее по произволу или въ кристаллахъ, или въ аморфномъ видѣ, или въ формѣ промежуточныхъ образованій, плохо развитыхъ кристалловъ. При изученіи разныхъ веществъ для химиковъ важно бываетъ получение ихъ въ кристаллахъ, какъ въ болѣе опредѣленномъ состояніи, представляющемъ большую гарантію чистоты, чѣмъ аморфное состояніе. Поэтому и интересно знать способы превращенія аморфныхъ веществъ въ кристаллическія. Къ сожалѣнію въ этомъ отношеніи почти ничего неизвѣстно. Къ тому немногому, что было сказано выше объ этомъ предметѣ, остается прибавить только, что иногда выдѣленіе вещества изъ раствора въ аморфномъ или кристаллическомъ видѣ зависитъ отъ природы жидкости, изъ которой оно выдѣляется, и отъ присутствія постороннихъ веществъ въ жидкости. Вліяніе природы жидкости наблюдалъ между прочимъ Райтъ <sup>1)</sup> на хлористоводородномъ дибензоилъ-кодеинѣ, который при охлажденіи водныхъ и хлористоводородныхъ растворовъ выдѣляется въ аморфномъ видѣ, а изъ спиртоваго—въ кристаллическомъ.

Превращеніе кристаллическаго состоянія въ аморфное иногда удается при простомъ плавленіи (напр. гранаты и пр.), иногда кромѣ плавленія требуется быстрое охлажденіе (напр. сѣра). Въ другихъ случаяхъ аморфное вещество получаютъ, вводя кристаллическую разность въ какое-нибудь соединеніе и снова выдѣляя изъ него (напр. кремнеземъ, окиси металловъ и пр.). Вообще замѣчается, что образование кристаллическаго состоянія требуетъ больше времени, чѣмъ образованіе аморфнаго.

Превращеніе кристаллическаго вещества въ аморфное и обратно совершается непосредственно даже и въ томъ случаѣ, когда это превращеніе совершается съ поглощеніемъ тепла, подобно тому какъ происходятъ перемѣны главныхъ физическихъ состояній. Какъ примѣръ перехода аморфнаго вещества въ кристаллическое независимо отъ знака выдѣляемой энергіи Бертелло <sup>2)</sup> приводитъ сѣру. Аморфная растворимая сѣра въ теченіе недѣль превращается въ ромбическую сѣру, и это сопровождается поглощеніемъ тепла, равнымъ—2,6 калор. на 1 килограммъ.

Кристаллическое состояніе вещества представляетъ прочное, какъ-бы предѣльное видоизмѣненіе его, тогда какъ аморфное представляетъ безконечный рядъ видоизмѣненій, незамѣтно отличающихся другъ отъ друга. Выше было упомянуто о 3-хъ аморфныхъ состояніяхъ хлористаго серебра, отличаемыхъ

<sup>1)</sup> Wright, см. Ж. Х. О. 1875 (2), 232.

<sup>2)</sup> Berthelot, C. R. 79, 12; 1874.

Стассомъ, еще болѣе разнообразны состоянія аморфнаго угля и многихъ органическихъ веществъ (напр. крахмала, клѣтчатки, бѣлковыхъ веществъ и проч.); иногда къ этому присоединяется еще постепенное измѣненіе состава вслѣдствіе выдѣленія или поглощенія воды, напр. въ гидратахъ окиси желѣза, глинозема. И въ такомъ случаѣ получается вещество, крайне трудно характеризуемое и измѣняющее свойства свои, смотри по условіямъ приготовленія его, иногда даже при ничтожномъ измѣненіи этихъ условій. Понятно изъ этого, отчего химики такъ неохотно занимаются аморфными веществами, несмотря даже на то, что къ аморфнымъ принадлежатъ многія очень важныя органическія вещества.

**Различіе кристаллическихъ формъ.** — Кристаллическое состояніе можетъ представлять также свои подраздѣленія, но эти видоизмѣненія кристаллическихъ веществъ и немногочисленны, и хорошо опредѣляются. Сюда относятся различныя комбинаціи одной кристаллической системы, а также вещества диморфныя, т. е. кристаллизующіяся въ разныхъ системахъ, или въ той же, но въ формахъ, не представляющихъ рациональнаго отношенія параметровъ.

Когда какое нибудь вещество кристаллизуется изъ раствора, то появленіе той или другой формы, принадлежащей къ системѣ, свойственной этому веществу, обуславливается составомъ раствора, т. е. присутствіемъ тѣхъ или другихъ веществъ. Поэтому, чѣмъ сложнѣе составлена смѣсь, изъ которой выдѣляется кристаллъ, тѣмъ больше шансовъ появленія на немъ разнообразныхъ комбинацій. Вліяніе присутствующихъ веществъ на форму выдѣляющагося видно изъ слѣдующихъ примѣровъ <sup>1)</sup>. Хлористый натрій осаждается спиртомъ изъ воднаго раствора въ видѣ кубовъ. Если растворъ содержитъ нѣсколько ѣдкаго натра, мочевины, quadri-щавелеваго каліа, то образуются октаэдры. Если количество прибавленныхъ веществъ очень ничтожно, то получаютъ кубо-октаэдры. Кубооктаэдры получаютъ также, если кристаллъ поваренной соли, выдѣлившійся въ присутствіи мочевины, перенести въ растворъ, не содержащій мочевины или обратно. Хлористый калій и іодистый калій обыкновенно выдѣляются въ кубахъ, на пластинкахъ слюды въ октаэдрахъ; по Бергемо примѣсь свинцовыхъ бѣлий заставляетъ КСІ выдѣлиться въ видѣ ромбическихъ додекаэдровъ и октаэдровъ; по Велеру небольшая примѣсь углеводовъ производитъ лейцитозэдры. Нашатырь, обыкновенно кристаллизующійся въ октаэдрахъ, въ присутствіи мочевины кристаллизуется въ кубахъ <sup>2)</sup>. Квасцы, кристаллизующіеся чаще всего въ

<sup>1)</sup> Frankenheim, Poggend. Ann. 111, 58; 1860.

<sup>2)</sup> Мнѣ случалось наблюдать выдѣленіе нашатыри въ видѣ хорошо развитыхъ и блестящихъ ромбическихъ додекаэдровъ при охлажденія очень нечистаго раствора нашатыря, содержавшаго много лейцина, соляной кислоты и нѣкото-

октаэдрахъ, въ присутствіи ѣдкаго кали кристаллизуются тоже въ кубахъ. Хромовые квасцы въ присутствіи желѣзныхъ образуютъ кубы и графатовѣдры, тогда какъ чистые хромовые квасцы или чистые желѣзные кристаллизуются въ октаэдрахъ <sup>1)</sup>. По Якобсену хлоридокислый натръ кристаллизуется съ гексаэдрическими площадками въ присутствіи жировъ, мочевины, глицерина, виннаго камня, но не образуетъ ихъ въ присутствіи амміака или муравьиной кислоты <sup>2)</sup>. Углекислая известь кристаллизуется при обыкновенной температурѣ изъ раствора въ углекислой водѣ въ ромбоэдрахъ; если присутствуютъ въ небольшомъ количествѣ углекислый свинецъ, азотнокислый свинецъ, кремнекислосое кали или кремнекислый натръ, то получаютъ комбинаціи ромбоэдра съ конечною плоскостью, другимъ ромбоэдромъ ( $-\frac{1}{2}R$ ) и скаленоздромъ (Креднеръ) <sup>3)</sup>.

Относительно того, можно ли вызывать появленіе комбинаціонныхъ плоскостей подплавляемъ угловъ и реберъ кристалловъ мѣшнія расходятся. Франкенгеймъ отрицаетъ это, между тѣмъ какъ, по словамъ Пастера <sup>4)</sup>, если подпилить соответственные углы кристалла муравьинокислаго стронціана и положить его въ насыщенный растворъ, то на подпленныхъ мѣстахъ образуются гексаэдрическія площадки.

Извѣстно, что различныя комбинаціонныя формы, входящія въ составъ одного и того же кристалла, нерѣдко представляютъ нѣсколько отличныя свойства, т. е. плоскости ихъ могутъ быть неодинаковаго цвѣта, блеска, гладкости, твердости, пирозлектрическихъ свойствъ и пр. По Лекко-де Буабодрану <sup>5)</sup> различныя кристаллическія формы относятся различно къ пересыщенному раствору того же вещества, которому принадлежитъ кристаллъ. Онъ кладе кристаллы квасцевъ, представлявшихъ комбинацію куба съ октаэдромъ, въ насыщенный растворъ той же соли, къ которому прибавлена щелочь, чтобы вызывать образованіе кубическихъ кристалловъ. До опыта были измѣрены разстоянія центровъ кубическихъ плоскостей другъ отъ друга. Черезъ нѣкоторое время кристаллъ увеличился въ вѣсѣ на  $\frac{1}{8}$  и кубическія плоскости сравнительно много увеличились въ своемъ протяженіи; но вещество вовсе не осаждалось на эти плоскости, а только на октаэдрическія. Это было доказано новымъ измѣрениемъ разстояній центровъ кубическихъ плоскостей другъ отъ друга; оказалось, что разстоянія были тѣ же самыя, какъ

---

рыхъ смолистыхъ веществъ—все продукты дѣйствія соляной и синильной кислоты на валерьяль-амміакъ.

<sup>1)</sup> Frankenheim, Jahresb. f. Ch. 1861; 10.

<sup>2)</sup> Jacobsen, ib. 11.

<sup>3)</sup> Credner, Jahresb. f. Ch. 1870; 311.

<sup>4)</sup> Pasteur, Jahresb. f. Ch. 1856, 16.

<sup>5)</sup> Lecoq de Boisbeaudran, C. R. 80, 1007; 1875.



до опыта. Если плоскости различныхъ формъ, находящихся одновременно въ одномъ кристаллѣ, оказываются различными не только въ геометрическомъ, но и въ физическомъ отношеніи, то естественно ожидать, что вещество, являясь въ двухъ различныхъ кристаллахъ, напр. одинъ разъ въ кубахъ, другой разъ въ тетраэдрахъ, будетъ показывать различныя физическія свойства, хотя различія эти и не могутъ быть слишкомъ велики. По сравненій въ этомъ отношеніи пока сдѣлано было немного <sup>1)</sup>.

**Диморфизмъ.**—Болѣе существенное, въ сравненіи съ предыдущимъ случаемъ изомеріи, различіе представляютъ два состоянія диморфнаго вещества (или 3 триморфнаго). Здѣсь кристаллическія формы болышею частію принадлежать различнымъ системамъ, и кромѣ того доказаны различія въ твердости, удѣльномъ вѣсѣ, въ точкѣ плавленія, и есть намеки на различіе въ растворимости и даже на различіе парообразнаго состоянія (іодной ртути, по Франкенгейму). Въ нѣкоторыхъ случаяхъ наблюдалось выдѣленіе тепла при переходѣ одного состоянія въ другое. Углы формъ двухъ состояній, по замѣчанію Лорана и Пастера, очень близки между собою. Напр. призмы ромбической сѣры близки къ квадратной призмѣ, потому что имѣютъ уголъ  $100^{\circ} 58'$ , уголъ моноклиноэдрической призмы сѣры  $= 90^{\circ} 32'$ ; тупой уголъ основанія ромбической пирамиды  $= 101^{\circ} 58'$ , а моноклиномѣрной  $94^{\circ} 6'$ . Призма гексагональная известковаго шпата имѣетъ уголъ  $120^{\circ} 0'$ , ромбическая призма арагонита  $116^{\circ} 5'$ . Ромбоэдръ желѣзнаго блеска имѣетъ уголъ  $86-87^{\circ}$ , а та же  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  получена въ правильной системѣ, въ видѣ кубовъ, т. е. ромбоэдровъ въ  $90^{\circ}$ . Приведу здѣсь наиболѣе извѣстные примѣры диморфизма.

*Сфра.* Встрѣчается въ природѣ въ ромбической системѣ, преимущественно въ пирамидахъ, отчего называется также октаэдрическою. Получается также при испареніи раствора сѣры въ сѣрнистомъ углеродѣ. Имѣетъ удѣльный вѣсъ отъ 2,05 до 2,07 (Маршанъ, Шереръ). Точка плавленія  $114,5^{\circ}$  (Броди). Моноклиномѣрная сѣра, иначе называемая призматическою, потому что является обыкновенно въ длинныхъ призмахъ, имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,982 (Маршанъ и Шереръ), точка плавленія  $129^{\circ}$  (Броди). При обыкновенной температурѣ болѣе постоянна ромбическая разность, а вблизи точки плавленія—моноклиномѣрная. Поэтому послѣдняя получается изъ первой плавленіемъ или долгомъ нагреваніемъ при  $100-114^{\circ}$  (Броди). Въ послѣднемъ случаѣ превращеніе происходитъ скорѣе, когда сѣра въ видѣ порошка, чѣмъ если она въ толстыхъ кристаллахъ. Моноклиномѣрная сѣра

<sup>1)</sup> Такъ Карстенъ (Gmelin, Handb. II, 172; 1853) нашелъ, что острѣйшіе ромбоэдры известковаго шпата имѣютъ удѣльный вѣсъ 2,698, средніе—2,700, а тупѣйшіе—2,7064. Но не содержалъ ли этотъ шпатеъ изоморфныя примѣсы?

можетъ быть получена также изъ раствора. Девиль наблюдалъ образованіе моноклиномѣрныхъ призмъ при охлажденіи раствора сѣры въ горячемъ спиртѣ; также при охлажденіи насыщеннаго раствора въ бензолѣ сначала выдѣляются моноклиномѣрные кристаллы, а потомъ ромбическіе. По Жернезу растворъ сѣры въ горячемъ толуолѣ при осторожномъ охлажденіи получается въ пересыщенномъ состояніи, и тогда по произволу можно вызвать тѣ или другіе кристаллы, приведи жидкость въ прикосновеніе съ соответственнымъ видоизмѣненіемъ сѣры. Можно получать даже разомъ изъ одного и того же раствора оба видоизмѣненія, если въ одномъ концѣ погружать моноклиномѣрный кристаллъ, а въ другомъ ромбическій. Оба кристалла растутъ, пока не встрѣтятся другъ съ другомъ; тогда моноклиномѣрная кристаллизація превращается въ ромбическую. На холоду моноклиномѣрные кристаллы превращаются мало по малу въ ромбическіе; прозрачныя первоначально, они при этомъ совершенно тускнѣютъ. Превращеніе ускоряется царапаніемъ кристалловъ; оно происходитъ почти мгновенно въ прикосновеніи съ сѣристымъ углеродомъ. Въ послѣднемъ случаѣ, если употребить сѣристый углеродъ уже насыщенный сѣрою, замѣчается возвышеніе температуры и выдѣленіе 2,27 единицъ тепла на 1 гр. сѣры (Митчерланхъ). Такимъ образомъ при обыкновенной температурѣ ромбическая сѣра представляетъ менѣе активное состояніе, чѣмъ моноклиномѣрная, что согласно съ ихъ отношеніемъ удѣльныхъ вѣсовъ.

*Углекислая известь* встрѣчается въ природѣ и можетъ быть получена искусственно въ двухъ кристаллическихъ видахъ, какъ аррагонитъ, кристаллизующійся въ ромбической системѣ, и какъ известковый шпатъ, имѣющій форму гексагональной системы. Известковый шпатъ имѣетъ удѣльный вѣсъ 2,72, аррагонитъ отъ 2,93 до 2,99; теплоемкость обонхъ почти одинакова; твердость аррагонита больше чѣмъ известковаго шпата. При нагреваніи кристаллы аррагонита тускнѣютъ, всучиваются и разсыпаются въ порошокъ, который принимаютъ состоящимъ изъ кальцита, или известковаго шпата, потому что удѣльный вѣсъ этого порошка 2,70. Изъ раствора въ углекислой водѣ углекислая известь выдѣляется въ той или другой формѣ, смотря по температурѣ, концентраціи и присутствію другихъ веществъ. Розе <sup>1)</sup> показалъ, что возвышенная температура и разбавленность раствора содѣйствуютъ образованію аррагонита, тогда какъ при обыкновенной въ растворахъ средней концентраціи и при возвышенной температурѣ въ насыщенныхъ растворахъ образуется известковой шпатъ. Присутствіе углекислаго стронціана, углекислаго свинца, гипса вызываетъ образованіе аррагонита, даже въ тѣхъ случаяхъ, когда изъ чистаго раствора долженъ бы образоваться каль-

<sup>1)</sup> G. Rose, Jahresb. f. Ch. 1860, 120,

цить (Креднеръ) <sup>1)</sup>. Это объясняетъ присутствіе слѣдовъ стронціана и свинца, которые иногда находятъ въ природныхъ кристаллахъ аррагонита. По наблюденіямъ Фавра и Зильбермана <sup>2)</sup> аррагонитъ выдѣляется при раствореніи въ соляной кислотѣ 13-ю единицами тепла (на 1 гр. вещества) больше, чѣмъ известковый шпатель. Изъ этого слѣдуетъ, что при обыкновенной температурѣ превращеніе аррагонита въ известковый шпатель сопровождалось бы выдѣленіемъ тепла. Но такъ какъ многія термохимическія числа Фавра и Зильбермана оказались вполнѣ невѣрными, то наблюденіе ихъ надъ аррагонитомъ требуетъ еще подтвержденія.

*Иодная ртуть* кристаллизуется въ квадратной и ромбической системахъ; первая разность краснаго цвѣта, вторая — желтаго. Красная  $HgJ_2$  болѣе постоянна при низкихъ температурахъ, а желтая — при высокихъ. При осажденіи сулемы іодистымъ калиемъ въ первый моментъ получается желтый осадокъ, который тотчасъ затѣмъ переходитъ въ красный. Красная іодная ртуть при возгонкѣ при низкихъ температурахъ возгоняется тоже въ красныхъ кристаллахъ, а при болѣе высокой температурѣ — въ желтыхъ. При плавленіи или даже при нагрѣваніи до температуры, близкой къ плавленію, красное видоизмѣненіе тоже переходитъ въ желтое. Желтая іодная ртуть при обыкновенной температурѣ очень легко переходитъ въ красную, при царапаніи кристалловъ, встряхиваніи и пр.; превращеніе происходитъ очень быстро и сопровождается выдѣленіемъ тепла. По Веберу <sup>3)</sup>, если производить опытъ съ 1 лотомъ вещества, то температура возвышается на  $3-3,5^\circ$ . Каждый ромбическій кристаллъ превращается при этомъ въ агрегатъ квадратныхъ кристалловъ.

*Азотнокислос кали* обыкновенно кристаллизуется въ ромбической системѣ; но получены также кристаллы съ гексагональной системы, ромбоэдры, одинаковые съ обыкновенно встрѣчающимися ромбоэдрами азотнокислаго натра. При испареніи раствора калийной селитры на стеклѣ при обыкновенной температурѣ выдѣляются сперва ромбоэдрическіе кристаллы, потомъ присоединяются къ нимъ ромбическіе. Тогда замѣчается, что послѣдніе растутъ на счетъ первыхъ, т. е. въ то время, какъ ромбическіе растутъ, ромбоэдрическіе исчезаютъ. Исчезаніе ромбоэдрическихъ кристалловъ происходитъ двояко: или отъ прикосновенія съ призматическимъ кристалломъ ромбоэдрической превращается въ ромбическое видоизмѣненіе, или ромбоэдрическіе кристаллы таятъ вблизи ромбическихъ (Франкштейнъ). Послѣднее обстоятельство объясняютъ тѣмъ, что ромбоэдрическая разность

<sup>1)</sup> Credner, Jahresb. f. Ch. 1870, 310.

<sup>2)</sup> Favre и Silbermann, ib. 1853, 10.

<sup>3)</sup> Weber, Jahresb. f. Ch. 1857, 249.

легче растворима въ водѣ, чѣмъ ромбическая <sup>1)</sup>; поэтому растворъ пересыщенъ для ромбической разности и не насыщенъ для ромбоэдрической.

Явленіе, наблюдаемое при кристаллизаціи селитры, повторяется и въ другихъ случаяхъ: изъ раствора выдѣляется сперва малопостоянная разность диморфнаго вещества, но затѣмъ снова растворяется и на мѣсто ея является другая разность, болѣе постоянная при данныхъ условіяхъ. Такъ іодная ртуть при двойномъ разложеніи выдѣляется сперва желтою и потомъ переходитъ въ красную; по Варингтону микроскопъ показываетъ здѣсь совершенно то же, что наблюдалъ Франкенгеймъ для селитры. Сюда же относится вѣроятно явленіе, наблюденное Либихомъ и Велеромъ <sup>2)</sup> при кристаллизаціи *бензамида*. При медленномъ охлажденіи раствора этого вещества, въ извѣстный моментъ застываетъ вся жидкость въ массу очень тонкихъ иголъ. Но черезъ день или даже черезъ нѣсколько часовъ въ этой массѣ появляются пустоты, въ центрахъ которыхъ замѣчаются крупныя, хорошо развитыя кристаллы, образовавшіеся на счетъ иголъ. Мало по малу превращается въ нихъ вся игольчатая разность бензамида. Подобный же фактъ замѣтилъ Фридбургъ <sup>3)</sup> на  $\beta$ -нитробромбензойномъ натрѣ,  $C_7H_5(NO_2)BrNaO_2$ . Онъ образуетъ пересыщенные растворы, которые застываютъ въ плотную кристаллическую массу, если внести въ нихъ кристаллъ той же соля. Если сильно размѣшивать эту массу, то она вполне распускается въ растворъ, изъ котораго потомъ выдѣляется все та же соль въ видѣ пластинокъ.

Кромѣ приведенныхъ здѣсь примѣровъ диморфизма упомяну о слѣдующихъ: мышьяковистый ангидридъ бываетъ ромбической и правильной системы, оловянный ангидридъ—ромбической и квадратной, 6-ти-водный сѣрнико-кислый никель — ромбической и квадратной, кислое сѣрнокислое кали — ромбической и моноклиномѣрной и др. Титановая кислота представляетъ триморфное вещество, образуя кристаллы квадратной системы двухъ родовъ: рутилъ и анатазъ и ромбической системы—брукитъ.

**Химическія псевдоморфозы.** Различіе въ свойствахъ при тожествѣ состава основано иногда на явленіи, подобномъ образованію псевдоморфозъ минераловъ: твердое вещество образуется изъ другаго твердаго чрезъ удаленіе какой-нибудь составной части и полученное такимъ образомъ вещество отличается по свойствамъ отъ веществъ того же состава, получаемого другимъ путемъ. Собственно говоря, относящіяся сюда случаи частію представляютъ другія формы изомеріи, частію находятъ объясненіе въ существо-

<sup>1)</sup> Это впрочемъ не доказано прямымъ опытомъ.

<sup>2)</sup> Liebig u. Wöhler, Liebig's Annal. 3, 270; 1832.

<sup>3)</sup> Friedburg, Liebig's Annal. 158, 26; 1871.

ваніи примѣсей. Такимъ образомъ химическія псевдоморфозы не представляютъ самостоятельнаго вида изомеріи. Примѣромъ подобныхъ псевдоморфозъ можетъ служить безводный углекислый натръ. Рейнауеръ <sup>1)</sup> наблюдалъ, что углекислый натръ, кристаллизующійся съ 3 частями воды, будучи обезвоженъ нагреваніемъ до плавленія, расплывается на воздухъ, притягивая 7 частей воды. Тогда образуется пересыщенный растворъ, изъ котораго кристаллизуется трехводная соль, послѣ чего остальная вода испаряется. Напротивъ того та же 3-хъ водная соль, вывѣтрившаяся при обыкновенной температурѣ въ безвоздушномъ пространствѣ и получившая составъ безводной соли, вовсе не расплывается на воздухъ. Бертелло <sup>2)</sup> замѣчаетъ, что это различіе нельзя объяснить изомерією двухъ различно высушенныхъ солей, потому что при раствореніи въ водѣ и при разложеніи соляною кислотою онѣ обнаруживаютъ одинаковый тепловой эффектъ. Поэтому Бертелло принимаетъ, что соль, высушенная вывѣтриваніемъ, сохраняетъ внутри частицы кристаллики трехводной соли, которая и препятствуетъ образованію пересыщенного раствора, а слѣдовательно и расплыванію на воздухъ. Порошковатые платиновые металлы, выдѣляемые изъ сплавовъ ихъ съ цинкомъ, можетъ быть тоже представляютъ псевдоморфозы, т. е. твердые остатки вещества, какъ оно было разсѣяно въ сплавѣ.

**Исололированные вещества.** Къ физической изомеріи должны быть отнесены тѣ измѣненія, которыя претерпѣваютъ на свѣтѣ хлористое, бромистое и іодистое серебро. Первые два чернѣютъ, а послѣднее очень мало измѣняется въ цвѣтѣ. Для хлористаго и бромистаго серебра чаще всего принимаютъ образованіе  $Ag_2Cl$  и  $Ag_2Br$ . Но полухлористое серебро, какъ показалъ Бибра <sup>3)</sup>, отличается по отношенію къ азотной кислотѣ отъ почернѣвшаго хлористаго серебра. Поэтому изомерное превращеніе здѣсь вѣроятнѣе. Небольшое выдѣленіе хлора, которое замѣчали при образованіи почернѣвшаго хлористаго серебра, представляетъ явленіе побочное. Известно, что такое измѣненное свѣтомъ хлористое, бромистое, іодистое серебро, даже если незамѣтно еще измѣненія цвѣта ихъ, отличается отъ неизмѣненнаго соединенія тѣмъ, что легче выдѣляетъ серебро подъ вліяніемъ восстанавливающихъ средствъ, чѣмъ послѣднее, на чемъ основывается фотографія. Вѣроятно сюда же должно отнести измѣненіе цвѣта многими кристаллическими органическими веществами подъ вліяніемъ свѣта.

<sup>1)</sup> Reischauer, Liebig's Annal. 115, 116; 1860.

<sup>2)</sup> Berthelot, C. R. 77, 975; 1873.

<sup>3)</sup> Bibra, Journ. f. pr. Ch. [2], 12, 39; 1875. О бромистомъ серебрѣ см. Carey Lea, Jahresb. f. Ch. 1865, 282.

## ЧАСТИЧНЫЯ ВЗАИМОДѢЙСТВІЯ.

Дѣйствіе тѣлъ другъ на друга совершается двумя способами: или оно происходитъ только при соприкосновеніи, или можетъ обнаруживаться и на разстояніи. Въ последнемъ случаѣ интенсивность дѣйствія есть функція разстоянія, при возрастаніи котораго она убываетъ. Дѣйствія, обнаруживающіяся только при соприкосновеніи, называются *частичными взаимодействующими*, къ числу которыхъ принадлежитъ и обнаруженіе химическаго сродства. При химическомъ взаимодействіи двухъ веществъ получается въ результатѣ однородное вещество. Отъ этой формы частичнаго дѣйствія мы имѣемъ постепенный переходъ, чрезъ раствореніе, къ такимъ взаимодействиямъ, которыя не сопровождаются образованіемъ однороднаго вещества. Въ этой главѣ и будутъ рассмотрѣны нѣкоторыя изъ частичныхъ дѣйствій, не сопровождаемыхъ прониканіемъ веществъ другъ въ друга, дифузією и образованіемъ однороднаго вещества.

Всякія два вещества, будучи приведены въ прикосновеніе другъ съ другомъ, обнаруживаютъ какія-нибудь взаимодействия, даже въ томъ случаѣ, если температура и электрическое состояніе ихъ одинаковы. Эти дѣйствія состоятъ: 1) въ обнаруженіи частичнаго притяженія, т. е. въ стремленіи веществъ приставать другъ къ другу, проникать другъ въ друга и уплотняться въ прикосновеніи одного съ другимъ; 2) въ освобожденіи электричества, которое, по мнѣнію многихъ физиковъ, происходитъ при всякомъ прикосновеніи двухъ разпородныхъ веществъ; 3) вообще въ измѣненіи свойствъ прикасающагося вещества. Изъ этого рода дѣйствій мы рассмотримъ здѣсь *приставаніе, прилипаніе, электризацію и контактные дѣйствія*, оставляя до будущихъ главъ тѣ взаимодействия, которыя сопровождаются прониканіемъ веществъ другъ въ друга—*раствореніе и образованіе химическихъ соединений*, а также формы взаимодействия, промежуточныя между прилипаніемъ и раствореніемъ, представляемыя *поглощеніемъ жидкостей и газовъ твердыми веществами*.

Разсматривая отдѣльно: 1) приставаніе съ прилипаніемъ, 2) электризацію и 3) контактныя дѣйствія, мы разсматриваемъ на самомъ дѣлѣ не три отдѣльныя другъ отъ друга явленія, а три различныя стороны явленія, потому что всѣ онѣ могутъ обнаружиться въ одномъ и томъ же взаимодействіи между двумя веществами.

Частичныя взаимодействія характеризуются прежде всего значительнымъ вліяніемъ природы или индивидуальности прикасающихся веществъ, которое здѣсь гораздо значительнѣе, чѣмъ въ дѣйствіяхъ на разстояніи. Вслѣдствіе того, что дѣйствіе, существуетъ только на поверхности соприкосновенія, количество дѣйствія обнаруживаемаго извѣстною массою, пропорціонально поверхности соприкосновенія. Частичныя взаимодействія требуютъ для своего обнаруженія извѣстнаго времени. Наконецъ всѣ они зависятъ отъ температуры. Съ этими чертами встрѣтимся мы при описаніи каждой изъ формъ этихъ взаимодействій въ отдѣльности.

**Приставаніе и треніе.**—Извѣстно, что вообще жидкости обладаютъ способностью приставать къ твердымъ тѣламъ, но и твердыя тѣла, соприкасающіяся другъ съ другомъ шлифованными поверхностями, пристають одно къ другому съ значительною силою. Митчерлихъ <sup>1)</sup> бралъ тщательно отполированныя пластинки изъ стекла или кварца. Одна пластинка подвѣшивалась горизонтально, другая прижималась къ ней снизу. Нижняя пластинка была снабжена крючкомъ для подвѣшиванія тяжестей. Пластинки сжимались до появленія между ними Ньютоновыхъ колецъ. Соприкасающіяся поверхности имѣли 1 квадратный дюймъ. По сжиманіи пластинокъ до появленія втораго Ньютонова кольца, нижняя пластинка, вѣсившая 14 граммовъ, оставалась приставшею къ верхней. Когда сжиманіе доводилось до того, что темное окрашиваніе перваго кольца распространялась почти на всю поверхность соприкосновенія, то можно было подвѣшивать къ нижней пластинкѣ до нѣсколькихъ фунтовъ и разрыва не происходило. Эти опыты были повторены Митчерлихомъ подъ колоколомъ воздушнаго насоса, и результатъ былъ тотъ же; изъ чего онъ заключилъ, что прикрѣпленіе одной пластинки къ другой не производится давленіемъ воздуха.

Въ новѣйшее время подобные опыты производилъ Стефанъ <sup>2)</sup> и старался доказать, что явленіе приставанія шлифованныхъ пластинокъ можетъ быть вполнѣ объяснено давленіемъ той жидкости, въ которую пластинки погружены. Именно при раздвиганіи ихъ, въ особенности когда разстояніе между ними очень мало, въ промежуткѣ между ними образуется разрѣженное пространство. Для наполненія его жидкостью (водою, воздухомъ), при-

<sup>1)</sup> Mitscherlich, Ann. de Chim. Phys. (3), 7, 22; 1843.

<sup>2)</sup> Stephan, Ber. Wien. Acad., 2 Abth., 69, 713; 1874.

текающею съ боковъ, требуется известное время, тѣмъ большее, чѣмъ больше поверхность пластинокъ, чѣмъ меньше промежутокъ между ними и чѣмъ больше коэффициентъ тренія данной жидкости. Поэтому пока жидкость не выполнитъ это разрѣженное пространство, движеніе пластинокъ другъ отъ друга должно встрѣчать сопротивленіе въ давленіи жидкости на ихъ внѣшнія поверхности. Объясненіе это очень правдоподобно, и опыты Стефана его подтверждаютъ; можно поэтому согласиться, что эта причина сопротивленія отрыванію пластинокъ во всякомъ случаѣ существуетъ. Но Митчерлихъ производилъ свои опыты въ безвоздушномъ пространствѣ, гдѣ слѣдовательно не могло быть явленія, указаннаго Стефаномъ, и все-таки пластинки показывали сопротивленіе удаленію ихъ другъ отъ друга. Стефанъ не дѣлалъ опытовъ въ безвоздушномъ пространствѣ и даже не упоминаетъ о наблюденіи Митчерлиха. Разстояніе между пластинками Стефана было не меньше 0,1 мм., тогда какъ въ опытахъ Митчерлиха оно было такъ мало, что появились Ньютоновы кольца (слѣдовательно, десятитысячные доли миллиметра). Поэтому весьма возможно, что въ опытахъ Стефана отсутствовало притяженіе пластинокъ только вслѣдствіе сравнительно большаго разстоянія между ними, и они не опровергаютъ существованія такого притяженія на болѣе близкихъ разстояніяхъ.

По всей вѣроятности слѣдствіемъ этого притяженія является треніе, наблюдаемое при движеніи тѣлъ, когда они соприкасаются и въ то же время имѣютъ различную скорость, слѣдовательно когда должно постоянно образоваться и снова прекращаться соприкосновеніе частицъ одного съ частицами другаго. Здѣсь треніе является какъ сопротивленіе движенію, такъ что на преодоленіе его тратится часть живой силы, и потому движеніе не происходитъ съ такою скоростью, съ какою происходило бы подъ вліяніемъ движущей силы, если бы его не было. По той же причинѣ, если движущая сила очень мала, то движеніе вовсе не происходитъ: вся сила исчезаетъ предъ этимъ сопротивленіемъ и получается только давленіе безъ видимаго движенія. Это бываетъ напр., когда тѣло покоится на гладкой поверхности, уголъ которой съ горизонтомъ очень малъ. Треніе измѣряютъ наименьшимъ вѣсомъ способнымъ двинуть тѣло на горизонтальной плоскости.

Для него найдены слѣдующіе законы:

- 1) Треніе пропорціонально давленію тѣла на его подставку.
- 2) При равномъ давленіи (абсолютномъ) треніе не зависитъ отъ поверхности <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Это значить, что при распредѣленіи какаго нибудь вѣса на большую поверхность треніе отъ возрастанія поверхности соприкосновенія возрастаетъ какъ разъ настолько, насколько уменьшается оно на каждую единицу поверхности, вслѣдствіе уменьшенія давленія на единицу поверхности.



3) Трение не зависитъ отъ быстроты движения.

4) Различныя вещества, при прочихъ равныхъ условіяхъ, обнаруживаютъ различное трение.

Отношеніе тренія къ давленію, т. е. доля вѣса тѣла, способная начать движеніе по горизонтальной плоскости, называется *коэффициентомъ тренія*. Напр. коэф. трен. желѣза на желѣзѣ 0,108, латуни на чугунѣ 0,189 и пр.

Существованіе тренія думали объяснять существованіемъ неровностей на соприкасающихся поверхностяхъ: выдающіяся части одной поверхности входятъ въ углубленія другой и потому требуется извѣстная работа при горизонтальномъ движеніи тѣла для поднятія центра тяжести его изъ подобныхъ ямокъ. На эту мысль наводило наблюденіе, что треніе вообще тѣмъ меньше, чѣмъ глаже соприкасающіяся поверхности. Безспорно, что неровности должны замедлять движеніе, по одиѣмъ ими все-таки нельзя объяснить треніе, потому что на полированныхъ поверхностяхъ оно оказывается очень различно для разныхъ веществъ.

Къ характеристикѣ тренія должно отнести еще различеніе между треніемъ при началѣ движенія (*frottement au depart*), и треніемъ во время движенія. Треніе при началѣ движенія, послѣ долгаго прикосновенія, всегда больше, чѣмъ во время движенія. Можетъ быть это слѣдуетъ объяснить тѣмъ, что частичныя дѣйствія между двумя тѣлами совершаются вполне только въ довольно продолжительное время.

**Прилипаніе жидкостей къ твердымъ.**—Всѣ твердыя тѣла въ прикосновеніи съ жидкостями, даже тѣми, которыя не смачиваютъ, обнаруживаютъ притяженіе къ нимъ. Такъ, ртуть не смачиваетъ стекла, но все-таки нужна извѣстная сила, чтобы оторвать стеклянную пластинку отъ поверхности ртути. Это и составляетъ прилипаніе жидкихъ веществъ къ твердымъ. Оставляя въ сторонѣ геометрическія и механическія подробности, припомнимъ здѣсь только тѣ стороны, которыя имѣютъ химическій интересъ. Къ сожалѣнію, физика даетъ намъ по этому вопросу весьма несовершенный матеріалъ, потому что имѣющіяся очень многочисленныя изслѣдованія даютъ смѣшанные результаты, въ которыхъ сцѣпленіе жидкостей не отдѣлено отъ прилипанія ихъ.

Относящіяся сюда количественныя изслѣдованія можно раздѣлить на 4 группы:

1) Измѣреніе высоты поднятія жидкости въ волосныхъ трубкахъ (Гей Люсакъ, Франкенгеймъ, Гагенъ, Менделѣевъ, Вольфъ, Бедъ, Дешаризъ и др.). Сравнимою величиною является здѣсь высота поднятія въ трубкахъ, имѣющихъ 1 мм. въ діаметрѣ, потому что, по закону Жюрина, высота поднятія жидкости обратно пропорціональна діаметру трубки. Если  $h$  высота,  $d$  діаметръ, а  $k$  постоянное, то  $hd=k$ .

2) Измѣреніе количества жидкости, поднимаемаго единицею обвода вѣшней поверхности твердаго тѣла, напр. пластинками, цилиндрами и пр. (Вертгеймъ, Вильгельми).

3) Опредѣленіе наибольшаго вѣса капли, могущей держаться на нижнемъ концѣ твердаго тѣла (Гагенъ, Тэтъ, Гутри, Квинке).

4) Измѣреніе высоты плоскихъ капель на твердой подставкѣ (Квинке).

Проще другихъ представляется 2 способъ, примѣненный Вертгеймомъ и Вильгельми, такъ какъ, не дѣлая произвольнаго допущенія о такъ называемомъ «полномъ смачиваніи» твердаго тѣла, при которомъ краевой уголъ дѣлается нулемъ, получаютъ выраженіе, не зависящее отъ величины сѣчленія <sup>1)</sup>. Но опыты тѣхъ же Вертгейма и Вильгельми показали, что теоретическій выводъ, по которому количество капиллярно поднятой жидкости пропорціонально линіи пересѣченія поверхностей твердаго тѣла и жидкости и не зависитъ отъ вида поверхности твердаго тѣла, невѣренъ. А на этомъ выводѣ основывалась вся метода измѣренія прилипанія по количеству поднятой жидкости.

Долгое время принимали (а многіе, кажется, и до сихъ поръ принимаютъ), что капиллярныя явленія, обнаруживающіяся въ поднятіи жидкости на поверхностяхъ твердыхъ тѣлъ, не зависятъ отъ природы послѣднихъ. Между тѣмъ Бедъ, Линкъ, Вольфъ, Вильгельми и Гутри нашли, что природа твердыхъ тѣлъ вліяетъ на высоту поднятія. Вертгеймъ показалъ, что состояніе поверхности, ея гладкость или шероховатость, и форма поверхности вліяютъ на капиллярное поднятіе. Вліяніе вида поверхности (напр. величины радіусовъ цилиндровъ) подтвердилъ также Вильгельми. Можно было бы думать, что вліяніе природы сводится на различное состояніе гладкости поверхности, но Вильгельми обратилъ вниманіе на это обстоятельство и замѣтилъ, что природа твердаго вещества оказываетъ вліяніе независимо отъ степени гладкости поверхности. Различія однако не велики. Такъ по Вильгельми <sup>2)</sup> на пластинкахъ количество спирта, поднимаемое надъ горизонтальнымъ уровнемъ жидкости однимъ миллиметромъ линіи пересѣченія поверхностей, было 2,4444 миллигр. на серебряной, 2,4476 на латуиной, 2,3250 на стеклянной, 2,3263 на цинковой, 2,3065 на алюминіевой. Из-

<sup>1)</sup> См. Lang, Einleitung in theor. Physick, 478. Если измѣрять прилипаніе количествомъ работы, производимымъ при распространеніи жидкости (вслѣдствіе прилипанія) на единицу поверхности твердаго тѣла, по которому она распространяется, и обозначить ее чрезъ  $a$ , вѣсъ жидкости приподнятой твердымъ тѣломъ надъ горизонтальною поверхностью ея чрезъ  $P$ , а линію пересѣченія поверхности твердаго тѣла и жидкости чрезъ  $U$ , то при предположеніи, что стѣнки погруженнаго твердаго тѣла вертикальны къ горизонтальной поверхности, имѣемъ  $P = aU$ .

<sup>2)</sup> Wilhelmy, Poggend. Annal. 119, 207, 1863.

мѣненіе формы поверхности (напр. радіусовъ цилиндровъ) погружаемаго твердаго тѣла производить большія различія, чѣмъ эти. При этомъ оказывается, что при возрастаніи радіусовъ цилиндровъ, начиная отъ известной величины, капиллярное поднятіе единицею длины периферіи сначала возрастаетъ, достигаетъ максимума, при дальѣйшемъ увеличеніи радіусовъ уменьшается, такъ что на пластинкахъ съ параллельными плоскостями, т. е. когда радіусъ кривизны  $=\infty$ , капиллярное поднятіе меньше, чѣмъ на цилиндрахъ съ конечнымъ радіусомъ.

Въ стеклянныхъ трубкахъ выше всѣхъ поднимаются водные растворы хлористаго литія и хлористаго аммонія, затѣмъ слѣдуетъ вода, а за нею всѣ остальные жидкости <sup>1)</sup>.

Капиллярное поднятіе оказалось тоже зависящимъ отъ температуры: при возвышеніи температуры оно всегда уменьшается, даже въ тѣхъ случаяхъ, когда, какъ бываетъ съ водою отъ 0 до  $+4^\circ$ , происходитъ увеличеніе удѣльнаго вѣса жидкости (Франксейгемъ, Брунеръ, Вольфъ). Для эфира въ стеклянныхъ трубкахъ капиллярное поднятіе (по Вольфу) равно 0 при  $190^\circ$  <sup>2)</sup> и около этой же температуры находится абсолютная точка кипѣнія его, выше которой онъ сохраняетъ газообразное состояніе при всякомъ давленіи. Что прилипаніе уменьшается при возвышеніи температуры, ясно видно изъ того, что жидкости вообще плохо смачиваютъ нагрѣтыя тѣла даже въ томъ случаѣ, когда смачиваютъ хорошо на холоду. Образованіе такъ называемаго сфероидальнаго состоянія жидкостей въ прикосновеніи съ сильно нагрѣтыми веществами (не только твердыми, но и жидкими) сводится именно на такое ослабленіе прилипанія <sup>3)</sup>.

Повидимому прилипаніе жидкостей къ твердымъ, по крайней мѣрѣ, когда происходитъ смачиваніе послѣднихъ, сопровождается уплотненіемъ жидкости у поверхности твердаго тѣла. Доказательствъ этому два. Во-первыхъ Вильгельми наблюдалъ, что если уравнивать гириямъ твердое тѣло, подвѣшенное къ чашкѣ вѣсовъ и погруженное въ какую нибудь жидкость, то тара оказывается тѣмъ большею, чѣмъ большая поверхность твердаго тѣла находится въ жидкости. Слѣдовательно какъ будто при погруженіи на нее собирается слой уплотненной жидкости, который тоже давитъ на чашку вѣсовъ, и давленіе этой жидкости пропорціонально поверхности, на которой она слущена <sup>4)</sup>. Другое доказательство представляетъ наблюденіе

<sup>1)</sup> Deschamps, Ann. de Chim. Phys. (5), 1, 145; 1874.

<sup>2)</sup> По мѣрѣ возвышенія температуры меніскъ эфира изъ погнутого дѣлается все болѣе и болѣе плоскимъ.

<sup>3)</sup> См. гл. III, ст. 98.

<sup>4)</sup> Вильгельми наблюдалъ это на этиловомъ и амиловомъ спиртѣ, а также на масляной кислотѣ, но на глицеринѣ онъ замѣтилъ обратное явленіе: тара

Густ. Розе, по которому мелкораздробленные золото, серебро или платина, выдѣляемые изъ растворовъ различными возстановляющими средствами, имѣютъ бѣдшій удѣльный вѣсъ, чѣмъ тѣ же металлы въ видѣ сплавленныхъ кусковъ <sup>1)</sup>. Напр. золото, сплавненное въ кусокъ, имѣло уд. в. 19,2985, а золото въ видѣ мелкаго осадка, выдѣленного изъ раствора желѣзнымъ купоросомъ, имѣло уд. в. отъ 19,5501 до 20,7128. Правда, что мы можемъ имѣть здѣсь случай физической изомеріи самаго золота, но изъ того, что было говорено выше о различіи элементовъ въ порошковатомъ и сплошномъ видѣ и о различіи аморфнаго состоянія отъ кристаллическаго вообще <sup>2)</sup>, вѣроятнѣе ожидать, что порошковатое золото имѣетъ *меньшій* удѣльный вѣсъ чѣмъ, сплошное. Наблюденіе же показываетъ противное. Такимъ образомъ весьма вѣроятно, что жидкости уплотняются на поверхности твердыхъ тѣлъ.

Кромѣ удѣльнаго вѣса, измѣненія жидкости во время прилипанія замѣтны и въ другихъ отношеніяхъ. Такъ извѣстно, что точка замерзанія воды въ капиллярныхъ трубкахъ значительно понижается. Это измѣненіе можетъ быть однако, слѣдствіемъ раздробленія и переохлажденія жидкости, какъ это было замѣчено въ гл. III <sup>3)</sup>.

Третье измѣненіе жидкостей подѣ влияніемъ твердыхъ тѣлъ состоитъ въ разложеніи растворовъ. Напр. по Шеибейну, при опусканіи полосокъ пропускной бумаги въ различные соляные и другіе растворы, чистая вода поднимается на большую высоту на полоскѣ, чѣмъ растворенная въ ней соль. Это составляетъ уже случай такъ называемаго механическаго осажденія изъ растворовъ, который составляетъ переходъ отъ явленія прилипанія къ явленіямъ растворенія <sup>4)</sup>.

Прилипаніе сопровождается выдѣленіемъ и поглощеніемъ тепла, по крайней мѣрѣ всасываніе жидкостей пористыми тѣлами сопровождается измѣненіями температуры. Юнкъ <sup>5)</sup> замѣтилъ, что вода при всасываніи пескомъ, имѣющимъ температуру ниже  $+4^{\circ}$ , поглощаетъ тепло, понижая температуру на  $5-6^{\circ}$ ; если же взять вмѣсто песка слѣгъ и воду при  $0^{\circ}$ , то охлажденіе можетъ дойти до  $10^{\circ}$  <sup>6)</sup>. Напротивъ того, если температура выше

была тѣмъ больше, чѣмъ *меньше* погружено тѣло. Фактъ съ глицериномъ остается необъясненнымъ. См. Wilhelmy, Poggend. Ann., 129, 1; 1864.

<sup>1)</sup> Gust. Rose, Poggend. Ann. 78 и 75; 1848.

<sup>2)</sup> Гл. IV, с. 119, 120.

<sup>3)</sup> Ср. с. 78.

<sup>4)</sup> Е. Беккерель (Bequerel, Forces physico-chimiques, 204) наблюдалъ, что жидкость въ капиллярныхъ трубкахъ имѣетъ относительно большую электропроводность, чѣмъ въ широкихъ слояхъ.

<sup>5)</sup> Jungk, Jahresb. f. Ch. 1865, 19.

<sup>6)</sup> Это поглощеніе тепла, наблюденное Юнкомъ, показываетъ, что тепловой эффектъ при всасываніи, когда онъ является положительнымъ, т. е. тепло вы-

+4°, то выдѣляетъ тепло. Такимъ образомъ оказывается связь между знакомъ тепловыхъ переѣнъ и измѣненіемъ плотности воды съ температурою. Если принять, что вода, прилипая къ твердому тѣлу уплотняется, то ниже +4° этому уплотненію соответствуетъ поглощеніе тепла, а выше +4°—выдѣленіе тепла.

Какъ бы ни толковали въ отдѣльности эти явленія—уплотненіе, пониженіе температуры плавленія, разложеніе растворовъ и выдѣленіе тепла—въ суммѣ мы имѣемъ здѣсь измѣненіе свойствъ жидкости, сопровождаемое выдѣленіемъ энергіи подѣ влияніемъ прикосновенія съ твердымъ тѣломъ, т. е. мы имѣемъ въ зародышѣ настоящее химическое явленіе. Раствореніе твердаго тѣла въ сущности прибавляетъ ко всему этому только одинъ новый признакъ—образованіе однороднаго вещества.

Въ явленіяхъ прилипанія проявляется тоже своего рода избирательное средство и вытѣсеніе одного вещества другимъ. Донни <sup>1)</sup> наблюдалъ, что сѣрная кислота, тщательно лишенная воздуха, можетъ образовать столбъ въ 1½ метра въ запертomъ колѣнѣ манометра въ то время, какъ открытое колѣно находится въ сообщеніи съ безвоздушнымъ пространствомъ, слѣдовательно при такихъ условіяхъ, когда жидкость должна стоять почти на одной высотѣ въ обоихъ колѣнахъ манометра. До тѣхъ поръ, пока сѣрная кислота содержитъ слѣды воздуха, она и дѣйствительно при эвакуированіи открытаго конца манометра падаетъ и въ закрытомъ колѣнѣ. Очевидно, что воздухъ притягивается стѣнками манометра, и стекло, насыщенное воздухомъ обнаруживаетъ менѣе стремленія притягивать жидкость. Весьма вѣроятно, что возрастаніе капиллярной константы, замѣченное Вильгельми при погруженіи пластинокъ въ спиртъ и сахарный растворъ и происходящее со временемъ, по мѣрѣ стоянія пластинки въ жидкости, происходитъ тоже отъ вытѣсенія воздуха съ ихъ поверхности. Съ другой стороны Шеврель <sup>2)</sup> нашелъ, что если свицовыя бѣлила, пропитанныя водою, привести въ прикосновеніе съ льнянымъ масломъ, то послѣднее вытѣсняетъ воду, между тѣмъ какъ вода не вытѣсняетъ масла изъ бѣлилъ. Напротивъ того каолинъ обнаруживаетъ болѣе средства къ водѣ, чѣмъ къ маслу: вода вытѣсняетъ масло, а масло не вытѣсняетъ воды изъ каолиннаго тѣста, сдѣланнаго на водѣ.

Эти вытѣсенія одной жидкости другою или воздуха жидкостью, можетъ быть, составляютъ одну изъ причинъ участія времени, иногда довольно про-

---

дѣляется, нельзя приписывать тренію при движеніи жидкости между твердыми частицами и прекращенію этого движенія.

<sup>1)</sup> Donny, Fortschritte d. Physick, 1846, 19,

<sup>2)</sup> Chevreul, C. R., 63, 61; 1866.

доляжительнаго, въ опытахъ надъ капиллярнымъ поднятемъ, хотя съ другой стороны вѣроятно, что и само прилипаніе независимо отъ вытѣсненія воздуха требуетъ нѣкотораго времени для своего совершенія.

Въ заключеніе статьи о прилипаніи жидкостей къ твердымъ нужно еще упомянуть, что извѣстно о разстояніяхъ, на которыхъ дѣйствуетъ притяженіе между ними. Во введеніи къ этой главѣ я упомянулъ, что частичныя взаимодѣйствія происходятъ только на соприкосновеніи. Но уже при разсмотрѣніи приставанія твердыхъ тѣлъ другъ къ другу приходилось отличать болѣе или менѣе тѣсное соприкосновеніе. Такимъ образомъ выраженіе—дѣйствіе происходитъ только на соприкосновеніи—есть выраженіе приближительное. Точнѣе было бы сказать, что дѣйствіе очень быстро убываетъ съ разстояніемъ, но все таки существуетъ не безконечно малое, хотя и очень малое, разстояніе, на которомъ оно ощутительно. Въ прежней теоріи капиллярныхъ явленій говорилось, что дѣйствіе происходитъ только на безконечно маломъ разстояніи. Но коль скоро найдено было, что количество капиллярно поднятой жидкости зависитъ не только отъ величины поверхности твердаго тѣла, пересѣкающей съ поверхностью жидкости, но и отъ того, какъ эта поверхность изогнута, то нужно было принять, что дѣйствіе существуетъ не на однихъ только безконечно малыхъ разстояніяхъ. Въ самомъ дѣлѣ если бы дѣйствіе ограничивалось только безконечно малыми разстояніями, то капиллярное поднятіе было бы одинаково какъ на цилиндрической поверхности, такъ и на плоскости, касательной къ этому цилиндру, потому что касательная плоскость имѣетъ общими съ кривою поверхностью точки, безконечно близкія къ точкамъ касанія; а между тѣмъ оказывается различіе. Слѣдовательно и точки кривой поверхности, не совпадающія съ касательною плоскостью, другими словами точки, лежащія не на безконечно-малыхъ разстояніяхъ, оказываютъ вліяніе на притягиваемую частицу жидкости. Квинке <sup>1)</sup> пытался измѣрить разстояніе, на которомъ дѣйствіе твердаго тѣла на жидкость ощутительно. Для этого онъ покрывалъ твердое тѣло тонкимъ слоемъ другаго вещества такимъ образомъ, что слой этотъ утончался клиновидно къ одному концу. Затѣмъ опредѣлялъ капиллярную константу жидкости въ разныхъ мѣстахъ этого клиновиднаго слоя и находилъ, при какой толщинѣ его капиллярная константа оказывалась независимою отъ присутствія твердаго тѣла, лежащаго подъ слоемъ. Оказалось, что напр. для воды и стекла, когда между ними помѣщается серебро, радіусъ сферы дѣйствія немного болѣе 0,000542 мм., слѣдовательно приблизительно около  $\frac{1}{10}$  средней длины свѣтовой волны.

<sup>1)</sup> Quinke, Jahresb. f. Ch. 1869, 29.

**Прилипаніе жидкостей къ жидкостямъ.** Этотъ вопросъ разрабатывается сравнительно недавно <sup>1)</sup>. Привожу главнѣйшіе результаты.

На границѣ двухъ несмѣшивающихся жидкостей существуетъ такое же поверхностное натяженіе, какое замѣчается и на свободной поверхности каждой жидкости. Это поверхностное натяженіе, составляющее результатъ сцепленія жидкости, т. е. стремленія жидкихъ частицъ расположиться какъ можно ближе другъ другу и слѣдовательно образовать возможно меньшую поверхность. Такое стремленіе сократиться существуетъ и на поверхности раздѣла двухъ жидкостей. Но это поверхностное натяженіе всегда, по опытамъ Квинке имѣетъ другую величину, чѣмъ на свободной поверхности. Это объясняется слѣдующимъ. Поверхностное натяженіе на свободной поверхности происходитъ оттого, что притяженіе частицъ жидкости на какую-нибудь частицу ея, лежащую на поверхности, притяженіе, дѣйствующее на нее снизу, ничѣмъ не уравновѣшивается сверху, гдѣ находится пустота. Если мы теперь представимъ, что на мѣстѣ этой пустоты находится другая жидкость (*B*), которая тоже оказываетъ притяженіе на поверхностную частицу первой жидкости (*A*), то понятно, что дѣйствіе жидкости *A* на свою собственную частицу будетъ отчасти уравновѣшиваться дѣйствіемъ жидкости *B* на ту же частицу и слѣдовательно оно будетъ меньше, чѣмъ когда надъ нею пустота. Это дѣйствительно и замѣчается: поверхностное натяженіе на границѣ двухъ жидкостей, по опытамъ Квинке, никогда не бываетъ больше разности поверхностнаго натяженія обѣихъ жидкостей на свободной поверхности. Если мы обозначимъ поверхностное натяженіе нижней жидкости *A*, когда она покрыта жидкостью *B* чрезъ  $\alpha_{12}$ , а поверхностное натяженіе свободной поверхности *A* чрезъ  $\alpha_1$ , свободной поверхности *B* чрезъ  $\alpha_2$ , то  $\alpha_{12}$  можетъ принимать всѣ величины отъ 0 до  $\alpha_1 - \alpha_2$ . Равенство  $\alpha_{12}$  нулю соответствуетъ тому случаю, когда жидкости смѣшиваются во всѣхъ пропорціяхъ. Вообще  $\alpha_{12}$  тѣмъ меньше, чѣмъ болѣе способны смѣшиваться двѣ жидкости другъ съ другомъ. Полное смѣшиваніе является такимъ образомъ, какъ частный случай или предѣлъ взаимодействій разнородныхъ жидкостей.

Въ связи съ прилипаніемъ жидкостей другъ къ другу находится распространеніе однихъ по поверхности другихъ. Замѣчено, что если жидкость *B* способна распространяться въ видѣ тонкаго слоя по поверхности жидкости *A*, то въ такомъ случаѣ жидкость *A* не распространяется тонкою пленкою по поверхности *B*, а образуетъ чечевицеобразныя капли. Напр. небольшое количество масла распространяется на водѣ въ видѣ тонкаго слоя, а небольшое количество воды на маслѣ образуетъ капли. Способность обра-

<sup>1)</sup> См. Lütge, Pogg. Ann. 137, 362; 1869. Mensbrugge, ib. 138, 323. Quinke, ib. 139, 1; 1870.

зывать пленку или капли зависить отъ сцѣпленія обѣихъ жидкостей. Жидкость съ меньшимъ сцѣпленіемъ распространяется въ видѣ пленки на жидкости съ большимъ сцѣпленіемъ. По этой же причинѣ нагрѣтая жидкость распространяется въ видѣ пленки по поверхности той же жидкости холодной. Можно расположить все жидкости въ рядъ, въ которомъ каждая предъидущая жидкость имѣеть свойство распространяться на каждой послѣдующей. По Лютге этотъ рядъ слѣдующій:

Эфиръ.	Глицеринъ.
Уксусный этиль.	Азотная кислота.
Спиртъ.	Сѣрная >
Бензолъ.	Соляная >
Терпентинное масло.	Амміакъ.
Растворъ мыла Плато.	Мѣдный купоросъ.
Уксусная кислота.	Вода.
Маковое масло.	Растворъ яшатырля.
Сѣрнистый углеродъ.	> хлорнаго желѣза.
Растворъ ѣдкаго кали.	

Въ томъ же порядкѣ разнолагаются жидкости по высотѣ поднятія ихъ въ волосныхъ трубкахъ, начиная отъ наименьшей. Распространеніе одной жидкости по другой происходитъ тѣмъ лучше, чѣмъ меньше смѣшиваются между собою двѣ жидкости и чѣмъ больше разность ихъ поднятія въ волосныхъ трубкахъ.

Если двѣ жидкости приводятся въ прикосновеніе, то и здѣсь, какъ при соприкосновеніи твердыхъ веществъ съ жидкими, частичное равновѣсіе устанавливается медленно. Кромѣ того оно оказывается чрезвычайно измѣнчивымъ, вслѣдствіе чего поверхностное натяженіе между двумя жидкостями представляется непостоянною величиною. Квипке думалъ, что это происходитъ отъ нечистотъ случайно попадающихъ изъ воздуха или находящихся уже въ жидкости. Липманъ <sup>1)</sup> замѣтилъ, что если оставить на нѣкоторое время въ покоѣ двѣ соприкасающіяся жидкости, а потомъ установить между ними металлическое сообщеніе, пропускающее вѣсь ихъ, то константа капиллярности дѣлается дѣйствительно постоянною. Она тотчасъ измѣняется, если измѣнить электрическую разность между соприкасающимися жидкостями введеніемъ въ цѣпь какой нибудь новой электровозбудительной силы. Но опыты такъ новой электрической разности соотвѣтствуетъ новая константа капиллярности, возвращающаяся всякій разъ, когда жидкостямъ сообщается та же электрическая разность. Такимъ образомъ константа капиллярности или поверхностное натяженіе на границѣ двухъ жидкостей оказывается зависящею отъ электрической разности ихъ. И потому Липманъ полагаетъ, что замѣченное Квипке непостоянство поверхностнаго натяженія на мѣстѣ прикосно-

<sup>1)</sup> Lippmann, Ann. de Chim. Phys. (5), 5; 494; 1875.



венія жидкости происходятъ отъ постепеннаго измѣненія электрической разности ихъ, когда цѣль не замкнута. Поверхностное натяженіе можно слѣдовательно давать какъ функцію электрической разности, или, опредѣляя ее, указывать въ то же время, при какой электрической разности она наблюдалась.

При движеніи жидкостей является треніе, какъ и при движеніи твердыхъ тѣлъ. По всей вѣроятности и здѣсь, какъ и тамъ, оно представляетъ слѣдствіе притяженія однихъ слоевъ жидкости къ другимъ. Не останавливаясь на этомъ предметѣ, упомяну только что, по Ньютону, треніе пропорціонально поверхности соприкосновенія трущихся слоевъ, и что этотъ законъ подтвержденъ опытомъ.

**Электризація.** Электрическое состояніе тѣлъ, обнаруживаемое способностью ихъ притягивать легкія тѣла, давать искру и пр., возбуждается или подъ влияніемъ уже существующаго электрическаго состоянія (электростатическая и электродинамическая индукція), или образуется безъ участія электризованныхъ тѣлъ. Въ первомъ случаѣ электричество возбуждается при приближеніи къ наэлектризованнымъ тѣламъ; во второмъ оно является какъ слѣдствіе взаимодействія двухъ тѣлъ, прикасающихся другъ къ другу. Если вещества разнородны, то электричество возбуждается при простомъ приведеніи ихъ въ прикосновеніе, при нагрѣваніи ихъ мѣста прикосновенія или при треніи. Однородныя вещества при треніи ихъ другъ о друга <sup>1)</sup>, или при разрывѣ ихъ связи могутъ быть тоже источниками электричества. Въ настоящее время Спрингъ <sup>2)</sup> старается доказать, что образованіе электричества при взаимодействіи тѣлъ происходитъ или въ моментъ сближенія, или въ моментъ удаленія ихъ другъ отъ друга; но что въ то время, пока они прикасаются другъ къ другу, электричества нѣтъ. Онъ утверждаетъ, что «всякое измѣненіе въ энергіи притягательнаго дѣйствія сопровождается измѣненіемъ электрическаго состоянія тѣлъ».

Изъ всѣхъ способовъ электризованія для насъ наиболее интересны тѣ, въ которыхъ необходима разнородность дѣйствующихъ другъ на друга веществъ.

Если привести въ прикосновеніе два разнородныя вещества, напр. металла, то по разниманіи они оказываются наэлектризованными, одинъ положительно, другой отрицательно. Электризованіе происходитъ и въ томъ случаѣ, если двѣ пластинки спанчи и разрывъ производится не между ними, а въ одной изъ нихъ, т. е. когда напр. касаются мѣднаго кружка конденсатора электроскопа мѣдною пластинкою, къ которой припаяна цинковая,

<sup>1)</sup> Напр. обломки одного и того же куска стекла, смолы и проч. при треніи электризуются. Riess, Die Lehre vom Reibungselectricität, II, 363.

<sup>2)</sup> Spring, Bull. Acad. Belgique, (2), 41, 1024; 1876.

отведенная въ землю; по отнятіи спаянныхъ пластинокъ отъ конденсатора онъ оказывается заряженнымъ положительнымъ электричествомъ. Этотъ опытъ важенъ въ томъ отношеніи, что въ немъ образованіе электричества не можетъ быть объяснено окисленіемъ металла на поверхности прикосновенія его съ другимъ металломъ или сгущеніемъ воздуха и паровъ въ этой поверхности. Онъ показываетъ слѣдовательно, что простое прикосновеніе двухъ разнородныхъ веществъ, при полнѣйшемъ отсутствіи химической реакціи между ними, можетъ служить источникомъ электричества.

Какъ извѣстно, до сихъ поръ еще не установилось въ наукѣ окончательное мнѣніе о причинѣ возбужденія электричества въ подобныхъ опытахъ. Издавна существовало два объясненія: по одному актъ прикосновенія служитъ причиною электризаціи, тогда какъ по другому—химическая реакція, напр. окисленіе металловъ воздухомъ или даже просто сгущеніе газовъ на поверхности. Въ настоящее время представляется болѣе вѣроятнымъ первое мнѣніе. Принимаютъ, что сначала электричество образуется вслѣдствіе прикосновенія. Но послѣ прикосновенія можетъ наступить дѣйствительно химическая реакція, напр. окисленіе на счетъ воздуха, и это окисленіе, вслѣдствіе выделяемой во время его энергіи, можетъ послужить источникомъ для дальнѣйшаго образованія электричества. Весьма вѣроятно, что наэлектризованный металлъ иначе относится къ воздуху и влажности, чѣмъ не наэлектризованный: онъ можетъ представлять большую химическую активность, подобно озону; или же вслѣдствіе электризованія двухъ соприкасающихся металловъ можетъ происходить поляризація, т. е. электролизъ воды, присутствующей въ воздухѣ въ видѣ паровъ, такимъ образомъ, что водородъ будетъ направляться къ металлу электризованному отрицательно, а кислородъ къ металлу, электризованному положительно, и этимъ самымъ вызывать окисленіе послѣдняго. Но все это усложненія явленія, а отнюдь не причина появленія свободныхъ электричествъ при прикосновеніи.

Что въ опытахъ электризаціи прикосновеніемъ двухъ металловъ источникъ электричества не заключается ни въ воздухѣ, ни въ водѣ, доказывается, кромѣ вышеприведеннаго опыта со спаянными пластинками, еще другими. Самый опытъ со спаянными пластинками производился (Фехнеромъ) такимъ образомъ, что вся поверхность металловъ, кромѣ отводимыхъ точекъ, покрывалась лакомъ, чѣмъ устранялось прикосновеніе воздуха и влаги, и образованіе электричества все-таки было. Затѣмъ тотъ же наблюдатель повторилъ опыты Вольты надъ прикосновеніемъ разнородныхъ металлическихъ <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Опыты Вольты въ существенныхъ чертахъ состояли въ слѣдующемъ. Приводятъ во взаимное прикосновеніе двѣ разнородныя пластинки, напр. цинковую и мѣдную, держа ихъ за стеклянныя ручки, которыми онѣ снабжены; затѣмъ разнимаютъ и касаются одною изъ пластинокъ до чувствительнаго электроскопа, который обнаруживаетъ тогда электричество.

пластинку съ тѣмъ же результатомъ подѣ колоколомъ воздушнаго насоса или въ атмосферѣ сухаго водорода. Участіе влажности опровергается еще тѣмъ, что электрическій рядъ, въ который располагаются металлы по ихъ электрической разности (или по величинѣ электровозбудительной силы, дѣйствующей въ ихъ поверхности соприкосновеній) не совпадаетъ съ такимъ же рядомъ для тѣхъ же металловъ, погруженныхъ въ воду (по опытамъ Пекле). Наконецъ противъ участія жидкостей и сложныхъ газовъ (напр.  $\text{CO}_2$ ) въ образованіи электричества при соприкосновеніи металловъ говорить, что въ замкнутой цѣпи однихъ металловъ нельзя получить тока, тогда какъ токъ получается, если цѣпь прервана проводникомъ втораго рода, напр. водою или кислотою.

Свободное электричество представляетъ потенциальную энергію, которая можетъ обнаружиться въ видѣ движенія, тепла или свѣта. При образованіи его должна затрачиваться какая либо другая энергія. Въ настоящее время однако нельзя еще сказать положительно, откуда берется эта энергія. Кромѣ движенія, приводящаго въ прикосновеніе тѣла или удаляющаго ихъ другъ отъ друга послѣ прикосновенія, можно предполагать такимъ источникомъ теплоту самихъ тѣлъ, причеиъ должно бы происходить охлажденіе. Извѣстный опытъ Пельтье, состоящій въ томъ, что при пропусканіи гальваническаго тока чрезъ мѣсто прикосновенія двухъ разнородныхъ металловъ здѣсь происходитъ охлажденіе, дѣйствительно показываетъ, что поглощеніе тепла изъ самихъ соприкасающихся тѣлъ, можетъ служить источникомъ энергіи для электричества въ этихъ случаяхъ.

Электрическая разность или электровозбудительная сила, образуемая въ слѣдствіе прикосновенія на двухъ металлахъ, при одной и той же температурѣ постоянна для одной и той же пары веществъ. Эта сила имѣетъ такое свойство, что по величинѣ ея все металлы (и нѣкоторые металлообразныя сложные вещества, напр. сѣрнистый свинецъ, перекись марганца) располагаются въ рядъ, въ которомъ каждый предъидущій электризуется положительно при соприкосновеніи съ каждымъ изъ послѣдующихъ, а каждый изъ послѣдующихъ электризуется отрицательно въ прикосновеніи съ каждымъ изъ предъидущихъ. Притомъ электрическая разность какихъ-нибудь двухъ членовъ равна суммѣ электрическихъ разностей паръ, образуемыхъ всеми промежуточными членами. Напр. по опытамъ Пфафа электрическій рядъ слѣдующій <sup>1)</sup>:

Цинкъ.	Железо.	Золото.
Кадмій.	Висмутъ.	Теллуръ.
Олово.	Сурья.	Платина.
Свинецъ.	Мѣдь.	Палладій.
Вольфрамъ.	Серебро.	

<sup>1)</sup> Другіе наблюдатели даютъ ряды, сходные въ общихъ чертахъ съ этимъ, но отличные по расположенію нѣкоторыхъ металловъ.

По Эдлунду <sup>1)</sup> электровозбудительная сила при прикосновении металловъ изменяется при возвышении температуры. Напр. для мѣди съ цинкомъ при нагреваніи до  $+ 30^{\circ}$  она возрастаетъ.

Существуютъ попытки опредѣленія разстоянія, на которомъ при приближеніи тѣлъ другъ къ другу начинается электризація. Гассіотъ (1844 г.) сблизилъ цинковую и мѣдную пластинки на разстояніе  $\frac{1}{4}$  мм.; каждую изъ пластинокъ соединилъ съ одною изъ двухъ вертикально стоящихъ золотыхъ пластинокъ, между которыми вѣшалъ золотой листочекъ. Если этому листочку сообщалось отрицательное электричество, то по раздвиганіи мѣдной и цинковой пластинокъ другъ отъ друга листочекъ притягивался къ золотой пластинкѣ, бывшей въ сообщеніи съ цинкомъ, изъ чего слѣдуетъ, что эта пластинка была электризована положительно. Этотъ опытъ показываетъ, что при приближеніи разнородныхъ веществъ другъ къ другу электризація начинается уже на конечномъ разстояніи между ними.

Объ измененіи веществъ во время электрическаго состоянія (напр. удѣльнаго вѣса, упругости и пр.) ничего неизвѣстно. Во всякомъ случаѣ эти измененія должны быть очень непрочны, потому что электризованное состояніе исчезаетъ легко, немногимъ труднѣе измененія температуры или освѣщенія тѣлъ.

Прикосновеніе жидкостей къ жидкостямъ тоже служитъ источникомъ электричества. Фехнеръ, Вильдъ и другіе доказали, что если составить дѣль изъ двухъ разнородныхъ жидкостей, совершенно одинаковыхъ жидкихъ электродовъ и гальванометра, то замѣчается токъ. Это указываетъ на существованіе электровозбудительной силы на поверхности соприкосновенія двухъ жидкостей. Въ ихъ опытахъ явленіе было усложнено дифузією одной жидкости въ другую; но и въ тѣхъ случаяхъ когда жидкости не смѣшиваются, напр. ртуть и вода, слабо подкисленная сѣрною кислотою, при прикосновеніи ихъ обнаруживается электровозбудительная сила. Эта сила здѣсь очень мала, меньше чѣмъ при прикосновеніи двухъ металловъ. Жидкости не составляютъ одного электрическаго ряда съ металлами, равно и между собою. Только растворы сходственныхъ солей, напр.  $\text{MCl}$  между собою,  $\text{MSO}_4$  между собою и пр., образуютъ отдѣльные электрическіе ряды.

Электровозбудительная сила жидкостей съ жидкостями оказывается находящеюся въ связи съ явленіями движенія, происходящими на поверхности соприкосновенія ихъ, какъ это видно изъ изслѣдованій Липмана. Онъ наблюдалъ <sup>2)</sup> что электровозбудительная сила при прикосновеніи ртути съ водою, слабо подкисленною сѣрною кислотою (слабая сѣрная кислота на

<sup>1)</sup> J. Edlund, Jahresb. f. Ch. 1871, 121.

<sup>2)</sup> Lippmann, Ann. de Chim. Phys. (5), 5, 494; 1875.

холоду не дѣйствуетъ на ртуть), измѣняется, если поверхность прикосновенія ихъ постоянно измѣняется, напр. когда вливаютъ ртуть въ такую подкисленную воду. Этотъ фактъ подтвердилъ Квинке. По Динману электро-возбудительная сила варьируетъ при этомъ въ такомъ направленіи, что измѣненіе ея препятствуетъ продолженію движенія. Дѣло въ томъ, что съ измѣненіемъ электровозбудительной силы или электрической разности ртути и воды измѣняется и поверхностное натяженіе на ихъ общей поверхности. Здѣсь же измѣненіе таково, что поверхностное натяженіе возрастаетъ и слѣдовательно препятствуетъ дальнѣйшему увеличенію поверхности жидкости, ибо дѣйствіе поверхностнаго натяженія и состоитъ въ стремленіи образовать возможно меньшую поверхность.

Только-что описанный случай вліянія движенія жидкостей на электризацію ихъ очевидно можно сблизать съ электризаціею при треніи твердыхъ тѣлъ другъ о друга.

Болѣе сложныя явленія электризаціи при соприкосновеніи жидкостей наблюдалъ Беккерель, заставляя сообщаться жидкости (растворяющія другъ друга) чрезъ капиллярную щель въ стеклянной стѣнкѣ <sup>1)</sup>. При этомъ растворы бѣльшей части солей электризовались отрицательно по отношенію къ водѣ, но въ различной степени <sup>2)</sup>. Если же вмѣсто воды употребить другой растворъ и заставить такимъ образомъ два раствора сообщаться чрезъ капиллярное отверстіе, то электровозбудительная сила при соприкосновеніи ихъ оказывается равною разности электровозбудительныхъ силъ обоихъ растворовъ при дѣйствіи ихъ на чистую воду порознь, и это даже въ томъ случаѣ, если двѣ соли входятъ въ двойное разложеніе. Напр. растворъ сѣрникоислаго амміака относительно воды электризуется отрицательно и электровозб. с. = 18,7; углекислый натръ электризуется относительно воды тоже отрицательно и эл. с. = 38,9; разность между ними 20,2; растворъ же сѣрникоислаго амміака электризуется положительно въ прикосновеніи съ растворомъ соды, и сила равна 21, слѣдовательно только на 0,8 больше вычисленной. Растворы же  $\text{BaCl}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$  дали Беккерелю электровозб. силу, равную вычисленной разности электровозбудительныхъ силъ обоихъ растворовъ по отношенію къ чистой водѣ. Между тѣмъ въ обоихъ приведенныхъ примѣрахъ, кромѣ дифузии солей въ воду другаго раствора, происходитъ еще химическая реакція двойнаго разложенія. Можно было бы предполагать, что химическая реакція въ этихъ случаяхъ потому оказываетъ мало вліянія на электрической эффектъ, что она представляетъ двойное разложеніе, въ которомъ электровозбудитель-

<sup>1)</sup> Журн. Хим. Общ. 1873, (2), 380.

<sup>2)</sup> Вюльнеръ, Влескроде тоже наблюдали образованіе электричества при дѣйствіи воды на растворы; но они оперировали въ иныхъ условіяхъ, чѣмъ Беккерель.

ныя силы, можетъ быть, даютъ что нибудь въ родѣ термонейтральности. Но другіе опыты Беккереля показываютъ, что и тамъ электрическій эффектъ вслѣдствіе химической реакціи меньше электрическаго эффекта вслѣдствіе физическихъ процессовъ, гдѣ не бываетъ термонейтральности. Напр. растворъ кали при дѣйствіи на воду (черезъ капиллярную щель) электризуется отрицательно, и сила = 43, азотная кислота при дѣйствіи на воду электризуется положительно, и сила = 72; алгебраическая разность ихъ = 115, на самомъ же дѣлѣ, при соприкосновеніи тѣхъ же растворовъ кали и азотной кислоты, развивается сила = 122; слѣдовательно только на 7 больше вычисленной разности. Явленіе, изученное Беккерелемъ, какъ я уже сказалъ, сложное. Кромѣ могущей быть химической реакціи, мы имѣемъ диффузію и треніе жидкости о стекло, во время прохожденія сквозь щель. Между тѣмъ Квинке показалъ, что при продавливаніи черезъ пористое тѣло даже *одной* жидкости (напр. воды) образуется электричество.

Прикосновеніе металловъ съ жидкостями служитъ источникомъ значительной электровозб. силы, очень часто превышающей силу прикосновенія металла съ металломъ. Напр. Кольраушъ измѣрялъ электровозб. силу слѣдующихъ паръ:

Цинкъ | мѣдь = + 100.

Цинкъ | Цинковый купоросъ (раств.) = — 129.

Цинкъ | Сѣрная кислота = — 115.

Мѣдь | Цинковый купоросъ (раств.) = — 36.

Мѣдь | Мѣдный купоросъ (раств.) = — 21,5.

Амалгам. цинкъ | Сѣрная кислота = — 149.

Платина | Азотная кислота = + 149.

Наиболѣе электроположительные металлы въ сухомъ электрическомъ ряду оказываются наиболѣе электроотрицательными при прикосновеніи съ жидкостями и наоборотъ. Такъ цинкъ, положительный относительно большей части металловъ, оказывается отрицательнымъ при прикосновеніи съ водою, слабою сѣрною кислотою, слабою и крѣпкою азотною кислотою, растворомъ ѣдкаго кали, растворомъ цинковаго купороса. Напротивъ того платина электроположительна относительно цинковаго купороса, сѣрной и азотной кислотъ; относительно воды она отрицательна, но слабо. Въ растворѣ солей металлы электризуются такъ же, какъ въ прикосновеніи съ металлами этихъ солей. Напр. цинковый купоросъ дѣлаетъ всѣ тяжелые металлы отрицательными, а въ растворѣ хлорнаго золота эти металлы положительны. Это замѣчаніе Пфафа справедливо только отчасти. Напр. платина относительно сѣрной кислоты (т. е. водородной соли) положительна, а по Грове относительно водорода она отрицательна.

Мнѣніи о причинѣ образованія электричества при соприкосновеніи металловъ съ жидкостями столь же расходятся, какъ и въ предыдущихъ случаяхъ. Одни считаютъ электризацію слѣдствіемъ химическаго дѣйствія жидкости на металлъ, тогда какъ другіе принимаютъ, что и иные частичныя дѣйствія, развивающіяся при соприкосновеніи, могутъ быть источникомъ электричества. Второе мнѣніе имѣетъ за себя уже то, что оно шире перваго, и потому не предѣшаетъ вопроса произвольными толкованіями. Именно факты показываютъ, что электровозб. сила вовсе не пропорціональна силѣ химической реакціи. Такъ напр. по опытамъ Вуффа мѣдь со слабой азотной кислотой вовсе не электризуется, а между тѣмъ азотная кислота дѣйствуетъ химически на мѣдь, а на платину химически не дѣйствуетъ, электричество же образуетъ. Химическія реакціи, происходящія въ элементахъ замкнутой батареи, отнюдь не должны смѣшиваться съ химическими реакціями, которыя происходили бы съ тѣми же металлами и жидкостями, если бы они не были составлены въ замкнутую цѣпь. Нужно имѣть въ виду, что по замыканіи цѣпи получается токъ, который, проходя по жидкимъ проводникамъ, производитъ электролизъ, настоящую химическую реакцію, вызывающую, вслѣдствіе присутствія окисляемыхъ металловъ и пр., новыя химическія реакціи. При этомъ поверхности прикосновенія металловъ съ жидкостями постоянно возобновляются, потому что металлъ растворяется и составъ прикасающейся жидкости измѣняется. А при возобновленіи поверхности прикосновенія, всегда происходитъ освобожденіе электричества. Такъ, слагая вмѣстѣ двѣ металлическія пластинки, потомъ разнимая ихъ, снова слагая и т. д., можно образовать неопредѣленное количество электричества, передавая его всякій разъ проводнику. Поэтому по всей вѣроятности и въ гидроэлектрическихъ элементахъ химическая реакція только косвенно содѣйствуетъ электризаціи, возобновленіемъ поверхностей соприкосновенія.

Опыты Фавра, показавшаго, что выдѣленіе тепла въ химической реакціи, происходящей въ замкнутомъ элементѣ, всегда меньше, чѣмъ въ той же реакціи (напр. дѣйствіе  $H_2SO_4$  на  $Zn$ ), происходящей въ отсутствіи тока, на то же количество реагировавшихъ веществъ, — вовсе не опровергаютъ приведеннаго сейчасъ предположенія. Электричество конечно представляетъ извѣстную форму энергіи, и при образованіи его откуда-нибудь эта энергія должна происходить; охлажденіе элемента и представляетъ этотъ источникъ,

Что химическая реакція часто бываетъ слѣдствіемъ, а не причиною тока, видно напр. изъ того, что амальгамированный цинкъ растворяется въ сѣрной кислотѣ незначительно, когда батарея не замкнута. и значительно, когда она замкнута. Съ другой стороны, извѣстно не мало опытовъ, въ которыхъ токъ получался въ комбинаціи металловъ и жидкостей, не реагировавшихъ вовсе одни на другіе. Сюда принадлежитъ напр. полученіе тока между платиною,

кѣпкою соляною кислотою и золотомъ (Вальгеръ, Фехнеръ); между платиною, разбавленною сѣрною кислотою и золотомъ (Шфафъ, Маріанипп); между платиною, кѣпкою сѣрною кислотою и золотомъ (Вальгеръ); между золотомъ, растворомъ поваренной соли и платиною (Фехнеръ); между золотомъ, дистиллированою водою и платиною, между платиною, водою и придемъ (Беккерель, 1870). А между тѣмъ изъ описательной химіи извѣстно, что золото и платина относятся совершенно индифферентно ко всеѣмъ поименованнымъ жидкостямъ.

Наконецъ есть опыты, которые прямо показываютъ, что можно получить постоянный токъ, если возобновлять поверхность прикосновенія одного изъ двухъ металловъ, погруженныхъ въ жидкость, не химическимъ путемъ, а простымъ движеніемъ пластинки въ жидкости. Фарадей <sup>1)</sup> наблюдалъ, что 2 куска олова, погруженные въ слабую азотную кислоту и нѣдавннѣ тока, дали его при движеніи въ жидкости одного изъ кусковъ. Затѣмъ Беккерель <sup>2)</sup> показалъ, что если двѣ совершенно одинаковыя пластинки погрузить въ воду, подкисленную сѣрною кислотою, и соединить съ концами чувствительнаго мультипликатора, то чрезъ нѣкоторое время стрѣлка его останавливается и остается на нуль. Если же теперь привести одну изъ пластинокъ во вращательное движеніе такимъ образомъ, то поверхность ея остается все время подъ водою; и если другая пластинка окружена широкою стеклянною трубкою, открытою сверху и снизу, такъ что вода около этой пластинки не увлекается въ движеніе, производимое другою, то стрѣлка гальванометра тотчасъ отклоняется въ такомъ направленіи, что движущаяся пластинка представляется электроотрицательною, а покоящаяся—электроположительною. И стрѣлка продолжаетъ быть отклоненною все время, пока поддерживается вращеніе одной изъ пластинокъ; какъ только оно прекращается, и стрѣлка тоже приходитъ на нуль. То же явленіе замѣчается, если воду, подкисленную сѣрною кислотою, замѣнить слабымъ растворомъ глауберовой соли, а вмѣсто платины взять 2 одинаковыя пластинки изъ золота, висмута, угля, или другихъ веществъ. Употребляя цинковыя пластинки, Беккерель замѣтилъ, что возрастаніе поверхности движущейся пластинки (которая здѣсь электроположительна) производитъ усиленіе тока, но не въ такой мѣрѣ, какъ возрастаетъ поверхность, а меньше.

Такимъ образомъ мы видимъ, что съ одной стороны электровозбудительная сила не пропорціональна сплѣ химической реакціи, что гидроэлектрическій токъ получается при сопоставленіи такихъ веществъ, которые сами по себѣ вовсе не реагируютъ химически, что химическія реакціи,

<sup>1)</sup> Faraday, Gmelin Handb. I, 352; 1852.

<sup>2)</sup> Ed. Becquerel, Ann. de Chim. Phys. [3], 44, 404; 1855.



наблюдаемыя въ гальваническихъ элементахъ, представляютъ слѣдствіе тока, а съ другой стороны и химическіе способы возобновленія поверхности соприкосновенія даютъ токъ. А потому узкая химическая теорія тока, какъ ее формулировалъ напр. Декаривъ, не имѣетъ никакого основанія.

Опытъ показываетъ, что электрическая разность при соприкосновеніи твердыхъ веществъ съ жидкими такъ же измѣняется съ теченіемъ времени, какъ и при соприкосновеніи жидкостей между собою. Это видно изъ того, что двѣ совершенно одинаковыя платиновыя пластинки, не дающія тока, когда погружаются разомъ въ подкисленную воду, даютъ токъ, если одна погружена задолго раньше другой. Наблюденія этого рода дѣлались неоднократно <sup>1)</sup>. Въ послѣднее время они были повторены Гогеномъ <sup>2)</sup>. Это измѣненіе электровозбудительной силы очевидно соответствуетъ постепенному смачиванію твердыхъ тѣлъ, о которыхъ говорилось выше <sup>3)</sup>.

Очень естественно ожидать, что электровозб. сила при соприкосновеніи твердыхъ веществъ съ жидкими измѣняется съ температурою. Опытъ это подтверждаетъ (Линдигъ, Фоллеръ). Напр. по Фоллеру <sup>4)</sup> цинкъ съ сѣрною кислотою, мѣдь съ хлористымъ натріемъ (растворомъ) увеличиваютъ электровозб. силу при нагреваніи. При этомъ  $Zn | H_2SO_4$  немного ниже 100, достигаетъ максимума (на 0,05 больше величины при обыкновенной температурѣ).  $Cu | NaCl$  при 78° увеличивается на 0,17 своей величины при 25°. Напротивъ того цинкъ съ хлористымъ натріемъ уменьшаютъ свою электровозбуд. силу при нагреваніи. Особенно сильно уменьшается электровозб. сила мѣди съ мѣднымъ купоросомъ: при 91° она уменьшается на 0,43 своей величины при 22°

Прикосновеніе газовъ къ твердымъ тѣламъ служатъ тоже источникомъ электричества. Такъ платина дѣлается электроотрицательною въ прикосновеніи съ водородомъ и положительною въ прикосновеніи съ кислородомъ, но электровозб. сила платины съ водородомъ значительно больше, чѣмъ сила ея съ кислородомъ. Платина съ хлоромъ электризуется положительно, съ электролитическимъ хлоромъ слиѣе, чѣмъ съ полученнымъ химическимъ путемъ (Макалузо). Электровозб. сила  $Pt | Cl$  значительно больше, чѣмъ  $Pt | O$ . Образованіемъ электричества при прикосновеніи газовъ и твердыхъ занимались преимущественно Грове и Беецъ. Беецъ замѣтилъ, что электровозб. сила въ этихъ случаяхъ находится въ связи съ степенью уплотненія газа твердымъ тѣломъ. Такъ платина, известная своею большою спо-

<sup>1)</sup> Напр Іезиитъ, Фехнеръ и др. см. Gmelin. l. c. I, 351

<sup>2)</sup> Gauguin. Jahresb. f. Ch. 1869, 147; 1872, 108.

<sup>3)</sup> См. с. 139.

<sup>4)</sup> Voller, Pogg. Ann. 149, 394; 1873.

способностью сгущать газы, въ прикосновеніи съ ними развивается большія электровозб. силы, чѣмъ другіе металлы (напр. серебро) съ тѣми же газами. Уголь даетъ тоже меньшія силы, чѣмъ платина, но большія, чѣмъ серебро. Впрочемъ, здѣсь еще недостаточно извѣстны факты, чтобы утверждать съ положительностію такую зависимость электровозб. силы отъ степени сгущенія газовъ.

Такимъ образомъ мы разсмотрѣли различныя случаи образованія электричества при соприкосновеніи разнородныхъ веществъ. Добавлю къ сказанному здѣсь, что, по наблюденіямъ Буффа, не только проводники электричества, но и непроводники при взаимномъ прикосновеніи электризуются. Въ тѣсной связи съ образованіемъ электричества отъ соприкосновенія находится еще 2 источника электричества: *треніе* и *цагрѣваніе* разнородныхъ тѣлъ (*термоэлектричество*).

Образованіе электричества при треніи нельзя объяснять ни окисленіемъ (какъ думалъ Воластошъ), потому что электризація происходитъ и при треніи въ безвоздушномъ пространствѣ (Беккерель), и при треніи въ индифферентномъ газѣ (Гей-Люсакъ); ни термоэлектричествомъ, потому что освобожденіе электричества оказывается въ большей зависимости отъ быстроты тренія и быстроты удаленія трущихся тѣлъ другъ отъ друга, чѣмъ отъ температуры. Выше мы видѣли случаи непрерывнаго образованія электричества при постоянномъ возобновленіи поверхности соприкосновенія жидкостей съ жидкостями или съ твердыми тѣлами; поэтому возможно, что и треніе дѣйствуетъ только, какъ постоянное возобновленіе поверхности прикосновенія, какъ это и высказалъ Буффъ.

Электричество возбуждается не только при треніи разнородныхъ, но также и однородныхъ веществъ. При треніи разнородныхъ веществъ знакъ и напряженіе электричества зависятъ отъ химической природы тѣлъ, ихъ температуры и механическихъ условій тренія. Изъ послѣднихъ имѣютъ вліяніе большія или меньшія быстрота тренія и степень нажиманія тѣлъ другъ на друга <sup>1)</sup>.

Если два разнородные металлическіе проводника, прикасаясь другъ къ другу въ двухъ мѣстахъ, образуютъ замкнутую цѣпь, то, при одинаковости температуры обоихъ мѣстъ прикосновенія, тока въ ней не бываетъ; но если температуры ихъ различны, то получается токъ, называемый *термоэлектрическимъ*. Для образованія термоэлектрическаго тока необходимо, чтобы два тѣла, образующія цѣпь, представляли вещественную разнородность. Но разнородность въ этомъ случаѣ достаточна уже физическая, т. е. когда вещества одного химическаго состава представляютъ различіе въ физиче-

<sup>1)</sup> Joulin. Ann. de Chim. Phys. (5), 2, 5; 1874.

скихъ свойствахъ, физическую изомерію. Напр. токъ получается, если цѣнь образована изъ одного металла, но одна половина котораго закалена, а другая нѣтъ, или у которой одна половина сгибаниемъ переведена за предѣлъ упругости, а другая нѣтъ, и т. п.

По величинѣ электровозб. силы въ термоэлектрическихъ токахъ, металлы располагаются въ ряды, подобныя тѣмъ, какіе получаются для электричества отъ соприкосновенія. Но тожества между тѣми и другими нѣтъ. Электровозб. сила въ термоэлектрическихъ цѣняхъ оказывается зависящею отъ степени чистоты и обработки металловъ, затѣмъ отъ разности температуръ спаевъ. Если разности температуръ не велики, то электровозб. сила возрастаетъ почти пропорціонально возрастанію разности, но затѣмъ эта пропорціональность исчезаетъ. Большею частію при дальнѣйшемъ нарастаніи разности температуръ электровозб. сила отстаетъ въ нарастаніи, и можетъ даже случиться, что при очень большой разности она будетъ даже уменьшаться, и наконецъ переизмѣнитъ знакъ. Такъ, по Беккерелю, электровозб. сила цинка съ золотомъ достигаетъ максимума при разности температуръ въ  $70^{\circ}$ , при бѣльшей разности она уменьшается и при разности въ  $150^{\circ}$  дѣлается нулемъ, при еще бѣльшей разности переизмѣняетъ знакъ. Существованіе максимума электровозб. силы особенно свойственно термо-элементамъ, въ которыхъ одинъ металлъ—железо.

Между металлами и жидкостями, между жидкостями и жидкостями, между двумя газами (напр. при горѣніи газа въ воздухѣ) тоже могутъ образоваться термоэлектрическіе токи, если существуетъ разность температуръ въ двухъ мѣстахъ прикосновенія. Существованіе термоэлектрическихъ токовъ въ газахъ объясняетъ, по мнѣнію Вуффа, образованіе электричества при горѣніи, которое наблюдалъ Пулье, и которое приводилось прежде, какъ одно изъ доказательствъ химической теоріи тока.

**Контактныя дѣйствія.** Подъ контактными дѣйствіями подразумѣваются обыкновенно возбужденія химическихъ и изомерныхъ превращеній подвляніемъ вещества, которое по окончаніи превращенія оказывается въ томъ же состояніи, какъ было до превращенія. Такъ что если наблюдается только начало и конецъ превращенія, то кажется, что вещество дѣйствовало только своимъ присутствіемъ, прикосновеніемъ. Откуда названіе контактное вещество.

Понятно, однако, что подв данное опредѣленіе могутъ подойти весьма разнообразныя дѣйствія. Прежде всего тѣ случаи, въ которыхъ неизмѣняющееся вещество является простымъ растворителемъ; затѣмъ случаи, въ которыхъ вещество кажется неизмѣнившимся потому что претерпѣваетъ рядъ послѣдовательно — противоположныхъ другъ другу превращеній, напр. послѣдовательно соединяется съ другимъ веществомъ и вновь выделяется; за-

тѣмъ дѣйствіи, основанныя на введеніи въ жидкости газовой атмосферы твердымъ веществомъ; наконецъ, возбужденія гальваническаго тока и электролиза. Но и за вычетомъ всѣхъ этихъ явленій остаются дѣйствія, не допускающія (въ настоящее время) иного объясненія, какъ дѣйствія простымъ прикосновеніемъ.

Въ наше время между химиками очень распространенъ предрасудокъ противъ существованія такихъ контактныхъ дѣйствій. Имъ представляется, что допускаютъ какую-то персонифицированную причину, какую-то непостижимую сущность для объясненія нѣкотораго класса явленій. Въ дѣйствительности же ничего такого нѣтъ, ибо утверждается только слѣдующее. Если мы приводимъ въ прикосновеніе какія-либо два вещества, твердые, жидкія, газообразныя, всегда между ними происходитъ какое-то взаимодѣйствіе, измѣняющее въ большей или меньшей степени оба вещества. Выше было указано много примѣровъ этому. Иногда эти измѣненія преходящи, иногда являются настоящими превращеніями. Понятно затѣмъ, что если одно вещество нѣсколько измѣнено отъ прикосновенія съ другимъ, то въ прикосновеніи съ третьимъ веществомъ оно будетъ относиться иначе, чѣмъ если бы оно соприкасалось съ нимъ прямо, вдали отъ втораго вещества. Контактныя дѣйствія представляютъ слѣдовательно одинъ изъ случаевъ частныхъ взаимодѣйствій и отличаются отъ химическаго взаимодѣйствія только тѣмъ, что они не настолько сильны, чтобы вызвать такую взаимную переработку, какая бываетъ при образованіи соединенія.

Конечно многія дѣйствія, считавшіяся за простыя контактныя, при дальнѣйшемъ изученіи оказывались не такъ просты, или допускали иныя объясненія. Это совершенно естественно, что по мѣрѣ прогресса науки понятія, принятые сначала за простыя, потомъ разлагаются. Это то же самое, какъ если въ какой-нибудь формулѣ является неизвѣстная функція, которую обозначаютъ одною буквою, и при дальнѣйшемъ изученіи опредѣляютъ видъ этой функціи, и тогда вмѣсто одной буквы подставляютъ въ формулу цѣлое алгебраическое выраженіе. Такія перемѣны въ объясненіи явленій однако не даютъ права отвергать существованія *всѣхъ* простыхъ контактныхъ дѣйствій, все равно, какъ возможность объяснять многія изомеріи метамерію не даетъ права отвергать физическую изомерію. По крайней мѣрѣ въ наше время на это нѣтъ права.

Понятіе о контактныхъ дѣйствіяхъ внесено въ науку Митчерлихомъ въ 1834 году, которымъ предложенъ и самый терминъ (*Contactwirkung, action de contact*). Представленіе о контактномъ дѣйствіи, составленное Митчерлихомъ, было, въ сущности говоря, то же самое, какъ принимаемое теперь и изложенное выше <sup>1)</sup>. Верцелиусъ (1835 г.) далъ названіе ка-

<sup>1)</sup> *Mitcherlich, Ann. de Chim. Phys. (3) 7, 33; 1843.*

каталитической силы принципъ, производящей контактные явленія. но въ сущности, насколько можно судить по цитатамъ, приводимымъ Гюффнером<sup>1)</sup>, не отдѣляя контактныхъ явленій отъ другихъ химическихъ явленій и смотрѣлъ на названіе каталитической силы какъ на краткое обозначеніе известной разновидности послѣднихъ. Короче сказать, взглядъ Берцелиуса былъ тотъ же, какъ и взглядъ Митчерлиха. Изъ позднѣйшихъ писателей по химіи, допускавшихъ существованіе контактныхъ явленій, слѣдуетъ въ особенности назвать Шенбейна, Бунзена и Бертелло<sup>2)</sup>.

Выше упоминалось, что вещество, вызывающее превращеніе, можетъ оставаться само непревращеннымъ по разнымъ причинамъ. Поэтому прежде, чѣмъ приводить случаи простыхъ контактныхъ дѣйствій, полезно будетъ перечислить болѣе сложные случаи, въ которыхъ дѣйствующее вещество получается послѣ превращенія въ томъ же видѣ, какъ до него.

1. Послѣдовательныя соединенія и разложенія. Напр. дѣйствіе іода или треххлористой сурьмы при охлажденіи органическихъ соединеній, дѣйствіе перекиси кобальта при выдѣленіи кислорода растворомъ хлорной извести. Въ этихъ случаяхъ существованіе послѣдовательныхъ соединеній и разложеній не есть простое предположеніе. Въ самомъ дѣлѣ хлоръ соединяется съ іодомъ при обыкновенной температурѣ съ значительнымъ выдѣленіемъ тепла, а напр. на чистую уксусную кислоту или бензолъ онъ дѣйствуетъ довольно слабо. Въ свою очередь хлористый іодъ, по опытамъ Гейтера<sup>3)</sup> дѣйствуетъ очень сильно на  $C_6H_6$ , притомъ вводитъ въ углеводороды на мѣсто водорода только хлоръ; даже при дѣйствіи на этиленъ образуется только  $C_2H_4Cl_2$  и т. п. Существованіе попеременнаго соединенія и разложенія перекиси кобальта при добываніи кислорода изъ бѣлѣйной извести видно даже непосредственно, потому что, по Винклеру<sup>4)</sup>, при пропусканіи хлора въ воду, въ которой разболтана известь и немного окиси кобальта, выдѣляется кислородъ, и въ то же время замѣчается, какъ то осаждается перекись кобальта, то снова растворяется; принимаютъ поэтому, что кислородъ выдѣляется перекисью кобальта, образовавшаяся при этомъ закиси кобальта снова переводится въ перекись бѣлѣйною известью. Точно также должно принимать послѣдовательныя соединенія и разложенія при приготовленіи эфира дѣйствіемъ сѣрной кислоты на спиртъ, при дѣйствіи азотистой кислоты при окисленіяхъ, производимыхъ азотною кислотою (напр. мѣди, альдегида), и т. п. Что касается роли сѣрной кислоты при образова-

<sup>1)</sup> Hüffner, Journ. f. pr. Ch. (2) 10, 149.

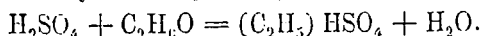
<sup>2)</sup> Schönbein, Jahresh. f. Ch. 1857; Bunsen, Gasometrische Methoden, 266; 1857; Berthelot, Chimie organique fondée sur la synthese, II, 534; 1860.

<sup>3)</sup> Geuther, Jahresh. f. Ch. 1863, 421.

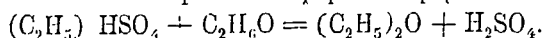
<sup>4)</sup> Winkler, ib. 1866, 97.

ни эфира, то Митчерлихъ считалъ ее контактнымъ дѣйствіемъ, но Бертело объяснилъ эту реакцію слѣдующимъ образомъ <sup>1)</sup>.

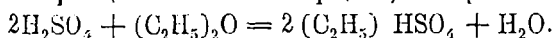
Сѣрная кислота со спиртомъ при обыкновенной температурѣ образуетъ сѣрновинную кислоту и воду:



Эта реакція предѣльна, потому что вода разлагаетъ сѣрновинную кислоту на спиртъ и сѣрную кислоту. При 140°, т. е. при температурѣ, которую поддерживаютъ при приготовленіи эфира, происходитъ разложеніе сѣрновинной кислоты со спиртомъ на эфиръ и сѣрную кислоту:



Эта реакція тоже имѣетъ предѣлъ, потому что извѣстна другая реакція:



Если опытъ производить въ занаянной трубкѣ, то все эти реакціи происходятъ одновременно и устанавливается извѣстное равновѣсіе. Если же нагреваются въ открытомъ сосудѣ, то продукты летучіе при 140°, каковы вода и эфиръ, постоянно уходятъ, а сѣрная и сѣрновинная кислота остаются въ колбѣ. Поэтому при призываніи новаго количества спирта возобновляется весь циклъ реакцій и такимъ образомъ получаютъ много эфира посредствомъ небольшого количества сѣрной кислоты. Легко видѣть, что дѣйствіе вышеприведенныхъ реакцій, представляющія поперебѣнные соединенія и разложенія: охлажденіе при помощи іода и добываніе кислорода изъ бѣлзавной извести, совершенно подобны реакціи сѣрной кислоты на спиртъ при 140°. Въ нихъ также одинъ изъ продуктовъ реакціи (HCl въ первомъ случаѣ и O во второмъ) постоянно удаляется изъ сферы дѣйствія, и въ то же время пополняется постоянно убыль одного изъ веществъ, участвующихъ въ реакціи (хлора въ обоихъ случаяхъ). Кромѣ приведенныхъ здѣсь, извѣстны еще другія реакціи, въ которыхъ существованіе поперебѣнныхъ соединеній и разложеній возможно и даже правдоподобно, но не необходимо. Существованіе такихъ послѣдовательныхъ превращеній мало вѣроятно въ тѣхъ случаяхъ, когда реакція происходитъ очень быстро, ибо всякое превращеніе требуетъ извѣстнаго времени и если совершается много превращеній одно за другимъ, то трудно ожидать, чтобы вся сумма ихъ произошла въ очень короткое время.

2. Участіе гальваническаго тока и электролиза. Напр. химически чистый цинкъ, по Дежариву <sup>2)</sup>, не реагируетъ со слабою сѣрною кислотой, но если его опустить въ кислоту въ соприкосновеніи съ платиною, то раствореніе происходитъ. Въ этомъ случаѣ получается токъ, идущій отъ цинка

<sup>1)</sup> Berthelot, Ann. de Chim. Phys. [4], 18, 135; 1869.

<sup>2)</sup> De-la Rive, Ann. de Chim. Phys. [3], 46, 42.

чрезъ сѣрную кислоту къ платинѣ, въ цинкъ и т. д. Этотъ токъ разлагаетъ воду, выдѣляя кислородъ на анодѣ, т. е. на цинкѣ, чѣмъ и вызываетъ его окисленіе и раствореніе. По той же причинѣ обыкновенный цинкъ, содержащій примѣси, легко растворяется въ кислотѣ; именно въ немъ существуютъ условія для образованія тока. По Бунзену примѣси небольшого количества хлористаго придія дѣлаютъ даже мѣдь легко растворимою въ соляной кислотѣ. Такимъ образомъ въ этихъ случаяхъ платина, придіи и пр., содѣйствующіе реакціи цинка на сѣрную кислоту и въ то же время не измѣняющіеся сами, дѣйствуютъ не прямо контактнымъ образомъ, но косвеннымъ. Именно въ мѣстахъ прикосновенія этихъ металловъ съ цинкомъ и сѣрною кислотою происходитъ освобожденіе электричества, вызывающее гальваническій токъ, который производитъ электролизъ и какъ вторичную реакцію — раствореніе цинка. Первая причина слѣдовательно всетаки была извѣстнаго рода контактнымъ дѣйствіемъ платины или придія на два другія вещества.

3. Выдѣленіе тепла въ одной точкѣ вещества вслѣдствіе чисто-химической реакціи можетъ вызвать экзотермическое превращеніе значительной массы вещества и съ перваго взгляда можетъ показаться, что превращеніе вызвано контактнымъ дѣйствіемъ. Напр. отъ прикосновенія съ фосфоромъ хлористый азотъ взрываетъ. Извѣстно, что свободный хлоръ энергично соединяется съ фосфоромъ, выдѣляя теплоту и свѣтъ. Хлоръ, соединенный съ азотомъ, вѣроятно не только не уменьшилъ свою способность соединиться съ фосфоромъ, но даже усилилъ, подобно тому, какъ кислородъ, соединенный въ азотной кислотѣ, оказывается во многихъ случаяхъ болѣе способнымъ къ окисленію, чѣмъ чистый кислородъ. Тѣмъ болѣе это вѣроятнѣе здѣсь, потому что соединеніе азота съ хлоромъ соответствуетъ поглощенію тепла. Такимъ образомъ достаточно, чтобы ничтожное количество хлористаго азота дѣйствовало охлаждающимъ образомъ на фосфоръ, чтобы вызвать взрывъ всего остальнаго хлористаго азота, ибо охлаждающее дѣйствіе хлористаго азота на фосфоръ должно сопровождаться выдѣленіемъ тепла, а при нагреваніи хлористый азотъ разлагается, выдѣляя въ свою очередь тепло, которое служитъ для разложенія слѣдующихъ частицъ хлористаго азота, и т. д. Что охлаждающая реакція бываетъ во многихъ случаяхъ причиною взрыва хлористаго азота при соприкосновеніи его съ разными веществами, замѣчено уже давно. Присутствіемъ или отсутствіемъ ея вѣроятно объясняется, отчего иногда вещества, по видимому сходныя, относятся къ хлористому азоту различно. Такъ деревянное масло, рыбій жиръ, пальмовое масло вызываютъ взрывъ, а воскъ, спермацетъ, свиное сало, коровье масло не производятъ взрыва. Весьма вѣроятно, что въ этихъ случаяхъ различіе обуславливается оленномъ, который въ первыхъ находится въ большемъ количествѣ, а въ

последнихъ отсутствуетъ или въ маломъ количествѣ, потому что оленнѣ, какъ непредѣльное органическое соединеніе, скорѣе способенъ реагировать съ хлоромъ (соединяться съ нимъ), чѣмъ предѣльные вещества, какъ стеаринъ, палмытитъ и т. п.

4. Цѣлый рядъ контактныхъ дѣйствій сводится на вліяніе газовой атмосферы, вносимой внутрь жидкости, когда вызываемое превращеніе состоитъ въ выдѣленіи газовъ. Но въ чемъ состоитъ это вліяніе газовой атмосферы, отчего введенный газъ содѣйствуетъ образованію другаго газа, еще не вполне понятно. Жернезъ показалъ, что жидкость закипаетъ, т. е. образуетъ пузырьки пара внутри, только тогда, когда подъ поверхность жидкости вносятся пузырьки газа; изъ нихъ и образуются паровые пузырьки. Онъ же нашелъ <sup>1)</sup>, что пересыщенные растворы газовъ выдѣляютъ растворенный газъ въ видѣ пузырей, если въ жидкость вводится какимъ либо образомъ другая газовая атмосфера. Затѣмъ Жернезъ доказалъ, что разложеніе перекиси водорода на воду и кислородъ платиною, серебромъ, углемъ и пр. не происходитъ, если ихъ тщательно лишить прилегающаго воздуха <sup>2)</sup>. Выдѣленіе кислорода перекисью водорода происходитъ только на границѣ ея съ атмосферою какого-нибудь газа; все равно, будетъ ли находиться эта атмосфера надъ жидкостью, или внутри ея. Поэтому если вводить напр. губчатую платину, то въ атмосферу прилегающую къ ней воздуха тотчасъ начинается выдѣленіе кислорода. А такъ какъ разложеніе перекиси водорода на воду и кислородъ составляетъ экзотермическую реакцію (прямое превращеніе), то выдѣляемое при этомъ тепло вызываетъ разложеніе соседнихъ частицъ и т. д. <sup>3)</sup>. И въ этихъ случаяхъ роль пузырьковъ газа требуетъ еще дальнейшихъ разъясненій. Съ разложеніемъ перекиси водорода пористыми тѣлами слѣдуетъ сопоставить нѣкоторыя другія реакціи, въ которыхъ то же разложеніе происходитъ съ выдѣленіемъ газа и вызывается твердыми пористыми и порошковатыми тѣлами. Известно, что разложеніе бертолетовой соли совершается при болѣе низкой температурѣ, если ее смѣшать съ перекисью марганца или окисью желѣза, которые сами при этомъ не измѣняются. Мелко раздробленный уголь

<sup>1)</sup> Gernez, C. R. 63, 883; 64, 606; 76, 89.

<sup>2)</sup> Задолго раньше Жернеза Либихъ высказалъ, что разложеніе перекиси водорода порошковатыми тѣлами основывается на томъ же свойствѣ ихъ, которое производитъ выдѣленіе газовъ изъ пересыщенныхъ растворовъ последнихъ, когда бросаютъ въ нихъ порошковатыя тѣла, хотя онъ и не зналъ о роли воздушныхъ пузырьковъ въ этомъ дѣйствіи порошковатыхъ тѣлъ (см. Gmelin, Handb. I, 108).

<sup>3)</sup> Если объясненіе Жернеза вѣрно, то должно разложить перекись водорода пропускаемъ чрезъ нее струю индифферентнаго газа. Такого опыта пока не было сдѣлано.



разлагаетъ чистую азотную кислоту ниже  $0^{\circ}$  на кислородъ, азотоватую окись и воду, не образуя ни слѣда углекислоты <sup>1)</sup>. Разложеніе лимонной кислоты нагреваніемъ, причемъ образуются газообразные продукты ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и пиролимонныя кислоты), совершается при болѣе низкой температурѣ, если ее нагревать въ смѣси съ пемзой, чѣмъ если нагревать ее одну <sup>2)</sup>.

5. Цѣлый рядъ усложненныхъ контактныхъ дѣйствій представляютъ тѣ случаи, въ которыхъ контактное вещество дѣйствуетъ въ растворѣ. Я не буду останавливаться здѣсь на этихъ случаяхъ, потому что эти контактные дѣйствія представляютъ только частный случай измѣненія свойствъ веществъ при образованіи растворовъ.

Затѣмъ мы имѣемъ измѣненія свойствъ газовъ подъ вліяніемъ незначительныхъ примѣсей другихъ газовъ, а также контактные дѣйствія, сопровождающія поглощенія газовъ твердыми веществами. Откладывая разсмотрѣніе и этихъ случаевъ до слѣдующихъ главъ, остановимся здѣсь только на наиболѣе простѣйшихъ явленіяхъ, въ которыхъ дѣйствующее вещество оказывается по окончаніи превращенія въ томъ же состояніи какъ было до него.

Затвердваніе переохлажденныхъ жидкостей отъ соприкосновенія съ частицею того же вещества, уже затвердѣвшаго, представляетъ самый рѣзкій случай контактнаго дѣйствія. Еще Бладенъ (въ 1788) пашелъ, что если охладить соляной растворъ ниже его точки замерзанія и привести затѣмъ въ прикосновеніе съ кусочкомъ льда, то онъ тотчасъ замерзаетъ; но замерзанію не происходитъ, если коснуться до него кусочкомъ той соли, которая растворена. Рюдорфъ <sup>3)</sup> приготовилъ растворъ глауберовой соли, который былъ въ одно и то же время пересыщенъ и переохлажденъ. На такой растворъ ледъ и кристаллы глауберовой соли производятъ совершенно различное дѣйствіе, ледъ вызываетъ образованіе рѣснаго льда, вовсе не выдѣляя соли, а глауберова соль вызываетъ образованіе кристалловъ той же соли, несколько не образуя льда.

Къ простымъ контактнымъ дѣйствіямъ должно относить нѣкоторые способы полученія пассивныхъ металловъ, напр. при погруженіи желѣза въ азотную кислоту или растворъ ляписа, потому что, какъ мы видѣли въ IV главѣ, пассивность вѣроятнѣе всего представляетъ особое изомерное состояніе <sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Schönbein, Jahresb. f. Ch. 1857, 62.

<sup>2)</sup> См. Kekule, Lehrbuch d. Org. Ch. II, 215.

<sup>3)</sup> Rüdorff, Pogg. Ann. 116.

<sup>4)</sup> Возможно, что образованіе пассивнаго желѣза представляетъ случай со-  
вмѣстнаго превращенія, а именно, если будетъ доказано, что при всякомъ пре-  
вращеніи желѣза въ пассивное въ то же время нѣкоторая часть его окисляется.

Переходъ аморфнаго состоянія въ кристаллическое тоже можетъ вызываться контактнѣмъ дѣйствиємъ. Такъ по Бунзену <sup>1)</sup> порошковатая смѣсь родія и ирдія, выдѣленная изъ сплава этихъ металловъ съ цинкомъ посредствомъ соляной кислоты, при нагрѣваніи взрываетъ, причѣмъ (не выдѣляя и не поглощая никакихъ газовъ) переходитъ, съ выдѣленіемъ огни въ кристаллическое состояніе. Если такой прокаленный порошокъ, по охлажденіи его, привести въ прикосновеніе съ такою же смѣсью родія и ирдія, но непрокаленною, то эта послѣдняя тотчасъ взрываетъ и переходитъ тоже въ кристаллическое видоизмѣненіе.

Переходъ изъ одной кристаллической формы въ другую у диморфныхъ веществъ можетъ совершаться подѣ вплиніемъ контактныхъ дѣйствій. По Франкенгейну ромбическая селитра, касаясь до ромбоэдрической, превращаетъ ее въ ромбическую.

Нерастворимая сѣбра переходитъ въ ромбическую въ прикосновеніи съ сѣристымъ водородомъ, причѣмъ сѣброводородъ не реагируетъ химически (не производитъ соединеній или разложеній) съ сѣброю (Бертело).

Чистое терпентинное масло при нагрѣваніи до 100° не измѣняется, но если его нагрѣвать при этой температурѣ съ кислотами винною, шавелевою, лимонною или борною, то происходитъ замѣтное уменьшеніе вращательной способности, измѣненіе удѣльнаго вѣса, точки кипѣнія, запаха, однимъ словомъ происходитъ образованіе одного или нѣсколькихъ изомеровъ. А кислоты эти не только не дѣйствуютъ химически на тербенстенъ, но даже не растворяются въ немъ. Далѣе хлористый кальцій, хлористый стронцій, фтористый кальцій, тоже не входя въ химическую реакцію съ тербенстеномъ, замѣтно ускоряютъ изомерныя превращенія, происходящія при 250° (превращеніе въ изотербенстенъ и метатербенстенъ) <sup>2)</sup>.

Ціановый фенилъ,  $C_6H_5.CNO$ , въ прикосновеніи даже съ небольшимъ количествомъ триэтилфосфина,  $P(C_2H_5)_3$  (напр. въ прикосновеніи съ палочкою, смоченною этою жидкостью), выдѣляетъ значительное количество тепла и превращается въ твердый полимеръ ціануровый фенилъ  $(CNO)_3(C_6H_5)_3$  <sup>3)</sup>.

Триметиламинъ превращаетъ хлораль въ твердый полимеръ. Достаточно ничтожнаго количества триметиламина, жидкаго или газообразнаго, чтобы вызвать это превращеніе; самъ триметиламинъ не соединяется съ хлоралемъ <sup>4)</sup>.

Кислородъ въ прикосновеніи съ бензойнымъ альдегидомъ превращается въ озонъ; при этомъ необходимо присутствіе свѣта (хотя свѣтъ, самъ по себѣ,

<sup>1)</sup> Bunsen, Liebig's Ann. 146, 265; 1868.

<sup>2)</sup> Berthelot, Chimie organ. fondée sur la synthèse, II, 549; 1860.

<sup>3)</sup> Hoffmann, Jahresh. f. Ch. 1858, 335. Возможно, что здѣсь имѣется случай, подходящий подѣ 3-ю категорію мнимыхъ контактныхъ дѣйствій, описанную на ст. 157.

<sup>4)</sup> V. Meyer, Liebig's Ann. 171; 1874.

не превращаетъ кислорода въ озонъ). Бензойный альдегидъ растворяетъ образовавшійся при этомъ озонъ, но сначала не соединяется съ нимъ, и потому показываетъ всѣ реакціи раствора озона: производитъ носибѣніе гваяковой пастойки, смѣси крахмального клейстера съ іодистымъ калиемъ, обезцвѣчиваетъ индиго и образуетъ перекись марганца въ растворахъ солей закиси марганца. Чистый бензойный альдегидъ, не подвергавшійся взбалтыванію съ воздухомъ въ присутствіи свѣта, не показываетъ ни одной изъ этихъ реакцій <sup>1)</sup>.

О кристаллизаціи пересыщенныхъ растворовъ подѣ контактными вліяніями было уже упомянуто выше. Къ сказанному прибавлю слѣдующее. По Ленокъде-Буабодрацу <sup>2)</sup>, пересыщенные растворы солей кристаллизуются не только отъ прикосновенія съ кристалломъ растворенной соли, но и съ кристалломъ изоморфной соли. Напр. пересыщенный растворъ мѣднаго купороса можно заставить кристаллизоваться прикосновеніемъ съ желѣзнымъ, никелевымъ, марганцовымъ купоросомъ и пр. При этомъ замѣчается, что если соль способна кристаллизоваться съ различнымъ числомъ частей воды и въ различныхъ кристаллическихъ системахъ, то всегда выдѣляется изъ пересыщенного раствора соль съ такимъ числомъ частей воды и такой кристаллической системы, какъ кристаллъ купороса, которымъ дотрогиваются до жидкости. Такъ въ пересыщенномъ растворѣ мѣднаго купороса кристаллъ никелеваго купороса  $\text{NiSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , кристаллизующагося въ квадратной системѣ, вызываетъ образованіе кристалловъ тоже квадратной системы и состава  $\text{CuSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Моноклиноэдрической кристаллъ желѣзнаго купороса  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  вызываетъ тоже моноклиноэдрическіе кристаллы  $\text{CuSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  и т. д. Жернезъ <sup>3)</sup> наблюдалъ, что одинъ и тотъ же пересыщенный растворъ муравьинокислаго строиціана выдѣляетъ кристаллы съ правыми или лѣвыми гемиедрическими площадками, смотря по тому, касаются ли до раствора правымъ или лѣвымъ кристалломъ этой соли. Такое же явленіе представляютъ пересыщенные растворы хлорноватокислаго натра, кристаллы котораго имѣютъ тоже правыя или лѣвыя гемиедрическія площадки. Пересыщенные растворы сѣры въ толуолѣ тоже образуютъ или ромбическіе, или моноклиноэдрическіе кристаллы, смотря по тому, касаются ли до нихъ ромбическимъ или моноклиноэдрическимъ кристалломъ <sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Schönbein, Liebig's Ann. 102, 131. Но не рѣшено еще, не образуется ли при дѣйствіи бензойнаго альдегида на кислородъ немного бензойной кислоты и въ то же время другая часть этого газа превращается въ озонъ.

<sup>2)</sup> Lecoq de Boisbeudran, Jahresb. f. Ch. 1866, 69; 1867, 152.

<sup>3)</sup> Gernez, ib. 1868, 1.

<sup>4)</sup> Жернезъ, Ж. Х. О. 1875 (2), 15.

Разложение перекиси водорода фибриномъ (выдѣленіе кислороднаго газа) Жернезъ объясняетъ тѣмъ, что фибринъ, подобно платинѣ, углю и порошковатымъ тѣламъ, вноситъ въ жидкость газообразную атмосферу, въ которую и выдѣляется кислородъ. Доказательство этому онъ видитъ въ томъ, что фибринъ послѣ кипяченія съ водою или послѣ долгаго лежанія подъ спиртомъ теряетъ способность разлагать перекись водорода. Но эти доказательства недостаточны, потому что органическіе ферменты тоже убиваются кипяченіемъ или долгимъ дѣйствіемъ спирта, и притомъ не только ферменты твердые, но и находящіеся въ растворѣ, въ которымъ слѣдовательно ни въ какомъ случаѣ не прилагается объясненіе ихъ дѣйствія посредствомъ вводимой газовой атмосферы (напр. пепсинъ, панкреатинъ). Далѣе Либихъ нашелъ, что способность фибрина разлагать перекись водорода исчезаетъ въ присутствіи синильной кислоты; а раньше Либиха нашли, что синильная кислота отнимаетъ способность разлагать перекись водорода у дрожжей (Шлоосбергеръ) и у гемоглобина (Шенбейнъ). И вообще извѣстно, что синильная кислота парализуетъ всѣ ферменты. Все это показываетъ, что разложение перекиси водорода фибриномъ гораздо болѣе похоже на дѣйствіе ферментовъ, чѣмъ на дѣйствіе воздушными пузырьками.

По Гейтеру <sup>1)</sup> цинкъ при температурѣ водяной бани, не измѣняясь самъ, разлагаетъ хлороугольный эфиръ на углекислоту и хлористый этилъ, т. е. заставляетъ его претерпѣвать при  $100^{\circ}$  ту же реакцію, какую онъ претерпѣваетъ при нагрѣваніи его одного только при  $150^{\circ}$ . Цинковая пыль дѣйствуетъ при еще болѣе низкой температурѣ. Амальгамированный цинкъ дѣйствуетъ, какъ чистый. Губчатая платина не вызываетъ этого разложенія, изъ чего слѣдуетъ, что дѣйствіе цинка въ этомъ случаѣ нельзя объяснять по способу Жернеза, т. е. внесеніемъ газовой атмосферы въ жидкость. Нужно впрочемъ замѣтить, что рядомъ съ главною реакціею идетъ какая-то побочная; по крайней мѣрѣ замѣчается выдѣленіе небольшого количества HCl. Поэтому возможно еще, что здѣсь случай совмѣстныхъ превращеній, подобныхъ Цинкевскимъ спитезамъ углеводовъ посредствомъ цинка.

Девиль и Дебрэ <sup>2)</sup> наблюдали, что порошокотый родій, полученный восстановленіемъ его растворовъ муравьиною кислотою или дѣйствіемъ кислотъ на его сплавъ съ цинкомъ, имѣетъ свойство разлагать муравьиною кислоту при обыкновенной температурѣ на углекислоту и водородъ, т. е. вызываетъ разложение, которое претерпѣваетъ муравьиная кислота при нагрѣваніи ея одной до  $260^{\circ}$  (рядомъ съ распаденіемъ ея на  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ). Подобно родію

<sup>1)</sup> Genthner, Journ. f. pr. Chem. 6, 161.

<sup>2)</sup> Ж. Х. О. 1874, (2), 301; оригинальный мемуаръ въ Comptes rendus, 78, 1782; 1874.

дѣйствуютъ на муравьиную кислоту иридій и рутеній. Платина, по наблюденію Бертелло, тоже понижаетъ температуру разложенія муравьиной кислоты на  $H_2 + CO_2$ , хотя и не въ такой степени, какъ родій. Способность родія разлагать муравьиную кислоту не исчезаетъ отъ нагрѣванія его до температуры размягченія стекла, но исчезаетъ, если родій долгое время дѣйствуетъ на муравьиную кислоту. Въ этомъ случаѣ утраченная способность можетъ быть возвращена, если его промыть, высушить и оставить долгое время въ прикосновеніи съ воздухомъ. Девиль и Дебрэ принимаютъ здѣсь объясненіе роли родія, данное Жернезомъ, т. е. предполагаютъ вліяніе газовыхъ атмосферъ. Противъ этого можно возразить: 1) разложеніе муравьиной кислоты на водородъ и углекислоту при обыкновенной температурѣ до сихъ поръ неизвѣстно, а объясненіе по способу Жернеза только тамъ и прилагается, гдѣ происходитъ хотя бы слабое разложеніе при обыкновенной температурѣ; 2) потеря способности разлагать отъ долгаго лежанія въ муравьиной кислотѣ можетъ основываться на образованіи какого нибудь побочнаго продукта реакціи, который отлагается на частицахъ родія и прекращаетъ прикосновеніе его къ муравьиной кислотѣ; при промывкѣ и высушиваніи это вещество удаляется; 3) сами Девиль и Дебрэ замѣчаютъ, что нагрѣваніе до краснаго каленія не уничтожаетъ у родія способности разлагать муравьиную кислоту, а при такой операціи долженъ бы удалиться воздухъ, приставшій къ порошку; наконецъ 4) если все дѣло въ приставшемъ воздухѣ, то отчего же другія порошковатыя тѣла не относятся такъ же, какъ родій, и напр. платина не дѣйствуетъ при обыкновенной температурѣ на муравьиную кислоту.

Губчатый рутеній разлагаетъ хлорную воду на соляную кислоту и кислородъ, который выдѣляется въ видѣ пузырьковъ. Въ растворѣ переходятъ только слѣды рутенія. Въ совершенной темнотѣ реакція происходитъ нисколько не слабѣе, чѣмъ на свѣту. Объясненіе по способу Жернеза здѣсь устраняется тѣмъ, что Шенбейнъ оставлялъ рутеній въ хлорной водѣ въ теченіе двухъ недѣль, замѣняя время отъ времени разложенную хлорную воду свѣжею, и не могъ замѣтить ослабленія въ выдѣленіи кислорода. А по Жернезу твердыя тѣла, долго лежавшія въ пересыщенныхъ газовыхъ растворахъ, теряютъ способность вызывать выдѣленіе газовъ въ жидкостяхъ. Платиновая чернь дѣйствуетъ гораздо слабѣе губчататаго рутенія; губчатая платина еще слабѣе <sup>1)</sup>).

Весьма возможно, что большая часть дѣйствій ферментовъ, или такъ называемыя броженія, сводятся также на контактные дѣйствія, но явленіе здѣсь конечно сложнѣе, чѣмъ въ приведенныхъ случаяхъ, а потому и ха-

<sup>1)</sup> Schönbein, Ann. de Chim. Phys. (4), 7, 103; 1866.

рактерь его менѣе извѣстенъ. Изъ всѣхъ ферментовъ способность вызы-  
вать превращенія простымъ контактнымъ дѣйствіемъ наиболее вѣроятна для  
пепсина, потому что пепсинъ, какъ доказалъ Брюкке, не разрушается во  
время перевариванія бѣлковъ въ кислой жидкости. Для другихъ фермен-  
товъ одинаково правдоподобна другая роль въ вызываемыхъ ими превраще-  
ніяхъ—возбужденіе превращенія тѣмъ, что самъ ферментъ претерпѣваетъ  
извѣстное превращеніе. Такой взглядъ былъ высказанъ Либихомъ и до сихъ  
поръ не былъ ни положительно доказанъ, ни опровергнутъ.

Къ контактнымъ дѣйствіямъ, по мнѣнію Вертело, должно отнести влія-  
ніе продуктовъ реакціи, ограниченной предѣломъ, на дальнѣйшій ходъ реак-  
ціи. Если вещества превращаются въ другія до тѣхъ поръ, пока на извѣст-  
ныя количества первыхъ не придется опредѣленные количества вторыхъ  
(при данныхъ условіяхъ), то это значить, что присутствіе вторыхъ ве-  
ществъ служитъ какимъ-то препятствіемъ для превращенія первыхъ. Если  
бы вторыхъ веществъ не было, напримѣръ они постоянно выводились бы  
изъ среды дѣйствія, то, при продолженіи существованія прочихъ условій  
безъ перемѣны, превращеніе совершалось бы своимъ порядкомъ. Слѣдова-  
тельно *присутствіе* вторыхъ веществъ такъ измѣняетъ первый, что они  
дѣлаются, въ тѣхъ же условіяхъ, неспособными къ превращенію. Напр.  
присутствіе значительнаго количества укуснаго эфира препятствуетъ реак-  
ціи кислоты на спиртъ.

Контактныя дѣйствія представляютъ одностороннія превращенія при вза-  
модѣйствіи двухъ и болѣе веществъ. Два вещества дѣйствуютъ другъ на  
друга, но прочнымъ образомъ превращается только одно; измѣненія же въ  
другомъ имѣютъ преходящій характеръ, такъ что по окончаніи процесса  
вещество является въ прежнемъ видѣ. Переходъ отъ этихъ явленій къ  
образованію химическихъ соединеній изъ двухъ веществъ представляютъ тѣ,  
въ которыхъ превращаются оба взаимодействующія вещества, не образуя  
въ то же время соединенія между собою. Такъ окись серебра вызываетъ  
разложеніе перекиси водорода и въ то же время разлагается сама на серебро  
и кислородъ. Но продукты этихъ двухъ разложеній—кислородъ и вода изъ  
перекиси водорода, серебро и кислородъ изъ окиси серебра—не имѣютъ  
между собою никакой химической связи. Подобныя *совмѣстныя превра-  
щенія* часто смѣшиваются съ контактными дѣйствіями. Мы познакоимся  
съ ними ближе при изученіи химическихъ реакцій.

## Г Л А В А VI.

### Смѣси.

Вещества бываютъ однородныя и неоднородныя, т. е. въ однихъ можно бывать отличить непосредственно глазомъ или подъ микроскопомъ по крайней мѣрѣ два вещества, въ другихъ нельзя. Неоднородныя вещества называются *смѣсями*. Однородныя вещества представляютъ или вещества неразложимыя, простыя (*элементы*), или они разложимы на два и болѣе различныхъ между собою веществъ, которыя болѣе или менѣе скрытно находились въ однородномъ веществѣ. Разложимыя вещества раздѣляютъ на *химическія соединенія* и *растворы*. Главное отличіе между тѣми и другими то, что химическія соединенія образуются двумя (или болѣе) веществами въ немногихъ опредѣленныхъ, постоянныхъ пропорціяхъ, не измѣняющихся при малѣйшемъ измѣненіи условій, при которыхъ образуется или существуетъ данное химическое соединеніе. И нерѣдко при возрастаніи количества одной составной части противу другой получается изъ химическаго соединенія уже неоднородное вещество. Напротивъ того растворы могутъ быть образованы, въ извѣстныхъ предѣлахъ, изъ безконечнаго множества пропорцій, представляющихъ непрерывный рядъ; при малѣйшемъ нарастаніи количества одной составной части противу другой (пока не достигнуты предѣлы этого ряда) однородность не нарушается, а составъ можетъ измѣняться при всякомъ, даже небольшомъ измѣненіи условій образования или существованія даннаго вещества (напр. при малѣйшемъ измѣненіи температуры).

Между такими типическими смѣсями, какъ напр. гранитъ, и такими типическими растворами, какъ напр. соляные, существуетъ цѣлый рядъ промежуточныхъ членовъ, про которые положительно нельзя сказать, что они: растворы или смѣси. Отъ несомѣнныхъ смѣсей, за которыя можно признать многія горныя породы, порошковатыя смѣси, почвы, эмульсіи,

мутныя жидкости, тѣстообразныя массы и пр., мы имѣемъ слѣдующій рядъ, представляющій переходъ къ растворамъ: сплавы, стекла, изоморфныя смѣси, механическія осажденія и наконецъ твердыя вещества, поглотившія жидкости и газы.

При изученіи составныхъ веществъ для насъ важно не одно только ихъ видимое строеніе, но и другія черты, имъ свойственныя. Начать съ того, что однородность есть признакъ весьма относительный, потому что онъ зависитъ отъ предѣла видимости, самый предѣлъ этотъ расширяется при употребленіи микроскопа. Далѣе неоднородность строенія можетъ быть доказываема (какъ увидимъ напр. при изученіи сплавовъ) и независимо отъ видности; такимъ образомъ вещества, признанныя сначала за однородныя (сплавы, изоморфныя смѣси) при дальнѣйшемъ изслѣдованіи оказывались неоднородными. Затѣмъ важно знать способы образованія составнаго вещества, его свойства и способы раздѣленія на составляющія вещества. Здѣсь мы встрѣчаемся съ 3-мя основными вопросами:

1) Можетъ ли составное вещество образоваться само собою, по приведеніи во взаимное прикосновеніе веществъ, его составляющихъ, или нѣтъ?

2) Происходитъ ли измѣненіе свойствъ при образованіи составнаго вещества, т. е. представляютъ ли свойства его отступленія отъ арифметически среднихъ изъ свойствъ веществъ составляющихъ?

3) Можетъ ли составное вещество разлагаться подъ вліяніемъ тяжести, т. е. силы, не зависящей отъ специфической природы веществъ?

Что касается втораго изъ этихъ вопросовъ, то отвѣтъ на него въ большинствѣ случаевъ долженъ быть положительный. Иначе и быть не можетъ, потому что, какъ было показано въ предъидущей главѣ, всегда соприкосновеніе двухъ разнородныхъ веществъ сопровождается перемѣною ихъ свойствъ, хотя бы и незначительною. Тѣмъ болѣе это должно быть въ смѣсяхъ, гдѣ поверхность соприкосновенія двухъ веществъ, вслѣдствіе ихъ раздробленія, чрезвычайно увеличена. Возьмемъ напр. твердыя вещества и жидкія. Мы видѣли, что прикосновеніе тѣхъ и другихъ сопровождается прилипаніемъ, а прилипаніе ведетъ за собою измѣненіе удѣльнаго вѣса, точки замерзанія жидкости, иногда даже вызываетъ разложеніе ея. Конечно всѣ эти явленія повторяются въ усиленной степени, когда жидкость проникаетъ въ порошокъ, и получается тѣстообразная смѣсь ихъ. Тѣмъ не менѣе нельзя не признать, что при образованіи растворовъ измѣненія свойствъ (хотя все-еще незначительныя по сравненію съ тѣми, какія наблюдаются при образованіи химическихъ соединеній) бываютъ больше, чѣмъ въ смѣсяхъ.

Что касается способовъ образованія и разложенія составныхъ веществъ, то только типическіе смѣси и растворы представляютъ рѣзкое различіе другъ отъ друга, всѣ же прочія формы составныхъ веществъ, здѣсь разематри-



ваемыхъ, являются въ этомъ отношеніи промежуточными членами, составляющими переходъ отъ смѣсей къ растворамъ. Смѣси вообще не образуются посредствомъ диффузіи, т. е. самостоятельнымъ прониканіемъ одного вещества въ другое, когда они приведены во взаимное прикосновеніе <sup>1)</sup>). Смѣсь получаютъ или прямо перемѣшивая составныя части, взбалтывая жидкости и пр., или смѣсь образуется вслѣдствіе того, что два вещества выдѣлились при разложеніи однороднаго вещества. Напротивъ того растворы образуются путемъ диффузіи, т. е. посредствомъ особой формы частичнаго взаимодѣйствія соприкасающихся веществъ. Но и при разбуханіи твердыхъ веществъ и при прониканіи жидкостей въ пористыя тѣла происходитъ своего рода диффузія: поступательное движеніе частицъ одного вещества въ другое, совершающееся, подъ вліяніемъ ихъ частичнаго взаимодѣйствія, а не какой-либо виѣшней силы. Изоморфныя смѣси и механическія осажденія, правда не образуются диффузіею, поступательное движеніе одного вещества въ другое не доказано, но образованіе подъ вліяніемъ частичнаго взаимодѣйствія представляютъ. Съ другой стороны сплавы и стекла въ способѣ образованія совершенно подобны смѣсямъ; а газовыя смѣси, хотя и образуются посредствомъ диффузіи, но диффузія эта не вызывается частичнымъ взаимодѣйствіемъ, потому что газъ диффундировалъ бы такимъ же образомъ (только быстрое) въ совершенную пустоту.

Смѣси, если только онѣ представляютъ достаточную подвижность частицъ, подъ вліяніемъ тяжести показываютъ наклонность къ разложенію по слоямъ, сообразно удѣльнымъ вѣсамъ составныхъ частей. Растворы не раздѣляются тяжестью. Сплавы, стекла, изоморфныя смѣси въ этомъ отношеніи приближаются къ смѣсямъ, а механическія осажденія, поглощенія газовъ и жидкостей твердыми веществами и смѣси газовъ съ газами приближаются къ растворамъ.

Все это показываетъ, что нельзя раздѣлить всѣ составныя вещества неопредѣленнаго состава на два класса: смѣси и растворы. Двѣ такія группы безспорно существуютъ, но между ними помѣщается цѣлый рядъ другихъ, которыя не могутъ быть отнесены ни къ первой, ни ко второй.

**Смѣси твердыхъ съ газами.** Способность мелкихъ твердыхъ веществъ носиться въ воздухѣ, не смотря на значительно бѣльшій удѣльный вѣсъ по сравненію съ удѣльнымъ вѣсомъ воздуха, основывается на чрезвычайномъ замедленіи ихъ паденія. А замедленіе это происходитъ оттого, что сила движущая тѣла къ землѣ, убываетъ пропорціонально уменьшенію объема, т. е. третьей степени радіуса частицъ, между тѣмъ какъ сопротивленіе па-

<sup>1)</sup> Дальше будетъ показано, что даже типическія смѣси въ этомъ отношеніи не лишены исключеній; таково вліяніе брауническаго движенія на поднііе мути.

денію, представляемое воздухомъ, убываетъ пропорціонально уменьшенію поверхности ихъ, или пропорціонально квадрату радіуса. Изъ этого слѣдуетъ, что движущая сила убываетъ быстрѣе при уменьшеніи величины частицъ, чѣмъ сила, противодействующая движенію. Отсюда значительное замедленіе паденія, которое еще болѣе замедляется при движеніи газа, при существованіи въ немъ токовъ. Выдѣленіе этой пыли изъ газа можно произвести двоякимъ образомъ: или оставляя его долгое время въ покоѣ, и тогда вся пыль мало по малу опускается внизъ, или пропуская газъ, посредствомъ аспиратора или инымъ способомъ, чрезъ какую нибудь жидкость или пористыя тѣла, напр. чрезъ вату, которыя задерживаютъ пыль. Эти способы примѣняются напр. при изученіи пыли, носящейся въ атмосферномъ воздухѣ.

**Смѣси твердыхъ съ жидкими.** Смѣси твердыхъ съ жидкими проявляются вообще въ трехъ видахъ: мутныя жидкости, тѣстообразныя массы и пористыя твердыя тѣла, пропитанныя жидкостями. Мелкораздробленное твердое вещество, находящееся въ жидкости, называется *осадкомъ*; если осадокъ плаваетъ въ жидкости и не падаетъ тотчасъ на дно, то говорятъ, что онъ *суспензированъ* въ жидкости.

Осажденіе въ мутныхъ жидкостяхъ, освѣтленіе ихъ, происходитъ съ различною быстротою. Напр. песокъ тотчасъ осаждается послѣ взбалтыванія, а глина требуетъ для полнаго осажденія нѣсколько мѣсяцевъ (Шлезингъ). Вода, въ которой суспензированы частицы гумми-гутовой смолы, остается въ тепломъ и свѣтломъ мѣстѣ мутною неопредѣленно долгое время. На быстроту осажденія вліяютъ: *объемъ твердыхъ частицъ, ихъ плотность, горизонтальная скорость движущей жидкости, подвижность жидкости, температура, снѣтъ, природа растворенныхъ въ жидкости веществъ.*

Объемъ твердыхъ частицъ вліяетъ здѣсь совершенно такъ же, какъ при паденіи ихъ въ воздухъ: чѣмъ мельче частицы, тѣмъ труднѣе онѣ осаждаются. Но вліяніе объема здѣсь можетъ происходить отъ трехъ причинъ: 1) Уменьшеніе быстроты паденія должно быть слѣдствіемъ быстрѣйшаго уменьшенія массы въ сравненіи съ уменьшеніемъ поверхности при уменьшеніи радіуса, какъ было показано выше относительно пыли, носящейся въ газахъ. 2) Частицы твердаго вещества притягиваютъ вокругъ себя жидкость и образующаяся такимъ образомъ система, какъ замѣчаетъ Шлезингъ, падаетъ нераздѣляясь на дно. Въ такомъ случаѣ вліяніе объема сводится на вліяніе плотности частицъ, потому что чѣмъ мельче частицы, тѣмъ болѣе относительное количество жидкости въ сложной частицѣ и слѣдовательно тѣмъ ближе ея удѣльный вѣсъ къ удѣльному вѣсу жидкости, въ которой паденіе происходитъ <sup>1)</sup>. 3) Брауническое движеніе мелкихъ частицъ,

<sup>1)</sup> Та же причина можетъ дѣйствовать и при паденіи мелкихъ частицъ въ газахъ.

суспензированныхъ въ жидкости, наблюдаемое подъ микроскопомъ, показываетъ, что въ жидкости движутся струйки по всѣмъ направленіямъ, и мелкія твердыя частицы уносятся этимъ струйкамъ. Наблюденіе показало, что быстрота движенія твердыхъ частицъ, происходящаго вслѣдствіе этой причины, быстро убываетъ при возрастаніи величины частицъ. Такимъ образомъ, чѣмъ мельче частицы, тѣмъ болѣе будутъ онѣ распредѣляться по всей жидкости вслѣдствіе браунческаго движенія. Дѣйствительно Экснеръ показалъ, что тѣ же вліянія (теплота, свѣтъ), которыя ускоряютъ браунческое движеніе, замедляютъ также освѣтленіе жидкостей. Вліяніе объема частицъ на быстроту осажденія примѣняется въ химическомъ анализѣ, когда желаютъ отдѣлить крупныя твердыя частицы отъ мелкихъ. Этотъ процессъ называется *отмучиваніемъ*. Измельченное вещество взбалтывается съ жидкостью, которая на него не дѣйствуетъ химически, дожидаются, какъ часть его осидеть, а мутную жидкость сливаютъ въ другой сосудъ и тамъ даютъ осѣсть остальному. Такимъ образомъ во второмъ сосудѣ получится болѣе мелкій осадокъ, чѣмъ въ первомъ. Отмучиваніемъ пользуются также въ технику для полученія очень мелкодробленыхъ частицъ, напр. въ фарфоровомъ производствѣ и т. п.

Чѣмъ болѣе разница въ плотности жидкости и твердаго вещества, тѣмъ разумѣется, скорѣе произойдетъ осаженіе. Поэтому тяжелые осадки легко промываются декантациєю. Этимъ же пользуются при промывкѣ золота пѣз пескомъ, такъ какъ удѣльный вѣсъ золота (19) очень великъ по сравненію съ удѣльнымъ вѣсомъ силикатовъ, здѣсь находящихся (2,5—3).

Горизонтальное движеніе жидкости (теченіе воды, взбалтываніе, размѣшиваніе жидкостей) препятствуетъ осаженію очевидно вслѣдствіе сообщенія горизонтальнаго движенія твердымъ частицамъ. На этомъ основаніи текуція воды по мѣрѣ уменьшенія своей быстроты выдѣляютъ на дно все болѣе и болѣе мелкія частицы, сначала гальки, потомъ песокъ и позже всѣхъ глину. Это вліяніе горизонтальной скорости жидкости примѣняется также при механическомъ анализѣ почвъ <sup>1)</sup>.

А priori должно ожидать, что въ трудно подвижныхъ жидкостяхъ осаженіе происходитъ медленнѣе, чѣмъ въ легкоподвижныхъ. Это дѣйствительно наблюдается. Такъ при приготовленіи чернилъ, въ которыхъ крася-

<sup>1)</sup> Въ нѣкоторыхъ случаяхъ взбалтываніе, напротивъ того, содѣйствуетъ осаженію. Такъ бываетъ при осаженіи хлористаго серебра смѣшиваніемъ растворовъ  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NaCl}$ . Здѣсь взбалтываніе, сталкивая вмѣстѣ съ нѣкоторою силою частицы хлористаго серебра, выдѣляющіяся вѣроятно изъ жидкости въ неполнѣ отвердѣвшемъ состояніи, содѣйствуетъ склепанію ихъ въ болѣе крупныя хлопья, которыя, конечно, скорѣе падаютъ на дно, чѣмъ мелкая муть. И потому этотъ случай не противорѣчитъ сказанному въ текстѣ.

щее вещество есть обыкновенно мелкораздробленный осадок орѣшкovoкислыхъ солей закиси и окиси желѣза, суспензировапный въ водѣ, прибавляютъ къ жидкости камеди, чтобы сдѣлать ее менѣе подвижною и тѣмъ затруднить паденіе осадка внизъ.

Эксперъ, какъ уже замѣчено выше, наблюдаетъ, что брауническое движеніе ускоряется теплотою и свѣтомъ, а вмѣстѣ съ тѣмъ усиливается и распределеніе твердыхъ частицъ, т. е. суспензированиѣ ихъ.

Вещества, образующія неосѣдающую муть въ чистой водѣ, нерѣдко теряютъ эту способность отъ прибавленія къ водѣ незначительныхъ количествъ нѣкоторыхъ растворимыхъ веществъ. По Фр. Шульце <sup>1)</sup> муть глины, не осѣдающая на дно даже въ теченіе цѣлыхъ мѣсяцевъ стоянія, тотчасъ свертывается въ хлопья и осѣдаетъ, если прибавить къ водѣ немного квасцовъ, клея, пзвести, углекислаго амміака, минеральныхъ кислотъ, нѣкоторыхъ солей щелочныхъ металловъ <sup>2)</sup>. Напротивъ того амміакъ, аравійская камедь и др. не осаждаютъ муть. По Шлезингу <sup>3)</sup> щелочи въ слабomъ растворѣ переводятъ глину въ суспензированное состояніе. При этомъ замѣчательно, какое малое содержаніе раствореннаго вещества производитъ иногда осажденіе. Напр. клей достаточно бываетъ  $\frac{1}{25000}$  на 1 ч. воды. Клей способствуетъ осажденію не только глины, но и другихъ осадковъ, напр. сѣрновислаго барита. Шульце совѣтуетъ даже употребить его, въ видѣ отвара животнаго пузыря, въ анализахъ, когда получаютъ мутныя, неосѣдающія жидкости. Вліяніе растворимыхъ веществъ на осажденіе хорошо извѣстно аналитикамъ, потому что неосѣдающая на дно муть обыкновенно проходитъ сквозь бумагу при фильтрованіи. Иногда замѣчается, что жидкость фильтруется прозрачно; но лишь только начинается промывка чистою водою, которая извлекаетъ изъ осадка растворимыя соли, такъ тотчасъ начинается прохожденіе муты сквозь фильтръ. Въ такихъ случаяхъ прибавляютъ къ водѣ кислоты или какой-нибудь соли, смотря по обстоятельствамъ, напр. нашатыря, хлористаго натрія, уксуснокислаго амміака. На этомъ же основаніи при осажденіи кровяныхъ тѣлецъ изъ крови къ пей прибавляютъ раствора глауберовой соли. Тогда тѣльца собираются на дно и могутъ быть отфильтрованы. Если есть вещества, которыя способствуютъ осажденію, то съ другой стороны есть также такія, которыя способствуютъ суспензированію. Напр. когда въ количественномъ анализѣ осаждаютъ сѣрною кислотою баритъ въ растворимой соли барія, то никогда не случается, чтобы осадокъ сѣрновислаго барита,

<sup>1)</sup> Fr. Schulze. Pogg. Ann. 129, 366; 1867.

<sup>2)</sup> KCl, NaCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, растворимыя известковыя и магнезіальныя соли; соли Ca и Mg по Шлезингу дѣйствуютъ на глину сильнѣе щелочныхъ солей. Избытокъ щелочей тоже осаждастъ глину.

<sup>3)</sup> См. Ж. Х. О. 1875 [2], 9.

проходилъ сквозь фильтръ. Напротивъ того при опредѣленіи сѣрной кислоты посредствомъ осажденія баритовою солью это случается очень часто; въ этомъ случаѣ сѣрнокислый баритъ осаждается въ присутствіи избытка растворимой соли барія (напр.  $BaCl_2$ ), и эта соль препятствуетъ хорошему осажденію <sup>1)</sup>. Точно также сѣроводородъ выдѣляетъ обыкновенно свинецъ въ видѣ хорошо фильтрующагося осадка сѣрнистаго свинца, т. е. непроницающаго сквозь фильтръ мутную жидкость; но въ присутствіи пентоновъ получается нерѣдко жидкость, дающая мутный бурый фильтратъ, не смотря на то, что до фильтрованія она сильно пахла сѣроводородомъ и обрабатывалась имъ несравненно дольше, чѣмъ нужно бы было для полнаго осажденія сѣрнистаго свинца <sup>2)</sup>. Что касается до причины этихъ явленій, то вѣроятно слѣдуетъ искать ее въ разбуханіи твердыхъ веществъ. Для кровавыхъ тѣлецъ это прямо наблюдается: по прибавленіи глауберовой соли, которая дѣлаетъ ихъ способными фильтроваться, подъ микроскопомъ видно, что они сильно сжимаются. А при высачиваніи изъ нихъ воды удѣльный вѣсъ ихъ долженъ увеличиваться. Кромѣ того разбухшее вещество по своимъ механическимъ свойствамъ приближается къ жидкости, представляя извѣстную подвижность и гибкость, чѣмъ объясняется способность подобныхъ осадковъ проходить сквозь поры бумаги. Въ другихъ случаяхъ, напр. въ глистѣ, замѣчается, что по прибавленіи осаждающихъ веществъ муть собирается въ хлопья, паденіе которыхъ облегчается уже ихъ увеличеннымъ объемомъ. Въ такомъ клочковатомъ осадкѣ не замѣчается брауническаго движенія. Нужно еще замѣтить, что въ водѣ, заключающей клей, известь и подобныя осаждающія вещества, по наблюденію Шульце, порониковатыя вещества занимаютъ болѣе объемъ, чѣмъ въ чистой водѣ. Онъ наблюдалъ это напр. на порошокѣ чистаго кварца, который представлялъ въ первомъ случаѣ болѣе высокій слой на днѣ, чѣмъ во второмъ. Когда этотъ осадокъ собирался совершенно на дно, то въ чистой водѣ нужно было болѣе продолжительное взбалтываніе, чтобы равномерно распределить весь осадокъ въ жидкости, чѣмъ въ водѣ, заключающей осаждающія вещества.

Дальнѣйшее раздѣленіе смѣси жидкости съ осадкомъ производится посредствомъ процеживанія. Различные способы процеживанія относятся уже къ аналитической химіи. Если осадокъ остается долго суспензированнымъ въ жидкости, то и фильтрованіе иногда не помогаетъ его отдѣленію; жидкость въ такихъ случаяхъ проходитъ мутною, оставляя только часть осадка на фильтрѣ или вовсе ничего не оставляя.

<sup>1)</sup> Кромѣ того она, какъ извѣстно, частію увлекается осадкомъ  $BaSO_4$ .

<sup>2)</sup> Осажденіе сѣрнистаго свинца въ подобныхъ случаяхъ иногда достигается прибавленіемъ спирта (Клишковскій), а иногда взбалтываніемъ съ животнымъ углемъ (Брюкке).

Мутныя жидкости, если осадок аморфенъ, имѣютъ матовый видъ. Если же осадокъ кристаллическъ, то жидкости отливаются шелковистымъ блескомъ (*mirroitement*). Цвѣтъ жидкостей съ мелко-раздробленными осадками представляетъ нѣкоторыя замѣчательныя особенности. Извѣстно, что жидкость, въ которой суспензировано мелко-раздробленное золото, имѣетъ въ проходящемъ свѣтѣ голубой цвѣтъ. Дюпаскъ (въ 1843 г.) <sup>1)</sup> показалъ, что синий цвѣтъ (въ отраженномъ свѣтѣ?) принадлежитъ вообще плавающимъ въ жидкости мелко-раздробленнымъ твердымъ веществамъ, которыя въ болѣе крупныхъ частицахъ кажутся непрозрачными и окрашенными въ различные цвѣта. Такъ онъ наблюдалъ его на мелко-раздробленныхъ и суспензированныхъ въ водѣ—углѣ, сѣрѣ, охрѣ, окиси свинца, киновари, оксамидѣ и пр. Брюкке замѣчаетъ <sup>2)</sup>, что вообще всякая мутная средина—жидкая, твердая, газообразная,—представляющая смѣсь двухъ прозрачныхъ срединъ съ очень различнымъ показателемъ преломленія,—кажется въ отраженномъ свѣтѣ на темномъ фонѣ синюю, а въ проходящемъ свѣтѣ желтою или красною. Эти отгѣнки отраженнаго и проходящаго свѣта бываютъ и въ томъ случаѣ, если обѣ средины совершенно безцвѣтны и прозрачны. Брюкке выводитъ изъ уидулационной теоріи свѣта, что болѣе преломляемые лучи (синіе, фіолетовые) должны въ болѣе степени отражаться при переходѣ изъ одной средины въ другую, чѣмъ лучи менѣе преломляемые (красные, желтые). При одномъ переходѣ эта разница въ отраженіи тѣхъ и другихъ лучей еще такъ мала, что не можетъ быть замѣчена. Если же отраженіе повторяется безчисленное число разъ, то получаютъ наконецъ явные отгѣнки. Чѣмъ мельче осадокъ, тѣмъ замѣтнѣе бываютъ окрашиванія проходящаго и отраженнаго свѣта. Если жидкость, въ которой суспензированъ осадокъ, желтая, то въ отраженномъ свѣтѣ мутная жидкость кажется не синюю, а зеленою. Синее окрашиваніе въ мутной жидкости иногда можетъ быть смѣшано съ флуоресценціею. Брюкке даетъ способъ отличать одно явленіе отъ другаго, состоящій въ изслѣдованіи отраженнаго свѣта на поляризацию. Если онъ поляризованъ (въ чемъ можно убѣдиться, рассматривая его Николевою призмой и вращая ее около оси; при этомъ поляризованный свѣтъ темнѣетъ при вращеніи призмы на нѣкоторый уголъ), то это служитъ признакомъ, что онъ подвергся отраженію отъ суспензированныхъ частицъ. При флуоресценціи поляризованности луча не бываетъ.

Второй видъ смѣсей представляютъ тѣстообразныя массы, студни, мягкія и вообще полужидкія вещества. Сюда принадлежатъ такія смѣси, въ которыхъ твердыя частицы представляютъ извѣстную связность между со-

<sup>1)</sup> По словамъ Брюкке синий цвѣтъ мелко-раздробленныхъ мутей былъ уже извѣстенъ художнику Леонардо-да-Винчи.

<sup>2)</sup> E. Brücke, Pogg. Ann. 88, 363; 1853.

бою, хотя еще не столь большую, какъ въ типическихъ твердыхъ тѣлахъ съ постоянной формой. Раздѣленіе твердаго вещества отъ жидкаго производится въ этихъ случаяхъ прожиманіемъ, обращеніемъ жидкости въ паръ, дѣйствіемъ пористыхъ тѣлъ. Напр. кристаллы глюкозы отдѣляются отъ сиропа, накладывая на кирпичъ, тѣстообразную массу для фосфорныхъ издѣлій лишаютъ воды, накладывая на пористыя гипсовые пластинки и т. д.

Студенистыя массы могутъ быть образованы жидкостью не только съ аморфнымъ веществомъ, но и съ кристаллическимъ. Въ послѣднемъ случаѣ раздѣленіе достигается нерѣдко простымъ размѣшиваніемъ палочкою. При образованіи студней замѣчательно, какъ мало нужно бываетъ твердаго вещества, чтобы сообщить извѣстную неподвижность большому количеству жидкости. Напр. изъ крови получается отъ 0,3 до 0,5% фибрина, и это количество его достаточно, чтобы при самопроизвольномъ свертываніи превратить всю жидкость въ довольно плотный студень. По Гримо одинъ изъ полученныхъ имъ продуктовъ дѣйствія пировиноградной кислоты на мочевины, дипривиновый триуредъ ( $C_5H_{12}N_4O_5$ ), имѣетъ свойство выдѣляться при охлажденіи его воднаго раствора въ видѣ студня; но студень этотъ образованъ длинными перенутанными нитями, 4 грамма которыхъ наполняютъ собою 1,200 куб. с. м. воды.

Полужидкія смѣси, по замѣчанію Франкенгейма, имѣютъ ту особенность, что жидкая составная часть ихъ трудноѣ переходитъ въ твердое состояніе при пониженіи окружающей температуры ниже ея точки отвердѣванія, чѣмъ въ свободномъ видѣ. Причина эта заключается въ прилипаніи и раздробленіи жидкости. Многія мягкія вещества, какъ каучукъ, смолы и т. п., по мнѣнію того же физика, обязаны своею мягкостью именно существованію въ нихъ жидкой примѣси въ состояніи переохлажденія. Дѣйствительно каучукъ при долгомъ сохраненіи въ прохладномъ мѣстѣ дѣлается значительно жестче, чѣмъ недолго лежавшій. Той же причинѣ, т. е. примѣси жидкости, приписываетъ онъ мягкость мыла, аморфной сѣры, бальзамовъ, свѣжей камеди воска, продажнаго винограднаго сахара и пр. Мягкость и пластичность стекла передъ его плавленіемъ также указываетъ, можетъ быть, на смѣсь въ немъ твердыхъ и жидкихъ при этой температурѣ спликатовъ. Полужидкая среда не только замедляетъ затвердѣваніе, но и затрудняетъ кристаллизацию. Вещества, которыя выдѣляются изъ какой нибудь жидкости обыкновенно въ кристаллахъ, изъ той же жидкости въ присутствіи другаго вещества, дѣлающаго всю массу малоподвижною, выдѣляются въ аморфномъ видѣ. Такъ сѣра выдѣляется при испареніи ея раствора въ сѣристомъ углеродѣ въ кристаллахъ. Но если къ раствору примѣшанъ канадскій бальзамъ въ довольно большомъ количествѣ, то она получается въ аморфномъ видѣ. Вѣроятно по той же причинѣ глюкоза теритъ способность кристаллизоваться

изъ спирта, если къ ней примѣшанъ въ значительномъ количествѣ декстринъ  $\gamma$  Бондоно.

Третій родъ смѣсей твердыхъ съ жидкими представляютъ пористыя тѣла, пропитанныя жидкостями и не потерявшія при этомъ своей формы.

Дальнѣйшее о смѣсяхъ жидкихъ съ твердыми см. въ гл. VIII.

**Смѣси газовъ съ жидкостями.** Здѣсь отличаемъ двѣ формы: пѣну и облако. Если преобладаетъ газъ, т. е. представляетъ связанное цѣлое, въ которомъ разсѣяны частицы жидкости, то получается облако или туманъ. Если преобладаетъ жидкость, т. е. представляетъ связанное цѣлое, въ которомъ заключены участки газа, то получается пѣна.

Къ образованію пѣны газовыми пузырями особенно склонны тягучія жидкости, напр. растворы бѣлковыхъ веществъ. Вода, заключающая въ растворѣ даже ничтожныя количества органическихъ веществъ, пѣнится несравненно легче, чѣмъ растворы различныхъ минеральныхъ солей и кислотъ. Пѣна гораздо менѣе подвижна, чѣмъ жидкости, и можетъ до нѣкоторой степени сохранять свою форму. Она менѣе прозрачна и свѣтлѣе окрашена въ отраженномъ свѣтѣ, чѣмъ жидкость, изъ которой она образовалась. Причина бѣлаго цвѣта и малой прозрачности пѣны заключается въ томъ, что свѣтъ долженъ проходить множество разъ изъ одной преломляющей среды въ другую и каждый разъ сильно преломляется; при известномъ углѣ паденія, зависящемъ отъ разности показателей преломленія обѣихъ средъ, онъ претерпѣваетъ полное внутреннее отраженіе, и потому сила отраженного свѣта все возрастаетъ, а преломленного уменьшается. Пѣною считаютъ со временъ Вестерля <sup>1)</sup> такъ называемую аммоніевую амальгаму. Хотя аммоніевая амальгама и выдѣляетъ при своемъ разложеніи аммиакъ и водородъ въ объемномъ отношеніи 2 : 1 (Ландольтъ, Раутледжъ), но газы эти частію, если не вполнѣ находятся въ механической смѣси съ ртутью, а не въ соединеніи. Это доказывается лучше всего тѣмъ, что аммоніевая амальгама способна значительно измѣнить свой объемъ при перемѣнѣ давленія, и при этомъ измѣненіе объема, какъ для газовъ, слѣдуетъ закону Маріота (Силей, Раутледжъ <sup>2)</sup>). Подъ обыкновеннымъ давленіемъ аммоніева амальгама имѣетъ тусклый видъ, но при сжиманіи она получаетъ блескъ тѣмъ сильнѣйшій, чѣмъ сильнѣе давленіе. Если надъ нею разрѣзать воздухъ, то она возрастаетъ въ объемѣ <sup>3)</sup>.

Облака, плавающія въ воздухѣ, какъ было уже показано на с. 103, по всей вѣроятности состоятъ изъ мелкихъ жидкихъ капель. Тамъ были изло-

<sup>1)</sup> Wetherill, Jahresb. f. Ch. 1865, 277.

<sup>2)</sup> Seeley, Jahresb. f. Ch. 1870, 264; Раутледжъ, Ж. Х. О. 1873 (2), 53.

<sup>3)</sup> При разложеніи амальгамы получается однако сумма объемовъ газа и ртути больше, чѣмъ объемъ амальгамы.



жены различныя свойства ихъ, и потому не возвращаюсь болѣе къ этому предмету. Удаленіе мелкихъ частицъ жидкости изъ газа происходитъ не такъ легко, какъ бы казалось. Напр. если облако образовано жидкостью растворимою въ водѣ (напр. какую-нибудь кислоту), то требуется иногда довольно продолжительное взбалтываніе съ водою, чтобы поглотить его. Нерѣдко случается наблюдать, что какой-нибудь газъ, содержащій жидкій или твердый туманъ, пройдя пузырями чрезъ одну или двѣ вульфовы склянки съ жидкостью, все-таки при выходѣ изъ жидкости образуетъ дымокъ.

**Смѣси жидкостей съ жидкостями.** Смѣси жидкостей съ жидкостями называютъ обыкновенно *эмульсіями*. Онѣ имѣютъ бѣлый молочный видъ и нѣкоторыя раздѣляются въ состояніи покоя по слоямъ, другія не раздѣляются. Подобная постоянная эмульсія получается напр. при растираніи жира съ крѣпкимъ растворомъ камеди или бѣлкомъ и затѣмъ разбавленіемъ водою. Въ чистой водѣ жиръ не образуетъ такой постоянной эмульсіи. Поэтому если выдѣлить какимъ-нибудь образомъ изъ раствора бѣлокъ или камедь, то эмульсія исчезаетъ, жидкость освѣтляется и весь жиръ садится вмѣстѣ съ альбуминомъ (напр. при кипяченіи) или камедью. Такую же эмульсію представляетъ миндальное молоко, а также коровье <sup>1)</sup>. Въ послѣднемъ эмульгирующимъ веществомъ является казеинъ; при обработкѣ молока кислоту казеинъ осаждается въ хлопьяхъ, и эти хлопья заключаютъ весь жиръ молока. Образованію постоянныхъ эмульсій способствуетъ близость удѣльныхъ вѣсовъ обѣихъ жидкостей и клейкость одной изъ нихъ. Фильтрованіемъ эмульсіи болѣею частью не раздѣляются; чрезъ чистую, сухую бумагу цѣдятся обыкновенно обѣ жидкости, входящія въ смѣсь. Но если смочить бумагу тою жидкостью, въ которой плаваютъ въ видѣ капель другая, то нерѣдко этимъ удается отдѣлить ихъ вполне или частію. Такъ водную жидкость можно иногда отдѣлить отъ плавающего въ ней масла, если пропустить чрезъ мокрый фильтръ. Нераздѣлимы самп собою эмульсіи могутъ быть также раздѣляемы взбалтываніемъ съ третьею жидкостью, мало растворимою въ одной изъ первыхъ и смѣшивающеюся во всѣхъ пропорціяхъ съ другою изъ нихъ. Напр. взбалтываніемъ съ эфиромъ удается иногда удалить капельки жира или смолистыхъ веществъ, суспензировавшихся въ водной жидкости.

Относительно свойствъ эмульсій можно сдѣлать только одно замѣчаніе, касающееся ихъ точки кипѣнія. Въ тѣхъ случаяхъ когда смѣшаны двѣ жидкости, могушія перегоняться, то замѣчается (Магнусъ, Реньо, Кундтъ, Пьеръ

<sup>1)</sup> Коровье молоко представляетъ собственно говоря болѣе сложную систему, въ немъ капли жира окружены сгущеннымъ казеиномъ; см. Fleischmann, Jahresb. f. Thierchemie 1871, 125.

и Льюшо), что температура кипѣнія смѣси большею частію ниже точки кипѣнія даже болѣе летучей жидкости <sup>1)</sup>. Напр. сѣрнистый углеродъ кипитъ при  $46,6^\circ$ , а если пропускать въ него водяной паръ, то кипѣніе происходитъ при  $42,6^\circ$  (Бундъ). Смѣсь воды и терпентиннаго масла (точка кипѣнія около  $160^\circ$ ) кипитъ ниже  $100^\circ$  (Магнусъ). Смѣсь воды и амиловаго спирта (точка кипѣнія  $132^\circ$ ) кипитъ при  $96^\circ$  и т. д. Температура въ парахъ остается постоянною до тѣхъ поръ, пока кипящая смѣсь заключаетъ объ жидкости. Въ дистилатѣ получается два слоя, и все время пока точка кипѣнія не мѣняется, относительныя количества жидкостей, получающіяся въ дистилатѣ, остаются постоянными. Такъ при перегонкѣ смѣси воды и амиловаго спирта, кипящей при  $96^\circ$ , въ дистилатѣ всегда на 2 объема воды приходится 3 объема амиловаго спирта. Смѣсь изобутиловаго спирта и воды, кипящая при  $90,5^\circ$  даетъ въ дистилатѣ на 1 объемъ воды 5 объемовъ бутиловаго спирта. По Реньо это пониженіе точекъ кипѣнія происходитъ по слѣдующимъ причинамъ. Кипѣніе начинается, когда упругость паровъ, выходящихъ изъ жидкости уравнивается атмосферное давленіе. Упругость же паровъ двухъ несмѣшивающихся жидкостей большею частію равна суммѣ упругостей паровъ обѣихъ жидкостей отдѣльно взятыхъ. А потому понятно, что смѣсь должна дать пары, уравнивающіе атмосферное давленіе, при болѣе низкой температурѣ, чѣмъ каждаи изъ двухъ жидкостей, отдѣльно взятая. Напр. смѣсь равныхъ объемовъ сѣрнистаго углерода и воды при  $750,8$  мм. давленія кипитъ при  $43,1^\circ$ ; при этой же температурѣ упругость пара  $CS_2 = 686,6$  мм., упругость паровъ воды  $= 65$  мм., ихъ сумма  $751,6$  мм., слѣдовательно только на  $0,8$  мм. больше дѣйствительно наблюдаемой упругости.

**Смѣси твердыхъ веществъ съ твердыми.** Примѣрами смѣсей твердыхъ веществъ, неоднородность которыхъ можетъ быть видима, могутъ служить горныя породы и почвы. Раздѣленіе подобныхъ смѣсей производится многими способами. Самый элементарный состоитъ въ грубомъ раздробленіи и въ отбираниіи кусочковъ разнородныхъ веществъ. Этотъ способъ и употребляется при анализѣ горныхъ породъ. Затѣмъ здѣсь могутъ служить, смотря по обстоятельствамъ, просѣиваніе, встряхиваніе, отмучиваніе, вытягиваніе магнитомъ (напр. желѣза, магнитнаго желѣзняка), выплавленіе (напр. жировъ изъ жировой ткани, металловъ изъ нѣкоторыхъ рудъ), обработки растворителями, разрушеніе нѣкоторыхъ составныхъ частей энергическими химическими дѣятелями. Отмучиваніемъ пользуются при механическомъ анализѣ почвъ, подвергая ихъ дѣйствию текучей воды, которая про-

<sup>1)</sup> Kundt Ann. de Chim. Phys. (4) 28,72; 1871; Pierre и Puchot, Liebig's Annal. 168, 293; 1871.

ходить затѣмъ чрезъ различные сосуды съ различною горизонтальною скоростью (уменьшеніе скорости достигается расширеніемъ струи). Въ этихъ сосудахъ осѣдаютъ частицы различной величины; тамъ, гдѣ скорость велика, осѣдаетъ песокъ, гдѣ мала—глина. На отмучиваніи осеивается Шлезингъ также раздѣленіе спликатовъ, входящихъ въ составъ глины<sup>1)</sup>. Для этого глина должна быть суспензирована въ жидкости, что достигается разбалтываніемъ ея въ водѣ, къ которой прибавлено не много щелочи. При стояніи жидкости въ теченіе мѣсяца медленно образуются въ ней отдѣльные слои мути, которые постепенно спускаются книзу. Собирая различныя порціи осадка и подвергая ихъ снова и снова такому отмучиванію, пока отдѣльныя фракціи не будутъ имѣть одинаковаго химическаго состава, можно достигнуть наконецъ раздѣленія.

Изученіе смѣсей твердыхъ веществъ нерѣдко невозможно бываетъ безъ микроскопа. Его постоянно примѣняютъ при изслѣдованіи горныхъ породъ, составныя части которыхъ часто опредѣляются микроскопическимъ наблюденіемъ. Помощію микроскопа доказали присутствіе мельчайшихъ вростковъ во многихъ кристаллическихъ минералахъ напр.; этимъ путемъ доказывается, что красный цвѣтъ карналита происходитъ отъ присутствія въ кристаллахъ его мелкихъ чешуекъ окиси желѣза. Микроскопическіе кристаллы, находямые въ минералахъ, называются *микролитами*. Напр. въ кристаллахъ роговой обманки и авгита находятся микролиты магнитнаго желѣзняка, полевого шпата, нефелина. Многія стекловидныя, на видъ однородныя породы оказались подъ микроскопомъ, заключающими множество микролитовъ, напр. обсидіанъ, перлитъ заключаютъ безцвѣтные кристаллики (белониты) и черныя (трихиты)<sup>2)</sup>. При изученіи искусственныхъ продуктовъ микроскопъ тоже очень часто рѣшаетъ вопросъ о томъ, представляетъ ли вещество смѣсь или нѣтъ. Напр. Розе доказалъ этимъ способомъ, что кермесъ есть смѣсь сѣрнистой сурьмы и окиси сурьмы. До него считали (Либихъ) кермесъ соединеніемъ этихъ двухъ веществъ; но Розе нашелъ, что подъ микроскопомъ онъ является состоящимъ изъ бурыхъ аморфныхъ зеренъ, среди которыхъ разсыяны безцвѣтные кристаллы. Такъ какъ во многихъ случаяхъ вопросъ о существованіи смѣси рѣшается только микроскопомъ, то понятно, что если смѣшанныя вещества представляютъ близкія оптическія свойства (цвѣтъ, показатель преломленія, форма), мы лишаемся и этого способа убѣждаться въ химической природѣ вещества и можемъ принимать за химическое соединеніе, или вообще за однородное вещество, что на самомъ дѣлѣ смѣсь.

<sup>1)</sup> Ж. Х. О. 1875 (2), 8.

<sup>2)</sup> Дальнѣйшія подробности о кристаллическихъ смѣсяхъ будутъ приведены при рассмотрѣніи изоморфныхъ смѣсей въ слѣдующей главѣ.

Изъ свойствъ твердыхъ смѣсей можно упомянуть только о пониженіи точки плавленія смѣшанныхъ веществъ. Напр. смѣсь  $KNO_3$  и  $NaNO_3$ ,  $KCl$  и  $NaCl$ , соды и поташа, плавится при болѣе низкой температурѣ, чѣмъ каждая изъ солей въ чистомъ видѣ; ледъ смѣшанный съ поваренною солью плавится ниже  $0^\circ$ . То же самое извѣстно для смѣсей твердыхъ жирныхъ кислотъ, металловъ и пр. Мы имѣемъ здѣсь слѣдовательно случай взаимодѣйствія двухъ соприкасающихся твердыхъ веществъ; два вещества, находящаяся въ смѣси, оказываются уже не тѣмъ, что они были въ отдѣльномъ состояніи.

Твердые смѣси, образующіяся при выдѣленіи твердыхъ веществъ изъ жидкаго состоянія и кажущіяся на видъ однородными, будутъ рассмотрѣны въ слѣдующей главѣ.

**Смѣси газовъ съ газами, см. гл. IX.**

## СПЛАВЫ И МЕХАНИЧЕСКІЯ ОСАЖДЕНІЯ.

Выше было замѣчено, что сплавы и механическія осажденія занимаютъ промежуточное положеніе между очевидными смѣсями и растворами. Къ этому нужно прибавить, что и опредѣленные химическія соединенія не отграничиваются рѣзко отъ сплавовъ. Въ самомъ дѣлѣ, если мы сплавляемъ два металла, то нѣкоторые изъ нихъ способны давать однородное на видъ цѣлое при всевозможныхъ пропорціяхъ. При этомъ всегда происходятъ измѣненія свойствъ, но величина измѣненія оказывается различною для разнаго количественнаго отношенія между двумя металлами, и наибольшее всегда бываетъ для какого нибудь найнаго отношенія между ними, что, какъ извѣстно, характеризуетъ опредѣленное химическое соединеніе. Такъ какъ для многихъ, лучше изученныхъ сплавовъ, какъ будетъ изложено дальше, доказано, что видъ пайныхъ отношеній они не представляютъ однородности, то дѣлается весьма вѣроятнымъ, что кромѣ сплавовъ, представляющихъ опредѣленные химическія соединенія, все остальные представляютъ мелкодробленныя смѣси различныхъ опредѣленныхъ соединеній или смѣси ихъ со своими составными частями, существующими отдѣльно.

Отличіе растворовъ отъ смѣсей чисто эмпирическое. Если предположить, что въ растворѣ жидкости въ жидкости первая жидкость раздроблена на частицы столь мелкія по отношенію къ длинѣ свѣтовыхъ волнъ, что вся смѣсь является оптически однородною, то не останется затѣмъ ничего, чѣмъ бы можно было отличить растворъ жидкости въ жидкостяхъ отъ эмульсій. Поэтому и приходится для отличія растворовъ отъ смѣсей довольствоваться чисто эмпирическими признаками, неустанавливающими различія между ними но существу. Такими эмпирическими признаками растворовъ могутъ служить однородность, участіе диффузіи при ихъ образованіи и неспособность раздѣляться послойно по удѣльному вѣсу составныхъ частей. Какъ и всякіе

эмпирическіе признаки, они не составляютъ исключительной принадлежности той или другой группы, но встрѣчаются кое-гдѣ и въ той группѣ, для которой они характерны. Нужно брать поэтому всю совокупность ихъ. Вслѣдствіе всего этого сплавы, неоднородность которыхъ въ большинствѣ случаевъ не была доказана и которые по самому физическому состоянію своему, по неподвижности частицъ твердаго тѣла, не могутъ обнаружить двухъ другихъ отличительныхъ признаковъ, изъ которыхъ одинъ (диффузія) свойственъ растворамъ, а другой (раздѣленіе по слоямъ) смѣслямъ, — естественно должны представлять промежуточную группу. То же самое примѣняется и къ механическимъ осажденіямъ.

Главнымъ отличіемъ между *сплавами* и *механическими осажденіями* служатъ ихъ происхожденіе, что выражено и въ самыхъ терминахъ. Сплавы образуются, когда одновременно два или болѣе твердыхъ вещества переходятъ изъ жидкаго состоянія въ твердое, все равно будетъ ли то огненно-жидкое состояніе или пахожденіе въ растворѣ. Механическія осажденія получаютъ, когда на твердое вещество осаждается другое твердое, образуясь при этомъ изъ жидкаго состоянія, напр. когда растворенное твердое вещество осаждается на другомъ твердомъ. къ сплавамъ будутъ отнесены не только сплавы металловъ, но и всякіе другіе, между которыми занимаютъ видное мѣсто *стекла*, сверхъ того къ нимъ же будутъ отнесены такъ называемыя *изоморфныя смѣси*.

**Сплавы.** Изъ сплавовъ лучше всего изслѣдованы металлическіе, частію вслѣдствіе большаго значенія ихъ въ технику, частію вслѣдствіе большаго удобства изученія. Способность металловъ сплавляться между собою развита въ очень различной степени. Нѣкоторые сплавляются во всѣхъ пропорціяхъ, т. е. при всѣхъ относительныхъ количествахъ двухъ металловъ получаютъ вещества на видъ однородныя (напр. висмутъ съ сурьмою). Другіе же металлы послѣ плавленія вмѣстѣ, при медленномъ остываніи, раздѣляются на два слоя (напр. свинецъ и цинкъ). При изслѣдованіи такіе слои оказываются однако не чистыми металлами, но каждый содержитъ небольшую примѣсь другаго. Такъ свинецъ и цинкъ послѣ плавленія даютъ внизу свинецъ, содержащій 1,6 % Zn, и сверху цинкъ, содержащій 1,2% Pb (Матисенъ и Бозе). Такое же явленіе наблюдается при сплавленіи желѣза со свинцомъ. Существуютъ ли такія пары металловъ, которые вовсе не растворяются одинъ въ другомъ, изслѣдовано не было. Я привелъ рѣзкій случай раздѣленія двухъ металловъ послѣ плавленія. Но должно имѣть въ виду, что въ двухъ приведенныхъ примѣрахъ металлы очень различаются по удѣльному вѣсу; мы имѣемъ съ одной стороны свинецъ, удѣльный вѣсъ котораго 11,44 (Верцеліусъ), а съ другой цинкъ или желѣзо, и удѣльный вѣсъ цинка 6,91 (Карстенъ), удѣльный вѣсъ желѣза 7,79 (Карстенъ). Если же

имѣются металлы, мало различающіеся по удѣльному вѣсу, то раздѣленіе послойно, въ особенности при быстромъ охладженіи, произойти не можетъ. Неоднородность можетъ быть видима въ этихъ случаяхъ на разрѣзѣ, если металлы различаются по цвѣту. При одинаковости же цвѣта и удѣльнаго вѣса (въ особенности когда послѣ плавленія быстро охладжало) открыть неоднородность массы дѣлается очень трудно, и нѣтъ сомнѣнія, что не разъ подобныя смѣси принимались за однородныя вещества, подобныя растворамъ и химическимъ соединеніямъ. Но и при различіи въ цвѣтѣ металловъ не всегда можно бываетъ замѣтить простымъ глазомъ неоднородность массы, вслѣдствіе малости смѣшанныхъ частичекъ. Напр. артиллерійская бронза, состоящая изъ 11 частей мѣди и 1 части олова, послѣ медленнаго охладженія, кажется невооруженному глазу совершенно однородною, но въ лупу можно различить сѣтчатую поверхность красноватаго цвѣта, въ которую вкраплены бѣлыя частички. Тотъ же самый сплавъ, будучи охладенъ быстро (напр. вливаніемъ въ воду или въ массивныя желѣзныя формы) не показываетъ разпородности даже подъ лупою <sup>1)</sup>.

Различіе въ удѣльныхъ вѣсахъ можетъ обнаружить неоднородность сплава еще другимъ способомъ, кромѣ образованія двухъ слоевъ, видимыхъ глазомъ. Напр. сплавы мѣди съ оловомъ при медленномъ остываніи образуютъ массы, кажущіяся однородными; но если опредѣлять элементарный химическій составъ по удѣльный вѣсъ верхней и нижней части застывшей массы отдѣльно, то оказывается различіе. Ришъ <sup>2)</sup> выливалъ сплавы мѣди съ оловомъ въ стоячія глиняныя трубки, поддерживалъ долго въ расплавленномъ состояніи и затѣмъ медленно охладжалъ. Анализируя отдѣльно верхушку полученнаго бруска отъ его основанія, онъ нашелъ, что всѣ сплавы, кромѣ  $\text{SnCu}_3$  и  $\text{SnCu}_4$ , обнаруживаютъ различіе въ составѣ: основаніе всегда содержитъ меньше олова, чѣмъ верхушка. Удѣльный вѣсъ мѣди 8,92—8,94; удѣльный вѣсъ олова 7,29. Напр. сплавъ состава  $\text{Sn}_2\text{Cu}$ , содержащій 90,27% Sn, имѣетъ при основаніи 87,87% Sn, а на вершинѣ 92,90% Sn. Сплавъ  $\text{Sn}_3\text{Cu}$ , содержащій 84,79% Sn, имѣетъ при основаніи 83,15 Sn и на вершинѣ 88,90 Sn, и т. д. Удѣльный вѣсъ опилокъ отъ верхняго и нижняго конца тоже различается. Различіе въ составѣ при затвердваніи сплава можетъ обнаружиться не только въ вертикальномъ направленіи, но и въ горизонтальномъ. Леволь <sup>3)</sup> выливалъ сплавы серебра съ мѣдью въ закрытыя желѣзныя формы и анализировалъ отдѣльно пробу отъ вишней части слитка и отъ внутренней. Для всѣхъ сплавовъ, кромѣ  $\text{Ag}_3\text{Cu}_2$ , оказы-

<sup>1)</sup> См. Gmelin, Handb., III, 453; 1853.

<sup>2)</sup> Riche, Ann. de Chim., Phys. [4], 30, 351; 1873.

<sup>3)</sup> Levol, Ann. de Chim. Phys. [3], 36, 193; 1853.

валось различіе: сплавы, содержащіе болѣе серебра, чѣмъ  $Ag_3Cu_2$ , внутри заключали серебра на нѣсколько промилей больше, чѣмъ во внѣшнихъ слояхъ. Напротивъ того въ сплавахъ, менѣе богатыхъ серебромъ, внутри содержаніе серебра на нѣсколько промилей меньше, чѣмъ снаружи.

Неоднородность сплавовъ обнаруживается затѣмъ при плавленіи ихъ. Если смѣсь содержитъ два вещества съ очень различною точкою плавленія, то при осторожномъ нагрѣваніи они могутъ (но не должны, т. е. иногда вся масса размягчается постепенно) расплавиться отдѣльно въ разное время, при разныхъ температурахъ. Каретень наблюдалъ, что колокольная бронза, содержащая 4 ч. мѣди на 1 ч. олова, при слабомъ красномъ казеніи высачиваетъ бѣловатыя капли сплава болѣе богатого оловомъ, чѣмъ остальное. Мѣдь со свинцомъ при быстромъ охлажденіи послѣ плавленія даютъ на видъ однородную массу, но при слабомъ нагрѣваніи происходитъ раздѣленіе: сначала плавится и вытекаетъ болѣе богатый свинцомъ сплавъ, а остается болѣе трудноплавкое соединеніе, богатое мѣдью. Подобное разложеніе сплавовъ при неполномъ плавленіи употребляется также въ технику, напр. при извлеченіи серебра изъ мѣди сплавляютъ послѣднюю со свинцомъ и медленно охлаждаютъ; тогда свинецъ, растворившій все серебро, вытекаетъ, когда мѣдь уже застыла. Такое раздѣленіе металловъ называютъ *отплавливаніемъ* (Liquation, Saigerung).

Неоднородность застывшаго сплава, выражающаяся образованіемъ слоевъ различнаго удѣльнаго вѣса, можетъ происходить или во время жидкаго состоянія, когда расплавленные металлы не растворяютъ другъ друга, или во время самаго отвердѣванія. Если неоднородность существуетъ уже въ жидкомъ состояніи, то она сохранится при всякомъ способѣ охлажденія во время отвердѣванія, т. е. при быстромъ и медленномъ. Если же неоднородность появляется во время застыванія, то быстрота застыванія оказываетъ здѣсь большое вліяніе: чѣмъ медленнѣе оно происходитъ, тѣмъ рѣзче выражается неоднородность; при очень быстромъ отвердѣваніи можетъ получиться даже совершенно однородная на видъ масса. Напр. по Лезолю, висмутъ съ цинкомъ въ жидкомъ состояніи даютъ однородное вещество, при медленномъ охлажденіи они раздѣляются по удѣльному вѣсу на висмутъ, содержащій небольшую примѣсь цинка, и цинкъ, содержащій немного висмута. Если же охлаждать быстро, напр. вливаніемъ въ воду, то получаютъ зерна, имѣющія всѣ одинаковый составъ, чего бы небыло, если бы въ расплавленномъ состояніи жидкость состояла изъ раздѣльныхъ слоевъ. Чугунъ, представляющій сплавъ желѣза съ углеродомъ, при быстромъ охлажденіи является въ видѣ такъ называемаго *бьяло* чугуна; это на видъ однородное вещество содержитъ почти весь углеродъ въ связанномъ состояніи и почти вовсе не заключаетъ графита. Тотъ же чугунъ, медленно охлажденный, на видъ неоднороденъ, и



содержит кристаллы графита. Это такъ называемый *стрый чугунъ*. Опытъ показываетъ, что разьединеніе можетъ произойти даже при простомъ размягченіи сплава. Напр. сплавы мѣди съ оловомъ, способные дѣлаться неоднородными при медленномъ затвердѣваніи, теряютъ свою однородность, если даже только раскалили ихъ до красна, продержали въ такомъ состояніи нѣкоторое время и потомъ медленно остудить <sup>1)</sup>).

Существованіе двухъ точекъ плавленія въ сплавѣ иногда рѣзко выражается ходомъ термометра при охлажденіи жидкаго сплава: постепенно опускающійся термометръ дважды останавливается неподвижно. Это явленіе двойной точки плавленія открыто было Рудбергомъ на многихъ сплавахъ, оловянно-висмутовыхъ, оловянно-цинковыхъ, свинцово-висмутовыхъ, свинцово-оловянныхъ. Напр. изъ оловянно-свинцовыхъ сплавовъ только  $\text{Sn}_3\text{Pb}$  имѣеть одну точку плавленія, лежащую при  $187^\circ$ . Всѣ остальные сплавы кромѣ этой низшей точки плавленія показываютъ еще другую высшую: сплавы  $\text{Sn}_{12}\text{Pb}$  при  $210^\circ$ ,  $\text{Sn}_6\text{Pb}$  при  $200^\circ$ ,  $\text{Sn}_4\text{Pb}$  при  $190^\circ$ ,  $\text{Sn}_2\text{Pb}$  при  $200^\circ$ ,  $\text{SnPb}$  при  $240^\circ$ ,  $\text{SnPb}_2$  при  $270^\circ$ ,  $\text{SnPb}_3$  при  $280^\circ$ . Изъ оловянно-висмутовыхъ сплавовъ единственную точку плавленія ( $143^\circ$ ) имѣеть  $\text{Sn}_3\text{Bi}_2$ ; изъ оловянно-цинковыхъ сплавовъ единственная точка плавленія у  $\text{Sn}_6\text{Zn}$  ( $104^\circ$ ); изъ свинцово-висмутовыхъ единственную точку плавленія имѣеть  $\text{Pb}_3\text{Bi}_2$ . У всѣхъ остальныхъ сплавовъ тѣхъ же паръ металловъ двѣ точки плавленія, изъ которыхъ низшая всегда та же самая, какъ у сплава съ единственною точкою плавленія.

Существованіе смѣси въ сплавахъ можно доказывать также, соединяя дробное плавленіе съ химическимъ анализомъ. Для этого при застываніи сплава прежде чѣмъ отвѣрдеетъ вся масса, сливаютъ жидкую часть и анализируютъ ее отдѣльно отъ затвердѣвшей. Напр. при отвѣрдеваніи оловянно-мѣднаго сплава состава  $\text{Sn}_5\text{Cu}$ , содержащаго 90,2% Sn, слита была жидкая часть, прежде чѣмъ все застыло, и въ ней оказалось 98,5% Sn. Въ сплавѣ  $\text{SnCu}_{10}$ , содержащемъ 15,6% Sn, часть, застывшая послѣ, содержала 20,0 и 24,5 Sn (Ришъ) и т. п.

<sup>1)</sup> Способностью сплавовъ отсвердѣвать безъ разложенія при быстромъ охлажденіи Ришъ объясняетъ возрастаніе удѣльнаго вѣса при закалываніи бронзы и латуни. Онъ полагаетъ, что соединеніе Cu съ Sn или Zn въ жидкомъ состояніи происходитъ со статіемъ. При переходѣ въ твердое состояніе, если переходъ совершается медленно, это соединеніе разлагается и слѣдовательно происходитъ расширеніе. Если такой полуразложенный сплавъ снова разогрѣть, то соединеніе опять образуется, и затѣмъ при быстромъ охлажденіи оно не успѣетъ разложиться потому является съ высшимъ удѣльнымъ вѣсомъ. Въ другихъ случаяхъ (сталь мѣдь, стекло) закалываніе производитъ противоположное дѣйствіе, т. е. уменьшаетъ удѣльный вѣсъ.

Всякіе сплавы, однородные и неоднородные, при образованіи своемъ всегда показываютъ какія либо измѣненія свойствъ. Максимумъ измѣненія свойствъ обыкновенно принадлежитъ немногимъ членамъ ряда сплавовъ, всегда тѣмъ, составъ которыхъ отвѣчаетъ пайнымъ вѣсамъ или ихъ кратнымъ. Разсмотримъ въ отдѣльности измѣненія каждаго изъ свойствъ.

Способность сплавовъ кристаллизоваться чрезвычайно различна. Извѣстные случаи, въ которыхъ прибавленіе незначительнаго количества извѣстнаго металла, меньше  $0,1\%$ , значительно усиливаетъ наклонность къ кристаллизациі. Робертъ свидѣтельствуетъ, что достаточно  $\frac{1}{1000}$  части свинца, сурьмы, висмута или мышьяка, чтобы сдѣлать мѣдно-золотой сплавъ, пайный въ Англіи подъ названіемъ *standard-gold*, кристаллическимъ и вслѣдствіе этого совершенно негоднымъ для чеканки монетъ. Въ другихъ случаяхъ два металла даютъ сплавы не кристаллическіе, кромѣ одной или немногихъ пропорцій, въ которыхъ они оказываются кристаллическими. Обыкновенно эти кристаллическіе сплавы представляютъ какія-либо простыя пайныя отношенія составныхъ частей. Напр. изъ сплавовъ мѣди съ оловомъ, приготовляемыхъ прямо сплавленіемъ металловъ, только сплавъ, соотвѣтствующій составу  $\text{SnCu}_3$ , можетъ толочься въ ступкѣ, причемъ распадается на частички кристаллическаго вида (Ришъ). Если удастся получить сплавъ въ кристаллахъ, и если оба металла кристаллизуются въ одной системѣ, то и сплавъ ихъ болышею частію кристаллизуется въ той же системѣ; напр. серебро, золото и сплавы ихъ, встрѣчающіеся въ природѣ (электрумъ), кристаллизуются въ правильной системѣ. Но извѣстны также случаи, что сплавъ кристаллизуется не въ той системѣ, въ какой кристаллизуются оба металла; напр., по Куку, сплавы цинка съ сурью кристаллизуются въ ромбической системѣ, не смотря на то, что оба металла, Sn и Sb, кристаллизуются въ гексагональной <sup>1)</sup>. Если же сплавляющіеся металлы кристаллизуются въ различныхъ системахъ, то сплавъ ихъ можетъ кристаллизоваться или въ системѣ одного изъ металловъ, или въ третьей системѣ, несвойственной ни тому, ни другому металлу въ чистомъ видѣ. Напр. сплавы цинка съ натріемъ или мѣдью кристаллизуются въ правильной системѣ <sup>2)</sup>; самъ цинкъ кристаллизуется въ гексагональной, а натрій и мѣдь въ правильной. Сплавъ олова съ желѣзомъ,  $\text{SnFe}_3$ , кристаллизуется въ квадратныхъ яглахъ (олово кристаллизуется въ квадратной системѣ, желѣзо въ правильной) <sup>3)</sup>. Сплавы золота съ оловомъ кристаллизуются въ квадратной системѣ <sup>4)</sup>. Сплавъ мѣди съ оловомъ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}_7$ , случайно полученный Рамельсбергомъ, кристал-

<sup>1)</sup> Cooke, Journ. f. pract. Ch. 80, 411; 1860.

<sup>2)</sup> Jahresb. f. Ch. 1860, 192; 1869, 273.

<sup>3)</sup> Gmelin, Handb, III, 282; 1853.

<sup>4)</sup> Matthiessen, Jahresb. f. Ch. 1861.

лизуется въ гексагональной <sup>1)</sup>; природное сурмянистое серебро,  $Ag_4Sb$  и  $Ag_6Sb$ , кристаллизуется въ ромбической ( $Ag$ —въ правильной,  $Sb$ —въ гексагональной) <sup>2)</sup>. Такимъ образомъ зависимость кристаллической формы сплава отъ крист. формы составныхъ частей не опредѣляется какимъ-нибудь простымъ закономъ. Кристаллическая форма сплава оказывается обыкновенно постоянною при значительной вариации состава; другими словами кристаллическая форма принадлежитъ не исключительно одному какому-нибудь процентному составу, но цѣлому ряду ихъ въ извѣстныхъ предѣлахъ. Фактъ можно толковать различно: или считать эту форму дѣйствительно свойственною цѣлому ряду составовъ, или считать ее свойственною одному только составу и объяснять присутствіе ея въ другихъ близкихъ составахъ подчиненіемъ расположенія частицъ механической примѣси кристаллообразовательной силѣ основнаго состава. Напр. по наблюденіямъ Кука <sup>3)</sup>, содержаніе цинка въ сплавахъ его съ сурьюю можетъ варіировать отъ 42,3 до 55%, а кристаллическая форма (ромбической системы, несвойственной ни тому, ни другому металлу въ чистомъ видѣ) остается почти безъ перемѣны. Небольшія разницы все-таки замѣчаются: кристаллы, имѣющіе составъ  $Sb_2Zn_3$  и  $SbZn$  крупнѣе, чѣмъ тѣ, въ которыхъ  $Zn$  или  $Sb$  находится въ избыткѣ; сверхъ того въ послѣднихъ замѣчается слабое развитіе пирамидальныхъ плоскостей и сильное развитіе конечной плоскости, отчего кристаллы становятся плоски и пластинчаты. Въ сплавахъ золота съ оловомъ содержаніе золота можетъ измѣняться отъ 27,4 до 43% безъ измѣненія кристаллической формы (квадр. сист.); но крупнѣе всего получаются кристаллы, когда золота 41%; формула  $Au_2Sn_5$  требуетъ 40%  $Au$  (Матисенъ). Такое же постоянство формы при измѣненіи состава представляютъ сурмянистое серебро и сплавы желѣза съ оловомъ.

Измѣненіе удѣльнаго вѣса при образованіи сплава тоже не представляетъ ни какой правильности. По давнишнимъ наблюденіемъ Геллерта и Крафта <sup>4)</sup> число сплавовъ, показывающихъ расширеніе, нѣсколько меньше, чѣмъ число сплавовъ, показывающихъ сжатіе при своемъ образованіи. Это видно изъ слѣдующей таблицы.

Сплавы, образующіеся со сжатіемъ.

Золото съ серебромъ.	Серебро съ мѣдью.	Мѣдь съ оловомъ <sup>5)</sup> .
» » свинцомъ.	» » свинцомъ.	» » цинкомъ <sup>6)</sup> .
» » висмутомъ.	» » оловомъ.	» » сурьюю.
» » цинкомъ.	» » висмутомъ.	Свинець съ цинкомъ.
Висмутъ съ сурьюю.	» » цинкомъ.	» » висмутомъ <sup>6)</sup> .
	» » сурьюю.	» » сурьюю.

<sup>1)</sup> ib. 1863.

<sup>2)</sup> Naumann, Mineralogie, 457; 1864.

<sup>3)</sup> Cooke, l. c.

<sup>4)</sup> Berzelius, Lehrb. d. Chemie, I, 695.

<sup>5)</sup> Подтверждено Кальвертомъ и Джоисономъ, а также Ринемъ.

<sup>6)</sup> Подтверждено Ринемъ.

Сплавы, образовавшиеся съ расширеніемъ.

Золото съ мѣдью.	Жельзо съ сурьюмою.	Олово съ цинкомъ.
„ „ жельзомъ.	„ „ висмутомъ.	„ „ свинцомъ.
„ „ оловомъ.	„ „ цинкомъ.	„ „ сурьюмою.
Платина съ мѣдью.	Мѣдь со свинцомъ	Цинкъ съ сурьюмою.

Первыхъ сплавовъ 17, вторыхъ 12; разница небольшая. Въ приведенной таблицѣ нужно сдѣлать нѣкоторыя поправки и дополненія на основаніи послѣдующихъ наблюденій. Олово съ висмутомъ показываютъ сжатіе (Риншъ), а натрій съ калиемъ расширеніе, потому что сплавъ ихъ плавасть на нефти <sup>1)</sup>. Мѣдь съ висмутомъ не измѣняютъ объемъ (Геллертъ и Крафтъ), а по Риншу свинецъ съ сурьюмою и свинецъ съ оловомъ показываютъ частію расширеніе, частію сжатіе, и для каждой пары металловъ существуетъ такой сплавъ, который не измѣнитъ объема <sup>2)</sup>; все зависить здѣсь отъ пропорціи между двумя металлами. Претерпѣваютъ ли металлы при сплавленіи сжатіе или расширеніе, не всегда бываетъ прямо видно изъ простаго сличенія удѣльнаго вѣса сплава съ удѣльными вѣсами металловъ. Удѣльный вѣсъ сплава можетъ находиться между удѣльными вѣсами обоихъ металловъ, и въ тоже время не составлять арифметически средней величины между ними. Чтобы открыть, произошло ли измѣненіе плотностей, нужно въ такихъ случаяхъ сдѣлать слѣдующее несложное вычисленіе: если процентное количество въ сплавѣ одного металла  $A$ , а другаго  $B$ ; если уд. в. перваго металла (въ чистомъ видѣ)  $=a$ , а втораго  $=b$ , то вычисленный уд. в. сплава, при предположеніи отсутствія сжатія и расширенія, будетъ

$$\frac{100}{\frac{100}{a} + \frac{B}{b} \cdot a^3}$$

Сравнивая вычисленный такимъ образомъ уд. в. съ найденнымъ, тотчасъ увидимъ, было ли сжатіе или расширеніе.

Дѣлая подобныя сравненія удѣльныхъ вѣсовъ сплавовъ съ удѣльными вѣсами ихъ составныхъ частей, давно уже замѣтили, что наибольшія измѣненія плотностей при образованіи сплавовъ всегда соотвѣтствуютъ извѣстнымъ простымъ найнымъ отношеніямъ между количествами двухъ металловъ; эти пайныя отношенія бывають различны для разныхъ металловъ. Въ сплавахъ висмута съ оловомъ наибольшее сжатіе соотвѣтствуетъ составу  $Bi_2Sn_5$  (уд. в. найденный 8,199; вычисленный 8,174 Риншъ). Изъ сплавовъ свинца съ сурьюмою наибольшее сжатіе представляетъ  $SbPb_3$ ;  $Sb_2Pb_5$  не представляетъ ни сжатія, ни расширенія. Наибольшее расширеніе соотвѣтствуетъ  $SbPb$

<sup>1)</sup> Gmelin, Handb. II, 111.

<sup>2)</sup> Riche, Jahresb. f. Ch. 1862, 111.

<sup>3)</sup> Т. е. сумма вѣсовъ обоихъ металловъ, дѣленная на сумму ихъ объемовъ, даетъ удѣльный вѣсъ ихъ смѣси, если не было ни сжатія, ни расширенія.

(найденный уд. в. 8,999; вычисленный 9,046, Ришъ). Изъ свинцово-висмутовыхъ сплавовъ наибольшее сжатіе принадлежитъ  $\text{Bi}_2\text{Pb}_3$  (найд. уд. в. 11,108, вычисл. 10,488, Ришъ). Свинцово-оловянные сплавы, по опредѣленію Купфера съ одной стороны и Томсона съ другой, все показываютъ расширеніе. Напротивъ того Ришъ утверждаетъ, что не все свинцово-оловянные сплавы образуются съ расширеніемъ, а нѣкоторые— со сжатіемъ. По Купферу <sup>1)</sup> наименьшее расширеніе представляетъ сплавъ  $\text{Sn}_3\text{Pb}_2$ ; по мѣрѣ измѣненія состава въ ту или другую сторону, т. е. при увеличеніи количества свинца или олова, расширеніе все усиливается. По Томсону наименьшее расширеніе соответствуетъ  $\text{Sn}_3\text{Pb}$  и тоже возрастаетъ при измѣненіи состава въ обѣ стороны. Наблюденія Риша <sup>2)</sup> согласны съ этими показаніями въ томъ, что сплавы олова со свинцомъ образуются съ тѣмъ бѣльшимъ расширеніемъ, чѣмъ сильнѣе преобладаетъ въ нихъ тотъ или другой металлъ, но для среднихъ сплавовъ, по его опредѣленіямъ, расширеніе переходитъ въ сжатіе. Сплавы, содержащіе олова больше, чѣмъ въ  $\text{Sn}_4\text{Pb}$ , и меньше, чѣмъ въ  $\text{Sn}_2\text{Pb}$ , образуются съ расширеніемъ; все же, лежащее между этими предѣлами, образуются со сжатіемъ, и наибольшее сжатіе отвѣчаетъ составу  $\text{Sn}_3\text{Pb}$ . Разница между показаніями Риша и другихъ могла произойти или отъ различія въ температурахъ, при которыхъ опредѣлялись удѣльные вѣса, или отъ различнаго способа охлажденія сплавовъ, быстрого или медленнаго. Во всякомъ случаѣ сжатіе, наблюдаемое Ришомъ, было незначительно (напр. для  $\text{Sn}_3\text{Pb}$  найденный уд. в. 8,414, а вычисленный 8,407). Изъ оловянно-мѣдныхъ составовъ (бронзы), по Кальверту и Джонсону <sup>3)</sup>, максимумъ сжатія имѣютъ два сплава: наибольшій  $\text{SnCu}_5$ , уд. в. котораго 8,965, и другой —  $\text{SnCu}_3$ , съ уд. в. 8,954. Ришъ наблюдалъ наибольшее сжатіе для состава  $\text{SnCu}_3$  (найд. уд. в. 8,91, вычисл. 8,21). Тотъ же наблюдатель нашелъ наибольшее сжатіе у цинково-мѣдныхъ сплавовъ для состава  $\text{Zn}_3\text{Cu}_2$ . При закалываніи нѣкоторые сплавы увеличиваютъ удѣльный вѣсъ, какъ напр. бронза, латунь (Ришъ).

Металлы чрезъ сплавленіе съ другими металлами значительно измѣняютъ свои механическія свойства. Напр. чистая мѣдь и чистое золото мягки, но золото съ небольшимъ количествомъ мѣди или мѣдь съ небольшимъ количествомъ золота (достаточно 1%) замѣтно тверже. Сплавы цинка съ оловомъ тверже и тягучѣе обоихъ металловъ въ чистомъ видѣ; то же самое представляютъ сплавы свинца съ оловомъ. Каронъ замѣчаетъ, что примѣсь  $\frac{1}{3}$  вольфрама къ желѣзу, чугуну и стали значительно увеличиваетъ ихъ

<sup>1)</sup> Gmelin, Handb. III, 165.

<sup>2)</sup> Jahresb. f. Ch. 1862, 411.

<sup>3)</sup> Calvert u. Johnson, Jahresb. f. Ch. 1859, 120.

твердость и вязкость. Если примѣсь вольфрама къ чугуну превышаетъ 2,5%, то твердость возрастаетъ еще больше, но вязкость уменьшается. Точно также примѣсь марганца къ стали (1—5%) сообщаетъ ей значительную твердость. Вообще сплавы большею частію имѣютъ большую твердость, чѣмъ металлы, ихъ составляющіе. Изъ сплавовъ олова съ мѣдью хрупче всѣхъ  $\text{Cu Sn}_3$ , т. е. тотъ, для котораго Риншъ замѣчалъ наибольшее сжатіе и который однороденъ по своему строенію. Изъ цинково-мѣдныхъ сплавовъ наибольшую хрупкостью отличаются  $\text{Zn}_3\text{Cu}_2$  и  $\text{Zn}_2\text{Cu}$ .

Отношеніе коэффициентовъ расширенія сплавовъ отъ тепла къ коэффициентамъ расширенія металловъ, входящихъ въ составъ ихъ, хотя и было предметомъ изученія Кальверта и Джонсона (1859 — 1861), но общихъ выводовъ не получилось. Они нашли только, что обыкновенно коэффициентъ расширенія сплавовъ (напр. латуни, бронзы) иной, чѣмъ вычисленный въ предположеніи неизмѣнности коэффициентовъ расширенія обоихъ металловъ. Сплавы представляютъ иногда очень неправильное расширеніе отъ тепла. Сплавъ Розе, состоящій изъ 2 ч. висмута, 1 ч. олова и 1 ч. свинца, при нагреваніи отъ 0 до 44° расширяется, при дальнѣйшемъ нагреваніи сжимается, такъ что при 56° получаетъ ту же плотность, какъ при 0°, наибольшей плотности достигаетъ при + 69°<sup>1)</sup>, затѣмъ опять расширяется и при 87,5° во второй разъ получаетъ ту же плотность, какъ при 0°; расширеніе продолжается до 94°, т. е. до точки плавленія (Эрманъ). Не говоря уже о томъ, что здѣсь можетъ быть та же аномалія, какъ при нагреваніи воды, іодистаго серебра и друг., переходъ отъ расширенія къ сжатію въ этомъ случаѣ можетъ также основываться на существованіи химическихъ реакцій между металлами сплава. Возможно, что металлы эти начинаютъ входить въ соединеніе уже ниже точки плавленія, и соединеніе это, прогрессивное, сопровождается сжатіемъ. Такое же аномальное расширеніе представляютъ сплавы Дарсе, Вуда и Липовица<sup>2)</sup>.

Наблюденія надъ теплоемкостями сплавовъ немногочисленны. Реньо нашелъ, что теплоемкость сплава или равна, или немногимъ больше арифметически средней теплоемкости, вычисленной изъ теплоемкостей составныхъ частей. Но онъ изслѣдовалъ сплавы, которые образуются или съ расширеніемъ, или съ очень незначительнымъ сжатіемъ. Если сплавъ содержитъ въсовое количество  $A$  одного металла, теплоемкость котораго  $c$ , и количество  $B$  другаго, теплоемкость котораго  $c'$ , то арифметически средняя теплоем-

<sup>1)</sup> Спрингъ (Ж. Х. О. 1875 [2], 407) наблюдалъ наибольшую плотность сплава Розе при + 52°.

<sup>2)</sup> Сплавъ Дарсе содержитъ Bi, Sn, Pb, но въ другой пропорціи, чѣмъ сплавъ Розе; остальные два сплава, кромѣ этихъ 3 металловъ, содержатъ еще кадмій.

кость смеси количеств  $A$  и  $B$  этих металлов будетъ

$$k = \frac{Ac + Bc'}{A + B}$$

Въ слѣдующей таблицѣ приведены теплоемкости, наблюденныя и вычисленныя (по Релье):

Составъ сплава.	Теплоемкость набл. удѣлная.	Теплоемкость вычисленная.
1 экв. Pb съ 1 экв. Sn	0,04073	0,04026
1 „ Pb „ 2 „ Sn	0,04506	0,04447
2 „ Pb „ 1 „ Sb	0,03880	0,03885
2 „ Sn „ 1 „ Bi	0,04000	0,03990
4 „ Sn „ 1 „ Bi	0,04504	0,04420

Персонъ находитъ, что сплавъ свинца съ висмутомъ состава  $Pb_2Bi_3$ , для нагреванія 1 вѣс. ч. его отъ  $+20$  до  $330^\circ$  требуетъ 15,748 единицъ тепла; а чтобы нагрѣть на тѣ же градусы металлы, въ немъ заключающіеся, взятые въ отдѣльномъ состояніи, требуется 19,570 ед. тепла <sup>1)</sup>. Спрингъ (I. c.) изучалъ измѣненіе теплоемкости съ температурою у тройныхъ сплавовъ, которые показываютъ аномальное расширеніе отъ нагреванія (см. выше, с. 188). Оказалось, что теплоемкость ихъ измѣняется съ температурою тоже неправильно. Извѣстно, что теплоемкость всегда возрастаетъ съ температурою; между тѣмъ у этихъ сплавовъ есть интервалы температуръ, въ которыхъ она уменьшается при нагреваніи. Напр. сплавъ Розе

при $29,0^\circ$	теплоемкость	0,0474
» 38,5	»	0,0562
» 68,2	»	0,0545
» 100,0	»	0,0881

Такимъ образомъ при  $68^\circ$  теплоемкость меньше, чѣмъ при  $38^\circ$ . Эта аномалія въ измѣненіи теплоемкостей приходится около тѣхъ температуръ, при которыхъ существуетъ аномалія въ расширеніи. Сжатію отъ нагреванія здѣсь соответствуетъ уменьшеніе теплоемкости. Если аномальное расширеніе основано на образованіи соединенія металловъ, то весьма вѣроятно, что это соединеніе сопровождается уменьшеніемъ теплоемкости, потому что это соединеніе сопровождалось бы сжатіемъ, а уплотненіе обыкновенно соответствуетъ уменьшенію теплоемкости <sup>2)</sup>.

Точка плавленія сплава всегда ниже арифметически средней пзъ точекъ плавленія составныхъ частей; часто она ниже т. п.ла. наиболѣе плавкой изъ

<sup>1)</sup> Persone, Jahresb. f. Ch. 1847—48, 81. Свинецъ съ висмутомъ соединяются со сжатіемъ и выдѣляютъ при этомъ тепло.

<sup>2)</sup> Разложеніе тройныхъ сплавовъ послѣ ихъ отвердѣванія предполагалъ уже Персонъ (въ 1847 г.). Если образованіе соединенія между этими металлами сопровождается выдѣленіемъ тепла, то оно тоже должно явиться, какъ уменьшеніе теплоемкости.

вѣтъ. Неизвѣстно ни одного случая, когда бы точка плавленія повышалась при сплавленіи металловъ. Если сплавъ двухъ металловъ сплавляется съ третьимъ, то происходитъ новое пониженіе точки плавленія; въ четверныхъ сплавахъ оно еще болѣе. Такимъ образомъ, сплавы въ 3 или 4 металла, получаютъ вещества съ очень низкими точками плавленія, лежащими даже ниже  $100^{\circ}$ . Можно привести слѣдующіе примѣры пониженія точекъ плавленія. Сплавы 1 ч. натрія съ  $\frac{1}{2}$ —10 ч. калия жидки даже при  $0^{\circ}$ . Сплавъ  $\text{Sn}_3\text{Bi}_2$  плавится при  $143^{\circ}$ , между тѣмъ какъ олово ил. при  $230^{\circ}$  (Купферъ), висмутъ при  $264^{\circ}$  (Рудбергъ). Свинецъ плавится при  $334^{\circ}$  (Купферъ), олово при  $230^{\circ}$ , а сплавы ихъ плавятся при слѣдующихъ температурахъ.

	По Купферу.	По Рудбергу.	
		Низшая т. плавл.	Вышая т. плавл.
$\text{Sn}_3\text{Pb}$	194 <sup>c</sup>	—	—
$\text{Sn}_4\text{Pb}$	189	187 <sup>c</sup>	190
$\text{Sn}_3\text{Pb}$	189	187	—
$\text{Sn}_2\text{Pb}$	196	187	200
$\text{SnPb}$	241	187	240
$\text{SnPb}_3$	230	187	280

Сплавъ желѣза съ углемъ, называемый чугуномъ, плавится при гораздо пизшей температурѣ, чѣмъ чистое желѣзо, а тѣмъ болѣе уголь. Изъ тройныхъ сплавовъ можно привести сплавъ Розе, состоящій изъ 2 ч. висмута, 1 ч. свинца и 1 ч. олова и плавящійся при  $94^{\circ}$  (Эрманъ); сплавъ Вуда, состоящій изъ 1 ч. кадмія (т. пл.  $315^{\circ}$ ), 6 ч. свинца и 7 ч. висмута, плавящійся при  $82^{\circ}$ . Какъ уже замѣчено выше, четверные сплавы плавятся еще легче, чѣмъ тройные. Это особенно видно на сплавѣ Розе, потому что если прибавить къ нему 8—10 ч. кадмія, то точка плавленія понижается съ  $94^{\circ}$  на  $75^{\circ}$  (Гауеръ). Четверной сплавъ Вуда, состоящій изъ 1 ч.  $\text{Cd}$ , 1 ч.  $\text{Sn}$ , 2 ч.  $\text{Pb}$  и 4 ч.  $\text{Bi}$ , плавится при  $65,5^{\circ}$ ; сплавъ Липовица, состоящій изъ 8 ч.  $\text{Pb}$ , 15 ч.  $\text{Bi}$ , 4 ч.  $\text{Sn}$  и 3 ч.  $\text{Cd}$ , плавится при  $60^{\circ}$ .

Точка плавленія сплава, какъ уже упоминалось, далеко не всегда представляется какой либо одною температурою. Часто сплавъ до перехода въ жидкое состояніе постепенно размягчается въ предѣлахъ нѣсколькихъ градусовъ, иногда же въ немъ рѣзко выражены 2 или даже 3 точки плавленія. Въ таблицѣ точекъ плавленія свинцово-оловянныхъ сплавовъ, приведенныхъ выше, показаны по Рудбергу эти двойныя точки плавленія. Въ такихъ случаяхъ низшая точка плавленія у всѣхъ сплавовъ одинаковая и есть собственно температура плавленія одного изъ шихъ, представляющаго опредѣленное химическое соединеніе; у этого сплава бываетъ уже только одна точка плавленія. Тройные сплавы, по утверженію Рудберга, имѣютъ по 3 точки плавленія.



Что касается скрытаго теплорода плавленія, то Персонъ (l. c.) наблюдалъ, что одинъ легкоплавкій сплавъ имѣеть значительно меньшій скрытый теплородъ, чѣмъ сумма скрытаго теплорода металловъ, его составляющихъ. Сплавъ  $PbSnBi_3$ , плавящійся при  $96^\circ$ , имѣеть скр. тепл. пл. 5.96, тогда какъ сумма скрытаго теплорода металловъ въ его составѣ представляетъ 10,4. Уменьшеніе скрытаго теплорода не можетъ быть въ этомъ случаѣ объяснено пониженіемъ точки плавленія, потому что пониженіе температуры должно бы повышать скрытый теплородъ плавленія. Со скрытымъ теплородомъ плавленія не должно смѣшивать тепло, которое выдѣляютъ нѣкоторые сплавы по охлажденіи на нѣсколько градусовъ ниже точки отвердѣванія. Напр. сплавъ  $PbSnBi_3$  затвердѣваетъ послѣ плавленія при  $96^\circ$ , отвердѣвшій спокойно охлаждается до  $+57''$ , но при этой температурѣ термометръ дѣлается неподвижнымъ или даже поднимается; вмѣстѣ съ тѣмъ сплавъ въ этотъ моментъ расширяется, вслѣдствіе чего сосуды, его заключающіе, нерѣдко лопаются. Если влить сплавъ въ воду, то выдѣленіе тепла можетъ произойти при болѣе низкой температурѣ; но тогда нагреваніе, вызванное имъ, можетъ дойти до  $30^\circ$ . Эти явленія наблюдалъ Персонъ и объяснилъ ихъ разложениемъ сплава послѣ его отвердѣванія. Въ новѣйшее время самый фактъ былъ подтвержденъ Спрингомъ.

Электрическія свойства металловъ измѣняются при образованіи ими сплавовъ. Это обнаруживается напр. тѣмъ, что сплавъ по величинѣ электровозбудительной силы, развиваемой имъ въ прикосновеніи съ какимъ нибудь металломъ, часто не занимаетъ мѣста промежуточнаго между двумя металлами, входящими въ его составъ. Напр. по Зеебеку, въ термоэлектрическомъ ряду металлы и ихъ сплавы располагаются такъ:

Висмутъ.

Свинецъ.

Олово.

Сплавъ 1 ч. висмута съ 3 ч. цинка.

» 1 » » » 3 » свинца.

» 1 » » » 3 » олова.

» 1 » » » 1 » свинца.

» 1 » » » 1 » олова.

Цинкъ.

Сплавъ 3 ч. висмута съ 1 ч. свинца.

» 1 » » » 3 » сурьмы.

Сурьма.

Сплавъ 1 ч. сурьмы съ 1 ч. олова.

» 1 » » » 1 » цинка.

+

По Видеману возбудительная сила при нагреваніи мѣста прикосновенія желѣза съ цинкомъ 29,44, желѣза съ мѣдью 30.44. желѣза съ латуною

86,32 и т. д. Замѣчательно наблюденіе Зунделя, что электровозбудительная сила многихъ сплавовъ вскорѣ послѣ ихъ приготовленія иная, чѣмъ послѣ. Напр. термоэлектрическая сила въ прикосновеніи мѣди со сплавомъ 1 ч. олова и 2 ч. висмута, приготовленнымъ 24 февраля, была:

28 февраля	120,24
28    »	113,39
29    »	103,37
6 марта	84,27
7    -	74,61

Зундель убѣдился особыми опытами, что измѣненіе это не зависѣло отъ того, что сплавъ подвергался самъ дѣйствию возбуждаемаго имъ тока. Происходить ли здѣсь постепенное разложеніе сплава въ твердомъ состояніи, или какое нибудь изомерное превращеніе, сказать невозможно. Нужно замѣтить только, что подобное измѣненіе электровозбудительной силы съ теченіемъ времени Зундель наблюдалъ также на чистомъ висмутѣ.

Наконецъ измѣненіе металловъ при сплавленіи ихъ другъ съ другомъ выражается также въ возрастаніи или уменьшеніи химической энергіи ихъ, т. е. въ большей или меньшей способности ихъ къ химическимъ реакціямъ. Такъ изъ сплавовъ серебра съ платиною при дѣйствіи азотной кислоты растворяется не только серебро, но и платина; сплавъ олова съ калиемъ (богатый калиемъ) воспламеняется на воздухѣ самъ собою, въ особенности при толченіи. Еще Берцелиусъ <sup>1)</sup> замѣтилъ, что сплавы металловъ окисляются обыкновенно легче отдѣльныхъ металловъ, ихъ образующихъ; напр. нѣкоторые сплавы олова со свинцомъ при нагреваніи на воздухѣ до краснаго каленія загораются и продолжаютъ тлѣть, какъ плохіе сорта торфа, по отнятій огня; между тѣмъ въ чистомъ состояніи оба металла загораются только въ бѣлокалильномъ жару. Девиль <sup>2)</sup> наблюдалъ, что сплавъ свинца съ небольшимъ количествомъ платины при лежаніи нѣсколько лѣтъ на воздухѣ совершенно распался на углекислый свинецъ и платину. Иногда же, напротивъ, въ сплавахъ металлы труднѣе реагируютъ, чѣмъ въ чистомъ видѣ: это наблюдалось напр. на кристаллическихъ сплавахъ олова съ желѣзомъ, на которые холодная соляная кислота не дѣйствуетъ, а сплавъ  $ZnFe_3$  даже не ржавѣетъ, будучи смоченъ водою. Паладій въ сплавѣ съ серебромъ поглощаетъ меньше водорода, чѣмъ чистый (Граамъ).

Всякое измѣненіе свойствъ веществъ предполагаетъ выдѣленіе или поглощеніе энергіи, и при образованіи сплавовъ это дѣйствительно наблюдается. При сливаніи расплавленныхъ цинка и мѣди выдѣляется такъ мно-

<sup>1)</sup> Berzelius, Lehrb. I, 695.

<sup>2)</sup> Deville. Jahresb. f. Ch. 1868, 272.

го тепла, что происходит нечто въ родѣ взрыва, и часть жидкости выбрасывается (Берцелиусъ, Штореръ). При сплавленіи тонкихъ листочковъ платины съ оловомъ, выдѣленіе тепла, по показанію Берцелиуса, такъ значительно, что превосходитъ тепловые эффекты въ большей части случаевъ горѣнія. Очень часто сплавленіе металловъ сопровождается выдѣленіемъ огня, напр. висмутъ съ калиемъ, висмутъ съ натріемъ (Марксъ), цинкъ съ алюминіемъ, олово съ калиемъ или натріемъ, мѣдь съ алюминіемъ. При смѣшиваніи расплавленныхъ свинца и висмута, нагрѣтыхъ до одной температуры, Персонъ наблюдалъ возвышеніе температуры въ  $30^{\circ}$  и т. п. Съ термохимической точки зрѣнія сплавы изучались еще слишкомъ мало, и потому о большинствѣ ихъ ничего неизвѣстно въ этомъ отношеніи. Несомнѣнно, что нѣкоторые изъ сплавовъ образуются съ поглощеніемъ энергій. Такъ соединеніе углерода съ желѣзомъ въ чугуны происходитъ съ поглощеніемъ тепла. Именно Троостъ и Готфейль наблюдали <sup>1)</sup>, что 1 гр. чистаго желѣза при раствореніи въ растворѣ сулемы, выдѣляетъ 827 малыхъ калорій <sup>2)</sup>, 1,040 гр. сѣраго чугуна (содержащій 1 гр. желѣза) выдѣляетъ при этомъ 879 мал. к., а 1,041 гр. бѣлаго чугуна (содержащій 1 гр. Fe) выдѣляетъ 896 мал. к.

Изъ способовъ разложенія сплавовъ я ограничусь здѣсь изложеніемъ только тѣхъ, которые относятся къ твердому состоянію. Коль скоро весь сплавъ перешелъ въ жидкое состояніе, то онъ пересталъ быть сплавомъ въ томъ смыслѣ, въ какомъ понимается здѣсь это слово, и сдѣлался или жидкою смѣсью, или растворомъ. Всѣ способы разложенія сплавовъ въ этомъ состояніи представляютъ частные способы разложенія растворовъ и жидкихъ смѣсей, и потому разсмотрѣніе ихъ здѣсь излишне.

Выше было говорено, что многіе сплавы, переходя изъ жидкаго состоянія въ твердое, въ то же время теряютъ однородность. Можетъ ли происходить разложеніе сплава въ твердомъ состояніи, положительныхъ доказательствъ нѣтъ, хотя выдѣленіе тепла послѣ отвердѣванія легкоплавкихъ сплавовъ и можетъ быть истолковываемо, какъ слѣдствіе разложенія въ твердомъ состояніи, но это не единственно возможное толкованіе.

Настоящее разложеніе сплавовъ, т. е. когда кажущееся однородное цѣлое разбивается на два вещества, получаемыя въ отдѣльности, достигается или нагрѣваніемъ, причемъ одно вещество плавится или испаряется, а другое нѣтъ, или дѣйствіемъ реагентовъ, т. е. другихъ веществъ, входящихъ въ химическія соединенія съ одною или обѣими составными частями

<sup>1)</sup> Troost et Hautefeuille, C. R. 80, 964; 1875.

<sup>2)</sup> *Малую калорію* наз. количество тепла, достаточное для нагрѣванія 1 грамма воды на  $1^{\circ}$ ; *большая калорія* въ 1,000 разъ больше, т. е. предполагается нагрѣваніе 1 килогр. воды на  $1^{\circ}$ .

сплавъ. О разложеніи сплавовъ отплавливающимъ (liquation) говорено было выше. Какъ разложеніе сплава посредствомъ испаренія одного изъ металловъ, приведу отгонку натрія изъ сплава его съ кальціемъ; кальцій остаетъ при этомъ въ видѣ губки, окисляющейся на воздухѣ очень быстро.

Изъ разложеній сплавовъ реагентами наиболѣе извѣстно дѣйствіе на нихъ кислотъ. Если одинъ изъ металловъ сплава въ чистомъ состояніи растворяется данною кислотою, а другой нѣтъ, то при дѣйствіи той же кислоты на сплавъ получается два случая: кислота извлекаетъ только первый металлъ, кислота растворяетъ оба металла, т. е. даже и тотъ, который въ чистомъ состояніи не растворился бы. Если растворяется только одинъ металлъ, то второй получается въ видѣ порошка, а ртуть изъ амальгамъ въ жидкомъ видѣ. Въ видѣ порошка получаютъ напр. сурьма и висмутъ при дѣйствіи воды на сплавы ихъ съ кальціемъ; золото при дѣйствіи азотной кислоты на сплавъ его съ серебромъ, платиновые металлы при дѣйствіи соляной кислоты на сплавы ихъ съ цинкомъ, мышьякъ при дѣйствіи кислотъ на сплавъ съ цинкомъ и пр. Эти порошковатые металлы обыкновенно представляютъ другое изомерное состояніе (аморфное), чѣмъ тѣ же металлы въ сплошномъ видѣ, что особенно хорошо наблюдается на платиновыхъ металлахъ <sup>1)</sup>. Если кусокъ сплава, имѣющій блестящую поверхность, обрабатывается кислотою, растворяющею только одну изъ составныхъ частей его, то поверхность дѣлается матовою. Иногда при дѣйствіи кислотъ на сплавы появляются на поверхности различныя рисунки, указывающіе на слѣды кристаллизаціи извѣстныхъ составныхъ частей сплава. Подобныя фигуры, получаемыя на полированныхъ поверхностяхъ метеоритовъ, носятъ названіе Видманштетовыхъ фигуръ.

Если металлъ, способный раствориться въ кислотѣ, сплавленъ съ большимъ количествомъ такого металла, на который кислота не дѣйствуетъ, то можетъ случиться, что она не будетъ извлекать и перваго металла изъ сплава. Напр. соляная кислота уд. в. 1,05 растворяетъ чистый цинкъ, растворяетъ его также изъ сплавовъ съ неслишкомъ большимъ количествомъ мѣди, до состава  $Zn_2Cu$  включительно, но уже медленнѣе, чѣмъ чистый цинкъ, и тѣмъ медленнѣе, чѣмъ больше мѣди въ сплавѣ; изъ сплава же  $ZnCu$  и болѣе богатыхъ мѣдью (въ томъ числѣ, значить, и изъ латуни) вовсе не извлекаетъ (Кальвертъ и Джонсонъ) <sup>2)</sup>. По этой же причинѣ извлеченіе металла изъ сплава кислотою идетъ все труднѣе и труднѣе, по мѣрѣ того, какъ количество его уменьшается въ остаткѣ, такъ что послѣдніе слѣды иногда даже вовсе не извлекаются. Это наблюдается

<sup>1)</sup> См. с. 122.

<sup>2)</sup> Calvert и Johnson Jahresb. f. Ch. 1866, 255.

напр. при разложеніи серебрянно-золотыхъ сплавовъ азотною кислотою, которая извлекаетъ только серебро. Остатокъ растворимаго металла при нерастворимомъ бываетъ въ этихъ случаяхъ тѣмъ меньше, чѣмъ больше первоначальное количество его въ сплавѣ. Вслѣдствіе этого, при отдѣленіи золота отъ серебра азотною кислотою, сплавъ соединяютъ съ новымъ количествомъ серебра, если его было мало въ первоначальномъ сплавѣ.

Нерастворимый металлъ, находясь въ сплавѣ съ растворимымъ, какъ замѣчено уже выше, дѣлается нерѣдко самъ растворимымъ; напр. платина въ сплавѣ съ серебромъ при обработкѣ азотною кислотою частію переходитъ въ растворъ.

Одинъ и тотъ же металлъ, смотря по тому, съ какимъ металломъ онъ сплавленъ, можетъ получиться по раствореніи этого послѣдняго то въ металлическомъ видѣ, то въ видѣ какихъ-либо соединений. Напр. по наблюденіямъ Карона вольфрамъ при обработкѣ кислотами вольфрамосодержащей бронзы (мѣдь съ оловомъ) остается въ металлическомъ видѣ, а при дѣйствіи кислотъ на сплавы его съ желѣзомъ, никкелемъ или кадальтомъ образуетъ вольфрамовую кислоту. Чугунъ, содержащій не болѣе 4% углерода, при быстромъ охлажденіи послѣ плавленія образуетъ бѣлый чугунъ, который при дѣйствіи кислотъ не выдѣляетъ графита, а весь углеродъ является или въ видѣ углеводородовъ, или въ видѣ соединенія углерода съ водородомъ и кислородомъ. Тотъ же самый чугунъ, охлажденный послѣ плавленія медленно, даетъ сѣрый чугунъ, при раствореніи котораго значительная часть углерода, иногда почти весь, является въ видѣ графита. Эти факты указываютъ на различные способы соединенія металловъ въ сплавахъ.

Приступая къ описанію металлическихъ сплавовъ, я показалъ, что это названіе прилагается безразлично къ веществамъ однороднымъ и веществамъ неоднороднымъ. При дальнѣйшемъ изложеніи предмета, этого различенія между тѣми и другими не дѣлалось, потому что въ существующихъ до сихъ поръ экспериментальныхъ изслѣдованіяхъ сплавовъ сравнительно мало обращалось вниманія на это различіе между однородными сплавами и смѣсями,—различіе, которое на практикѣ несомнѣнно очень трудно и едва ли всегда возможно. Мы видѣли затѣмъ, что по изслѣдованіямъ Леволя и Риппа изъ безконечнаго множества сплавовъ серебра съ мѣдью только одинъ сплавъ, изъ сплавовъ мѣди съ оловомъ только 2 сплава однородны; всѣ же прочіе, хотя однородны на видѣ, несомнѣнно неоднородны. Эти однородные сплавы соотвѣтствуютъ простымъ пайнымъ отношеніямъ между металлами, въ первомъ случаѣ  $Ag_3Cu_2$ , во второмъ  $SnCu_3$  и  $SnCu_4$ . При разсмотрѣніи свойствъ сплавовъ также оказалось, что наибольшее измѣненіе ихъ при образованіи сплавовъ всегда соотвѣтствуетъ какимъ-либо простымъ пайнымъ отношеніямъ. Эти два факта—совпаденіе однородности сплава и максимума

измѣненіи свойствъ съ простыми пайными отношеніями—показываютъ, что среди сплавовъ несомѣнно находятся опредѣленные химическія соединенія. Спрашивается, что же такое остальные сплавы? Для мѣдно-серебряныхъ и мѣдно-оловянныхъ доказано, что это—смѣси. Распространяется ли это заключеніе на сплавы другихъ металловъ, съ полною увѣренностью утверждать нельзя, хотя съ другой стороны многое говоритъ за то, что и тамъ то же самое. Укажу на зависимость однородности многихъ сплавовъ отъ быстроты охлажденія: очень часто одинъ и тотъ же сплавъ, кажущійся совершенно однороднымъ, если полученъ быстрымъ охлажденіемъ, при медленномъ охлажденіи показываетъ несомѣнные признаки неоднородности. Кристаллизація или раздѣленіе по удѣльному вѣсу (если въ расплавленномъ состояніи металлы образовали растворъ) требуетъ извѣстнаго времени и въ твердомъ состояніи по неподвижности частицъ или вовсе невозможно, или крайне затруднено (кристаллизація); а потому если отвердѣваніе произошло очень быстро, то раздѣленія и не получается. Эти соображенія заставляютъ насъ думать, что можетъ быть и въ тѣхъ неопредѣленно-составленныхъ сплавахъ, въ которыхъ раздѣленіе пока не наблюдалось, оно получится при болѣе медленномъ остываніи ихъ послѣ плавленія и при болѣе тщательномъ изслѣдованіи.

Относительно того, какіе металлы способны сплавляться между собою, т. е. давать цѣлое, однородное на видъ, трудно схватить какое нибудь общее правило. Сходные металлы большею частію легко сплавляются, а металлы, принадлежащіе къ разнымъ группамъ, сплавляются далеко не всегда. Такъ сплавляются: сурьма съ висмутомъ, желѣзо съ марганцемъ, никелемъ, калий съ натріемъ, серебро съ мѣдью, свинцомъ, магниій съ цинкомъ, кадміемъ. Съ другой стороны не сплавляются: магниій съ желѣзомъ, кобальтомъ, никелемъ, цинкъ съ висмутомъ и свинцомъ, свинецъ съ желѣзомъ, алюминіемъ, мѣдь съ вольфрамомъ. Но въ то же время имѣется много противорѣчій; напр. Zn не сплавляется съ Bi и Pb, а сплавляется съ Sb и Cu; Ag сплавляется съ Zn, Sb, Sn и т. п. Можно думать, что близость удѣльныхъ вѣсовъ содѣйствуетъ образованію сплавовъ вслѣдствіе болѣе труднаго раздѣленія составныхъ частей; многіе примѣры это подтверждаютъ. Такъ Zn имѣетъ уд. в. 6,91, а сурьма 6,70; они даютъ сплавъ; висмутъ же, представляющій металлъ очень близкій къ сурьмѣ, имѣетъ уд. в. 9,65, и онъ не сплавляется съ цинкомъ. Изъ приведенныхъ сейчасъ примѣровъ металловъ, образующихъ и необразующихъ сплавы, легко подобрать много случаевъ, подтверждающихъ это вліяніе удѣльныхъ вѣсовъ. Но одними удѣльными вѣсами тоже нельзя объяснить способность металловъ сплавляться. Достаточно припомнить 2—3 примѣра, чтобы видѣть, что дѣло не

въ однихъ удѣльныхъ вѣсахъ: такъ золото сплавляется съ мѣдью, платиновые металлы сплавляются съ цинкомъ и пр.

Максимумъ измѣненія свойствъ въ сплавахъ не всегда приходится на одинъ и тотъ же составъ для всѣхъ свойствъ. Напр. по Ринну наибольшее сжатіе въ оловянно-висмутовыхъ сплавахъ соответствуетъ  $\text{Bi}_2\text{Sn}_5$ , а низшая и вмѣстѣ съ тѣмъ единственная точка плавленія, по Рудбергу, принадлежатъ  $\text{Bi}_2\text{Sn}_3$ . Изъ свинцово-висмутовыхъ сплавовъ наибольшее сжатіе имѣетъ  $\text{Bi}_2\text{Pb}_3$  (Риншъ), единственная т. пл. у  $\text{Bi}_4\text{Pb}_3$  (Рудбергъ). У другихъ максимумы измѣненія свойствъ совпадаютъ. Напр. у оловянно-свинцовыхъ сплавовъ низшая точка плавленія, которая вмѣстѣ съ тѣмъ единственная, соответствуетъ  $\text{PbSn}_3$  (Купферъ, Рудбергъ, Болей) и наибольшее сжатіе по Ринну свойственно тому же сплаву. Въ мѣдно-оловянныхъ сплавахъ наибольшее сжатіе соответствуетъ однородному сплаву  $\text{SnCu}_3$ , который характеризуется сильною хрупкостью, способностью тлочиться и особеннымъ синеватымъ цвѣтомъ, который не замѣчается у другихъ оловянно-мѣдныхъ сплавовъ. Другой однородный сплавъ мѣди съ оловомъ имѣетъ составъ  $\text{SnCu}_4$ . Только для этихъ двухъ сплавовъ существуютъ опредѣленные точки плавленія (Риншъ). Изъ цинково-мѣдныхъ сплавовъ наибольшее сжатіе представляеть  $\text{Zn}_3\text{Cu}$ ; онъ вмѣстѣ съ тѣмъ очень кристалличенъ и хрупокъ (Риншъ). Изъ сурьмяно-цинковыхъ сплавовъ  $\text{Sb}_2\text{Zn}_3$  и  $\text{SbZn}$  образуютъ наиболѣе крупные кристаллы и соответствуютъ наибольшему расширенію (Кукъ). Обращая вниманіе на формулы этихъ максимальныхъ сплавовъ, мы замѣчаемъ, что часто форма соединенія, выражающаяся въ числѣ соединенныхъ частей, таже какъ для большинства другихъ соединеній тѣхъ же металловъ. Напр. Bi и Sb образуютъ  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  и  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , имъ соответвуютъ:  $\text{Bi}_2\text{Sn}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Pb}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sn}_5$ ,  $\text{SbZn}_3$ ;  $\text{Bi}_4\text{Pb}_3$  можно отнести сюда-же, потому что свинецъ можетъ образовать  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ .  $\text{SnCu}_4$  соответствуетъ  $\text{SnCl}_4$ . Но  $\text{PbSn}_3$ ,  $\text{SnCu}_3$ ,  $\text{Zn}_3\text{Cu}_2$ ,  $\text{Ag}_3\text{Cu}_2$ ,  $\text{SbZn}$  не имѣютъ аналоговъ въ другихъ соединеніяхъ тѣхъ же металловъ. Сходство формы состава многихъ максимальныхъ сплавовъ съ формою состава другихъ химическихъ соединеній тѣхъ же металловъ служить новымъ доказательствомъ того, что эти сплавы представляютъ настоящія, опредѣленные химическія соединенія.

**Стекла.** Стекла представляютъ не что иное, какъ прозрачные и аморфные сплавы. Это тоже сложные, твердые вещества, на видъ однородныя, образовавшіяся при не слишкомъ медленномъ затвердѣваніи жидкихъ растворовъ. Стекла, какъ и сплавы, не показываютъ рѣзкаго различія между смѣсями и опредѣленными соединеніями. Съ одной стороны стеклами могутъ быть несомнѣнныя смѣси, неоднородность которыхъ можетъ быть доказана, а съ другой—несомнѣнные химическіе индивиды. Опредѣленные химическія соединенія могутъ быть получены въ стекловидномъ состояніи,

напр. мышьяковистый ангидрид, метафосфорная кислота (стекловидная фосфорная кислота) и пр. Стекла представляют всё свойства аморфныхъ веществъ: отсутствіе правильныхъ формъ, раковистый изломъ, одинаковую проводимость тепла и свѣта во всѣ стороны и пр. Обыкновенныя стекла представляютъ смѣсь или застывшій растворъ двухъ или болѣе силикатовъ. Въ расплавленномъ состояніи они представляютъ совершенно однородную жидкость, которая даетъ при отвердѣваніи совершенно аморфную и прозрачную массу только при не слишкомъ медленномъ охлажденіи. Если же охлажденіе очень медленно, или если долго держать стекло въ краснокалильномъ жару въ размягченномъ состояніи, то получается мутная, непрозрачная, такъ называемая *разстеклованная* масса. Высшую степень такого разстеклованія представляетъ такъ называемый *реомюровъ фарфоръ*. Изслѣдованіе подъ микроскопомъ показываетъ, что въ разстеклованной массѣ образуется множество кристалловъ. Такимъ образомъ разстеклованіе состоитъ въ переходѣ изъ аморфнаго въ кристаллическое состояніе. Конечно, разные сорта стекла, представляя различный химическій составъ, кристаллизуются съ различною легкостью. Разстеклованіе обыкновенно сопровождается возрастаніемъ удѣльнаго вѣса; Терейль наблюдалъ въ одномъ случаѣ возрастаніе удѣльнаго вѣса съ 2,610 на 2,857. Возрастаніе удѣльнаго вѣса доказано также Шварцемъ.

Слишкомъ быстрое охлажденіе стекла тоже измѣняетъ его свойства: происходитъ *закаливаніе* стекла. При этомъ уменьшается удѣльный вѣсъ (Рингъ), значительно возрастаетъ твердость, такъ что иногда даже алмазъ не чертитъ, и сверхъ того получается неравномѣрное натяженіе различныхъ слоевъ: одни растянуты, а другіе сжаты противъ своего естественнаго состоянія. Какъ слѣдствіе неравномѣрнаго сжатія, являются у закаленнаго стекла двойное лучепреломленіе и способность дѣйствовать на поляризованный свѣтъ, что указываетъ на различную скорость распространенія свѣта по различнымъ направленіямъ. Существованіе неравномѣрнаго сжатія и расширенія имѣетъ еще другой результатъ, выражающійся въ томъ, что закаленные стекла очень непрочны, лопаются иногда отъ самыхъ ничтожныхъ поврежденій ихъ поверхности. Напр. душно-охлажденные (при ихъ приготовленіи) склянки выдерживаютъ довольно сильные удары на вѣдшую поверхность, но лопаются, если бросить внутрь нѣсколько песчинокъ. Закаленное стекло, получаемое вливаніемъ расплавленнаго стекла въ воду и представляющее грушевидныя застывшія капли съ хвостикомъ, называется *батавскими слезками*. Онѣ обладаютъ свойствомъ разсыпаться въ порошокъ съ легкимъ взрывомъ при отламываніи хвостика у самаго тѣла капли; взрывъ происходитъ также, если кончикъ не отламывается, а постепенно растворяется въ плавиковой кислотѣ, слѣдовательно когда всякое сотрясе-



ніе устранено; наконецъ взрывъ бываетъ, если расплывать слезку поперегъ тѣла, и именно въ тотъ моментъ, когда нпла дойдетъ почти до половины толщины слезки. Взрывы сопровождаются небольшимъ выдѣленіемъ тепла (Дюфуръ, Де-Люинъ). Батавскія слезки были неоднократно предметомъ изслѣдованія; но до сихъ поръ строеніе ихъ и механизмъ взрыва остаются неразъясненными вполне. Де-Люинъ наблюдалъ, что если залить слезку въ гипсъ и по отвердѣваніи его произвести взрывъ ея посредствомъ расплыванія слезки поперегъ, то вышніе слои какъ-бы уходятъ отъ разрѣза къ концамъ слезки, т. е. сокращаются, тогда какъ внутренніе слои выпячиваются изъ разрѣза наружу въ видѣ коническихъ возвышеній. На основаніи этого опыта должно думать, что вышніе слои расширены. Это должно сопоставить съ тѣмъ фактомъ, что при закаливаніи стекла происходитъ уменьшеніе удѣльнаго вѣса, и вышніе слои конечно должны быть сильнѣе закалены, чѣмъ внутренніе.

Переходъ стеколъ изъ жидкаго состоянія въ твердое совершается не вдругъ, а постепенно чрезъ различныя степеня размягченія. Какъ извѣстно, это свойство ихъ очень важно въ техническомъ отношеніи, при формованіи стекла. Если составныя части стекла показываютъ большое различіе въ удѣльномъ вѣсѣ, то и здѣсь, какъ при отвердѣваніи силикатовъ, замѣчается выдѣленіе болѣе тяжелыхъ веществъ кверху. Это бываетъ именно при приготовленіи флинтгласа, главныя составныя части котораго кремнекислое кали и кремнекислый свинецъ и который поэтому не легко получается однороднымъ.

Стекла бываютъ также природными продуктами. Такимъ является обсидіанъ, представляющій стекловидное измѣненіе трахитовыхъ лавъ. Обсидіанъ образовался при быстромъ охлажденіи жидкой лавы и представляетъ стекло чернаго, бураго или зеленоватаго цвѣта; подъ микроскопомъ видны въ немъ мелкія поры и двухъ родовъ кристаллы: прозрачныя, беловатыя, и черныя, волосистыя, трихиты. Обсидіаны имѣютъ свойство при нагрѣваніи до свѣтлокраснаго жара сильно вспучиваться, при этомъ увеличиваются нѣсколько разъ въ объемѣ и по остываніи представляютъ пузыристую массу, похожую на немзу <sup>1)</sup>. По изслѣдованію Бусенго и Дамура, это вспучиваніе, которое показываютъ только куски, а не порошокъ обсидіана, основывается на томъ, что обсидіанъ въ своихъ замкнутыхъ порахъ заключаетъ воду. При нагрѣваніи она переходитъ въ паръ, который въ свѣтлокрасномъ жару достигаетъ громадной упругости. Въ это же время обсидіанъ отъ жару начинаетъ размягчаться и потому вдругъ поддается подъ напоромъ пара. Если температура поднимается еще выше, то обсидіанъ плавится въ жидкость,

<sup>1)</sup> Пемза, какъ и обсидіанъ, имѣетъ составъ трахитовъ, встрѣчается въ вулканическихъ мѣстностяхъ вмѣстѣ съ обсидіаномъ.

которая по остываніи является уже сплошнымъ стекломъ, а не пузырчатою массою.

Кромѣ двухъ большихъ описанныхъ группъ сплавовъ—стеколя и сплавовъ металлическихъ, извѣстно еще много другихъ, представляющихъ тѣ же общія явленія, какъ и описанные сплавы. Такъ сплавы солей, жирныхъ кислотъ, жировъ и пр. представляютъ такое же пониженіе точекъ плавленія, какъ и металлические сплавы. Вообще извѣстно, что если какое нибудь вещество нечисто, то чаще точка плавленія его бываетъ отъ этого понижена, чѣмъ повышена, ибо кромѣ тѣхъ случаевъ, когда оно смѣшано съ болѣе легкоплавкими веществами, пониженіе точки плавленія можетъ произойти и отъ примѣси трудноплавкихъ веществъ, вслѣдствіе образованія сплава.

**Изоморфныя смѣси.** Многія сходныя между собою вещества кристаллизуются почти въ одинаковыхъ кристаллическихъ формахъ, т. е. принадлежащихъ къ одной и той же кристаллической системѣ и представляющихъ тѣ же самые или очень близкіе углы. Такія вещества называютъ *изоморфными*, т. е. имѣющими одну и ту же форму <sup>1)</sup>. Изоморфныя вещества обладаютъ замѣчательнымъ свойствомъ: если они выдѣляются изъ одного и того же раствора, то кристаллы ихъ не образуются отдѣльно, но обыкновенно вмѣстѣ, т. е. одинъ и тотъ же кристаллъ заключаетъ оба вещества. Напротивъ того неизоморфныя вещества выдѣляются болѣею частью отдѣльно другъ отъ друга. Напр. если кристаллизуется растворъ хлористаго натрія и азотнокислаго кали, то кубическіе кристаллы поваренной соли образуются отдѣльно отъ ромбическихъ кристалловъ селитры. Кристаллы непостояннаго состава, получаемые при выдѣленіи изъ раствора двухъ изоморфныхъ веществъ, называются *изоморфными смѣсями*. Но уже здѣсь слѣдуетъ оговориться (дальше мы разберемъ это подробно), что неизоморфныя вещества далеко не всегда кристаллизуются отдѣльно, и что кристаллы могутъ представлять смѣсь неизоморфныхъ веществъ, т. е. неизоморфныхъ ничего общаго между собою ни по кристаллической формѣ, ни по химическому составу, ни по остальнымъ свойствамъ. Такимъ образомъ изоморфныя смѣси являются только частнымъ случаемъ среди кристаллизованныхъ смѣсей. Многіе принимали, а иные и теперь принимаютъ <sup>2)</sup>, что изоморфныя смѣси, вмѣстѣ съ металлическими сплавами и растворами, представляютъ особую группу химическихъ соединеній, называемыхъ *неопредѣленными*. Что касается до

<sup>1)</sup> Два вещества, имѣющія одну и ту же кристаллическую форму, но совершенно несходныя въ другихъ отношеніяхъ, не называются изоморфными. Напр. альдегидъ-амміакъ и глиноземъ, кристаллизующіеся въ одинаковыхъ ромбоэдрахъ, не имѣютъ между собою ничего общаго.

<sup>2)</sup> Ср. напр. Менделѣевъ, Основы Химіи, т. II, 171, 173, 758; 1871.

металлическихъ сплавовъ, то изъ предъидущаго было ясно, что вмѣсто того, чтобы составлять изъ нихъ особый классъ химическихъ соединений, можно съ такимъ же правомъ видѣть въ нихъ смѣси металловъ или ихъ опредѣленныхъ соединений. Для многихъ случаевъ существованіе опредѣленнаго соединенія между двумя металлами можно считать доказаннымъ; точно также и существованіе смѣси въ пѣкоторыхъ сплавахъ. Остаются затѣмъ случаи плохо изученные, дающіе право думать, что и они при болѣе тщательномъ изученіи распадутся на смѣси и опредѣленные химическіи соединенія. Что касается изоморфныхъ смѣсей, то, на основаніи изслѣдованій Франкенгейма, еще болѣе вѣроятно, что здѣсь имѣются настояція смѣси, неоднородность которыхъ можно доказать <sup>1)</sup>.

Прежде всего приведу примѣры изоморфныхъ смѣсей. Калийные квасцы,  $Al_2O_3 \cdot 3SO_3 + K_2O \cdot SO_3 + 24H_2O$ , амміачные квасцы  $Al_2O_3 \cdot 3SO_3 + (NH_4)_2O \cdot SO_3 + 24H_2O$ , натровые квасцы  $Al_2O_3 \cdot 3SO_3 + Na_2O \cdot SO_3 + 24H_2O$ , хромово-каліевые квасцы  $Cr_2O_3 \cdot 3SO_3 + K_2O \cdot SO_3 + 24H_2O$ , всѣ кристаллизуются въ правильной системѣ, обыкновенно въ октаэдрахъ и даютъ изоморфныя смѣси. Цинковый купоросъ,  $ZnO \cdot SO_3 + 7H_2O$ , и сѣрниокислая магнезія,  $MgO \cdot SO_3 + 7H_2O$ , кристаллизуются въ ромбической системѣ, въ чрезвычайно сходныхъ формахъ и съ одинаковыми почти углами. Мѣдный купоросъ,  $CuO \cdot SO_3 + 5H_2O$ , и марганцовый купоросъ,  $MnO \cdot SO_3 + 5H_2O$ , кристаллизуются въ трехклинномѣрной системѣ. Азотнокислый свинецъ,  $PbO \cdot N_2O_5$ , и азотнокислый стронціанъ,  $SrO \cdot N_2O_5$ , кристаллизуются въ правильной системѣ, преимущественно въ октаэдрахъ. Хромовокислосое кали,  $K_2O \cdot CrO_3$ , и сѣрниокислосое кали,  $K_2O \cdot SO_3$ , кристаллизуются въ очень сходныхъ формахъ ромбической системы, почти съ одинаковыми наклоненіями плоскостей, съ одинаковыми законами образованія двойниковъ и съ одинаковою спайностью и т. п. Приведенныя здѣсь пары солей, выдѣляясь изъ одного и того же раствора, даютъ кристаллы, содержащіе оба вещества. Напр., кристаллизуя растворъ смѣси калийныхъ и амміачныхъ квасцовъ, получаютъ хорошо образованные октаэдры, содержащіе тѣ и другіе квасцы въ неопредѣленной пропорціи, зависящей отъ относительнаго содержанія ихъ въ растворѣ, ихъ растворимости и температуры. Съ другой стороны, если кристаллъ амміачныхъ квасцовъ положить въ насыщенный растворъ калийныхъ и оставить жидкость медленно испаряться, то кристаллъ продолжаетъ рости, покрываясь слоемъ калийныхъ квасцевъ; обратно калийные квасцы могутъ рости въ амміачныхъ.

Для образованія изоморфной смѣси существенно необходимо, чтобы оба выдѣляющіяся вещества не отличались значительно по своей раствори-

<sup>1)</sup> Frankenheim, Pogg. Ann. 111, I; 1860.

мости въ той жидкости, изъ которой они кристаллизуются. Если же различіе въ растворимости очень велико, то можетъ случиться, что одно вещество выдѣлится изъ раствора почти все, прежде чѣмъ начнетъ кристаллизоваться другое.

Въ природѣ часто встрѣчаются кристаллы, представляющіе изоморфныя смѣси. Извѣстно много минераловъ, представляющихъ одинаковыя или почти одинаковыя кристаллическія формы, имѣющія аналогичный химическій составъ и близкія физическія свойства. Такія вещества являются въ природѣ нерѣдко смѣшанными другъ съ другомъ во всевозможныхъ случайныхъ отношеніяхъ, причемъ кристаллическая форма вообще сохраняется. Такіе смѣшанные неопредѣленно составленные минералы тоже относятся къ изоморфнымъ смѣсямъ, предполагая, что и они, какъ въ нашихъ опытахъ, выдѣлились изъ растворовъ, заключавшихъ смѣсь изоморфныхъ веществъ. Но здѣсь мыслимъ и другой способъ образованія, постепеннымъ замѣщеніемъ одной составной части другою уже послѣ образованія всего кристалла (псевдоморфозы замѣщенія). Извѣстный примѣръ природныхъ изоморфныхъ смѣсей представляютъ углекислые шпаты, кристаллизующіеся въ ромбоэдрахъ. Известковый шпатель,  $\text{CaO} \cdot \text{CO}_2$ , имѣетъ тупой уголъ главнаго ромбоэдра, по которому идетъ тоже спайность,  $105^\circ 3' - 18'$ ; магнезитъ, или горькій шпатель,  $\text{MgO} \cdot \text{CO}_2$ , имѣетъ уголъ ромбоэдра  $107^\circ 10' - 30'$ ; сидеритъ,  $\text{FeO} \cdot \text{CO}_2$ , имѣетъ уголъ ромбоэдра  $107^\circ$ ; діалогитъ, или марганцовый шпатель,  $\text{MnO} \cdot \text{CO}_2$ , имѣетъ уголъ ромбоэдра  $106^\circ 51' - 107^\circ 0'$ ; смитсонитъ, или цинковый шпатель,  $\text{ZnO} \cdot \text{CO}_2$ , имѣетъ уголъ ромбоэдра  $107^\circ 40'$ . Такимъ образомъ всѣ эти шпаты, при сходномъ химическомъ составѣ, имѣютъ очень близкія кристаллическія формы; спайность ихъ тоже всегда одинакова, именно идетъ по плоскостямъ главнаго ромбоэдра. Каждый изъ нихъ очень рѣдко встрѣчается въ чистомъ видѣ, но обыкновенно содержитъ примѣси одного или нѣсколькихъ шпатовъ. Иногда содержаніе этихъ примѣсей возрастаетъ до того, что минералогіи считаютъ необходимымъ выдѣлять такіе кристаллы въ особые виды. Таковы доломитъ, содержащій  $\text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3$ , или  $2\text{MgCO}_3 + 3\text{CaCO}_3$ , или  $\text{MgCO}_3 + 2\text{CaCO}_3$  (уголъ ромбоэдра  $106^\circ 15' - 20'$ ); анкеритъ, представляющій главнымъ образомъ смѣсь углекислой извести и углекислой закиси желѣза съ довольно значительными примѣсями углекислой магнезій и углекислой закиси марганца (уголъ ромб.  $106^\circ 12'$ ); мезитинъ,  $\text{FeCO}_3 + 2\text{MgCO}_3$  (уголъ ромб.  $107^\circ 14'$ ), или  $\text{FeCO}_3 + \text{MgCO}_3$  (уголъ ромб.  $107^\circ 18'$ ); олигоновый шпатель,  $3\text{FeCO}_3 + 2\text{MgCO}_3$ ; марганцово-цинковый шпатель, желѣзо-цинковый шпатель, и т. д. Изъ этихъ промежуточныхъ кристалловъ опять-таки немногіе имѣютъ найный составъ здѣсь написанный, большею же частію содержатъ различныя примѣси своихъ изоморфовъ, часто очень значительныя. Я нарочно привелъ для этихъ

изоморфныхъ минераловъ мѣру одного изъ главныхъ угловъ кристалла, чтобы показать, что хотя формы и близки, но все-таки измѣримая разность существуетъ. Эти же примѣры показываютъ, что изоморфная смѣсь, представляя ту же кристаллическую форму, какъ ея составныя части, представляетъ углы, средніе между ихъ углами; напр. анкеритъ имѣеть уголъ ромбоэдра  $106^{\circ}12'$ , а кальцитъ  $105^{\circ}3'—18'$  и сидеритъ  $107^{\circ}$ ; доломитъ  $106^{\circ}15'—20'$ , кальцитъ  $105^{\circ}3'—18'$  и магнезитъ  $107^{\circ}10'—30'$ . Такимъ образомъ оючательная форма кристалла не принадлежитъ ни первому, ни второму веществу, а является какъ результатъ равнодѣйствующей ихъ кристаллообразовательныхъ силъ.

Взаимодѣйствіе двухъ веществъ, смѣшанныхъ въ одномъ кристаллѣ, проявляется еще другимъ способомъ. Сѣрниокислая соли Mg, Zn, Ni, кристаллизуются въ 7 паями воды въ ромбической системѣ, сѣрниокислая соль закиси желѣза кристаллизуется тоже съ 7 паями воды, но въ одноосномѣрной системѣ, наконецъ сѣрниокислая мѣдь и сѣрниокислый марганецъ кристаллизуются съ 5 паями воды и въ трехлиномѣрной системѣ. Рамельсбергъ <sup>1)</sup> приготовлялъ растворы этихъ сѣрниокислыхъ солей (купоросовъ), смѣшивая ихъ попарно, и кристаллизовалъ; отдѣльныя фракціи кристалловъ собирались и анализировались. Оказалось, что только смѣсь цинковаго и магнезіальнаго купороса  $ZnO\ SO_3 + 7H_2O$  и  $MgO\ SO_3 + 7H_2O$  давала при самопроизвольномъ испареніи всѣ фракціи кристалловъ одного состава, представляя то же самое количественное отношеніе, какъ въ первоначальномъ растворѣ. Самыя соли растворялись въ отношеніи 1 эквив. къ 1 эквив., 1 экв. : 2 экв. и 2 экв. : 1 экв. (слѣдовательно пропорціи варіировали въ узкихъ предѣлахъ). Рамельсбергъ при этомъ замѣчаетъ, что взятые соли отличались большою растворимостью <sup>2)</sup>, и что такое постоянство состава разныхъ фракцій изоморфной смѣси вообще явленіе очень рѣдкое. Всѣ же остальные пары солей, изученныя имъ, давали фракціи различно составленныя. Такъ смѣсь эквивалентныхъ количествъ  $CuSO_4 + 5H_2O$  и  $MnSO_4 + 5H_2O$  давала во всѣхъ фракціяхъ кристаллы трехлиномѣрной системы, къ которой принадлежатъ обѣ соли, но составъ получался различный: въ первыхъ фракціяхъ преобладала мѣдь, а въ послѣднихъ—марганецъ. Онъ смѣшивалъ затѣмъ купоросы, кристаллизующіеся съ одинаковымъ количествомъ воды, но въ различныхъ системахъ. Напр. смѣсь эквивалентныхъ количествъ  $MgSO_4 + 7H_2O$  (ромбич. сист.) и  $FeSO_4 + 7H_2O$  (одноосном. сист.) даетъ первыя фракціи съ преобладающимъ содержаніемъ желѣза, а послѣднія — магнія. Первыя

<sup>1)</sup> Rammelsberg, Jahresh. f. Ch. 1854, 12.

<sup>2)</sup> Кромѣ того растворимость ихъ очень близкая: 1 ч.  $ZnSO_4 + 7H_2O$  растворяется при  $17,5^{\circ}$  въ 0,923 ч. воды (Карстенъ); 1 ч.  $MgSO_4 + 7H_2O$  растворяется при  $18^{\circ}$  въ 0,799 ч. воды (Антонъ).

фракции, до тѣхъ поръ, пока содержаніе магнія приходится не болѣе 2—3 экв. на 1 экв. желѣза, имѣютъ форму желѣзнаго купороса, но нѣсколько изуродованную. Позднѣйшія фракціи, содержація не менѣе 4 экв. Mg на 1 экв. Fe, имѣютъ форму магнезіальнаго купороса. Наконецъ купоросы, показывающіе не только различіе въ кристаллической системѣ, но и въ числѣ паевъ кристаллизаціонной воды (слѣдовательно составленныя не аналогично), тоже могутъ кристаллизоваться вмѣстѣ: такъ мѣдный купоросъ кристаллизуется вмѣстѣ съ желѣзнымъ, или цинковымъ, или магнезіальнымъ, и при этомъ одинъ купоросъ подчиняется другому. Смотри по количественному преобладанію въ кристаллахъ того или другаго металла, то желѣзный купоросъ заставляеть кристаллизоваться мѣдный въ своей системѣ и со своимъ числомъ паевъ воды, то мѣдный купоросъ навязываетъ желѣзному свою форму и составъ. Короче сказать, ни одна фракція не содержитъ воду въ такомъ количествѣ, чтобы ея приходилось на оба купороса ( $MSO_4$ ) промежуточное число паевъ, между 5 и 7, а всегда или 7, или 5 паевъ. Большою частію кристаллы имѣютъ одноклиномѣрную форму желѣзнаго купороса и 7 паевъ воды, и только при значительномъ избыткѣ мѣднаго купороса (18 экв. Cu на 1 экв. Fe) являются трехклиномѣрные кристаллы съ 5 паями воды. Вельцинъ (въ томъ же году) также занимался этимъ вопросомъ и въ общемъ пришелъ къ тому же результату, но въ частности онъ не вполне согласенъ съ Рамельсбергомъ. Такъ по Вельцину уже при 8 экв. Cu на 1 экв. Fe получается форма мѣднаго купороса <sup>1)</sup>. Онъ нашелъ, что форму желѣзнаго купороса имѣютъ кристаллы, содержащіе не меньше 11,9% FeO; а для полученія формы мѣднаго купороса должно быть въ кристаллахъ не больше 2,8 FeO%. Кристалловъ съ содержаніемъ FeO отъ 2,8 до 11,9% вовсе не удастся получить. При перекристаллизованіи составъ кристалловъ измѣняется. Общій результатъ изслѣдованій Рамельсберга надъ изоморфными смѣсями тотъ, что различныя фракціи кристалловъ имѣютъ различный процентный составъ, и что въ первыхъ фракціяхъ всегда преобладаетъ труднѣе растворимая соль, а въ послѣднихъ — легче растворимая.

Разсмотримъ теперь, насколько похожи изоморфныя смѣси на кристаллы опредѣленныхъ химическихъ соединений. Франкенгеймъ утверждаетъ, что кристаллы, заключающіе въ себѣ изоморфныя вещества, смѣшанныя въ неопредѣленной пропорціи, никогда не бываютъ однородны, причемъ отдѣльныя частички смѣси вовсе не имѣютъ неизмѣримо-малой величины, такъ, что неоднородное строеніе тѣла дѣлается видимымъ глазу. Въ кристаллахъ правильной системы неоднородность строенія обнаруживается *ламеллярною*

<sup>1)</sup> Эти различія въ числахъ Рамельсберга и Вельцина могли произойти отъ различія въ температурахъ и концентраціяхъ.

*поляризаціею* Біо, т. е. лучъ, падающій на плоскость кристалла подь острымъ угломъ и проходя затѣмъ черезъ множество тонкихъ слоевъ различной преломляемости, поляризуется совершенно такъ же, какъ при прохожденіи черезъ стону стеклинныхъ пластинокъ. Это наблюдается напр. на кристаллахъ калийныхъ квасцевъ, содержащихъ примѣсъ амміачныхъ, между тѣмъ какъ чистые квасцы, ни калийные, ни амміачные, какъ вообще кристаллы правильной системы, не поляризуютъ свѣтъ. При этомъ можно бываетъ убѣдиться, что ламелярная поляризація въ смѣшанныхъ квасцахъ не происходитъ отъ трещинъ, наполненныхъ воздухомъ, потому что ихъ нѣтъ. На тѣхъ же кристаллахъ можно бываетъ видѣть непосредственно слѣды слоистаго сложенія, причеиъ слои идутъ параллельно всѣмъ плоскостямъ кристалла. Поэтому Франкенгеймъ полагаетъ, что частицы амміачныхъ и калийныхъ квасцевъ не осаждаются одновременно. Сначала осаждаются напр. частицы калийныхъ квасцевъ, тогда окружающая жидкость перестаетъ быть пересыщенной по отношенію къ калийнымъ квасцамъ, но остается еще пересыщенной по отношенію къ амміачнымъ. А такъ какъ пересыщенность раствора прекращается не только кристалломъ раствореннаго вещества, но и кристалломъ его изоморфа, то кристаллическія плоскости, образованныя калийными квасцами, заставляютъ осаждаться на себя избытокъ амміачныхъ квасцевъ, находящихся въ растворѣ. Тѣмъ временемъ, вслѣдствіе дифузіи, притекаетъ новое количество пересыщеннаго раствора обѣихъ солей и возобновляется та же исторія. Ламелярная поляризація наблюдается также на кристаллахъ каменной соли, плавиковаго шпата и другихъ, но здѣсь трудно бываетъ рѣшить, насколько принадлежитъ она присутствію изоморфныхъ веществъ и насколько присутствію трещинъ. Въ кристаллахъ другихъ системъ ламелярная поляризація обыкновенно маскируется поляризаціею вслѣдствіе двойнаго лучепреломленія.

Кромѣ ламелярной поляризаціи и слѣдовъ слоистости, неоднородность строенія кристалловъ изоморфной смѣси обнаруживается еще однимъ оптическимъ признакомъ—уменьшеніемъ прозрачности, хотя съ другой стороны, прозрачность тѣла вовсе еще не доказываетъ однородности строенія. Въ самомъ дѣлѣ, стоитъ вспомнить только гидрофанъ, непрозрачный въ сухомъ видѣ и прозрачный во влажномъ, когда поры его наполняются водою. Можно представить себѣ частицы смѣси столь мелкими, по отношенію къ длинѣ свѣтовыхъ волнъ, что не происходитъ отраженія свѣта отъ нихъ. Но если мы видимъ, что два вещества въ чистомъ видѣ даютъ совершенно прозрачные кристаллы, а изоморфныя смѣси ихъ не прозрачныя, то это даетъ намъ право заключать о присутствіи въ послѣднихъ разнородныхъ частицъ довольно значительной величины, по крайней мѣрѣ по сравненію съ длиною свѣтовыхъ волнъ. Примѣровъ же тому, что прозрачныя вещества даютъ

непрозрачны изоморфны смѣси, множество. Такъ чистый известковый шпатъ бываетъ прозраченъ, какъ стекло; но достаточно 3—4% углекислой магнезій, углекислой закиси желѣза или углекислой закиси марганца, чтобы сдѣлать его молочно-бѣлымъ или сѣрымъ; между тѣмъ напр. чистая  $MgCO_3$  сама совершенно прозрачна. Арагонитъ и его изоморфы въ чистомъ видѣ совершенно прозрачны, но всѣ смѣси ихъ непрозрачны. То же самое представляютъ природныя сѣрнокислыя, фосфорнокислыя, мышьяковокислыя соли, авгиты, полевые шпаты и пр. Изъ полевыхъ шпатовъ бываютъ совершенно прозрачны только адуляръ, не содержащій натрія, и альбитъ, не содержащій калия; оба составлены по формулѣ  $RO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ . Но вездѣ, гдѣ въ полевомъ шпатѣ находится одновременно кали и натръ, а также известь, онъ является мутнымъ или непрозрачнымъ, несмотря на всю правильность образованія кристалла. Вообще при образованіи изоморфной смѣси прозрачность всегда уменьшается.

Въ кристаллахъ, не принадлежащихъ къ правильной системѣ, неоднородность строенія сказывается еще шероховатостью плоскостей и ухудшеніемъ спайности. Кристаллы этихъ системъ, исключая комбинаціи квадратной или гексагональной призмы съ пинакломъ, никогда не представляютъ совершенно одинаковыхъ угловъ у двухъ изоморфныхъ веществъ. Поэтому сложное частичекъ ихъ вмѣстѣ сопровождается образованіемъ мелкихъ пустотъ внутри и шероховатостей на поверхности. По той же причинѣ спайность дѣлается менѣе совершенною. Это замѣчается не только на минералахъ (напр. на известковомъ шпатѣ, содержащемъ примѣси своихъ изоморфовъ), но также на искусственныхъ кристаллахъ. Напр. плоскости кристалловъ сѣрнокислаго кали, содержащаго примѣсь сѣрнокислаго амміака, менѣе чисты, чѣмъ у кристалловъ, не содержащихъ этой примѣси. Чистый мѣдный купоросъ имѣетъ явственную спайность, тогда какъ кристаллы его, получаемые обыкновенно на химическихъ заводахъ, представляютъ едва замѣтную спайность, не смотря на то, что количество изоморфныхъ примѣсей въ нихъ очень невелико.

Наконецъ изоморфныя смѣси допускаютъ до нѣкоторой степени такое же раздѣленіе на составныя части, какъ въ другихъ смѣсяхъ твердыхъ веществъ съ твердыми. Гаусгоферъ <sup>1)</sup> превращалъ въ мелкій порошокъ анкеритъ (углекислыя соли извести, магнезій и закиси желѣза; содержаніе послѣдней было 4,1%) и затѣмъ подвергалъ его фракціонированному отмучиванію. Оказалось, что содержаніе углекислой закиси желѣза въ разныхъ фракціяхъ осадка несомнѣнно (хотя и слабо) различалось: 1) 4,16%,  $FeCO_3$ , 2) 4,16, 3) 4,10, 4) 4,08, 5) 4,04. Такимъ образомъ первыя

<sup>1)</sup> Ж. Х. О. 1873, (2), 340.



фракции, какъ тяжелѣйшія, содержали и больше желѣза, что согласно съ тѣмъ, что изъ 3 углекислыхъ солей, входившихъ въ составъ изслѣдованнаго образчика анкерита, углекислая закись желѣза имѣетъ наибольшій удѣльный вѣсъ. Однако сидеритъ, содержащій до 20% углекислой магнезій, и доломитъ, заключающій до 20%  $\text{FeCO}_3$  какъ примѣси, этимъ способомъ не раздѣлялись на составныя части, т. е. въ фракціи отмученнаго осадка имѣли одинаковое содержаніе Fe.

Другой способъ раздѣленія основывается на дѣйствіи растворителей. Если растворитель дѣйствуетъ на составныя части изоморфной смѣси съ различною сплю, когда онѣ находятся въ чистомъ видѣ, то то же различіе наблюдается и при дѣйствіи его на смѣсь ихъ въ кристаллѣ. Происходить такимъ образомъ то же самое, что замѣчается болѣею частію при дѣйствіи реагентовъ на металлическіе сплавы. Напр. арагонитъ, содержащій примѣсь  $\text{SrCO}_3$ , отдастъ слабой соляной кислотѣ преимущественно известь, и остатокъ дѣлается богаче стронціаномъ. Анкеритъ при дѣйствіи уксусной кислоты отдастъ въ растворъ преимущественно известь, а остатокъ дѣлается богаче магнезією, чѣмъ первоначальное вещество.

Если изоморфная смѣсь представляетъ настоящую смѣсь, а не соединеніе, то почему же изоморфныя вещества кристаллизуются вмѣстѣ въ одномъ кристаллѣ? Во первыхъ, изоморфныя вещества даютъ смѣшанные кристаллы только тогда, если растворимость ихъ въ жидкости, изъ которой они образуются, не слишкомъ различна; короче сказать, необходимо, чтобы растворъ дѣлался пересыщеннымъ для обоихъ веществъ одновременно. Во вторыхъ, пересыщенность раствора уничтожается не только кристалломъ раствореннаго вещества, но и его изоморфами. Слѣдовательно кристаллъ можетъ вызывать выдѣленіе изъ раствора изоморфнаго вещества, которое тогда необходимо должно осаждаться на этомъ кристаллѣ. Наконецъ, въ третьихъ, если какое нибудь вещество кристаллизуется изъ жидкости, когда въ ней присутствуютъ уже готовые кристаллы, то послѣдніе очень часто вліяютъ на расположеніе выдѣляющагося вещества.

Это вліяніе однихъ кристалловъ на другіе представляетъ явленіе очень общее и свойственно не только кристалламъ одной системы, но и кристалламъ различныхъ системъ. При этомъ они могутъ принадлежать веществамъ совершенно несходнымъ между собою ни по составу, ни по свойствамъ; короче сказать—такое вліяніе бываетъ между веществами очень далекими отъ изоморфизма. Напр. на листочкахъ слюды, имѣющей составъ двойнаго силиката, кристаллизующейся въ одноосновной системѣ и въ водѣ неразстворимой, располагаются кристаллы веществъ, выдѣляющихся изъ воднаго раствора, съ извѣстною правильностью, показывающею, что эти кристаллы не относятся къ кристаллу слюды индифферентно. Чтобы опытъ уда-

ся, необходимо брать све́же-отколотыя по снайности пласточки слюды. Таки́мъ образомъ іодистый калий, кристаллизующійся на стекляннхъ стѣнкахъ сосуда въ кубахъ, выдѣляется на слюдѣ въ видѣ треугольныхъ табличекъ, представляющихъ неправильно развитый октаэдръ (укороченный по тригональной оси) и расположенныхъ такимъ образомъ, что одна изъ сторонъ треугольника параллельна одной изъ осей слюды; между собою треугольники параллельны (Франкенгеймъ). Совершенно также относятся къ слюдѣ бромистый калий и хлористый калий. Азотнокислый натръ и азотнокислое кали выдѣлялись на слюдѣ тоже въ видѣ маленькихъ треугольничковъ, состоящихъ изъ ромбоэдровъ, усѣченныхъ конечною плоскостью; они тоже были расположены параллельно другъ другу. Подобныя правильныя сростки разнородныхъ кристалловъ нерѣдко наблюдались въ природѣ. Напр. Брейтгауптъ описалъ сростокъ желѣзнаго блеска (гексагональной системы) съ рутиломъ (квадратной системы); мелкіе индивидуумы желѣзнаго блеска сидѣли на большомъ кристаллѣ рутила такимъ образомъ, что одна изъ боковыхъ осей перваго была параллельна главной оси рутила, и также существовала параллельность между нѣкоторыми плоскостями рутила и нѣкоторыми плоскостями желѣзнаго блеска. Если кристаллизуются изъ раствора одновременно два вещества, то можно наблюдать вростки одного вещества въ кристаллахъ другаго, и при этомъ вростки располагаются съ извѣстною правильностію, не смотря на то, что оба вещества совершенно несходны по составу и кристаллизуются въ различныхъ системахъ. Франкенгеймъ производилъ наблюденія этого рода такимъ образомъ, что бралъ одно вещество, кристаллизующееся въ правильной системѣ, а второе въ какой нибудь другой. Если затѣмъ наблюдать кристаллы между скрещенными никкелевыми призмами, то кристаллы правильной системы кажутся темными, а другіе — окрашенными, и потому одни рѣзко отдѣляются отъ другихъ. Тогда оказывается, что почти каждый кристаллъ одного вещества содержитъ кристаллическія частицы другаго, и притомъ частицы эти расположены относительно плоскостей заключающаго ихъ кристалла у многихъ индивидуовъ совершенно одинаковымъ образомъ. Напр. если іодистый калий (крист. въ правильной системѣ) кристаллизуется въ присутствіи сѣрниокислаго кали (крист. въ ромбической системѣ), углекислаго кали и др., то эти послѣдніи соли бывають заключены въ кубахъ іодистаго кали въ видѣ палочекъ, которыя располагаются извѣстнымъ образомъ относительно плоскостей куба. Подобныя правильно расположенныя вростки кристалловъ внутри другихъ кристалловъ наблюдаются также часто въ минералахъ. Стремленіе вещества принимать извѣстную кристаллическую форму можетъ быть такъ сильно, что кристаллъ образуется, не смотря на присутствіе значительнаго количества другаго вещества, которое тогда оказывается включеннымъ въ кристаллъ.

Такимъ образомъ извѣстны напр. крупныя кристаллы известковаго шпата, представляющіе даже отчасти спайность этого минерала и въ то же время содержащіе отъ 5 до 6 объемовъ песку на 1 объемъ углекислой извести. Вообще большая часть природныхъ кристалловъ, даже хорошо образованныхъ, содержитъ примѣси постороннихъ веществъ, изоморфныхъ и неизоморфныхъ. Вліяніе неизоморфныхъ примѣсей на свойства кристалла вообще то же, что и вліяніе изоморфныхъ: уменьшается и исчезаетъ прозрачность, измѣняется цвѣтъ, плоскости дѣлаются шероховатыми (если только примѣси не включены внутрь), портится спайность и т. д.

Изъ всего этого видимъ, что кристаллизуются вмѣстѣ не одни изоморфныя вещества, что правильное расположеніе частичекъ одного вещества въ кристаллѣ другого тоже не составляетъ исключительной особенности изоморфныхъ веществъ и что наконецъ самыя изоморфныя смѣси представляютъ такіе же признаки простаго механическаго включенія, какъ и другія кристаллическія включенія. А потому и нѣтъ никакого основанія считать изоморфныя смѣси химическими соединеніями. Конечно, при образованіи кристалла изоморфной смѣси кристаллическое вліяніе одного вещества на другое должно быть гораздо сплѣсье, чѣмъ въ веществахъ, кристаллизующихся въ различныхъ системахъ, потому что и то, и другое вещество слѣдуетъ почти одинаковому или совершенно одинаковому закону симметріи. Поэтому и не удивительно, что изоморфныя вещества легче кристаллизуются вмѣстѣ, чѣмъ неизоморфныя.

Остается еще одно возраженіе: факты, наблюдаемые Рамельсбергомъ и Вельциномъ при кристаллизаціи купоросовъ. Спрашивается: какъ объяснить, что кристаллы 7-ми-воднаго одноклиномѣрнаго желѣзнаго купороса, могутъ заключать примѣсь мѣднаго купороса, который въ этомъ случаѣ тоже оказывается 7-ми-воднымъ, между тѣмъ какъ чистый мѣдный купоросъ 5-ти-водный. Объясненіе этому факту далъ Лекюк-де-Буободранъ <sup>1)</sup>, показавъ, что въ пересыщенныхъ растворахъ мѣднаго купороса можно вызвать образованіе гидрата съ  $6\text{H}_2\text{O}$ , кристаллизующагося въ квадратной системѣ, и съ  $7\text{H}_2\text{O}$ , кристаллизующагося въ одноклиномѣрной, въ первомъ случаѣ внося кристаллъ никелеваго купороса  $\text{NiSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , а во второмъ—кристаллъ желѣзнаго купороса  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Другими словами,  $\text{CuSO}_4$  способна образовать гидраты не только съ  $5\text{H}_2\text{O}$ , но и съ 6 и 7; но изъ нихъ только первый постояннѣе, а послѣдніе очень непрочно и легко въ него переходятъ. Если же соль способна давать нѣсколько гидратовъ, то изъ пересыщеннаго раствора выдѣляется тотъ, съ кристалломъ котораго приводятъ жидкость въ прикосновеніе. Прекращеніе же пересыщен-

<sup>1)</sup> Lecocq de Boisbaudran, Bull. Soc. Ch. 8, 3, 65; 1867.

наго состоянія вызывается не только тѣмъ веществомъ, которое должно выдѣлиться, но и его изоморфами. А потому въ пересыщенномъ растворѣ мѣднаго купороса 7-ми-водный желѣзный купоросъ вызываетъ образованіе тоже 7-ми-воднаго мѣднаго купороса.

Говоря о кристаллизованныхъ смѣсяхъ, необходимо упомянуть объ одномъ фактѣ, который показываетъ, какъ сильно могутъ измѣняться свойства веществъ въ нихъ, и который вмѣстѣ съ тѣмъ объясняетъ, отчего такъ трудно разлагаются изоморфныя смѣси на ихъ составныя части посредствомъ отмучиванія. Стафелитъ представляетъ смѣсь 93% апатита и 7% углекислой извести въ видѣ арагонита <sup>1)</sup>). При отмучиваніи первыя фракціи нѣсколько богаче фосфорною кислотою, чѣмъ послѣдующія. Если его превратить въ мельчайшій порошокъ и обработать уксусною кислотою, то углекислая известь пзъ него не извлекается, не смотря на то, что чистая углекислая известь растворима въ ней (Гаусгоферъ). При долгомъ, но не слишкомъ сильномъ казеніи порошокъ стафелита выдѣляетъ большую часть углекислоты, и вода извлекаетъ затѣмъ ѣдкую известь. При новомъ казеніи освобождается новое количество углекислоты, но уже меньше и т. д., съ каждымъ разомъ все меньше и меньше. Въ концѣ же концовъ извлекается этимъ путемъ только  $\frac{2}{3}$  всей углекислоты, заключающейся въ минералѣ. Такимъ образомъ углекислая известь, находясь въ тѣсной кристаллической смѣси съ апатитомъ, получила новыя свойства, которыхъ она не имѣла въ чистомъ состояніи: уксусная кислота ея не разлагаетъ и при нагреваніи выдѣляются только  $\frac{2}{3}$  всей  $\text{CO}_2$ . Но конечно это превращеніе только кажущееся; на самомъ дѣлѣ мы имѣемъ неплавкое твердое вещество, въ которомъ очень мелкія частицы арагонита облекаются апатитомъ (находящимся въ значительномъ избыткѣ), какъ глазурью, и потому не теряютъ  $\text{CO}_2$  при накалываніи, все равно какъ обсидіанъ не выдѣляетъ заключенную въ его замкнутыхъ порахъ воду раньше краснокалильнаго жара, когда минералъ размягчается. Такая мелкота частицъ арагонита объясняетъ также, отчего здѣсь раздѣленіе посредствомъ отмучиванія такъ несовершенно.

Здѣсь умѣстно будетъ привести другіе случаи *измѣненія свойствъ подъ вліяніемъ примѣсей*. Многіе изъ этихъ случаевъ замѣчательны тѣмъ, что чрезвычайно малое количество примѣси оказывается достаточнымъ для такого измѣненія вещества, какое бываетъ напр. при изомеріи. Часто эти примѣси ускользали при анализѣ и подобныя нечистыя вещества описывались тогда, какъ изомеры чистыхъ веществъ. Нѣкоторые изъ примѣровъ

<sup>1)</sup> Смѣсь, слѣдовательно, не изоморфная, 1) п. ч. нѣтъ никакой аналогіи въ составѣ между апатитомъ и арагонитомъ, 2) п. ч. апатитъ гексагональной системы, а арагонитъ—ромбической.

такого вліянія малыхъ примѣсей приводились уже выше, напр. на с. 187, гдѣ упоминалось объ измѣненіи механическихъ свойствъ металловъ отъ примѣсей. Прибавлю къ этому еще 2—3 рѣзкихъ примѣра.

Кольбе и Лаутеманъ описали въ 1860 г., какъ изомеръ бензойной кислоты, *салиловую кислоту*, которую они получили, дѣйствуя амальгамой натрія на хлорсалиловую кислоту,  $C_7H_5ClO_2$  (проходящую изъ салициловой кислоты,  $C_7H_6O_3$ , при дѣйствіи  $PCl_5$  и потомъ воды). Салиловая кислота, имѣя элементарный составъ бензойной кислоты, кристаллизовалась изъ горячей воды въ мелкихъ иглахъ, а не въ плоскихъ, удлинненныхъ иглахъ, характерныхъ для бензойной кислоты. Точка плавленія ея  $119^\circ$  (бензойная к.  $121^\circ$ ), растворяется при  $0^\circ$  въ 237 ч. воды (бензойная въ 607 ч.), съ нѣкоторыми солями даетъ осадки нѣскольکو иного вида, чѣмъ бензойная кислота. Но въ 1864 г. Бельштейнъ и Рейнке показали, что стоитъ только перегнать эту кислоту съ водою, чтобы получить кислоту, ничѣмъ не отличающуюся отъ обыкновенной бензойной кислоты, и потому они заключили, что салиловая кислота есть не что иное, какъ нечистая бензойная кислота. Кольбе былъ такъ пораженъ различіемъ свойствъ салиловой кислоты отъ свойствъ бензойной, при одинаковости состава съ послѣднею, что почти до самаго послѣдняго времени не соглашался съ результатами Бельштейна и Рейнке. Года два тому назадъ, повторивъ опыты этихъ химиковъ, онъ убѣдился наконецъ, что его кислота была не чистая бензойная. Мало того: онъ доискался, какая примѣсь производитъ эту перемѣну, выдѣливъ изъ салиловой кислоты смолистое вещество, незначительная примѣсь котораго такъ измѣняетъ свойства бензойной кислоты, не измѣняя въ то же время состава. Дѣйствительно, стоило только прибавить небольшое количество этого вещества къ чистой бензойной кислотѣ, чтобы сообщить ей всѣ свойства салиловой кислоты.

Ожье <sup>1)</sup> случайно получилъ сѣрнокислое кали, вовсе непохожее на обыкновенное. Сѣрнокислое кали всегда кристаллизуется безъ воды, въ призматическихъ кристаллахъ. Соль Ожье, полученная изъ раствора, содержавшаго большое количество сульфобензолсого кали, послѣ перекристаллизаціи изъ воды представляла тонкія, большія, бѣлыя пластинки, содержавшія  $\frac{1}{2}$  ная кристаллизаціонной воды (около 5%). Это измѣненіе въ свойствахъ вызвано было присутствіемъ столь незначительной примѣси сульфобензолсого кали, что при сожженіи кристалловъ получилось только  $\frac{1}{4}\%$  углерода.

Неоднократно замѣчали, что фосфоръ при быстромъ охлажденіи послѣ плавленія получаетъ черный цвѣтъ. Риттеръ <sup>2)</sup> изслѣдовалъ ближе этотъ

<sup>1)</sup> Ogier, C. R. 82, 1055; 1876.

<sup>2)</sup> Ritter, C. R. 78, 192; 1874.

фактъ и нашелъ, что эта способность фосфора основывается на присутствіи незначительныхъ примѣсей, чаще всего мышьяка. Этотъ фосфоръ при нагреваніи плавится въ безвѣтную жидкость и при медленномъ охлажденіи даетъ фосфоръ такого вида, какъ обыкновенный, но при быстромъ получается чернымъ. Его можно приготовить искусственно, если расплавить чистый фосфоръ подъ воднымъ растворомъ мышьяковой или мышьяковистой кислоты и оставить на 24 часа. Будучи обработанъ сѣристымъ углеродомъ, черный фосфоръ растворяется почти весь, оставляя незначительный черный осадокъ состава  $As_2P$ . Изъ раствора же получается обыкновенный фосфоръ, неспособный чернѣть отъ закалыванія. Достаточно примѣся 0,2—0,8% соединения  $As_2P$ , чтобы сообщить фосфору способность чернѣть при закалываніи.

Примѣровъ подобнаго вліянія незначительныхъ примѣсей на свойства можно было бы привести множество.

**Механическія осажденія.** Этого рода тѣсныя смѣси образуются, когда растворенное твердое вещество выдѣляется на другомъ твердомъ веществѣ, вносимомъ въ жидкость, какъ таковое. Напр. уголь осаждаетъ красящія вещества изъ различныхъ растворовъ, іодъ изъ раствора его въ іодистомъ водородѣ; фосфорнокислая известь осаждаетъ клей, пепсины; сѣристый свинецъ, глиноземъ, окисъ желѣза осаждаютъ красящія вещества; мелкораздробленная сѣра осаждаетъ пепсины; аморфный фосфоръ осаждаетъ фуксинъ; сѣрнокислый баритъ осаждаетъ красящія вещества, растворимыя баритовыя соли и пр.

Осажденіе изъ жидкости растворимыхъ веществъ нерастворимыми ду-маки иногда объяснить химическою реакціею между тѣми и другими. Напр. обыкновенный неочищенный животный уголь содержитъ до 80% золы, состоящей преимущественно изъ фосфорнокислой извести. И потому если такой уголь выдѣляетъ изъ раствора щелочи, то полагали, что это основывается на существованіи химической реакціи между щелочною солью, находящеюся въ растворѣ, и известковою солью, находящеюся въ углѣ. Въ пользу этого приводили, что на мѣсто поглощенной щелочной соли являлось въ растворѣ известное количество известковой соли; напр. вмѣсто  $KCl$  является  $CaCl_2$  (Ад. Майеръ). И потому говорили, что поглощеніе калия основывалось на образованіи двойной фосфорнокислой соли, извести и кали. Подобное же явленіе, замѣщеніе въ растворѣ одной соли другою, замѣчается также при поглощеніи солей почвою. Объясненіе, даваемое поглощенію растворимыхъ веществъ нерастворимыми, въ этихъ частныхъ случаяхъ совершенно вѣрно. Можно согласиться съ А. Майеромъ, что поглощеніе солей почвою или нечистымъ животнымъ углемъ основано на такихъ реакціяхъ, тѣмъ болѣе, что сѣра, не содержащая золы, по опытамъ его, не поглощаетъ солей изъ раствора. Но распространять это объясненіе на всѣ случаи осажденія рас-

творимыхъ твердыхъ веществъ нерастворимыми нельзя. Тотъ же Майеръ доказалъ, что прокаленная сажа, не содержащая золы, осаждаетъ красящія вещества. Въ вышеприведенныхъ примѣрахъ тоже можно замѣтить нѣсколько случаевъ, которые нельзя сводить на химическія реакціи. Таково осажденіе іода древеснымъ углемъ (наблюденое Вертело), пепсиа—сѣрюю, красящихъ веществъ сѣрнистыми—баритомъ и пр. Такимъ образомъ существованіе механическихъ осажденій не подлежитъ сомнѣнію, хотя и не во всѣхъ случаяхъ, считавшіеся прежде механическими осажденіями, оказались на самомъ дѣлѣ такими.

Что касается самаго акта осажденія, то оно является только однимъ изъ случаевъ разложенія раствора посредствомъ нерастворимаго твердаго вещества. О случаяхъ подобнаго разложенія раствора, не сопровождаемыхъ образованіемъ осадка, я упоминалъ уже, говоря о прилипаніи. Здѣсь я ограничусь разсмотрѣніемъ свойствъ самихъ механическихъ осажденій, понимая подъ ними смѣсь осаждающихъ веществъ съ осажденными.

Прежде всего является вопросъ, въ какомъ отношеніи находится два смѣшанные вещества: проникаетъ ли осажденное вещество сквозь то вещество, которое его осадило, или оно находится только на поверхности послѣдняго? Изъ прямыхъ наблюденій, касающихся этого вопроса, можно назвать только микроскопическія изслѣдованія Боллеа надъ фиксированіемъ красокъ растительными волокнами и другими прядильными веществами. По этимъ наблюденіямъ, большая часть красящаго вещества лежитъ всегда на внѣшней поверхности прядильнаго вещества; внутрь волоконъ проникаетъ гораздо меньшая часть. Отвѣчать же à priori на предложенный вопросъ нельзя, потому что растворъ можетъ сперва пропитывать твердое вещество и уже потомъ выдѣлять растворенное вещество. Въ такомъ случаѣ получилось бы равномерное пропитываніе одного вещества другимъ. Но и возможно, что растворенное вещество выдѣлится преимущественно на поверхности, оттого что самое пропитываніе, вхожденіе раствора въ твердую частицу, сопровождается разложеніемъ его. Изъ сказаннаго слѣдуетъ, что доказать неоднородность механическихъ осажденій, исключая случая окрашенныхъ прядильныхъ веществъ, пока нельзя.

Какія-либо пайныя отношенія въ механическихъ осажденіяхъ не наблюдались. Относительно количественнаго состава извѣстны однако нѣкоторыя вліянія при образованіи этого рода смѣсей. Количественный составъ зависитъ:

1) Отъ природы осаждающаго и осажденнаго вещества. Напр. если обезцвѣчивающую способность костянаго угля по отношенію къ лакмусу выразить чрезъ 100, то обезцвѣчивающая способность осажденнаго сѣрнистаго свинца (по отношенію къ тому же красящему веществу) выразится чрезъ

130, обезцв. сп. гидрата окиси желѣза 128,9, глинозема 116, фосфорнокислой извести 109, окиси цинка 80, осажденнаго  $BaSO_4$  50, осажденной сѣры 26,7 и т. д. (Фильholz) <sup>1)</sup>. По отношенію къ другому красящему веществу, напр. сѣрниоиндиговому натру, тѣ же вещества будутъ находиться уже совѣтъ въ другомъ порядкѣ по обезцвѣчивающей силѣ. Осадки, производимые въ растворѣ клея, содержали это послѣднее вещество въ слѣдующемъ количествѣ:

Осаждокъ	Какъ производится.	Содержаніе клея.
Глиноземъ.	Сливаніемъ квасцевъ, $NH_3$ и раствора клея.	19,98%.
Гидр. окиси желѣза.	Сливаніемъ хлорнаго желѣза, $NH_3$ и клея.	51,8
Кремнеземъ (гидратъ).	Изъ кремнекислаго натра, соляной кислоты и клея.	37,5
Окись цинка (гидратъ).	Изъ сѣрниокислаго цинка, $NH_3$ и клея.	47,8

Съ другой стороны осадокъ фосфорнокислой извести, производимый въ растворахъ различныхъ органическихъ веществъ, содержалъ слѣдующія количества ихъ, увлеченныя изъ раствора: бѣлка 32,4%, хондрина 4,0, арабийской камеди 27,7, слизистаго вещества изъ отвара салепа 15,2 (Мали и Донатъ) <sup>2)</sup>. Относительно угля замѣчено, что способъ приготовленія его имѣетъ большое вліяніе на осажденіе имъ красящихъ веществъ. Костяной уголь, какъ уже сказано выше, содержитъ много залы; при обработкѣ соляной кислотой значительная часть ея удаляется, хотя едва ли возможно удалить этимъ способомъ всю известь. Очищенный костяной уголь, несмотря на удаленіе фосфорнокислой извести, обладаетъ значительною обезцвѣчивающею способностью. Между тѣмъ многіе другіе сорта угля, напр. блестящій, какъ-бы сплавленный уголь, получаемый изъ сахара, или даже тотъ же костяной уголь, по служившій для поглощенія красящихъ органическихъ веществъ и потомъ прокаленный, не имѣютъ такой обезцвѣчивающей силы. Такимъ образомъ уголь, чтобы сильно дѣйствовать на растворы, долженъ удовлетворять тому же условію, какъ платина, чтобы производить контактные дѣйствія. Въ самомъ дѣлѣ контактные реакціи, напр. соединенія горючихъ газовъ съ кислородомъ, производится и сплошною платиною, но лучше губчатою или чернью, представляющими какъ-бы псевдоморфозы твердыхъ платиновыхъ соединеній, изъ которыхъ удалены другія составныя части. Также и уголь, чтобы обладать большою поглощательною способностью, долженъ быть полученъ въ такихъ условіяхъ, чтобы угольные частицы были по возможности разбѣдинены другъ отъ друга. Аналогія угля съ платиною въ

<sup>1)</sup> Filhol, Jahresb. f. Ch. 1852, 322.

<sup>2)</sup> Maly и Donath, Ber. Wien. Acad. 68, 19; 1873.



этомъ случаѣ тѣмъ бѣльшая, что оба они представляютъ трудноплавкія вещества, выдѣляющіяся изъ ихъ соединеній въ условіяхъ опыта въ твердомъ видѣ, т. е. подобно псевдоморфозамъ нѣкоторыхъ кристалловъ. Поэтому-то костяной уголь, въ которомъ частицы угля разбѣднены частицами фосфорнокислой извести, такъ дѣйствителенъ, а уголь, полученный прокаливаніемъ сахара и другихъ органическихъ веществъ, не содержащихъ золы, не дѣйствителенъ. Но изъ этихъ веществъ можно получить хорошій уголь, если до обугливанія тѣсно перемѣшивать съ глиною, известью и подобными веществами. Напр. Стенгузъ приготовилъ уголь, обезвѣчивающій еще сильнѣе костяного угля, сплавляя 1 ч. вара, 2 ч. дегтя и 7 ч. гашеной извести, обугливая безъ доступа воздуха и промывая полученный уголь соляною кислотою и водою.

2) Количественный составъ осадка долженъ зависѣть отъ концентраціи раствора, потому что чѣмъ больше масса растворителя, тѣмъ сильнѣе должно быть сопротивленіе его выдѣленію раствореннаго вещества.

3) Составъ осадка зависить отъ температуры. По наблюденіямъ Фильоли поглощеніе лакмуса различными твердыми веществами при 100° всегда меньше, чѣмъ при обыкновенной температурѣ. То же по наблюденіямъ Мали и Доната относительно осажденія клея фосфорнокислою известью.

Измѣненій свойствъ при образованіи механическихъ осажденій наблюда-лось пока немного. Интересное наблюденіе сдѣлано было Фогелемъ и потомъ подтверждено Бекерелемъ <sup>1)</sup>. Бромистое серебро нечувствительно (при непродолжительномъ дѣйствіи свѣта) къ лучамъ краснымъ, желтымъ и зеленымъ; но если примѣшать къ нему красящія вещества, имѣющія абсорбціонныя полосы въ этихъ частяхъ спектра, напр. хлорофилъ, коралинъ, красную нафталиновую краску, то оно разлагается свѣтомъ въ тѣхъ самыхъ частяхъ спектра, гдѣ приходится эти абсорбціонныя полосы. Обыкновенное же измѣненіе свойствъ, наблюдаемое при механическомъ осажденіи, состоитъ въ томъ, что осаждаемое вещество дѣлается нерастворимымъ въ жидкостяхъ, въ которыхъ до того было растворимо. Такъ извѣстно, что нельзя удалить промывками водою азотнокислый баритъ, поглощенный сѣрнокислымъ баритомъ; то же самое наблюдается и при промывкѣ множества другихъ осадковъ — фактъ хорошо извѣстный въ количественномъ анализѣ. Изъ кассіева пурпура, состоящаго изъ золота и оловянной кислоты, нельзя извлечь золото ртутью, тогда какъ чистое золото соединяется со ртутью непосредственно.

Относительно выдѣленія энергій при образованіи механическихъ осажденій извѣстенъ только одинъ фактъ. Поглощеніе сахара изъ раствора ко-

<sup>1)</sup> Vogel, Berl. Ber. 1873 и 1874; Becquerel, C. R. 79, 185; 1874.

станнымъ углемъ сопровождается значительнымъ выдѣленіемъ тепла. Венцке <sup>1)</sup> дѣлалъ такой опытъ. Мелкозернистый костяной уголь, сложенный въ большой массѣ такимъ образомъ, что по возможности защищенъ отъ охлажденія, промывался кипящею водою и затѣмъ тотчасъ крѣпкимъ растворомъ кристаллическаго сахара, нагрѣтымъ до 85—95°; тогда возвышеніе температуры можетъ дойти до 210°, причѣмъ сахаръ превращается въ карамель, выдѣляется много паровъ и происходитъ взрывъ.

Разложеніе механическихъ осажденій основано на дѣйствіи растворителей. Напр. уголь поглощаетъ алкалоиды изъ воднаго раствора ихъ солей, а спиртъ снова извлекаетъ алкалоиды изъ осадка; аморфный фосфоръ поглощаетъ фуксинъ при взбалтываніи съ эфирнымъ растворомъ послѣдняго, а спиртъ отпихиваетъ отъ фосфора поглощенный фуксинъ. Замѣчательно, что поглощенное вещество, противодействующее извѣстному растворителю, растворяется въ немъ, если смѣсь предварительно прокалить. Выше упомянулось, что сѣрнистый баритъ увлекаетъ при своемъ осажденіи растворимыя соли барія, въ томъ числѣ и хлористый барій; онъ не извлекается вполнѣ водою. Но достаточно прокалить осадокъ, чтобы увлеченный хлористый барій снова получилъ способность растворяться въ водѣ. Какое измѣненіе происходитъ при этомъ въ строеніи осадка сѣрнистаго барита, неизвѣстно. Но за то изучали подъ микроскопомъ измѣненіе другаго механическаго осажденія при прокалываніи. По наблюденіямъ Фишера, свѣжеосажденный кассіевъ пурпуръ <sup>2)</sup> представляетъ подъ микроскопомъ аморфныя грушевидныя зерна, 0,0045 мм. въ діаметрѣ, просвѣчивающія и свѣтлопурпуроваго цвѣта. Послѣ прокалыванія, видимая однородность исчезаетъ; появляются зерна двухъ родовъ: круглыя, просвѣчивающія, зеленовато-сѣраго цвѣта, и безформенныя частичцы черно-фіолетоваго цвѣта.

<sup>1)</sup> Ventzke, Jahresb. f. Ch. 1852. 323.

<sup>2)</sup> Кассіевъ пурпуръ должно считать механическимъ осажденіемъ золота оловянною кислотою, какъ это показали еще Макеръ; см. Gmelin, Handb. III, 689 (1853); Fischer, Jahresb. f. Ch. 1866, 265; Debray, C. R. 76. 1025. Дебра получилъ вещество, похожее на кассіевъ пурпуръ, осаждая золото на оловянною кислотою, а глиноземомъ.

## Г Л А В А VIII.

### ПОГЛОЩЕНІЕ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВЪ ТВЕРДЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ.

**Поглощеніе жидкостей твердыми.** Твердые вещества, порошковые или въ видѣ пористыхъ тѣлъ (хотя бы поры были незамѣтны глазу по своей малости), приди въ прикосновеніе съ жидкостями, большею частію поглощаютъ нѣкоторое количество ихъ. Напр. мѣдь или чугуны, погруженные въ бензолъ или воду и потомъ тщательно вытертые снаружи, замѣтно увеличиваются въ вѣсѣ, не смотря на то, что на видѣ они почти не измѣнились. Такое же поглощеніе жидкости и увеличеніе въ вѣсѣ происходятъ и тогда, если твердое вещество находится въ атмосферѣ паровъ жидкости. Поэтому всѣ твердые вещества, находящіеся открыто въ воздухѣ, поглощаютъ изъ него большее или меньшее количество влаги. Большею частію это поглощеніе не сопровождается замѣтнымъ измѣненіемъ твердаго вещества; но въ иныхъ случаяхъ видѣ его совершенно измѣняется. Оно увеличивается въ объемѣ, изъ жесткаго дѣлается мягкимъ, гибкимъ, изъ роговаго состоянія переходитъ въ студенистое или даже слизистое, какъ это замѣчается при поглощеніи воды многими высушенными органическими веществами. Напр. сушеный, свернутый бѣлокъ, поглотивъ воду, дѣлается мягкимъ, гибкимъ; если посыпать его солью, то соль вытягиваетъ изъ него воду, а на поверхности бѣлка появляются жидкія капли. Спрашивается, что мы имѣемъ здѣсь: растворъ или смѣсь? Продуктъ кажется на видѣ однороднымъ; образуется онъ тоже путемъ, похожимъ на диффузію; жидкость, сама собою, безъ какого-либо перемѣшиванія, проникаетъ въ твердое тѣло постепенно. Но, съ другой стороны, гдѣ граница этихъ, повидимому однородныхъ, продуктовъ съ несомнѣнными смѣсями твердыхъ и жидкихъ веществъ? Вспомнимъ напр. студни, образованные кристаллами и водою, свер-

вущуюся кровь и т. п. Сверхъ того неоднородность иногда, если и не прямо замѣтна, все-таки можетъ быть доказана. Положимъ, мѣдъ, поглотившая жидкость, кромѣ можетъ быть незначительной разницы въ отгѣнкѣ, не показываетъ отачія по виду отъ чистой мѣди; но это только потому, что она вещество непрозрачное. Что же касается прозрачныхъ твердыхъ веществъ, то присутствіе въ нихъ поръ нерѣдко обнаруживается непрозрачностью, молочнымъ видомъ ихъ въ сухомъ состояніи и прозрачностью во влажномъ.

Примѣръ такихъ веществъ представляетъ гидрофанъ, минераль, состоящій изъ аморфнаго кремнезема, и который можно также приготовить искусственно <sup>1)</sup>. Этотъ минераль содержитъ поры, невидимыя простымъ глазомъ, но существованіе которыхъ можетъ быть доказано тѣмъ, что гидрофанъ пропускаетъ сквозъ себя водородъ, какъ пористое тѣло<sup>2)</sup>. Поры эти настолько велики, что все тѣло является оптически неоднороднымъ, и свѣтъ, переходя изъ вещества минерала въ эти пустоты (вѣроятно наполненныя воздухомъ), претерпѣваетъ отраженіе и преломленіе. При переходѣ луча изъ кремнезема въ пустоты, вслѣдствіе большой разницы въ показателяхъ преломленія, значительная часть свѣта подвергается полному внутреннему отраженію, и такъ какъ это повторяется много разъ, то большая часть свѣта, падающаго на гидрофанъ, отражается, отчего онъ и кажется бѣлымъ и непрозрачнымъ. Если же поры выполняются водою, показатель преломленія которой гораздо ближе къ показателю преломленія кремнезема (въ особенности если принять въ соображеніе сжатіе воды въ порахъ), то полное внутреннее отраженіе можетъ происходить въ несравненно слабѣйшей степени, и потому тѣло кажется прозрачнымъ. Явленіе, наблюдаемое на гидрофанѣ, можно также замѣчать на разбѣденной стеклянной химической посудѣ, которая представляетъ иногда матовыя мѣста, когда она суха, и пятна эти исчезаютъ, когда она мокрая. Причина, конечно, та же самая.

Иначе происходитъ дѣло при поглощеніи воды свернутымъ бѣлкомъ. Онъ въ сухомъ состояніи прозраченъ и напротивъ того бѣлъ и непрозраченъ во влажномъ. Нужно потому принять, что сухіе куски имѣютъ роговую наружность, оттого что бѣлокъ представляетъ болѣе сплошное тѣло, чѣмъ гид-

<sup>1)</sup> Ебельмень (С. R. 21, 527) получилъ его, оставляя на воздухѣ кремневый эфиръ, содержащій небольшую примѣсь хлористаго кремніа. Притягивая изъ воздуха влажность, этотъ эфиръ, представляющій жидкость, постепенно разлагается и превращается въ твердый аморфный кремнеземъ; такъ что вся жидкость застываетъ въ прозрачное твердое тѣло, которое при дальнѣйшемъ дланіи на воздухѣ дѣлается оналовиднымъ. Машке (J. f. pr. Ch. 68, 233; 1855) получилъ гидрофанъ, разлагая растворъ кремнекислаго натра углекислотою.

<sup>2)</sup> Reusch, Pogg. Ann. 152, 365.

рофанъ, и поры его еще мельче, чѣмъ у гидрофана, такъ что бѣлокъ является оптически однородною средою въ сухомъ состояніи <sup>1)</sup>). Тѣ же самыя бѣлковые вещества, которыя въ видѣ кусковъ прозрачны, могутъ быть получены въ видѣ бѣлаго порошка, если высушивать ихъ по осажденіи изъ растворовъ не нагрѣваніемъ, а обработкою спиртомъ и эфиромъ, когда частицы не могутъ склеиваться вмѣстѣ. Что же касается фарфоровой наружности бѣлка, поглотившаго воду, то вѣроятно это объясняется присутствіемъ примѣсей въ немъ, которыя отъ воды не разбухаютъ. Болѣе чистыя бѣлковые вещества, напр. пептоны, при разбуханіи остаются прозрачными.

Поглощеніе жидкостей твердыми веществами имѣетъ результатомъ образованіе продуктовъ двоякаго рода. Въ однихъ сохраняется первоначальная форма, общій объемъ и консистенція твердаго тѣла. Жидкость входитъ въ поры или сгущается на поверхности частицъ. Въ другихъ случаяхъ твердое тѣло возрастаетъ въ объемѣ, измѣняя въ то же время свою консистенцію; это такъ называемое *разбуханіе*. Поглощеніе жидкости безъ измѣненія объема и консистенціи представляетъ явленіе болѣе близкое къ смѣсамъ, тогда какъ разбуханіе стоитъ ближе къ растворамъ. При разбуханіи явленіе сложнѣе. Въ первомъ случаѣ жидкость поглощается единственно вслѣдствіе прилипанія, и все, что затѣмъ происходитъ (сжатіе, измѣненіе свойствъ и пр.), можетъ быть приписано исключительно прилипанію. При разбуханіи же происходитъ не одно прилипаніе. Въ самомъ дѣлѣ, жидкость, входящая напр. въ бѣлковое вещество, растягиваетъ его, и, слѣдовательно, кромѣ работы, состоящей въ преодоленіи силы тяжести, въ сжатіи жидкости и пр., требуется еще затрата ея на преодоленіе упругости твердаго вещества. Что эта упругость продолжаетъ существовать въ разбухшемъ твердомъ веществѣ, видно изъ того, что если намоченный бычачій пузырь посыпать солью, которая вытягиваетъ изъ него часть воды, то пузырь сокращается. Усложненіе выражается также и въ томъ, что измѣняется консистенція. Это послѣднее измѣненіе служитъ отчасти доказательствомъ, что въ разбухшемъ твердомъ тѣлѣ присутствуетъ жидкость, какъ таковая. Мы видѣли выше, что мягкость тѣла можетъ указывать на неоднородность его, на смѣсь твердаго вещества съ жидкимъ.

Студенистыя массы, образующіяся при разбуханіи, по консистенціи совершенно подобны тѣмъ, которыя образуются выдѣленіемъ изъ жидкости или застываніемъ жидкости цѣликомъ. Напр. растворъ кремнезема, полученный

<sup>1)</sup> Малпке наблюдалъ на искусственномъ гидрофанѣ, что въ сухомъ состояніи при обыкновенной температурѣ онъ непрозраченъ, а при нагрѣваніи дѣлается опять прозрачнымъ. Сдѣлавшійся прозрачнымъ при нагрѣваніи, гидрофанъ при охлажденіи на воздухѣ постепенно снова бѣлветъ.

діализомъ или другимъ способомъ, можетъ застыть въ студень. Подобнымъ же образомъ получаютъ студни, образованные кристаллами и пр. Студни, образовавшіеся выдѣленіемъ изъ раствора, если они не представляютъ настоящаго разбуханія, раздѣляются на жидкость и твердое вещество (которое можетъ выдѣлиться при этомъ въ дѣйствительно разбухшемъ видѣ) размѣниваніемъ или выжиманіемъ.

Для поглощенія жидкихъ веществъ твердыми существуютъ тоже извѣстныя количественныя отношенія. Наибольшее количество жидкости, которое поглощается однимъ и тѣмъ же неразбухающимъ твердымъ веществомъ, различно для разныхъ жидкостей. Такъ Граамъ нашелъ, что паладій (въ видѣ фольги) поглощаетъ не болѣе 0,118% воды, 0,17% эфира, 0,55% спирта (уд. в. 0,802) и 1,81% миндалянаго масла. Изъ этихъ чиселъ видно, что количество поглощенной жидкости зависитъ не только отъ количества и величины поръ, но и отъ природы взаимодействующихъ веществъ.

Поглощеніе, сопровождаемое разбуханіемъ, тоже имѣетъ извѣстный предѣлъ. Бычачій пузырь на 100 ч. поглощаетъ 268 ч. воды и только 38 ч. спирта. По Негели, высушенный крахмалъ поглощаетъ при 20°, если находится долгое время во влажномъ воздухѣ, не болѣе извѣстнаго количества воды, которое, смотря по роду крахмала, составляетъ 35%, 60—70% (относительно вѣса крахмала). При этомъ зерна его увеличиваются въ объемѣ. По Папену, если сухой крахмалъ поглощаетъ 54%, то возрастаніе въ объемѣ происходитъ на 50%. Наибольшее количество воды, поглощаемое крахмаломъ изъ атмосферы, зависитъ не только отъ природы крахмала и температуры, но также отъ степени влажности атмосферы. Напр. картофельный крахмалъ въ опытахъ Поля поглощалъ 10,33% воды (относительно своего вѣса) изъ воздуха, содержавшаго 73% влажности при 17—20°, и 20,92% изъ воздуха, насыщеннаго водянымъ паромъ. Если крахмалъ положить въ воду, такъ что онъ приходитъ въ прикосновеніе съ избыткомъ ея, то поглощеніе воды тоже достигаетъ извѣстнаго максимума. По опытамъ Блоха, 10 граммовъ высушеннаго крахмала въ этихъ условіяхъ всегда разбухали не больше, какъ до 14,857 куб. с. м. Крахмалъ при нагреваніи съ водою выше 55—65° или при дѣйствіи 1%-наго раствора йодаго кали или шатра на холоду можетъ разбухать несравненно сильнѣе, образуя такъ называемый *клейстеръ*; но при этомъ, какъ доказываетъ Негели, крахмалъ измѣняется химически, т. е. переходитъ въ другое вещество<sup>1)</sup>, способность котораго разбухать гораздо сильнѣе, чѣмъ у неизмѣненнаго крахмала. Въ растворѣ йодаго кали, по Негели, возрастаніе діаметра крахмальныхъ зе-

<sup>1)</sup> Того-ли самаго состава или другаго, напр. съ присоединеніемъ воды, не извѣстно.

режь бываетъ въ 3—5 разъ, слѣдовательно объемъ увеличивается въ 27—125 разъ; тогда разбухшія зерна содержатъ 98—99½% жидкости и только ½—2% твердаго вещества. По Пайену, картофельный крахмалъ принимаетъ при 36° изъ менѣе чѣмъ однопроцентнаго раствора щелочи количество жидкости, превышающее въ 50 разъ его собственный вѣсъ. Если разбуханіе крахмала производится нагреваніемъ съ чистою водою, то увеличеніе объема тѣмъ больше, чѣмъ выше температура. Пайенъ даетъ слѣдующія числа для возрастанія объема: при 54° 0%, при 56—57° 29%, при 60° 142%, при 65° 610%, при 70—72° 1255%. Вѣроятно при этомъ происходитъ и раствореніе крахмала. Во всякомъ случаѣ крахмалъ, разбухшій въ клейстеръ, по охлажденіи и отитіи воды, не даетъ зеренъ прежней формы и величины и при новомъ поглощеніи воды не разбухаетъ до прежняго объема. Но есть вещества, которые разбухаютъ почти столь же сильно, какъ крахмалъ при образованіи клейстера, и все-таки по отитіи воды возвращаются въ прежнее состояніе. Студенистое вещество, сопровождающее водоросли изъ сем. Nostochaceae, Cladococaceae и Palmelaceae, содержитъ столько же воды, какъ клейстеръ, но послѣ высушенія можетъ поглотить воду и разбухнуть до прежняго объема. Такое громадное разбуханіе безъ химическаго измѣненія вещества представляетъ тоже растительная слизь, находящаяся въ нѣкоторыхъ сѣменахъ. Крамеръ нашелъ, что слизь айвы, высушенная на воздухѣ, образуетъ со 100 вѣс. ч. воды едва подвижный студень, а высушенная на воздухѣ слизь льняныхъ сѣмянъ образуетъ съ тѣмъ же количествомъ воды текучую слизистую массу. Чѣмъ больше воды, тѣмъ подвижнѣе полученный продуктъ. Крамеръ измѣрялъ эту текучесть слизи высотой столба ея, при которой прекращается протеканіе ея черезъ проволочную сѣтку (плѣтки которой имѣли 0,079 квадр. мм.), затягивающую нижнее отверстіе вертикальной стеклянной трубки, куда слизь вносились.

Проценти, содержащіе сухаго вещества въ слизи.	Высота столба ея, при которой пропиканіе черезъ проволочн. сѣтку прекращается.
1,60	68 мм.
1,16	35 „
0,908	24 „
0,747	18 „
0,634	14 „

Изъ этой таблицы видно, что тягучесть слизи возрастаетъ съ возрастаніемъ содержанія сухаго вещества, но быстрѣе, чѣмъ послѣднее <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> См. Саксъ, Физиологія растений, с. 418; о разбуханіи крахмала тамъ же, с. 384, 394, 397.

На растительной слизи, камеди и некоторых других органических веществах мы видимъ, что студенистыя вещества представляютъ постепенный переходъ въ слизи, а отъ нихъ къ слизистымъ растворамъ и наконецъ къ типическимъ растворамъ кристаллоидовъ.

Быстрота, съ которою твердое вещество насыщается жидкостью, различна для разныхъ веществъ. Въ опытахъ Квинке скорѣе всѣхъ разбухалъ до максимума бычачій пузырь (въ  $\frac{1}{4}$  часа), реберный хрящъ теленка разбухалъ въ  $1\frac{1}{2}$  часа, реберный хрящъ человѣка въ  $6\frac{1}{2}$  часовъ, свернутый бѣлокъ медленнѣе всѣхъ—въ 26 часовъ <sup>1)</sup>.

Поглощеніе жидкостей твердыми сопровождается сжатіемъ. Квинке произвелъ нѣсколько количественныхъ опредѣленій въ этомъ отношеніи, наблюдая паденіе воды въ калиброванной трубкѣ, которая находилась въ сообщеніи съ сосудомъ, содержащимъ разбухающее вещество и воду. Сжатіе на 100 гр. поглощаемой воды было очень различно для разныхъ твердыхъ веществъ и даже для разныхъ образчиковъ одного и того же вещества; напр. для бѣлка въ однихъ опытахъ сжатіе на 100 гр. воды было 2,54 куб. с. м., въ другихъ 3,57 куб. с. м.; въ обоихъ случаяхъ насыщеніе доводилось до максимума. Сжатіе было доказано также такимъ образомъ, что опредѣлялся удѣльный вѣсъ разбухающаго вещества. Напр. удѣльный вѣсъ разбухающаго хряща ребенка былъ 1,1124, а вычисленный (предполагая отсутствіе сжатія) 1,109. Такъ какъ поглощеніе жидкости происходитъ медленно, то если опредѣлять удѣльный вѣсъ веществъ, способныхъ разбухать въ водѣ, погруженіемъ въ эту жидкость, то тотчасъ послѣ погруженія получается меньшій удѣльный вѣсъ, чѣмъ спустя нѣкоторое время.

Выдѣленіе тепла при насыщеніи твердыхъ тѣлъ жидкостью тоже наблюдалось. Я приводилъ уже примѣры, говоря о прилипаніи жидкостей. Выдѣленіе тепла наблюдали при поглощеніи воды, спирта, сѣрной кислоты, миндальнаго масла аморфнымъ порошковатымъ кремнеземомъ (Машке), также при поглощеніи воды мелкоистолченными сухими костями или оссенномъ (Эби), крахмаломъ (Саксъ) и пр. При поглощеніи жидкаго брома древеснымъ углемъ Мельсанъ наблюдалъ возвышеніе температуры на  $30^\circ$ , когда 1 ч. угля приводятъ въ прикосновеніе съ 7—9 ч. брома.

Изъ измѣненій, претерпѣваемыхъ жидкостью при поглощеніи твердымъ тѣломъ, можно указать на разложеніе раствора. Объ этомъ упоминалось уже въ статьѣ о прилипаніи; настоящее разбуханіе можетъ тоже сопровождаться разложеніемъ поглощаемого раствора. Людвигъ наблюдалъ, что бычачій пузырь при погруженіи въ 10% растворъ поваренной соли вбираетъ въ себя 7% растворъ; если затѣмъ его выжать подъ сильнымъ давленіемъ, то вытекаетъ

<sup>1)</sup> Quinke, Arch. f. Physiol. 3, 332; 1870.



10% растворъ; слѣдовательно въ пузырьъ остается преимущественно вода. Поэтому если погрузить пузырь въ насыщенный растворъ поваренной соли, то она кристаллизуется. Съ этими наблюденіями Людвигъ совершенно согласенъ наблюденіи Шенбейна <sup>1)</sup> надъ поглощеніемъ различныхъ растворовъ полосками пропускной бумаги. Онъ погружалъ ихъ нижнимъ концемъ въ 1% растворы разныхъ веществъ. Когда жидкость поднималась по бумагѣ надъ уровнемъ ея въ сосудѣ на 1 дюймъ, онъ вынималъ полоски и изслѣдовалъ смоченное мѣсто реактивами, дающими окрашиванія съ раствореннымъ веществомъ. Окрашиваніе показывало тогда, на какую высоту поднималось растворенное вещество. Почти во всѣхъ случаяхъ окрашенная часть не занимала всего смоченнаго мѣста; другими словами, чистая вода выдѣлялась бумагою изъ раствора и поднималась выше раствореннаго вещества. Напр. полоски, погружавшіяся въ растворъ йоднаго кали, окрашивались потомъ куркумовою тинктурою, и при этомъ оказывалось, что только 0,7 высоты смоченнаго мѣста окрашивалось въ бурый цвѣтъ, остальные же 0,3 высоты получались желтыми. Слѣдовательно растворъ йоднаго кали поднялся по полоскѣ бумаги только на 0,7 дюйма, а выше его, еще на 0,3 д., поднялась чистая вода, выдѣленная бумагою изъ раствора. Такимъ же образомъ онъ нашелъ, что растворъ  $\text{NaHO}$  поднимался на 0,85 д., а вода сверхъ того на 0,15 д.; баритъ на 0,3 д., известь и строиціанъ на 0,1 д., сѣрная кислота на 0,8, азотная кислота на 0,5, фосфорная кислота поднималась до самаго верха смоченнаго мѣста, соляная кислота на 0,66 д.; кислоты щавелевая, винная и лимонная относились какъ сѣрная; тапишъ на 0,3 д., азотнокислое серебро на 0,7, іодистый калий на 0,95; лакмусъ поднимался на одну высоту съ водою и т. д. Но поглощеніе жидкихъ веществъ твердыми не только вызываетъ разложеніе растворовъ, но способно разлагать и химическія соединенія. Сильнй алкалоидъ цианидъ образуетъ съ кислотами очень непостоянныя безцвѣтныя соли. Шенбейнъ <sup>2)</sup> нашелъ, что если погрузить однимъ концемъ полоску нѣдильной бумаги въ растворъ цианина, обезцвѣченный сѣркою кислотою, то чрезъ нѣкоторое время находятся въ части ея надъ уровнемъ жидкости въ сосудѣ 3 пояса: верхній, безцвѣтный, содержитъ только воду; средний—сильнй—содержитъ цианидъ, но не содержитъ кислоты, нижній—опять безцвѣтенъ и заключаетъ соль цианина.

Жидкость, поглощенная твердымъ веществомъ, можетъ быть удалена испареніемъ, дѣйствіемъ другаго твердаго вещества, отнимающаго эту жидкость, или вытѣсненіемъ другою жидкостью. Тяжесть не разлагаетъ значительно этого рода соединеній даже въ томъ случаѣ, если они представляютъ студе-

<sup>1)</sup> Schönbein, Pogg. Ann. 114, 275; 1861.

<sup>2)</sup> Schönbein, Ann. de Chim. Phys. [4], 7, 477; 1866.

ивстую консистенцію. Штольба <sup>1)</sup> опредѣлялъ содержаніе воды въ различныхъ слояхъ студии кремнефтористаго калия, лежавшаго передъ тѣмъ на фильтрѣ 24 часа, и находилъ, что разница въ содержаніи воды верхнихъ и нижнихъ слоевъ очень незначительна: напр. въ верхнемъ слое было 64,1% воды, въ нижнемъ 65,2%. На выдѣленіи и испареніемъ основано суженіе твердыхъ веществъ, разные способы котораго см. въ аналитической химіи. Нерѣдко поглощенная жидкость не изгоняется вовсе нагреваніемъ даже до температуры кипѣнія ея. Напр. спиртъ, поглощенный углемъ, не выдѣляется изъ него нагреваніемъ до 100° (если нагреваніе не соединено съ возобновленіемъ атмосферы кругомъ угля). Поглощеніе газовъ твердыми веществами есть въ сущности то же поглощеніе жидкостей выше ихъ точки кипѣнія.—Примѣромъ дѣйствія втораго твердаго вещества можетъ служить дѣйствіе кристаловъ поваренной соли на разбухшія твердыя вещества. Она вытягиваетъ воду изъ разбухшаго свернутаго бѣлка, пузыри, клеи. По Марсе студень клея расплавается въ сыропообразную жидкость, если даже цалить на него насыщенный растворъ поваренной соли.—Вытѣсненіе одной жидкости другою основано частію на различномъ сродствѣ твердаго вещества къ различнымъ жидкостямъ, частію на дѣйствіи массъ. Подобные факты упоминались уже въ статьѣ о прилипаніи. Пузырь, пропитанный масломъ, при погруженіи въ воду выдѣляетъ все масло и поглощаетъ такое же количество воды, какъ если бы погрузили его чистымъ въ воду. Студень кремнезема, полученный діализомъ воднаго раствора, будучи положенъ въ избытокъ спирта, постепенно замѣщаетъ всю воду спиртомъ; изъ полученнаго спиртнаго студня можно получить такимъ же образомъ эфирный, изъ эфирнаго масляный и т. п. (Граамъ). Вліяніе различнаго сродства твердаго вещества къ жидкостямъ, а также антагонизмъ между разбуханіемъ и раствореніемъ видны въ опытахъ Скея <sup>2)</sup>; онъ погружалъ свѣже-прокаленный уголь въ различныя жидкости и замѣчалъ, что при поглощеніи имъ жидкости изъ него всегда выдѣлялся газъ (азотъ), поглощенный имъ раньше, такъ что выдѣленіе газа могло служить признакомъ поглощенія жидкостей углемъ. Такимъ образомъ оказалось, что газъ выдѣлялся при погруженіи угля въ воду или сѣрнистый углеродъ, но не выдѣлялся при погруженіи въ терпентинное масло или керасинъ. При погруженіи въ водные растворы одни выдѣляли газъ, другіе нѣтъ. Напр. крѣпкіе растворы хлористаго кальція или ѣдкаго кали не выдѣляли, а растворы спирта, азотной кислоты, углекислаго амміана—выдѣляли. Скей полагаетъ, что первые растворы содержатъ воду слишкомъ прочно, чтобы отдавать ее углю, тогда какъ вторые могутъ легче отдавать воду.

<sup>1)</sup> Stolba, J. f. pr. Ch. 108, 397; 1868.

<sup>2)</sup> Skey, Jahresb. f. Ch. 1867, 88.

Прекращение разбухшаго состоянія можетъ быть наконецъ слѣдствіемъ разжиженія самаго разбухшаго вещества въ растворъ. Такое явленіе представляетъ напр. студень клея, который при нагреваніи превращается въ растворъ клея въ водѣ.

На поглощеніи жидкостей твердыми веществами основываются явленія діализа или эндосмоса, состоящія въ прониканіи жидкостей другъ къ другу черезъ пористыя тѣла и перегородки. Эти явленія будутъ рассмотрѣны подробнѣе въ одной изъ слѣдующихъ главъ.

Въ заключеніе слѣдуетъ упомянуть о теоріи разбуханія Негели <sup>1)</sup>. Эта теорія, данная имъ исключительно для разбуханія крахмала, целюлозы и кристаллизованныхъ бѣлковыхъ веществъ, вѣроятно можетъ быть распространена на все разбуханіе и такимъ образомъ можетъ объяснить различное отношеніе къ жидкостямъ твердыхъ веществъ, разбухающихъ и неразбухающихъ. Известно, что крахмалъ и клѣточные оболочки растительныхъ тканей бывають въ поляризованномъ свѣтѣ окрашены интерференціонными цвѣтами, подобно кристалламъ, не принадлежащимъ къ правильной системѣ. А между тѣмъ сами эти вещества не представляютъ кристаллической формы. Такъ какъ окрашиваніе, порядокъ цвѣтовъ, не измѣняется при сгибаніи, растягиваніи и пр. этихъ образованій и такъ какъ оно сохраняется безъ перемѣны на всѣхъ отрѣзкахъ клѣточной оболочки, то нельзя объяснять эти окрашиванія существованіемъ въ крахмальныхъ зернахъ и клѣточныхъ оболочкахъ неравноуѣрныхъ натяженій, подобно закаленнымъ или сжатымъ стекламъ. Поэтому Негели принимаетъ, что каждое такое образованіе состоитъ изъ мелкихъ кристаллическихъ частицъ, величина которыхъ недостатна даже микроскопу. Эти частицы не связаны петлеобразно, не образуютъ сѣтчатаго цѣлага, подобнаго губкѣ, а лежать, по мнѣнію Негели, свободно, какъ зерна песчаной кучи. Этимъ и отличаются вещества, способныя разбухать, отъ веществъ, не способныхъ къ разбуханію. Въ самомъ дѣлѣ, если бы строеніе разбухающихъ веществъ было петлеобразно, то должно бы происходить при разбуханіи одно изъ двухъ: или вода, входя въ твердое тѣло, выполняетъ только существующіе промежутки, но тогда не будетъ возрастанія объема (иногда въ 100, даже въ 200 разъ), или вода, входя въ промежутки твердаго вещества, въ то же время растягиваетъ перекладины его. Но въ этомъ послѣднемъ случаѣ частицы твердаго тѣла въ разбухшемъ состояніи должны представлять усиленное натяженіе, и это сказывалось бы въ усиленіи ихъ двояко-преломляющаго свойства, чего, по словамъ Негели, не замѣчается при изслѣдованіи ихъ въ поляризаціонномъ микроскопѣ. Наконецъ если бы крахмалъ и целюлоза обладали такою громадною растяжимостью, то это было бы замѣтно и въ сухомъ

<sup>1)</sup> См. Саксъ, Физиологія растений, с. 384; оригиналь: С. Nägeli, Berichte Bayer. Akad. 1862, 200.

состояніи ихъ. А между тѣмъ въ сухомъ состояніи ихъ растяжимость вовсе не велика. Такимъ образомъ Негели принимаетъ, что вода входитъ въ промежутки между кристаллическими частицами крахмала и целюлозы и удаляетъ ихъ другъ отъ друга до тѣхъ поръ, пока притяженіе этихъ частицъ между собою не уравновѣситъ притяженія ихъ къ водѣ.

**Поглощеніе газовъ твердыми веществами.** Если ввести подъ колоколъ, содержащій какой-нибудь газъ и опрокинутый надъ ртутью, кусокъ свѣжепрокаленного и охлажденного подъ ртутью угля, то замѣчается значительное уменьшеніе объема газа въ колоколѣ. Изъ этого видимъ, что пористыя тѣла имѣютъ свойство поглощать газы. Всякое твердое тѣло, даже и не пористое, полежавъ на воздухѣ, сгущаетъ на своей поверхности нѣкоторое количество газовъ, въ немъ находящихся. Напр. если наполнить стеклянную трубку ртутью и нагрѣвать, то между стѣнками трубки и ртутью появляются пузырьки газа; онъ не могъ выйти изъ ртути, потому что ртуть не растворяетъ газовъ, и слѣдовательно онъ былъ сгущенъ поверхностью стекла. На этомъ основаніи при приготовленіи барометровъ необходимо бываетъ кипятить въ нихъ ртуть, чтобы удалить весь воздухъ, сгущенный стекломъ. Существованіе газовъ, сгущенныхъ на поверхности твердыхъ тѣлъ, необходимо для возбужденія кипѣнія на нихъ жидкостей, и мы видѣли, что кипѣніе не происходитъ, если твердое вещество тщательно очищено отъ этихъ газовъ.

Сгущеніе газовъ твердыми тѣлами преимущественно поверхностное. Это доказывается во-первыхъ тѣмъ, что сгущеніе какого-нибудь газа однимъ и тѣмъ же твердымъ веществомъ бываетъ различно, смотря по отношенію поверхности его къ объему: чѣмъ тѣло раздробленнѣе, тѣмъ большій объемъ газа поглощается тѣмъ же вѣсомъ твердаго вещества. Напр. сплошная платина (фольга, проволока) и губчатая поглощаетъ воздухъ, но послѣдняя въ гораздо сильнѣйшей степени, чѣмъ первая. Вообще порошокатые и пористыя тѣла поглощаютъ больше газовъ, чѣмъ сплошныя. Поверхностность поглощенія газовъ доказывается тѣмъ абсолютною неспособностью ихъ проникать сквозь нѣкоторые твердыя тѣла, не смотря на то, что поверхностнымъ поглощеніемъ эти тѣла обладаютъ; таково стекло. Есть однако твердыя тѣла, кажущіяся сплошными, но тѣмъ не менѣе пропускающія сквозь себя газы; къ такимъ принадлежатъ платина, литая сталь и вообще металлы. Но вѣроятно здѣсь тоже имѣются поры, хотя и очень мелкія. При этомъ замѣчательно то, что платина на холоду не пропускаетъ газовъ, а только въ накаленномъ состояніи.

Количество газа, поглощаемого твердымъ веществомъ, кромѣ степени раздробленія его, зависитъ также отъ *давленія, температуры и природы газа и твердаго вещества.*

Поглощеніе возрастаетъ и уменьшается вмѣстѣ съ давленіемъ; по пропорціональности, какая замѣчается напр. при поглощеніи газовъ жидкостями, здѣсь не замѣчается, т. е. не поглощается одинъ и тотъ же объемъ газа, независимо отъ того, сколько газа сжато въ этомъ объемѣ. При маломъ давленіи твердое вещество поглощаетъ по вѣсу менше газа, тѣмъ при большомъ, но по объему больше. На этомъ основаніи, если помѣстить подъ колоколъ воздушнаго насоса пористое тѣло, заключающее газъ, то хотя при разрѣженіи надъ нимъ воздуха значительная часть газа выходитъ изъ пористаго тѣла, тѣмъ не менше всего газа этимъ способомъ удалить нельзя.

При возвышеніи температуры поглощеніе газовъ всегда уменьшается. Для различныхъ газовъ поглощеніе убываетъ при нагрѣваніи съ различною быстротою; напр. поглощаемость амміака древеснымъ углемъ (изъ кокосовыхъ орѣховъ), по опытамъ Гунтера <sup>1)</sup>, убываетъ быстрее, чѣмъ поглощаемость ціана тѣмъ же веществомъ, какъ это видно изъ слѣдующей таблицы, показывающей число объемовъ газа (приведеннаго въ давленію 760 мм), поглощаемыхъ 1 объемомъ угля:

	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
Амміакъ,	175,7	163,8	148,6	131,9	114,1	96,0	88,1	82,6
Ціанъ.	113,7	109,6	107,0	103,7	99,2	96,2	92,1	88,2

Соединеннымъ дѣйствіемъ высокой температуры и малого давленія вслѣдствіе этого пользуются для удаленія газовъ изъ твердыхъ веществъ, напр. накаливая вещество въ стеклянной или фарфоровой (глазурованной) трубкѣ и выкачивая въ то же время газъ ртутнымъ насосомъ. Металлическіе сосуды вслѣдствіе пористости ихъ при высокихъ температурахъ употребляемы здѣсь быть не могутъ.

Чтобы показать вліяніе природы веществъ на поглощеніе газовъ твердыми, приведу здѣсь нѣсколько таблицъ.

По опредѣленіямъ Соссюра <sup>2)</sup> 1 об. угли буковаго дерева при 11—15° и подъ давленіемъ 724 мм. поглощаютъ:

Амміака . . . . .	90 об.	Углекислоты . . . . .	35 об.
Хлороворода . . . . .	85 »	Окисл углерода . . . . .	9,4 »
Сѣрнистаго ангидрида .	65 »	Кислорода . . . . .	9,2 »
Сѣрворода . . . . .	55 »	Азота . . . . .	7,5 »
Закиси азота . . . . .	40 »	Водорода . . . . .	1,75 »

По Фавру <sup>3)</sup> 1 об. древеснаго угля поглощаютъ:

Амміака . . . . .	178 об.	Закиси азота . . . . .	99 об.
Хлороводорода . . . . .	166 »	Углекислоты . . . . .	97 »
Сѣрнистаго ангидрида .	165 »		

<sup>1)</sup> Hunter, Jahresb. f. Ch. 1872, 45.

<sup>2)</sup> Buff, Kopp u. Zammner, Lehrbuch d. Chemie, I, 187; 1863.

<sup>3)</sup> Favre, Ann. de Chim. Phys. [5], 1, 209.

По Гунтеру <sup>1)</sup> 1 об. древеснаго угля поглощаетъ:

	Уголь изъ ко- соваго дерева.	Уголь кампе- шеваго дерева.	Уголь растител. слоновой кости.
Аммиакъ . . . . .	171,7 об.	—	130,1 об.
Цианъ . . . . .	107,5 „	—	—
Окись азота . . . . .	86,3 „	—	—
Хлористый метилъ . . . . .	76,4 „	—	—
Метил. вѣбрь . . . . .	76,2 „	39,8	64,7 „
Этиленъ . . . . .	74,7 „	—	—
Закись азота . . . . .	70,5 „	—	—
Фосфор. водородъ . . . . .	69,1 „	27,5	—
Углекислоты . . . . .	67,7 „	—	—
Окись углерода . . . . .	21,2 „	—	—
Кислородъ . . . . .	17,9 „	10,07	—
Азотъ <sup>2)</sup> . . . . .	15,2 „	—	—
Водородъ . . . . .	4,4 „	—	—

Не смотря на различіе чиселъ въ этихъ трехъ таблицахъ, притворѣнія между ними нѣтъ, потому что порядокъ чиселъ, выражающихъ поглощаемость газовъ разными сортами угля, тотъ же самый.

По Мельсану <sup>3)</sup> уголь можетъ поглотить количество хлора равное своему собственному вѣсу, что составляетъ около 490 объемовъ хлора на 1 об. угля.

Уже изъ приведенныхъ таблицъ видно, что разные сорта угля поглощаютъ различныя количества одного и того же газа. Различіе оказывается еще больше, если сравниваются между собою различныя твердыя вещества.

По опытамъ Соссюра (l. c.) при 15° и 730 мм. давленія поглощаютъ:

	Морская пѣна.	Гипсъ.	Шлакъ.
Аммиакъ . . . . .	15,0 об.	—	78,1 об.
Закись азота . . . . .	3,75 „	—	—
Углекислота . . . . .	5,26 „	0,43	1,1 „
Окись углерода . . . . .	1,17 „	—	0,3 „
Кислородъ . . . . .	1,49 „	0,58	0,44 „
Азотъ . . . . .	1,60 „	0,53	0,13 „
Водородъ . . . . .	0,44 „	0,50	0,3 „

Металлы могутъ тоже поглощать газы, но на холоду большею частію количество поглощеннаго газа невелико. Сильною поглощательною способностію обладаетъ платиновая чернь, которая по Деберейнеру поглощаетъ до 250 объемовъ кислорода, причемъ нагревается до накаливанія; она тоже поглощаетъ много водорода (Фавръ). Паладій въ видѣ фольги поглощаетъ 376 об. водорода (Граамъ).

<sup>1)</sup> Hunter, Jahresb. f. Ch. 1865, 44. Въ опытахъ Фавра и Гунтера было вѣроятно болѣе сильное давленіе, чѣмъ въ опытахъ Соссюра, чѣмъ и объясняется, что въ опытахъ Соссюра всѣ числа меньше.

<sup>2)</sup> Jahresb. f. Ch. 1872, 46.

<sup>3)</sup> Ж. Х. О. 1874, [2], 45.

Всѣ вышенриведенныя числа относились къ поглощенію газомъ при обыкновенной температурѣ. Гунтеръ опредѣлялъ поглощаемость паромъ различныхъ жидкостей углемъ при температурахъ, вышшихъ ихъ точекъ кипѣнія. Привожу изъ его опредѣленій слѣдующую таблицу <sup>1)</sup>.

	Объемъ, поглощаемый 1 об. кокос. угля.	Температура.	Давленіе
Вода . . . . .	43,8 об.	127,5°	623,5 мм.
» . . . . .	23,7 »	158,8	694,3 »
Сѣрнистый углеродъ. . . . .	91,2 »	157,8	658,6 »
» . . . . .	117,2 »	100,0	671 »
Метилловый спиртъ. . . . .	60,5 »	158,8	683,8 »
» . . . . .	126,6 »	127,7	662,9 »
» . . . . .	150,7 »	100,0	651,6 »
» . . . . .	153,4 »	90,6	708,6 »
Этиловый спиртъ . . . . .	83,4 »	158,7	663,1 »
» . . . . .	110,8 »	126,5	644,3 »
» . . . . .	141,1 »	100,0	652,3 »
» . . . . .	145,8 »	89,5	710,2 »
Амилловый спиртъ . . . . .	27,8 »	159,1	690,4 »
Бензолъ . . . . .	58,8 »	129,0	645,6 »
Эфиръ . . . . .	54,3 »	159,0	683,6 »
» . . . . .	68,3 »	127,8	660,8 »
» . . . . .	87,0 »	100,0	643,5 »
Хлороформъ . . . . .	20,8 »	158,6	660,2 »
» . . . . .	29,5 »	100,0	650,7 »
Уксусная кислота . . . . .	83,1 »	158,7	675,0 »

Просматривая всѣ эти таблицы, легко замѣтить, что газы вообще тѣмъ легче поглощаются твердыми веществами, чѣмъ ближе они къ переходу въ жидкое состояніе при температурѣ поглощенія. Но обратной пропорціональности между числомъ поглощаемыхъ объемовъ и разностью температуръ поглощенія и температуръ кипѣнія не существуетъ, и встрѣчаются изрѣдка противорѣчія высказанному только-что правилу. Напр. уголь при 100° поглощаетъ 87 об. паромъ эфира и 29,5 об. хлороформа, эфиръ же кипитъ при 34,5°, а хлороформъ при 62°. Это отсутствіе пропорціональности и показываетъ, что здѣсь не происходитъ исключительно физическое явленіе, состоящее въ простомъ сжиженіи или ухлощеніи пара, но что вліяетъ и специфическая природа взаимодействующихъ веществъ, т. е. происходитъ дѣйствіе физико-химическое. Такое заключеніе подтверждается и измѣненіемъ химическихъ свойствъ поглощенныхъ газовъ, и количествомъ выделяемаго тепла.

<sup>1)</sup> Hunter, Jahresb. f. Ch. 1865, 45; 1867, 87; 1868, 47, гдѣ приведены числа для поглощенія многихъ другихъ летучихъ жидкостей.

Явленія поглощенія газовъ твердыми нѣсколько видоизмѣняются, если газъ дѣйствуетъ на твердое вещество во время охлажденія его отъ краснокалительнаго жара до обыкновенной температуры, или когда онъ дѣйствуетъ на него въ моменты выдѣленія при электролизѣ, образуясь на твердомъ тѣлѣ, какъ на электродѣ. Опытъ показываетъ, что газъ, въ другихъ условіяхъ слабо поглощаемый твердымъ веществомъ, здѣсь поглощается иногда въ значительныхъ количествахъ. Опыты этого рода дѣлались исключительно на металлахъ.

Граамъ <sup>1)</sup> накаливалъ металлы въ атмосферѣ испытываемаго газа, затѣмъ медленно охлаждал все въ томъ же газѣ и потомъ опредѣлялъ поглощенный объемъ, накаливая металлъ снова въ безвоздушномъ пространствѣ и выкачивая газъ Шпренгелевымъ насосомъ. Въ этихъ условіяхъ поглощаютъ (на 1 об. металла):

	Число объемовъ и природа газа.	Температура во время перваго нагреванія <sup>2)</sup> .
Платиновая проволока, при- готовленная изъ литой пла- тины . . . . .	0,17	водорода. Накаливаніе.
Губчатая платина . . . . .	1,48	»
Старая, нелитая, платина.	3,83—5, 53	»
Платиновая пластинка . . .	1,45	» 230°
Тоже . . . . .	0,76	» 97—100°
Паладій (пластинка). . . .	643,0	» 90—97°
Тоже . . . . .	526,0	» 245
Губчатый паладій . . . . .	686,0	» 200
Паладіевая пластинка изъ литого металла . . . . .	68,0	» 200
Осмистый ридій . . . . .	0	» —
Мѣдь, губчатая . . . . .	0,6	» Накаливаніе.
Мѣдь, проволока . . . . .	0,306	»
Золото, пластинка . . . . .	0,48	» Темпер. не пока- зана.
Тоже . . . . .	0,29	» окиси углерода.
Тоже . . . . .	0,19—0,24	» воздуха.
Серебро, проволока . . . . .	0,211	» водорода. Накаливаніе.
Тоже . . . . .	0,745	» кислорода.
Серебро, губчатое . . . . .	6,15—6,47	»
Тоже . . . . .	0,907—0,938	» водорода.
Тоже . . . . .	0,486—0,545	» углекислоты.
Тоже . . . . .	0,15	» окиси углерода.
Желѣзо, тонкая проволока.	0,46	» водорода. Темнокрасный жарь.
Тоже . . . . .	4,15	» окиси углерода.
Сурьма . . . . .	0	» водорода. Выше и выше своей т. пл.

<sup>1)</sup> Graham, Jahrb. f. Ch. 1868, 48.

<sup>2)</sup> Т. е. температура, съ которой металлъ охлаждался въ атмосферѣ газа.



Дѣйствуя электролитическимъ водородомъ на металлы, можно достигнуть еще сильнѣйшаго поглощенія. Пластика палладія, которая въ краснокальномъ жару и при послѣдующемъ охлажденіи въ атмосферѣ водорода поглощала 90 об. этого газа, поглотила 200 об. его, когда служила отрицательнымъ электродомъ въ вольтметрѣ <sup>1)</sup>. Въ другихъ опытахъ Граамъ (и послѣ него другіе химики) достигали еще сильнѣйшаго поглощенія водорода палладіемъ, именно до 980 объемовъ водорода на 1 об. палладія. Платина при употребленіи, какъ отрицательный электродъ въ вольтметрѣ, поглощала 2,19 об. Н; желѣзо въ тѣхъ же условіяхъ поглотило 0,57 об. Н. Еще болѣе заключаетъ водорода желѣзо, получаемое электролизомъ хлорнаго желѣза въ присутствіи нашатыря. По Кальете <sup>2)</sup> при этомъ 1 об. желѣза поглощаетъ 235—248 об. водорода. Но если изъ этого желѣза выдѣлить водородъ, то при употребленіи его затѣмъ въ видѣ отрицательнаго электрода въ вольтметрѣ нельзя достигнуть того же значительнаго поглощенія. Электролитическимъ водородомъ могутъ заряжаться, когда употребляются, какъ отрицательные электроды, кромѣ платины, палладія и желѣза, также кобальтъ, никкель и въ очень незначиельной степени олово. Большая часть остальныхъ металловъ, по наблюденіямъ Ветгера <sup>3)</sup>, не поглощаютъ электролитическій водородъ. На такомъ поглощеніи водорода (и другихъ газовъ) основывается, какъ извѣстно, явленіе гальванической поляризаціи, состоящее въ томъ, что напр. платиновая пластинка, заряженная водородомъ, находясь въ электролитѣ противъ другой, незаряженной (или заряженной другимъ газомъ) пластинки, развиваетъ токъ, дѣйствующій противоположно тому току, который вызвалъ это выдѣленіе водорода.

Поглощеніе газовъ накаленными металлами и сохраненіе ихъ по охлажденіи Граамъ называетъ *включеніемъ газовъ* (occlusion), высказывая этимъ названіемъ, что при накалываніи металлы дѣлаются легче пронизаемыми для газовъ (онъ доказалъ это опытомъ) и затѣмъ во время охлажденія, когда металлъ изъ вязкаго состоянія переходитъ въ неподвижно-твердое, газъ не успѣваетъ выйти и такимъ образомъ оказывается запертымъ, все равно, какъ напр. газы обсидіана. Въ пользу этого объясненія говоритъ наблюденіе Граама, что если выгонять водородъ, включенный въ платинѣ, новымъ накалываніемъ, то платина покрывается небольшимъ вздутіями <sup>4)</sup>. Менѣе понятно включеніе электролитическаго водорода. Кромѣ того нужно

<sup>1)</sup> Graham, Jahrb. f. Ch. 1868, 138.

<sup>2)</sup> Ж. Р. Х. О. 1875 [2], 155.

<sup>3)</sup> Ж. Р. Х. О. 1875, [2], 97.

<sup>4)</sup> Вѣроятно этой же причинѣ слѣдуетъ приписать, что платиновые тиглы, сдѣланные изъ нѣкоторыхъ сортовъ платины (дурно очищенной?) послѣ употребленія покрываются возвышеніями.

еще имѣть въ виду, что поглощеніе огромныхъ количествъ водорода палладіемъ должно быть приписано образованію опредѣленнаго химическаго соединенія, водородистаго палладія,  $Pd_2H$ , существованіе котораго доказано Тростомъ и Готфрейлемъ, изучавшими диссоціацію его <sup>1)</sup>.

Если твердое вещество дѣйствуетъ на смѣсь двухъ газовъ, напр. на воздухъ, то никогда смѣсь эта не поглощается неизмѣненною, т. е. отдѣльные газы входятъ въ твердое вещество не въ той пропорціи, въ какой они находились въ смѣси. Твердое вещество обнаруживаетъ въ этихъ случаяхъ въ одному газу большее сродство, чѣмъ къ другому, и потому содержаніе перваго въ поглощенныхъ газахъ оказывается увеличеннымъ противъ первоначальнаго содержанія въ смѣси. Напр. газъ, поглощенный изъ атмосфернаго воздуха основнымъ углемъ, состоялъ изъ чистаго азота, поглощенный слабо-прокаленною окисью желѣза (приготовленною осажденіемъ) — изъ 64,8% N, 11,6% O и 23,5%  $CO_2$ , поглощенный гидратомъ глинозема, высушеннымъ при 100°, — изъ 83,1% N и 16,9 O, поглощенный углекислою известью — изъ 80,8 N и 19,2 O, поглощенный углекислою магнезиею — изъ 63,9 N, 6,7 O и 29,4  $CO_2$ , и т. д. <sup>2)</sup>. Вліяніе сродства сказывается еще другимъ способомъ. Если привести уголь въ прикосновеніе со смѣсью кислорода и азота, то уголь поглощаетъ сперва только кислородъ и уже потомъ начинаетъ поглощать азотъ; точно также изъ смѣси кислорода съ водородомъ онъ поглощаетъ сперва кислородъ <sup>3)</sup>.

Относительно вліянія природы твердыхъ веществъ на поглощеніе можно сдѣлать слѣдующія замѣчанія. Вещества со слабо-основными свойствами имѣютъ склонность поглощать углекислоту (напр. окись желѣза, невысушенный нагрѣваніемъ глиноземъ, который однако послѣ нагрѣванія теряетъ иля значительно уменьшаетъ способность поглощать  $CO_2$ ). Сходныя вещества имѣютъ сходную поглощаемость, напр. составъ газа, поглощаемаго изъ воздуха:

	Азотъ.	Кислородъ.	Углекислота.
Углекислою известью . . . .	80,8	19,2	0
Углекислымъ баритомъ . . . .	86,5	13,4	0
Углекислымъ стронціаномъ . .	83,6	13,4	3,1

Способность поглощать электролитическій водородъ имѣютъ металлы, сходные и въ другихъ отношеніяхъ между собою: Pd, Pt, Fe, Ni, Co. Вообще металлы обнаруживаютъ болѣе склонности поглощать водородъ, чѣмъ другія твердыя вещества. Напр. для угля поглощаемость водорода меньше погло-

<sup>1)</sup> Ж. X. O. 1874 [2], 211.

<sup>2)</sup> См. Blumtritt, Jahresb. f. Ch. 1866, 54; процентное содержаніе отнесено къ объемамъ.

<sup>3)</sup> Angus Smith, Jahresb. f. Ch. 1863, 89.

щасности окиси углерода и углекислоты, а для металловъ большею частію бывають наоборотъ.

Твердое вещество, поглотившее газы, не измѣняетъ своей виѣшности и мало измѣняетъ свои механическія свойства. Жѣлѣзо, насыщенное газами, хрупко и тверже чистаго (Севозъ, Кальете); оно имѣетъ задерживательную силу при намагничиваніи, какъ сталь. Выдѣливъ газъ, оно снова дѣлается мягко и тягуче. По выдѣленіи газовой изъ твердаго вещества, иногда оно оказывается нѣсколько измѣненнымъ въ сравненіи съ тѣмъ, что оно было до поглощенія газовой. Выше упоминалось уже объ образованіи возвышенной на платинѣ; слѣдуетъ упомянуть тоже объ укороченіи палладіевой пластинки и уменьшеніи ея удѣльнаго вѣса по удаленіи изъ нея электролитическаго водорода (т. е. по разложеніи водородистаго палладія). Порошковая мѣдь, поглотивъ водородъ, получаетъ, по наблюденіямъ Трайба, способность склепываться въ губчатую массу, которая снова распадается въ порошокъ, если на нее дѣйствуетъ электролитическій кислородъ въ моментъ образованія.

Повидимому газъ, при поглощеніи его твердымъ веществомъ, претерпѣваетъ гораздо сильнѣйшее измѣненіе, чѣмъ послѣднее. Такъ плотность газа возрастаетъ весьма значительно (твердое вещество, если и измѣняетъ свою плотность, то очень мало), потому что газъ сильно сжимается. При этомъ химическія свойства газа значительно измѣняются, вообще газъ, поглощенный твердымъ веществомъ, обнаруживаетъ болѣе сильную способность къ реакціямъ, не смотря на то, что поглощеніе газа сопровождается обыкновенно выдѣленіемъ тепла. Можетъ быть отчасти это усиленіе химической активности происходитъ отъ сгущенія газа въ маломъ объемѣ; но навѣрно можно сказать, что это не единственная причина. Какъ примѣры такихъ измѣненій въ химическихъ свойствахъ газа приведу давно извѣстное соединеніе водорода съ кислородомъ, водорода съ хлоромъ и пр. подъ вліяніемъ платины. Губчатая платина дѣйствуетъ въ этомъ случаѣ сильнѣе сплошной, а платиновая чернь сильнѣе губчатой платины. Такимъ образомъ здѣсь химическое измѣненіе водорода и кислорода идетъ параллельно уплотненію этихъ газовой. Подобно платинѣ дѣйствуютъ на гремучій газъ палладій и иридій; нѣкоторые другія вещества (напр. золото, уголь) хоть и не соединяютъ водородъ съ кислородомъ при обыкновенной температурѣ, но понижаютъ температуру ихъ воспламененія. Способность соединяться подъ вліяніемъ платины измѣняютъ и многіе другіе газы. Напр. окиси углерода и кислородъ подъ вліяніемъ губчатой платины соединяются уже при обыкновенной температурѣ; во многихъ другихъ газовыхъ смѣсяхъ понижается температура соединенія или вообще реакціи, напр. этиленъ и кислородъ, сѣрнистый ангидридъ и кислородъ, амміакъ и кислородъ, закись азота и водородъ (образованіе  $\text{NH}_3$ ) и пр. Платина и подобныя ей вещества понижаютъ температуру реакціи ве-

ществъ не только въ томъ случаѣ, если оба вещества газообразны, но иногда и въ томъ, когда только одно изъ реагирующихъ веществъ газообразно, а другое жидко. Такимъ образомъ кислородъ, сгущенный платиною, обнаруживаетъ сильнѣйшую окисляющую способность, чѣмъ чистый кислородъ, и водородъ, сгущенный палладіемъ, обнаруживаетъ сильнѣйшую восстанавливающую способность, чѣмъ чистый водородъ, по отношенію къ разнымъ веществамъ. При этомъ дѣятельность кислорода опять-таки усиливается съ раздробленіемъ платины. Платиновая чернь (отчасти и губчатая платина) съ кислородомъ окисляетъ спиртъ въ альдегидъ и уксусную кислоту, муравьиную кислоту—въ воду и углекислоту; окисляетъ затѣмъ терпентинное масло, винную кислоту (въ водномъ растворѣ) и пр. По Граму водородистый палладій восстанавливаетъ соли окиси желѣза въ соли закиси, красную синильную соль въ желтую, хлорную воду въ хлористый водородъ и пр. По наблюденіямъ Зайцева, водородъ въ присутствіи палладіевой черни восстанавливаетъ нитробензолъ въ анилинъ, нитрометанъ въ метиламинъ и пр. Хлоръ, поглощенный углемъ, получаетъ способность дѣйствовать на уксусную кислоту, водородъ, сѣрнистый ангидридъ при обыкновенной температурѣ и въ отсутствіи свѣта. Но не только различныя реакціи соединенія, сопровождаемыя или иѣтъ разложеніемъ, облегчаются присутствіемъ нѣкоторыхъ твердыхъ веществъ, но также и простыя реакціи разложенія, когда только одно вещество приходитъ въ прикосновеніе съ твердымъ веществомъ и подъ его вліяніемъ разлагается; таково пониженіе температуры разложенія паровъ муравьиной кислоты подъ вліяніемъ губчатой платины (Бертелю) <sup>1)</sup> Многія пористыя твердыя вещества, по наблюденіямъ Шенбейна <sup>2)</sup>, превращаютъ озонъ въ обыкновенный кислородъ: перекиси марганца, свинца, серебра, кобальта, окиси желѣза и мѣди, графитъ, уголь (примечъ не образуется углекислоты), платина, придій, родій, рутеній. По Андрыюсу озонъ разрушается даже при взбалтываніи съ толченымъ стекломъ <sup>3)</sup>.

Изъ этихъ примѣровъ видно, какія глубокія измѣненія претерпѣваютъ газы, когда поглощаются твердыми веществами, даже если не образуютъ съ ними опредѣленныхъ химическихъ соединеній. Прежде, когда изъ контактныхъ дѣйствій твердыхъ веществъ на газы знали только случаи вызываемыхъ ими реакцій соединенія, и когда замѣчали, что чѣмъ раздробленнѣе твердое вещество, тѣмъ вліяніе его сильнѣе, думали объяснить этого рода факты тѣмъ, что газы сжимаются въ порахъ твердаго тѣла и такимъ образомъ дѣйствіе ихъ другъ на друга сконцентрировывается на маломъ про-

<sup>1)</sup> То же самое разложеніе (на  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ ) производится, какъ мы видѣли, и въ жидкомъ состояніи муравьиной кислоты подъ вліяніемъ родія.

<sup>2)</sup> Schönbein, J. f. pr. Ch. 65, 96, 1855, и Ann. de. Chim. Phys [4], 7, 103; 1866.

<sup>3)</sup> Andrews, Pogg. Ann. 152, 311; 1874.

странствѣ, а потому оно и сильнѣе. Это объясненіе было предложено Фарадеемъ. Но противъ него справедливо возражали:

1) Сжатіе съ возвышеніемъ температуры уменьшается, а между тѣмъ при нагреваніи контактное дѣйствіе усиливается (Гмелинъ).

2) Если сжимать смѣсь водорода съ кислородомъ, то можно доводить давленіе до 150 атмосферъ и соединенія не произойдетъ, если только при сжатіи избѣгать нагреванія (Бертело) <sup>1)</sup>.

3) Граамъ нашелъ, что смѣсь водорода съ кислородомъ проходитъ сквозь каучукъ, въ которомъ они сильно сжимаются, не образуя воды (Шредеръ-ванъ-деръ-Колькъ).

Въ этому можно прибавить, что возбужденіе изомернаго превращенія (озонъ) и разложенія (пары муравьиной кислоты) платиною не подходитъ подъ объясненіе Фарадея, если даже принять его для реакцій соединенія. Поэтому и остается пока принимать, что платина и подобныя ей вещества, производить *контактныя* дѣйствія на газы, т. е. измѣненія химическихъ свойствъ газовъ протѣкаютъ вслѣдствіе частичнаго взаимодѣйствія, зависящаго отъ специфической природы ихъ, а не отъ простаго физическаго процесса — уплотненія. Уплотненіе только одно изъ проявленій этого частичнаго взаимодѣйствія; оно существуетъ рядомъ съ другимъ проявленіемъ того же частичнаго дѣйствія — измѣненіемъ химическихъ свойствъ, но не составляетъ причины его.

По поводу контактнаго дѣйствія платины на газы Бертело дѣлаетъ еще такое замѣчаніе: всѣ превращенія, возбуждаемыя платиною, — реакціи экзотермическія (прямыя превращенія), т. е. спрощаются выдѣленіемъ тепла. Такимъ образомъ платина вовсе не творитъ силы изъ ничего, какъ возражаютъ нѣкоторые, а производитъ только перемѣну въ распределеніи силъ.

При поглощеніи газовъ твердыми веществами, когда поглощеніе это значительно, было не разъ доказано выдѣленіе тепла, иногда даже очень большое. Такъ, по Деберейнеру, платиновая чернь, поглощая кислородъ, накаливается. Количественныя опредѣленія производилъ Фавромъ <sup>2)</sup>.

	Теплота поглощенія углемъ, на 1 мол. га- за въ больш. calor.
Хлороводородъ . . . . .	10,0
Бромоводородъ . . . . .	15,5
Иодоводородъ . . . . .	22,0
Сѣрнистый ангидридъ . . . . .	5,367
Амміакъ . . . . .	8,40
Углекислота . . . . .	3,467

<sup>1)</sup> Фавръ тоже сжималъ гремучій газъ до 60—80 атмосферъ и не замѣтилъ никакого химическаго дѣйствія (1860).

<sup>2)</sup> Favre. Ann. de Chim. Phys. [5], 1, 209.

Сравненіе теплоты абсорпціи газомъ углемъ со скрытымъ теплотородомъ испаренія тѣхъ же газомъ показываетъ, что теплота абсорпціи больше теплоты испаренія. Напр. для твердой углекислоты теплота испаренія (1 молекулы) 3,128, а теплота абсорпціи 3,467. Тоже для сѣрнистаго ангидрида и закиси азота. Слѣдовательно, если даже принять, что углекислота при поглощеніи углемъ не только переходитъ въ жидкое, но даже въ твердое состояніе, то и тогда нельзя объяснить всего выдѣленія тепла, потому что остается излишекъ. Это показываетъ еще разъ, что нельзя разсматривать поглощеніе газомъ твердыми, какъ простой физическій процессъ, даже и въ томъ случаѣ, если принять перемѣну главнаго физическаго состоянія, происходящую при этомъ. Выше было показано, что съ одной стороны специфическое вліяніе природы твердаго вещества и газа на величину поглощенія, а съ другой—значительныя измѣненія въ химическихъ свойствахъ, выражающіяся въ такъ называемыхъ контактныхъ дѣйствіяхъ твердыхъ веществъ на газы, ведутъ къ тому же самому.

Фавръ опредѣлялъ также выдѣленія тепла при неполномъ насыщеніи твердыхъ веществъ газомъ и при дробномъ насыщеніи ихъ. При этомъ получался замѣчательный результатъ. Если образуется при поглощеніи газа опредѣленное химическое соединеніе, то выдѣленіе тепла пропорціонально поглощенному объему, т. е. первый поглощаемый объемъ газа выдѣляетъ то же количество тепла, какъ и послѣдній. Если же опредѣленнаго соединенія не образуется, то выдѣленіе тепла не пропорціонально поглощенному объему: при поглощеніи первыхъ объемовъ выдѣляется больше тепла, чѣмъ при поглощеніи послѣднихъ, и вообще съ каждымъ новымъ поглощаемымъ объемомъ количество выдѣляемаго тепла уменьшается. Напр. при поглощеніи водорода палладіемъ, слѣдовательно когда образуется опредѣленное химическое соединеніе, водородистый палладій, выдѣляется при абсорпціи перваго объема электролитическаго водорода 8,94 кал., а при поглощеніи 17-го объема водорода 9,17 к. на 1 гр. поглощеннаго водорода. Напротивъ того платина при поглощеніи водорода выдѣляетъ различныя количества тепла: при первомъ, далеко не оконченномъ поглощеніи водорода платиновою чернью выдѣлилось 23,07 калорій на 1 гр. П, а при 4-мъ поглощеніи, слѣдовательно, когда платина содержала уже порядочное количество водорода, на 1 гр. выдѣлилось 13,54 к. То же самое, что съ платиною, замѣчается при поглощеніи газомъ углемъ. Это послѣдовательное уменьшеніе выдѣляемаго тепла по мѣрѣ приближенія къ насыщенію заставляетъ Фавра принять, что газъ располагается на поверхности частицъ твердаго вещества концентрическими слоями, постепенно уплотняющимися по мѣрѣ приближенія къ частицамъ твердаго вещества. Этотъ взглядъ распространяетъ онъ также и на растворы твердыхъ веществъ въ жидкихъ <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Ср. С. К. 75, 330, 385.

## СМѢСИ ГАЗОВЪ И РАСТВОРЫ ЖИДКОСТЕЙ ВЪ ЖИДКОСТЯХЪ.

**Смѣси газовъ.** Газы, приведенные въ приспособленіе другъ съ другомъ, смѣшиваются и распространяются одинъ въ другомъ совершенно какъ двѣ взаимно-растворяющія жидкости. При этомъ никогда не замѣчается даже временнаго образованія мутн, чего нибудь похожаго на эмульсію, и одна газъ распространяется въ другомъ прозрачными, быстро исчезающими струйками, какъ это можно видѣть напр. при диффузии паровъ эфира въ воздухъ. Повидимому процессъ происходитъ совершенно такъ же, какъ напр. при раствореніи спирта въ водѣ. Полученный продуктъ, совершенно однородный, не разлагается, при обыкновенныхъ условіяхъ наблюденія, отъ тяжести <sup>1)</sup>). Такимъ образомъ, съ перваго взгляда представляется здѣсь совершенно то же самое, что растворъ жидкости въ жидкости. Поэтому Бертолетъ прямо отнесъ газовыя смѣси къ растворамъ.

Но противъ отнесенія газовыхъ смѣсей къ растворамъ возражаютъ (Гмелинъ, Коппъ), что растворы образуются взаимодействіемъ частицъ двухъ соприкасающихся веществъ, что въ пустоту жидкость или твердое вещество не распространяется, не диффундируетъ такъ, какъ диффундируетъ оно въ растворяющую его жидкость. Между тѣмъ газы распространяются совершенно такъ же и въ пустоту, какъ распространяются они другъ въ друга. Однородность газовыхъ смѣсей можетъ объясняться невидимостью газовъ

<sup>1)</sup> Опыты этого рода производили Дальтонъ и Бертолетъ. Бертолетъ бралъ два сосуда, одинъ располагалъ вверху, другой внизу и соединялъ ихъ трубкою въ 10 дюймовъ длины и  $\frac{1}{8}$  д. въ діаметръ; если въ верхнемъ сосудѣ былъ водородъ, а въ нижнемъ углекислота, то смятеніе происходило въ 1—2 дня, такъ что составъ смѣси вверху и внизу былъ одинаковъ. Самый опытъ производился въ погребѣ, имѣвшемъ постоянную температуру.

вообще и слишком ничтожным различіемъ въ ихъ показателяхъ преломленія свѣта <sup>1)</sup>). Наконецъ неспособность газовыхъ смѣсей раздѣляться по удѣльному вѣсу отъ дѣйствія тяжести можетъ проходить не отъ сродства одного газа къ другому, а оттого, что и одинъ газъ (при наблюденіи не слишкомъ большихъ высотъ) не собирается слоемъ внизу. Всѣ эти замѣчанія не даютъ однако права поставить газовыя смѣси совершенно отдѣльно отъ растворовъ. Если такая жидкость, какъ сѣрная кислота, и такое твердое вещество, какъ сѣрно-кислое кази, при обыкновенной температурѣ не распространяются въ пустоту, то нельзя сказать того же про всѣ жидкости, потому что многія твердыя вещества и большая часть жидкостей выдѣляются при обыкновенной температурѣ пары и слѣдовательно такъ или иначе въ пустоту распространяются. Затѣмъ образовавшіеся пары могутъ поглощаться жидкостями, какъ газы. Слѣдовательно каждое раствореніе, напр. двухъ жидкостей, мы можемъ разсматривать, какъ сумму двухъ процессовъ, совершающихся здѣсь одновременно: испаренія и поглощенія образовавшихся паровъ другою жидкостью <sup>2)</sup>).

Кромѣ того нужно принять въ соображеніе, что если бы газъ въ прикосновеніи съ другимъ газомъ только расширялся вслѣдствіе своей упругости, то въ другомъ газѣ онъ встрѣтилъ бы такое же стремленіе къ расширенію, и такимъ образомъ одинъ газъ служилъ бы препятствіемъ расширенію другаго, все равно какъ два расширяющіеся отъ тепла твердыхъ тѣлъ, встрѣчая другъ друга, оказываютъ сопротивленіе расширенію другъ друга. Между тѣмъ на самомъ дѣлѣ такого сопротивленія не оказывается, и газы входятъ одинъ въ другой, перемѣшиваются. Такимъ образомъ нужно признать, что у газовъ не только не отсутствуетъ явленіе взаимнаго растворенія, но что среди ихъ явленіе растворенія имѣетъ болѣе общій характеръ, чѣмъ въ другихъ физическихъ состояніяхъ. Среди жидкостей явленіе взаимнаго растворенія представляетъ частный случай. Не всѣ жидко-

<sup>1)</sup> Показатель преломленія воздуха относится къ показателю преломленія паровъ эфира, какъ 10000:10012; а изъ газовъ пары эфира представляютъ одинъ изъ самыхъ сильнѣйшихъ показателей преломленія; между тѣмъ показатель преломленія воды относится къ показателю преломленія сѣрнистаго углерода, какъ 10000:12140.

<sup>2)</sup> Аналогію между дифузіей раствореннаго вещества въ жидкости и испареніемъ указывали уже неоднократно, напр. Вертолетъ, Томсенъ и др. Разсмотрѣніе растворенія жидкостей въ жидкостяхъ, какъ суммы двухъ процессовъ, испаренія и поглощенія паровъ другою жидкостью, служитъ только для показанія извѣстной аналогіи между смѣсями газовъ и растворами; на самомъ же дѣлѣ удобнѣе разсматривать раствореніе газовъ въ жидкостяхъ, какъ болѣе сложный процессъ, чѣмъ раствореніе жидкостей въ жидкостяхъ, и при дальнѣйшемъ изложеніи я буду присдерживаться этой послѣдней точки зрѣнія.



сти растворяютъ другъ друга, а тѣ, которые растворяютъ, производятъ это въ различной степени, представляя еще болѣе рѣдкіе случаи полнаго смѣшенія во всѣхъ пропорціяхъ. Напротивъ того газы всѣ растворяютъ другъ друга и притомъ въ одинаковой степени, т. е. обладаютъ способностью давать растворы во всѣхъ пропорціяхъ. Короче сказать, способность растворять другъ друга во всѣхъ пропорціяхъ составляетъ неотъемлемую принадлежность газообразнаго состоянія.

Дальтонъ показалъ, что упругость смѣси газовъ равна суммѣ упругостей отдѣльныхъ газовъ, входящихъ въ смѣсь и представляемыхъ, какъ занимающихъ весь объемъ, принадлежащій смѣси. Это такъ называемый законъ *Дальтона*. Итакъ, если  $p$  упругость смѣси,  $p_1$  и  $p_2$  упругости ея составныхъ частей до смѣшенія,  $v$  объемъ смѣси, а  $v_1$  и  $v_2$  объемы ея составныхъ частей до смѣшенія, то

$$p = \frac{v_1}{v} p_1 + \frac{v_2}{v} p_2$$

Сжатіе при образованіи газовыхъ смѣсей болѣею частію не наблюдалось. Но опытамъ Реньо при смѣшиваніи водяныхъ паровъ съ воздухомъ сжатія не бываетъ. Но извѣстны случаи, въ которыхъ газовая смѣсь представляетъ сжатіе. Такой случай наблюдалъ недавно Фридель <sup>1)</sup>, смѣшивая метиловый эфиръ,  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ , и сухой хлороводородъ. Если смѣшать надъ ртутью равные объемы  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$ , то сжатіе составляетъ 6% противъ первоначальной суммы объемовъ. Если брать избытокъ той или другой составной части противъ приведенной пропорціи, то сжатіе сначала возрастаетъ, достигаетъ максимума и потомъ, при еще болѣемъ избыткѣ, убываетъ до 0. Максимумъ сжатія составляетъ до 7% и соответствуетъ или 20—30 об. метилового эфира на 1 об.  $\text{HCl}$ , или 15—20 об.  $\text{HCl}$  на 1 об. эфира. При уменьшеніи давленія сжатіе уменьшается; тоже если впускать въ смѣсь воздухъ; тоже при возвышеніи температуры, но при 100° сжатіе еще не исчезаетъ. Въ охладительной смѣси эта газовая смѣсь сгущается въ жидкость, кипящую при  $-2^\circ$  (метил. эфиръ кипитъ при  $-21^\circ$ , жидкій хлороводородъ еще ниже) <sup>2)</sup>. Хлористый метилъ съ  $\text{HCl}$  не показываютъ ни сжатія, ни повышенія температуры сжиженія. Сжатіе наблюдалось тоже въ смѣси паровъ спирта и воды около 80°, но при 100° сжатія не было <sup>3)</sup>.

Реньо наблюдалъ, что упругость паровъ въ атмосферѣ газа всегда нѣсколько ниже, чѣмъ въ пустотѣ при той же температурѣ, и разница въ

<sup>1)</sup> Friedel, Bull. Soc. Chim. 24, 160; 1875.

<sup>2)</sup> Это повышеніе точки сжиженія говоритъ однако въ пользу мнѣнія Фриделя, который принимаетъ сжатіе въ парахъ, какъ слѣдствіе образованія въ паряхъ же химическаго соединенія между  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$ .

<sup>3)</sup> Centolcsi, Berl. Ber. 1873, 143.

особенности велика для летучихъ жидкостей, напр. для эфира. Для упругости водяныхъ паровъ эта разность доходить до  $\frac{1}{2}$  мм., для эфира въ 8—10 мм. Возможно, что здѣсь имѣется измѣненіе свойствъ одного газа подъ вліяніемъ другаго, но самъ Реньо даетъ другое объясненіе, которое тоже не лишено правдоподобности. Онъ замѣчаетъ, что 1) максимумъ упругости пара въ воздухѣ устанавливается чрезвычайно медленно, 2) стеклянные стѣнки прибора, заключающаго паръ, начинаютъ сгущать жидкость изъ пара раньше чѣмъ наступаетъ максимумъ. Напр. эфирные пары, имѣя упругость еще на 20—25 мм. ниже наибольшей, уже начинаютъ выдѣлять росу на стѣнкахъ. Такимъ образомъ можно предполагать, что упругость не доходитъ до максимума, потому что убыль вслѣдствіе постоянного осажденія на стѣнкахъ не успѣваетъ поозниться прибылью вслѣдствіе замедленія испаренія. Выше было приведено, что смѣсь метилового эфира и хлористаго водорода сжижается при температурѣ болѣе высокой, чѣмъ оба газа въ отдѣльности. Въ смѣси углекислоты и азота замѣчается обратное явленіе — пониженіе температуры перехода въ жидкое состояніе. Андриюзъ <sup>1)</sup> нашелъ, что абсолютная температура кипѣнія понижается отъ примѣси несгущаемаго газа. Такимъ образомъ въ смѣси 3 об. углекислоты и 4 об. азота не появляется никакой жидкости при какихъ угодно давленіяхъ до тѣхъ поръ, пока температура не опустится до  $-20^{\circ}$ , между тѣмъ какъ абсолютная температура кипѣнія чистой углекислоты лежитъ при  $+30,9^{\circ}$ .

До нѣкоторой степени аналогично пониженію точекъ плавленія въ смѣсяхъ и растворахъ пониженіе точекъ кипѣнія смѣшанныхъ жидкостей, слѣдовательно при образованіи смѣси паровъ. Выше было упоминаемо не разъ, что жидкости, не растворяющія другъ друга, показываютъ нерѣдко точки кипѣнія ниже точекъ кипѣнія обѣихъ жидкостей. Реньо, одинъ изъ первыхъ описавшихъ этотъ фактъ, объясняетъ его тѣмъ, что точка кипѣнія опредѣляется въ этомъ случаѣ суммою упругостей паровъ обѣихъ жидкостей, и когда эта сумма достигнетъ равенства съ атмосфернымъ давленіемъ, то жидкость закипаетъ. Такимъ образомъ сходство этого пониженія точки кипѣнія съ пониженіемъ точекъ плавленія въ смѣсяхъ чисто внѣшнее, случайное. Пониженіе точки кипѣнія бываетъ не только въ такомъ случаѣ, когда двѣ жидкости не растворяются, но и тогда, когда имѣется растворъ. Напр. валериановый альдегидъ, кипящій при  $93^{\circ}$ , кипитъ при  $80—85^{\circ}$ , если заключаетъ въ растворѣ воду. Если кипѣніе происходитъ при пониженной температурѣ, то и обратно (напр. при перегонкѣ) онъ долженъ сжижаться при пониженной температурѣ, т. е. должно произойти то же, что наблюдалъ Андриюзъ для сжиженія углекислоты, содержащей азотъ.

<sup>1)</sup> Andrews, C. R. 81, 277; 1875.

Химическія свойства газозъ при образованіи смѣси нерѣдко измѣняются. Такъ свѣченіе фосфора въ чистомъ кислородѣ начинается при 20—30°, отъ примѣси азота температура эта понижается ниже 20°, а въ присутствіи небольшого количества этилена и другихъ углеводородовъ повышается выше 30°. Температура воспламененія гремучаго газа понижается въ различной степени отъ примѣси газозъ, водорода, кислорода, углекислоты, и пониженіе это оказывается вовсе независимымъ отъ теплоемкости примѣшанныхъ газозъ или быстроты охлажденія въ нихъ <sup>1)</sup>). Наконецъ ничтожныя примѣси водорода, кислорода, хлора измѣняютъ быстроту соединенія хлора съ водородомъ подъ вліяніемъ свѣта (Бунзенъ и Роско). Такимъ образомъ подъ вліяніемъ этихъ примѣсей природа газа, къ которому онѣ примѣшаны, нѣсколько измѣняется, подобно тому какъ измѣняется нѣсколько природа воды въ присутствіи стекла, къ которому она прилипла.

Разложеніе газовыхъ смѣсей можетъ быть произведено посредствомъ дифузіи чрезъ пористыя тѣла, ступченіемъ твердыми веществами или жидкостями, сжиженіемъ одной или обѣихъ составныхъ частей посредствомъ охлажденія, удаленіемъ одной изъ составныхъ частей посредствомъ образованія химическаго соединенія съ третьимъ веществомъ, напр. посредствомъ фосфора удаляютъ изъ воздуха кислородъ, посредствомъ ѣдкаго кали — углекислоту и т. п.

Разложеніе дифузіею основано на томъ, что газы проходятъ чрезъ пористыя тѣла съ различною быстротою: чѣмъ газъ плотнѣе, тѣмъ медленнѣе онъ проходитъ. Возможность разложить составной газъ этимъ способомъ служитъ однимъ изъ средствъ для отлчія смѣси газозъ отъ ихъ химическаго соединенія. Но такъ какъ типическіе (жидкіе) растворы допускаютъ аналогичный способъ разложенія, то раздѣленіе посредствомъ дифузіи во всякомъ случаѣ не отличаетъ газозыя смѣси отъ растворовъ; отъ опредѣленныхъ же соединеній газозыя смѣси различаются посредствомъ отношенія своего къ дифузіи, потому что неизвѣстно еще, чтобы химическія соединенія разлагались ею.

При охлажденіи однородная смѣсь парозъ нерѣдко превращается въ двѣ несмѣшивающіяся жидкости, напр. гомологи этиловаго спирта и вода. Но и тамъ, гдѣ при охлажденіи долженъ образоваться однородный растворъ двухъ жидкостей, можно охлажденіемъ достигать отчасти ихъ раздѣленія. Въ этомъ случаѣ употребляютъ систему дробнаго охлажденія, подвергая смѣсь парозъ послѣдовательно различнымъ температурамъ. Такое дробное сжиженіе примѣняется въ техникѣ, въ выпокуреномъ производствѣ при перегонкѣ спирта, гдѣ его называютъ *дефлегмацією*. Дробное сжиженіе употребляется и въ

<sup>1)</sup> Bunsen, Gasometrische Methoden, 266; 1857.

лабораторіяхъ при перегонкѣ смѣсей жидкостей, близкихъ другъ къ другу по точкамъ кипѣнія; напр. при раздѣленіи гомологичныхъ спиртовъ, углеводовъ и пр. употребляютъ съ этою цѣлю Вюрцевскую трубку, дефлегматоръ Линемана и т. п.

**Растворы жидкостей въ жидкостяхъ.** Названіе раствора даютъ обыкновенно однороднымъ жидкостямъ непостояннаго состава, образующимся при взаимодѣйствіи жидкостей съ другими жидкостями, или съ твердыми веществами, или съ газами. Получаются такимъ образомъ три рода растворовъ, различіе которыхъ существуетъ однако только при образованіи или разложеніи ихъ; готовые же растворы, если только не идетъ дѣло объ ихъ разложеніи, представляютъ одинаковыя свойства, будутъ ли то растворы газовъ, или твердыхъ веществъ, или жидкостей въ жидкостяхъ. Поэтому всякій разъ, когда растворяется въ жидкости не жидкое вещество, мы можемъ разсматривать явленіе какъ-бы состоящимъ изъ двухъ процессовъ: обращенія вещества въ жидкость и растворенія этой жидкости въ другой жидкости. Такимъ образомъ растворы жидкостей въ жидкостяхъ представляютъ наиболѣе простой случай изъ настоящихъ растворовъ.

Если налить осторожно на поверхность воды слой спирта и оставить въ покоѣ, то сначала ясно видна граница между обѣими жидкостями. Но затѣмъ мало по малу граница между ними исчезаетъ, и спиртъ оказывается проникшимъ до самаго дна, а вода, несмотря на большій удѣльный вѣсъ въ сравненіи со спиртомъ, проникаетъ до самаго верха. Черезъ нѣсколько дней или недѣль вся жидкость дѣлается совершенно однородною, содержащею во всѣхъ слояхъ одни и тѣ же относительныя количества обѣихъ составныхъ частей. Такимъ образомъ получается растворъ жидкости въ жидкости или, вѣрнѣе сказать, взаимное раствореніе двухъ жидкостей.

При образованіи раствора всегда происходитъ измѣненіе объема, выдѣляется или поглощается тепло, и свойства обонхъ веществъ измѣняются. Растворъ хотя и показываетъ большую частію свойства промежуточные между свойствами составныхъ частей, но обыкновенно свойства его отступаютъ отъ арифметически средней величины изъ свойствъ составныхъ частей.

Растворы были въ послѣднее время часто предметомъ изслѣдованія, и фактовъ добыто много. Но приводить всѣ эти факты здѣсь, давать числа, добытыя для каждаго раствора по отношенію къ его свойствамъ, выдѣленію тепла и пр., нѣтъ никакой надобности. Для насъ важно замѣтить здѣсь только общія черты, свойственныя растворамъ, а не описывать отдѣльные растворы. Послѣднее должно входить въ описательную химію.

При образованіи большей части растворовъ наблюдается сжатіе. Напр. спиртъ и вода, сѣрная кислота и вода, соляные растворы и вода, спиртъ и эфиръ. Сжатіе показываютъ какъ тѣ растворы при образованіи которыхъ

выдѣляется тепло (напр. спиртъ и вода), такъ и тѣ, которые образуются съ поглощеніемъ тепла (напр. спиртъ и эфиръ). Но извѣстны также случаи, что при смѣшеніи двухъ жидкостей происходитъ расширеніе; примѣры: спиртъ и сѣрнистый углеродъ, сѣрнистый углеродъ и хлороформъ (Бюсси и Бишь). Сжатіе бываетъ однако чаще, чѣмъ расширеніе. Глицеринъ и вода не показываютъ ни сжатія, ни расширенія. Чтобы судить о томъ, происходитъ ли сжатіе, или расширеніе, достаточно бываетъ сравнить наблюденный удѣльный вѣсъ съ вычисленнымъ по формулѣ, приведенной на с. 186. При сличеніи вычисленныхъ удѣльныхъ вѣсовъ съ дѣйствительными для одной и той же пары веществъ, образующихъ растворъ, всегда замѣчается, что измѣненіе средняго удѣльнаго вѣса далеко не одинаково при разныхъ пропорціяхъ двухъ веществъ, что всегда бываетъ одна пропорція ихъ, для которой измѣненіе удѣльнаго вѣса наибольшее. Это наибольшее измѣненіе удѣльнаго вѣса однако не показываетъ еще наибольшаго сжатія или расширенія при образованіи раствора. Въ самомъ дѣлѣ, если напр. оказалось, что наибольшая разность удѣльнаго вѣса въ сравненіи съ вычисленнымъ  $+0,01$ , то эта величина при большихъ удѣльныхъ вѣсахъ представитъ собою меньшее сжатіе, чѣмъ при малыхъ. Поэтому, хотя сравненіе вычисленныхъ удѣльныхъ вѣсовъ съ найденными и позволяетъ судить приблизительно о степени сжатія при различныхъ пропорціяхъ и можетъ даже приблизительно указывать мѣсто наибольшаго сжатія въ ряду различныхъ составовъ, но точное опредѣленіе наибольшаго сжатія достигается только при сличеніи прямо вычисленнаго сжатія для различныхъ составовъ. Сверхъ того, разности удѣльныхъ вѣсовъ не даютъ намъ возможности сравнивать сжатія растворовъ, образованныхъ различными веществами. Для непосредственнаго же вычисленія сжатія вычисляютъ объемъ составныхъ частей до смѣшенія, вычитаютъ изъ него объемъ раствора, и полученную разность дѣлятъ или на весь объемъ до смѣшенія, или на весь объемъ послѣ смѣшенія. Если объемъ до смѣшенія  $V$ , а послѣ смѣшенія  $V'$ , то сжатіе будетъ

$$\frac{V - V'}{V} \dots \dots \dots (1)$$

Иногда выражаютъ сжатіе въ процентахъ первоначальнаго объема. Менделѣевъ <sup>1)</sup> употребляетъ слѣдующую формулу для вычисленія сжатія въ процентахъ:

$$C = pS \left( \frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right) + S \frac{100}{D} - 100 \dots (2)$$

$C$  означаетъ сжатіе,  $p$  есть процентное содержаніе жидкости въ смѣси, удѣльный вѣсъ этой жидкости  $d$ .  $S$  уд. в. раствора;  $D$  уд. в. второй жидкости. Объемы 1-ой жидкости, 2-ой жидкости и раствора ихъ, если  $P$

<sup>1)</sup> Менделѣевъ, О соединеніи спирта съ водою, 1865, 5.

количество 2-ой жидкости, будутъ  $\frac{p}{d}, \frac{P}{D}, \frac{P+p}{S}$  1)

следовательно сжатіе  $= \frac{p}{d} + \frac{P}{D} - \frac{P+p}{S}$

Если отнести сжатіе къ 100 объемамъ смѣси, то

$$C = \left( \frac{P}{D} + \frac{p}{d} - \frac{P+p}{S} \right) \frac{100}{P+p}$$

Отсюда, принимая во вниманіе, что  $P = 100 - p$ , и прозводя сокра- щенія, получимъ формулу (2). Такимъ образомъ, на основаніи знанія удѣль- ныхъ вѣсовъ и количествъ смѣшиваемыхъ веществъ, а также удѣльного вѣса раствора, опредѣляютъ сжатіе. Для примѣра привожу слѣдующія та- блицы:

Сжатіе при смѣшеніи спирта съ водою, по Менделѣеву 2).

Процентное содер- жаніе спирта въ смѣси, по вѣсу.	Сжатіе при 0°.	Сжатіе при 15°.	Сжатіе при 30°.
40	4,066	3,707	3,430
45	4,144	3,782	3,502
46	4,146	3,784	3,504
47	4,144	3,782	3,502
50	4,114	3,758	3,483

Другія изслѣдованія показали, что изъ всѣхъ смѣсей спирта съ водою наибольшія сжатія приходится на растворы, содержащіе отъ 40 до 50% спирта; таблица Менделѣева опредѣляетъ положеніе максимума болѣе точ- нымъ образомъ, указывая, что онъ лежитъ при 46% спирта. Этотъ ма- ксимумъ соответствуетъ пайному отношенію между спиртомъ и водою:  $C_2H_5O + 3H_2O$  (содержитъ ровно 46% спирта и 54% воды).

Бюсси и Бинье 3) показали слѣдующія сжатія и расширенія при обра- зованіи растворовъ.

#### Спиртъ и эфиръ.

Отношеніе количе- ства эфира къ спирт- у въ эквивален- тахъ.	Сжатіе по форму- лѣ $\frac{v-v'}{v}$	Отношеніе колич. эфира въ спирту въ эквивал.	Сжатіе по форму- лѣ $\frac{v-v'}{v}$
1 : 3	0,0070	2 : 1	0,0084
1 : 2	0,0074	3 : 1	0,0070
1 : 1½	0,0079	4 : 1	0,0069
1 : 1	0,0080	5 : 1	0,0061
1½ : 1	0,0091	6 : 1	0,0060

1) Удѣльн. вѣсъ есть вѣсъ единицы объема, слѣдовательно частное изъ аб- солютнаго вѣса и удѣльнаго вѣса показываетъ число объемовъ.

2) Менделѣевъ, О соедин. спирта съ водою. с. 96. Сжатіе выражено на 100 объ- емовъ раствора.

3) Vuesy и Vuignet, Jahresb. f. Ch. 1864, 68.

Наибольшее сжатіе соотвѣтствуетъ раствору  $1\frac{1}{2}$  экв. эфира на 1 экв. спирта. Здѣсь, какъ видно изъ сличенія съ предыдущей таблицей, сжатіе слабѣе, чѣмъ у спирта съ водою. Болѣе значительное сжатіе представляютъ синильная кислота и вода.

## Синильная кислота и вода.

Отношеніе колич. HCN къ водѣ въ эквив.	Сжатіе $\frac{r - r'}{r}$	Отношеніе HCN къ водѣ въ эквив.	Сжатіе $\frac{r - r'}{r}$
1 : 1	0,0328	1 : 3	0,0623
1 : $1\frac{1}{2}$	0,0541	1 : $3\frac{1}{2}$	0,0535
1 : 2	0,0603	1 : 4	0,0468
1 : $2\frac{1}{2}$	0,0611		

Наибольшее сжатіе соотвѣтствуетъ  $2\text{HCN} + 3\text{H}_2\text{O}$  <sup>1)</sup>.

## Спиртъ и сѣрнистый углеродъ.

Отношеніе кол. $\text{CS}_2$ къ спирту въ эквив.	Расширен. $\frac{r' - r}{r}$	Отношеніе $\text{CS}_2$ къ спирту въ эквив.	Расширен. $\frac{r' - r}{r}$
1 : 3	0,0060	2 : 1	0,0075
1 : 2	0,0066	3 : 1	0,0071
1 : $1\frac{1}{2}$	0,0082	4 : 1	0,0066
1 : 1	0,0091	5 : 1	0,0058
$1\frac{1}{4}$ : 1	0,0104	6 : 1	0,0057
$1\frac{1}{2}$ : 1	0,0080		

Наибольшее расширеніе приходится на  $1\frac{1}{4} \text{CS}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ . Соотвѣтствуетъ ли наибольшее расширеніе дѣйствительно такому отношенію или быть можетъ оно соотвѣтствуетъ отношенію 1 : 2, что представляется съ перваго взгляда болѣе правдоподобнымъ, сказать нельзя, не разсматривъ подлинной работы Бюсси и Бише и не подвергнувъ ея подробной критикѣ, что было бы здѣсь неумѣстно.

Мариньякъ произвелъ особые опыты, чтобы убѣдиться, что разъ образовавшійся растворъ, при сохраненіи той же температуры, не мѣняетъ современемъ своего объема. Эти опыты показали, что измѣненія объема не происходятъ.

Сжимаемость отъ давленія смѣсей спирта съ водою меньше, чѣмъ вычисленная; наибольшее уменьшеніе сжимаемости соотвѣтствуетъ 40% (вѣсов.) спирту (Дюпре и Педжъ) <sup>2)</sup>. Коэффициентъ расширенія отъ тепла, напротивъ того, увеличивается при смѣшеніи спирта съ водою, и наибольшее увеличеніе, по тѣмъ же наблюдателямъ, соотвѣтствуетъ 40 вѣс. процентамъ спирта. 100 объемовъ раствора этого состава, взятые при  $+10^\circ$ , расши-

<sup>1)</sup> Выражая составъ общепринятыми формулами, а не эквивалентами, какъ въ таблицѣ.

<sup>2)</sup> Dupré u. Page, Jahresb. f. Ch. 1869, 97.

ряются, при нагреваніи до 20°, до 100,783 объемовъ, а сумма тѣхъ же вѣсовыхъ количествъ спирта и воды, не соединенныхъ, возрастаетъ при нагреваніи отъ 10 до 20° въ отношеніи 100,601 : 100. Съ перваго взгляда можетъ показаться противорѣчіемъ, что при смѣшеніи спирта съ водою сжимаемость отъ давленія уменьшается, а расширеніе отъ теплоты увеличивается. Это противорѣчіе устраняется, если принять въ соображеніе, что спиртъ съ водою соединяются со сжатіемъ, и что сжатіе, какъ видно изъ таблицы Менделѣева, уменьшается по мѣрѣ возвышенія температуры. Слѣдовательно при нагреваніи должно происходить двойное расширеніе раствора: тепловое и вслѣдствіе возвращенія спирта и воды къ объемамъ, принадлежащимъ имъ въ отдѣльномъ состояніи. Такимъ образомъ та доля коэффициента расширенія, которая соответствуетъ чисто физическому расширенію гидрата спирта отъ тепла, можетъ быть на самомъ дѣлѣ меньше вычисленной, какъ и коэффициентъ сжимаемости отъ давленія. Что же касается послѣдняго, то уменьшеніе его согласно съ возрастаніемъ плотности при образованіи раствора. Для смѣсей метиловаго спирта съ водою Дюпре и Педжъ тоже наблюдали возрастаніе коэффициента расширенія отъ тепла и уменьшеніе сжимаемости отъ давленія; эти двѣ жидкости тоже соединяются со сжатіемъ, и сжатіе уменьшается при возвышеніи температуры <sup>1)</sup>.

Высота поднятія въ волосныхъ трубкахъ смѣсей спирта съ водою меньше, нежели вычисленная средняя высота поднятія составныхъ частей (Дюпре и Педжъ). Замѣчательно, какъ сильно иногда измѣняются капиллярныя свойства жидкости отъ ничтожной примѣси другой жидкости. По Вальсону, достаточно  $\frac{1}{10000}$  ч. спирта въ водѣ, чтобы понизить въ капиллярной трубкѣ высоту столба ея, имѣющую 41,18 мм., на 0,2 мм. Точно также по Дюкло <sup>2)</sup> достаточно прибавить одну каплю уксуснаго эфира къ 10 куб. с. спирта, чтобы замѣтно увеличить при вытеканіи число капель, даваемое тѣмъ же объемомъ жидкости; напр. при + 4° вмѣсто 122 образовалось 126 капель. Онъ основываетъ на этомъ явленіи способъ открытія слѣдовъ летучихъ примѣсей въ винахъ и вообще въ спиртныхъ жидкостяхъ.

Замерзаніе растворовъ жидкостей въ жидкостяхъ было изслѣдовано главнымъ образомъ на растворахъ спирта въ водѣ и сѣрной кислоты въ водѣ. Спиртъ не замерзаетъ ни при какихъ температурахъ, а потому понятно, что прибавленіе его къ водѣ вызываетъ пониженіе точки замерзанія. Вмѣстѣ съ тѣмъ понижается также температура наибольшей плотности, свойственная водѣ. До тѣхъ поръ, пока содержаніе спирта въ смѣси не дойдетъ до

<sup>1)</sup> Изъ чиселъ, приводимыхъ Дюпре и Педжемъ (Ж. Х. О. 1873 [2], 183), вычисляется сжатіе для 50% смѣси при 10° 3,616% и при 20° 3,575%.

<sup>2)</sup> Duclaux, Ann. de Chim. Phys. [5], 2.



10%, пониженіе точки замерзанія идетъ чрезвычайно правильно, слѣдую за-  
кону Рюдорфа, открытому этимъ физикомъ для соляныхъ растворовъ. А именно  
пониженіе пропорціонально процентному содержанію спирта въ растворѣ; на  
каждый процентъ спирта пониженіе точки замерзанія =  $0,45^{\circ}$ . Это видно  
изъ слѣдующихъ чиселъ, данныхъ Росети <sup>1)</sup>.

Процентное со- держаніе спирта въ смѣси.	Температура наи- большей плотно- сти.	Точка замерзанія.
5,85	+ 3,17°	— 2,63°
7,60	+ 1,82 .	— 3,54
9,75	— 0,19	— 4,45
14,62	— 8,48	— 7,47
19,50	—	— 12,10

При содержаніи спирта, превышающемъ 10%, пониженіе точки замерза-  
нія идетъ быстрее. Температура наибольшей плотности понижается быстрее  
чѣмъ точка замерзанія, такъ что при 14,4% спирта обѣ температуры со-  
падаютъ ( $-7,35^{\circ}$ ). Замерзаніе растворовъ сѣрной кислоты и воды изуча-  
лось въ послѣднее время Пфаундлеромъ <sup>2)</sup>. Смѣси, содержащія немного воды,  
имѣютъ точку замерзанія, лежащую выше  $0^{\circ}$  и представляютъ максимумъ,  
соотвѣтствующій гидрату  $H_2SO_4 + H_2O$  (при  $+8,81^{\circ}$ ) <sup>3)</sup>. Растворы проме-  
жуточные между  $H_2SO_4$  и этимъ гидратомъ, имѣютъ точки плавленія, ле-  
жащія ниже точекъ плавленія обѣихъ жидкостей, минимумъ  $-31,20^{\circ}$  соот-  
вѣтствуетъ содержанію 92,8% моногидрата ( $H_2SO_4$ ). При возрастаніи ко-  
личества воды болѣе  $1H_2O$  на  $1H_2SO_4$  точка замерзанія быстро опускается  
и наконецъ дѣлается вовсе недостижимою при тѣхъ средствахъ полученія  
холода, какими мы располагаемъ. Такія незамерзающія смѣси содержатъ  
отъ 36 до 72% сѣрной кислоты. При еще большемъ количествѣ воды точка  
замерзанія опять повышается и тогда слѣдуетъ закону Рюдорфа; причемъ  
пониженіе пропорціонально содержанію гидрата  $H_2SO_4 + 6H_2O$ .

Упругость паровъ, выдѣляющихся изъ раствора жидкости въ жидкости,  
бываетъ обыкновенно меньше суммы упругостей паровъ обѣихъ жидкостей  
при той же температурѣ. Реньо <sup>4)</sup> показалъ это для смѣсей сѣрнистаго  
углерода съ четырехъ-хлористымъ углеродомъ ( $CCl_4$ ) и бензола со спиртомъ.  
Во многихъ случаяхъ эти растворы давали даже паръ съ меньшею упру-  
гостью, чѣмъ упругость паровъ наиболѣе летучей изъ двухъ жидкостей.  
Вюльнеръ <sup>5)</sup> нашелъ то же самое для смѣсей спирта съ водою и спирта

<sup>1)</sup> Rossetti, Jahresb. f. Ch. 1870, 69.

<sup>2)</sup> См. Ж. Х. О. 1876 [2], 171.

<sup>3)</sup>  $H_2SO_4$  плавится при  $+6,79^{\circ}$ .

<sup>4)</sup> Regnault, Jahresb. f. Ch. 1863, 71.

<sup>5)</sup> Wüllner, Jahresb. f. Ch. 1866, 32.

съ эфиромъ. Напр. смѣсь 1 вѣс. части спирта и 1 вѣс. ч. воды представляетъ слѣдующія упругости:

Температура.	Упругость водя- наго пара.	Упругость паровъ спирта.	Упругость паровъ 50% спирта.	Отношеніе упру- гости смѣси къ суммѣ упругостей составныхъ ча- стей.
11,8°	10,32 мм.	29,75 мм.	23,90 мм.	0,597
20,5	17,93	49,05	39,26	0,587
30,4	32,27	84,10	68,76	0,591
40,0	54,90	137,00	116,75	0,599
50,5	94,31	225,00	189,86	0,595
60,3	151,25	354,68	300,75	0,594
70,0	234,12	543,10	463,55	0,595
80,4	360,49	824,86	705,65	0,595
81,7	380,63	873,81	747,73	0,596

Исследования Вюльнера показываютъ, что отношеніе упругости пара смѣси къ суммѣ упругостей паровъ постоянно при различныхъ температурахъ для смѣси, содержащей равныя количества обѣихъ составныхъ частей. Въ смѣсяхъ другаго состава получаются другія отношенія упругостей, и они менѣе постоянны при различныхъ температурахъ для одной и той же смѣси. Такимъ образомъ растворы жидкостей въ жидкостяхъ отличаются отъ жидкихъ смѣсей своею упругостью пара, потому что упругость паровъ двухъ смѣшанныхъ, нерастворяющихся другъ друга, жидкостей приблизительно равна суммѣ упругостей пара обѣихъ жидкостей, взятыхъ отдѣльно; у растворовъ же она всегда меньше. Смѣсь эфира и воды тоже представляетъ упругость пара меньшую суммы упругостей воды и эфира, но очень близкую къ упругости одного эфира.

Точки кипѣнія растворовъ всегда ниже арифметически среднихъ точекъ кипѣнія ихъ составныхъ частей. Напр. смѣсь 1 ч. эфира и 2 ч. сѣрнистаго углерода кипитъ при 38°, сѣрни. углеродъ кипитъ при 47,7°, эфиръ при 35,5°, слѣдовательно средняя температура кипѣнія была бы въ этомъ случаѣ 43,6°; 30% спиртъ кипитъ при 84,01°, а вычисленная температура кипѣнія 92,95°, слѣдовательно разница—8,94°; изъ всѣхъ смѣсей спирта и воды эта представляетъ наибольшее отступленіе точки кипѣнія отъ вычисленной. Чтобы опредѣлять эти точки кипѣнія растворы нужно нагревать съ восходящимъ холодильникомъ для того, чтобы пары, сгустившись въ жидкость, падали обратно въ сосудъ, въ которомъ производятъ кипѣніе, и такимъ образомъ составъ раствора не измѣнялся бы во время кипѣнія. Если же производить опредѣленіе температуры кипѣнія такъ, какъ это дѣлается для жидкостей постоянного состава, т. е. производя перегонку, то не получится постоянной температуры кипѣнія и термометръ будетъ постоянно подниматься по мѣрѣ отгонки болѣе летучей жидкости.

Теплоемкость при образованіи раствора жидкости въ жидкости большею частью увеличивается, т. е. для нагреванія на 1° требуется больше тепла, чѣмъ на нагреваніе (тоже на 1°) составныхъ частей раствора, взятыхъ отдѣльно. Дюпре и Пэддъ, Шюлеръ и другіе показали это для всѣхъ смѣсей спирта съ водою. Бюсси и Бинье <sup>1)</sup> показали то же самое для большого количества другихъ растворовъ: синильной кислоты и воды, спирта и сѣрнистаго углерода, спирта и эфира, эфира и сѣрнистаго углерода, спирта и хлороформа, эфира и хлороформа.

Теплоемкость смѣсей спирта съ водою, по Дюпре и Пэддъ.

Процентное со- держаніе спирта по вѣсу.	Найденная тепло- емкость.	Вычисленная теплоемкость.	Разность между найд. и вычисл. теплоемкостью.
10	1,0357	0,9604	+ 0,0753
20	1,0436	0,9208	0,1217
30	1,0260	0,8812	0,1447
40	0,9680	0,8417	0,1263
45	0,9419	0,8219	0,1199
50	0,9063	0,8021	0,1041
60	0,8433	0,7625	0,0807
70	0,7844	0,7230	0,0614
80	0,7169	0,6834	0,0334
90	0,6576	0,6438	0,0137
100	0,6043	—	—

Въ смѣсяхъ метиловаго спирта съ водою тоже происходитъ возрастаніе теплоемкости при ихъ образованіи. Нѣкоторые растворы жидкостей въ жидкостяхъ не измѣняютъ теплоемкости при своемъ образованіи, таковы: хлороформъ и сѣрнистый углеродъ, бензолъ и хлороформъ (Шюлеръ) <sup>2)</sup>, растворы фосфора, сѣры, іода, брома въ сѣрнистомъ углеродѣ (Мариньякъ) <sup>3)</sup>. Наконецъ есть тоже растворы, при образованіи которыхъ теплоемкость уменьшается. Сюда принадлежатъ растворы сильныхъ минеральныхъ кислотъ въ водѣ, сѣрной, азотной, соляной; нѣкоторые растворы ихъ имѣютъ даже теплоемкость меньшую, чѣмъ одна вода, въ нихъ заключающаяся, т. е. для нагреванія такихъ растворовъ требуется меньше тепла, чѣмъ для одной воды, находящейся въ растворѣ. При этомъ уменьшеніе теплоемкости тѣмъ больше, чѣмъ больше воды въ растворѣ (Томсенъ, Мариньякъ) <sup>4)</sup>. При разбавленіи водныхъ растворовъ вообще замѣчается уменьшеніе теплоемкости, и не только для растворовъ жидкихъ кислотъ, но также для растворовъ щелочей и солей. Какъ примѣръ растворовъ съ уменьшенною теплоемкостью, привожу растворы сѣрной кислоты въ водѣ (по Томсену).

<sup>1)</sup> Bussy u. Buignet, Jahresb. f. Ch. 1867.

<sup>2)</sup> Schüller, Jahresb. f. Ch. 1870, 89.

<sup>3)</sup> Marignac, ib. 107.

<sup>4)</sup> Thomsen, ib. 97.

Составъ раство- ра.	Теплоемкость.	Молекулярная теплоемкость <sup>1)</sup> .	Молекул. тепло- емкость одной молекулы, заключен. въ растворѣ.	Разность между числами 4-го и 3-го столбца.
$\text{SO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	0,545	92,7	80	+ 2,7
$\text{SO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$	0,700	182,0	180	+ 2,0
$\text{SO}_3 + 20\text{H}_2\text{O}$	0,821	361,2	360	+ 1,2
$\text{SO}_3 + 50\text{H}_2\text{O}$	0,918	900	900	0
$\text{SO}_3 + 100\text{H}_2\text{O}$	0,956	1797	1800	- 3
$\text{SO}_3 + 200\text{H}_2\text{O}$	0,977	3595	3600	- 5

Уменьшеніе теплоемкости при разбавленіи водныхъ растворовъ видно напр. изъ слѣдующаго: растворъ  $\text{NaHO}$  въ 15 мол. воды требуетъ 272,9 единицъ тепла для своего нагрѣванія на  $1^\circ$ ; при разбавленіи этого раствора еще 15 молек. воды (270 гр.) получается жидкость, которая требуетъ для своего нагрѣванія не 542,7 ед. т., какъ бы слѣдовало, если при смѣшеніи не происходило бы никакого измѣненія веществъ, а только 533 ед. т. Выше было указано, что при разбавленіи водою водныхъ растворовъ постоянно наблюдается еще другое явленіе—сжатіе. Но не всегда сжатіе сопровождается уменьшеніемъ теплоемкости; такъ смѣси этилового или метилового спирта съ водою, не смотря на сжатіе, показываютъ возрастаніе теплоемкости.

Показатели преломленія смѣсей спирта съ водою, по наблюденіямъ Де-Виза, отличаются отъ вычисленныхъ показателей преломленія. При прибавленіи воды къ спирту показатель преломленія сперва возрастаетъ и достигаетъ максимума при содержаніи 1 вѣс. ч. воды на 4 ч. спирта ( $20\%$  сп.), затѣмъ непрерывно уменьшается вплоть до показателя преломленія чистой воды.

Химическія свойства нерѣдко измѣняются при образованіи растворовъ. Во первыхъ, извѣстно, что твердыя вещества растворяются въ смѣси двухъ жидкостей въ нѣсколько большее количество, чѣмъ въ тѣхъ же жидкостяхъ, взятыхъ порознь. Абсолютный спиртъ не растворяетъ кристаллическаго сахара, водный спиртъ слабый растворяетъ однако больше сахара, чѣмъ слѣдовало бы, если сахаръ растворялся только въ водѣ, заключенной въ спиртѣ. Напротивъ того въ крѣпкомъ спиртѣ растворяется сахара меньше, чѣмъ въ томъ же количествѣ воды, какое заключено въ этомъ спиртѣ (Шейблеръ <sup>2)</sup>). Уменьшеніе растворимости твердаго вещества при смѣшеніи двухъ жидкостей видно напр. изъ того, что если къ насыщенному раствору поваренной соли въ водѣ прибавить спирту, то значительная часть соли осаждается. 1 ч. цинхонина растворяется при  $17^\circ$  въ 128,2 ч. спирта, въ 356,5 ч. хлороформа и въ 17,6 ч. смѣси, состоящей изъ 72,5% хлороформа и 27,5% спирта (Уде-

<sup>1)</sup> Т. е. произведеніе изъ теплоемкости на такъ называемый молекулярный вѣсъ раствора, напр. для раствора  $\text{SO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  теплоемкость (0,545) множится на (80 + 90).

<sup>2)</sup> Scheibler, Berl. Ber. 1872, 348.

манъ) <sup>1)</sup>. Такимъ образомъ цинхонинъ въ смѣси хлороформа и спирта растворяется лучше, чѣмъ въ каждой изъ жидкостей, взятой въ чистомъ видѣ. Пироксилинъ не растворяется ни въ спиртѣ, ни въ эфирѣ, но растворяется въ смѣси ихъ; карамелинъ В Желп не растворяется въ холодной водѣ или въ 90% спиртѣ, но растворяется легко въ 60% спиртѣ и т. п. Но актъ растворенія можетъ вызвать и болѣе значительныя измѣненія въ химическихъ свойствахъ, оказывая вліяніе на способность веществъ входить въ настоящія химическія реакціи. Напр. по Ванклинну <sup>2)</sup> натрій не дѣйствуетъ ни на іодистый этиль, ни на эфиръ, отдѣльно взятые, иже 100°, но дѣйствуетъ на смѣсь ихъ уже на холоду, образуя  $\text{Na}_2\text{J}$ .

При образованіи растворовъ жидкостей въ жидкостяхъ всегда происходитъ измѣненіе температуры—повышеніе или пониженіе ея <sup>3)</sup>. Иногда эти измѣненія едва ощутимы, иногда они очень значительны. Для примѣра привожу слѣдующія числа. Если смѣшиваются при 20° равные объемы двухъ жидкостей, то измѣненіе температуры (по Бюсси и Бивье) показываютъ: спиртъ и сѣрнистый углеродъ — 5,6°, спиртъ и эфиръ — 3,2°, уксусная кислота и вода — 1,2°, хлороформъ и спиртъ + 2,9°, спиртъ и вода + 7,3°, хлороформъ и эфиръ + 14,4°. Но Бюсси и Бивье опредѣляли только измѣненія температуры, не вычисляя, сколько единицъ тепла выдѣляется, для чего потребовалось бы еще знаніе теплоемкостей растворовъ. Такія измѣненія температуръ имѣютъ по преимуществу качественное значеніе, потому что они не даютъ возможности опредѣлять, какому процентному составу соотвѣтствуетъ наибольшее выдѣленіе или поглощеніе тепла; а также они не позволяютъ сравнивать между собою различныя жидкости по ихъ способности выдѣлять тепло. Но уже Бюсси и Бивье могли указать нѣкоторыя общія вліянія на выдѣленіе тепла при образованіи растворовъ.

Изъ изслѣдованій Бюсси и Бивье, а также другихъ химиковъ видно, что выдѣленіе тепла при образованіи растворовъ жидкостей въ жидкостяхъ зависитъ: 1) отъ температуры, при которой растворъ образуется, 2) у одной и той же пары веществъ зависитъ отъ относительныхъ количествъ ихъ и 3) отъ природы смѣшиваемыхъ веществъ.

1) Вліяніе температуры наблюдали Бюсси и Бивье, которые на трехъ изслѣдованныхъ имъ случаяхъ замѣтили, что поглощеніе тепла возрастаетъ при возвышеніи начальной температуры.

<sup>1)</sup> См. Ж. Х. О. 1873 [2], 46.

<sup>2)</sup> Wanklyn, Jahresb. f. Ch. 1868.

<sup>3)</sup> Bussy u. Bignet, ib. 1864, 62; Favre, ib. 66, Dupré u. Page, ib. 1869, 95; Maignac, ib. 123; Dupré, ib. 1872, 55; Winkelmann, ib. 1873, 59. Кроме того ср. термохимическія работы Абрія, Гесса, Томсена, Вертело, Поаундлера.

	Начальная температура.	Охлаждение.
Синильная к. и вода, равные объемы.	0°	— 6,4°
Синильная к. и вода, равные объемы.	+ 14°	— 9,75
Странный углеродъ и спиртъ, равные объемы.	0°	— 3°
Уксусная к. и вода, 1 экв. на 2 экв.	+ 21,9°	— 5,6
	+ 17,1°	— 2,5°
	+ 32,4	— 3,4

Бертелло показалъ, что эти измѣненія въ выдѣляемомъ теплѣ составляютъ слѣдствіе во первыхъ того, что тепловой эффектъ при образованіи растворовъ вообще невеликъ, и, во вторыхъ, слѣдствіе того, что теплоемкость происходящихъ веществъ другая, чѣмъ дѣйствующихъ. Это выводится изъ общей формулы, данной Бертелло для зависимости выдѣляемой энергии отъ температуры и доказанной въ главѣ I (см. уравненіе 10 и 11).

Изъ уравненія

$$(11) \dots \dots \dots Q^t = Q_T + (c - c') (T - t)$$

мы видимъ, что если  $Q_T$  мало, то второй членъ второй части уравненія долженъ значительно вліять на величину  $Q_T$  и что этотъ второй членъ зависитъ отъ измѣненія теплоемкостей при образованіи раствора. Бюсси и Бинье нашли, что теплоемкость возрастаетъ при смѣшеніи синильной кислоты съ водою или спирта съ страннымъ углеродомъ. Слѣдовательно  $c' > c$  и  $(c - c')$  величина отрицательная. Поэтому если  $Q_T$  выражаетъ поглощеніе тепла при высшей температурѣ, чѣмъ  $t$ , то величина  $(T - t)$  положительная, и произведеніе  $(c - c') (T - t)$  величина отрицательная, Изъ этого видно, что поглощеніе тепла при низшей температурѣ  $t$  должно быть меньше, чѣмъ при высшей  $T$ , что и показываютъ опыты Бюсси и Бинье. Такимъ образомъ выдѣляемое тепло находится въ необходимой связи съ измѣненіемъ теплоемкостей, происходящемъ при этомъ.

2) Измѣненія въ выдѣленіи тепла при вариации количественнаго состава раствора изслѣдовались преимущественно на водныхъ растворахъ. Водные растворы различнаго состава разбавлялись водою и при этомъ измѣряли тепловой эффектъ. Эти изслѣдованія показали, что тепловой эффектъ вовсе не прекращается съ первыми прилитыми порціями воды, но что часто онъ можетъ быть прослѣженъ до весьма сильнаго разбавленія, т. е. разбавленный уже растворъ выдѣляетъ (или поглощаетъ) тепло при разбавленіи новымъ количествомъ воды. При этомъ съ каждою вѣсовой частью воды, прибавляемою къ раствору постояннаго количества раствореннаго вещества, напр. кислоты, спирта и пр., выдѣленіе тепла все уменьшается (на тѣ же количества смѣшиваемыхъ веществъ или на то же количество прибавляемой воды), и, дойдя до нуля, въ нѣкоторыхъ случаяхъ переиначиваетъ знакъ, и при дальнѣйшемъ разбавленіи наконецъ совершенно исчезаетъ. Привожу нѣсколько примѣровъ.

## Дѣйствіе воды на 1 экв. метилового спирта, по Фавру.

Къ 1 экв.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  последовательно прибавлялось по 4 экв. воды и наблюдалось при каждом прибавленіи слѣдующее выдѣленіе тепла:

Число экви-валентовъ воды.	Выдѣляемое тепло въ большихъ калоріяхъ.	Число экви-валентовъ воды.	Выдѣляемое тепло въ большихъ калоріяхъ.
4	+ 0,605	4	0,054
4	0,336	4	0,046
4	0,197	4	0,036
4	0,126	4	0,019
4	0,062		

Выдѣленіе тепла при разбавленіи сѣрной кислоты водою, по Пфаундлеру <sup>1)</sup>.

Составъ раствора.	Количество тепла выдѣляемаго при прибавленіи къ раствору избытка воды.		Количество выдѣляемаго тепла.	
	На 1 граммъ раствора.	На 1 гр. $\text{H}_2\text{SO}_4$ содержащейся въ растворѣ.	При образованіи раствора изъ 1 гр. моногидрата ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).	На каждый эквивалентъ <sup>2)</sup> воды, прибавляемый къ 1 гр. моногидрата при образованіи раствора.
$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	181,16	181,16	0	0
$\text{SO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	130,66	142,69	38,47	—
$\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	94,15	111,44	69,72	69,72
$\text{SO}_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	73,06	93,19	87,97	—
$\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	56,84	77,72	103,44	33,72
$\text{SO}_3 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	47,05	68,66	112,50	—
$\text{SO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	40,15	62,31	118,85	15,41
$\text{SO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	28,50	49,43	131,73	12,88
$\text{SO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	21,04	40,36	140,80	9,07
$\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$	15,73	33,07	148,09	7,29
$\text{SO}_3 + 120\text{H}_2\text{O}$	0	0	181,16	—

Изъ этой таблицы видно, что чѣмъ больше воды за-разъ прибавляется къ моногидрату  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , тѣмъ меньше выдѣленіе тепла приходится на каждый эквивалентъ (или вѣсовую часть) прибавляемой воды.

<sup>1)</sup> Pfaundler, Jahresh. f. Ch. 1869, 125. Калорія въ этой табл. малая.

<sup>2)</sup> 1 эквив. воды =  $\text{HO} = 9$ .

Выдѣленіе тепла при разбавленіи водою раствора ѣдкаго кали,  
по Вертело <sup>1)</sup>).

Составъ раствора.	Теплота, выдѣляемая при разбавленіи раств. до со- держанія въ немъ 200 Н <sub>2</sub> О.
КНО + 3,06 Н <sub>2</sub> О (насыщ.) . . . . .	+ 2,38 больш. кал.
3,28 . . . . .	2,11 „
3,52 . . . . .	1,95 „
4,11 . . . . .	1,41 „
5,20 . . . . .	0,95 „
7,02 . . . . .	0,57 „
11,00 . . . . .	+ 0,13 „
15,3 . . . . .	— 0,06 „
32,3 . . . . .	— 0,06 „
46 . . . . .	— 0,03 „
48 . . . . .	— 0,03 „
54 . . . . .	— 0,03 „
55,3 . . . . .	— 0,025 „
61,6 . . . . .	— 0,025 „
111 . . . . .	— 0 „

По Мариньяку 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub> соляные растворы при разбавленіи равнымъ объемомъ воды показываютъ выдѣленіе или поглощеніе тепла, обыкновенно не превышающіе 0,2<sup>0</sup>; 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> растворы при разбавленіи равнымъ объемомъ воды выдѣляютъ или поглощаютъ уже почти вчетверо меньше тепла, чѣмъ 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>-ные; у 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub><sup>0</sup>/<sub>10</sub> растворовъ выдѣленіе тепла уменьшается почти въ 16 разъ, и въ болѣе слабыхъ растворахъ выдѣленіе и поглощеніе тепла почти неощутимы.

Такъ какъ по мѣрѣ разбавленія раствора выдѣленіе тепла при дальнѣйшемъ разбавленіи приближается къ 0, то количество выдѣляемаго тепла должно приближаться къ предѣлу, когда количество присоединяемой сразу воды возрастаетъ до безконечности. Напр. Томсенъ изъ своихъ опытовъ вычисляетъ, что предѣльное количество тепла, развиваемое сѣрною кислотой при соединеніи съ избыткомъ воды, есть + 17,99 больш. кал. на 1 мол. Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, выраженную въ граммахъ (т. е. на 98 гр.); при соединеніи съ 1599 мол. Н<sub>2</sub>О (въ грам.) выдѣляется + 17,98, слѣдовательно при такомъ количествѣ воды предѣлъ уже почти достигнутъ.

Непрерывное измѣненіе количества выдѣляемаго тепла при постепенномъ нарастаніи количества воды въ растворѣ, позволяетъ выражать первую величину въ функціи второй, или изображать постепенный ходъ измѣненія выдѣляемаго тепла кривыми линиями. Такъ Томсенъ для теплоты,

<sup>1)</sup> См. Ж. Х. О. 1873 (2), 219.



выдѣляемой при соединеніи сѣрной кислоты съ водою, находить формулу:

$$W = \frac{n}{n+1,8615} \cdot 17,994.$$

Въ ней  $W$  количество выдѣляемаго тепла въ большихъ calorіяхъ, а  $n$  число эквивалентовъ воды, при присоединеніи которыхъ къ моногидрату, выдѣляется тепло  $W$ . Бертело изъ своихъ опытовъ вычислилъ слѣдующія формулы:

$$\text{для раствора HCl въ водѣ: } Q = \frac{11,62}{n}$$

$$\text{для раствора HBr въ водѣ: } Q = \frac{12,06}{n} - 0,2$$

Эта послѣдняя формула имѣеть значеніе только до  $n = 40$ ; для болѣе слабыхъ растворовъ членъ 0,2 должно отбрасывать. Формулы Бертело выражаютъ величину другого рода, чѣмъ формула Томсена. Онѣ показываютъ, сколько тепла ( $Q$ ) выдѣляется при разбавленіи до одной и той же концентрации (около 250  $H_2O$  на 1 най галоидо-водорода) растворовъ различнаго состава, т. е. содержащихъ уже  $n$  частей воды.

Если сравнивать между собою количества тепла, выдѣляемая при образованіи одного и того же количества раствора переменными количествами обѣихъ жидкостей, то замѣчается, что извѣстному процентному содержанію составныхъ частей соответствуетъ наибольшій тепловой эффектъ, максимумъ выдѣленія или поглощенія тепла. Напр. Бюсен и Винье нашли, что наибольшія переменны температуры (что, впрочемъ, не то же самое, что наибольшее выдѣленіе тепла) соответствуютъ образованію растворовъ слѣдующаго процентнаго содержанія:

Растворы.		Измѣненія температуры.
1	экв. спирта . . . . .	46 гр. {
2	» сѣрни. углерода . . . . .	76 » } — 5,9°
1	» хлороформа . . . . .	50 » } — 5,1
3 <sup>1</sup> / <sub>7</sub>	» сѣрни. углерода . . . . .	50 » }
1	» спирта . . . . .	30,66 } — 3,6
1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	» эфира . . . . .	37,00 }
1	» эфира . . . . .	39,37 } — 3,6
1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	» сѣрни. углерода . . . . .	60,63 }
1	» уксусной к. . . . .	76,93 } — 2,5
2	» воды . . . . .	23,07 }
1	» хлороформа . . . . .	39,33 } + 4,65
4	» спирта . . . . .	60,67 }
1	» спирта . . . . .	29,87 } + 9,1
12	» воды . . . . .	70,13 }

Начальная температура была 15—21°. По Дюпре и Паджу при приготвлении постоянного количества (5 гр.) смеси спирта и воды, различного процентного состава, выделяются следующие количества тепла:

Проценти со- держ. спирта по вѣсу.	Выделяемое тепло въ ма- лыхъ калор.
90	7,702
80	12,477
70	18,820
60	27,262
50	35,585
45	38,809
40	44,863
30	47,980
20	43,954
10	26,685

Максимумъ соответствуетъ образованію 30% спирта. Такимъ образомъ наибольшее выдѣленіе тепла при смѣшеніи спирта съ водою (на постоянное количество смеси) соответствуетъ тому же составу, для котораго замѣчено: 1) наибольшее возрастаніе теплоемкости, 2) наибольшее пониженіе точки кипѣнія и 3) наибольшее пониженіе капиллярной константы. И составъ этотъ не совпадаетъ съ составомъ для наибольшаго сжатія,  $C_2H_6O + 3H_2O$ .

При образованіи постоянного количества растворовъ различного процентнаго состава не только бываетъ различна абсолютная величина выделяемаго тепла, но и самый знакъ его можетъ быть различенъ, т. е. растворы одного состава образуются съ выдѣленіемъ, а другаго—съ поглощеніемъ тепла. Такое явленіе, по наблюденіямъ Бюсси и Бише, представляютъ смѣси спирта и хлороформа.

Растворъ.	Измѣненіе температуры.	Растворъ.	Измѣненіе температуры.
6 экв. хлороф. 94,01 гр.	} — 2,5°	1 экв. хлороф. 72,17 гр.	} + 1,7°
1 „ спирта. 5,99 „		1 „ спирта. 27,88 „	
5 „ хлороф. 92,84 „	} — 2,6	1 „ хлороф. 56,46 „	} + 4,1
1 „ спирта. 7,16 „		2 „ спирта. 43,54 „	
4 „ хлороф. 91,20 „	} — 2,4	1 „ хлороф. 46,36 „	} + 4,55
1 „ спирта. 8,80 „		3 „ спирта. 53,64 „	
3 „ хлороф. 88,61 „	} — 2,2	1 „ хлороф. 39,33 „	} + 4,65
1 „ спирта. 11,39 „		4 „ спирта. 60,67 „	
2 „ хлороф. 83,84 „	} — 0,9	1 „ хлороф. 34,15 „	} + 4,50
1 „ спирта. 16,16 „		5 „ спирта. 65,85 „	
1 1/2 „ хлороф. 77,56 „	} 0	1 „ хлороф. 30,18 „	} + 4,2
1 „ спирта. 22,44 „		6 „ спирта. 69,82 „	

3) Вліяніе природы веществъ на количество выделяемаго тепла достаточно видно уже изъ приведенныхъ примѣровъ. Прибавлю нѣсколько замѣ-

чаний. Соединеніе сильныхъ кислотъ или крѣпкихъ растворовъ щелочей съ водою сопровождается обыкновенно выдѣленіемъ тепла; метиловый, этиловый спиртъ и глицеринъ съ водою тоже выдѣляютъ тепло. Напротивъ того смѣшиваніе спиртовъ другъ съ другомъ сопровождается поглощеніемъ тепла. Фавръ показалъ, что этиловый спиртъ поглощаетъ тѣмъ больше тепла, чѣмъ выше въ гомологическомъ ряду находится другой спиртъ, съ которымъ онъ смѣшивается. Съ глицериномъ спиртъ поглощаетъ больше тепла, чѣмъ съ глицеромъ. Раствореніе многихъ углеродистыхъ жидкостей въ сѣрнистомъ углеродѣ или терпентинномъ маслѣ сопровождается поглощеніемъ тепла.

По отношенію къ выдѣленію энергіи раствореніе жидкости въ жидкости представляется намъ сложнымъ процессомъ, который можно мысленно разлагать на болѣе простые. Если раствореніе не сопровождается образованіемъ опредѣленныхъ химическихъ соединеній (напр. гидратовъ) и вообще химическими реакціями, то въ раствореніи можно отличить по крайней мѣрѣ двѣ причины выдѣленія энергіи: диффузію и измѣненіе объема со всеми соответствующими ему измѣненіями свойствъ <sup>1)</sup>). Диффузія, по мнѣнію всѣхъ занимавшихся этимъ вопросомъ, должна сопровождаться поглощеніемъ тепла. Бюсси и Бинье высказываютъ, что при перемѣшиваніи двухъ жидкостей однородныя частицы удаляются другъ отъ друга, и это должно совершаться съ затратою известной работы, которая и берется у жидкости и окружающихъ предметовъ въ видѣ тепла. Этого рода поглощеніе тепла существуетъ, по всей вѣроятности, при образованіи всѣхъ растворовъ. Опытъ показываетъ, что многія жидкости, соединяясь со сжатіемъ, все-таки при этомъ поглощаютъ тепло, напр. спиртъ и эфиръ, эфиръ и сѣрнистый углеродъ, синильная кислота и вода. Девиля замѣчаетъ, что даже въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ жидкости соединяются съ выдѣленіемъ тепла, выдѣленіе это меньше, чѣмъ вычисленное тепло, соответствующее сжатію <sup>2)</sup>). Это показываетъ, что сжатіе во всякомъ случаѣ не единственная причина выдѣленія тепла, и что при образованіи растворовъ въ большинствѣ случаевъ бываетъ еще какой-то эндотермическій процессъ.

На образованіе химическихъ соединеній при раствореніи указываютъ различные факты, на которые будетъ обращено вниманіе впоследствии. Къ числу такихъ фактовъ относится напр. совпаденіе максимума измѣненія нѣкоторыхъ свойствъ съ простымъ пайнымъ отношеніемъ составныхъ частей,

<sup>1)</sup> Къ этому, вѣроятно, должно прибавить какъ самостоятельную причину измѣненія температуры при раствореніи—измѣненіе теплоемкости.

<sup>2)</sup> Онъ вычислялъ теплоту, соответствующую сжатію, при помощи коэффициентовъ расширенія отъ тепла и теплоемкостей.

какъ это доказано для водныхъ растворовъ спирта, кислотъ сѣрной, азотной, углекислой, соляной и пр. Образование же опредѣленныхъ химическихъ соединений сопровождается обыкновенно выдѣленіемъ тепла, что и отражается въ общемъ тепловомъ эффектѣ, наблюдаемомъ при раствореніи.

Разсмотрѣвъ измѣненія, происходящія съ веществами при образованіи растворовъ, намъ слѣдуетъ остановиться еще на самой способности жидкостей растворять другъ друга. Полное смѣшиваніе двухъ жидкостей, образованіе раствора во всѣхъ пропорціяхъ, составлявшее общее свойство газовъ, для жидкостей является уже частнымъ случаемъ. Многія жидкости почти вовсе не растворяютъ другъ друга, напр. вода не растворяетъ ни ртути, ни масла. Растворимость другихъ оказывается ограниченою. Такъ при взбалтываніи воды съ эфиромъ получаютъ два слоя. Нижній смѣшивается съ водою во всѣхъ пропорціяхъ и не смѣшивается съ эфиромъ въ однородную жидкость, между тѣмъ запахъ его имѣетъ. Верхній слой смѣшивается съ эфиромъ, но не смѣшивается съ водою, хотя воду заключаетъ. Такимъ образомъ получилось два раствора: внизу растворъ эфира въ водѣ, а вверху растворъ воды въ эфирѣ. Если растворимость одной жидкости въ другой ограничена предѣломъ, то отличаютъ *растворитель* и растворенное. Растворителемъ называютъ ту жидкость, которой можно прибавлять къ раствору сколько угодно, и всегда будетъ однородная жидкость. Неполное раствореніе жидкостей представляетъ уже переходъ къ эмульсіямъ.

Если жидкость растворила другую жидкость въ такомъ количествѣ, что при дальнѣйшемъ прибавленіи послѣдней ничего не переходитъ въ растворъ, то растворъ называется *насыщеннымъ*. Черезъ прибавленіе растворителя онъ переходитъ въ ненасыщенный. Количество растворенной жидкости, содержащееся въ 1 объема или вѣса раствора, называется *коэффициентомъ растворимости*. Содержаніе же раствореннаго вещества въ 1 объема вообще какого нибудь раствора, насыщеннаго или ненасыщеннаго, называютъ часто *титромъ* раствора. Коэффициентъ растворимости измѣняется не только съ природою обѣихъ жидкостей, но и съ температурою, вѣроятно и съ давленіемъ. Такъ растворимость брома въ водѣ (Дансеръ), нѣкоторыхъ летучихъ алкалоидовъ въ водѣ при возвышеніи температуры уменьшается. Вслѣдствіе такого измѣненія растворимости съ температурою можетъ случиться, что жидкости, раздѣляющіяся на два слоя при одной температурѣ, при другой будутъ смѣшиваться во всѣхъ пропорціяхъ.

Чтобы *раздѣлить* двѣ жидкости, находящіяся въ видѣ раствора, должно пользоваться неодинаковымъ отношеніемъ ихъ къ какому-нибудь физическому или химическому дѣятелю. Иногда однородный растворъ дѣлается неоднороднымъ уже при простомъ нагреваніи, напр. коніинъ выдѣляется при нагреваніи воднаго раствора. Жидкіе растворы разлагаются затѣмъ при

отвердѣваніи ихъ; съ этимъ явленіемъ мы познакомились уже при разсмотрѣніи сплавовъ. Чаще всего прибѣгаютъ для разложенія растворовъ къ перегонкѣ. Гальванической токъ, вслѣдствіе движенія іоновъ къ электродамъ, нарушаетъ однородность растворовъ. Жирарденъ разлагалъ между прочимъ металлическіе сплавы, дѣйствуя на нихъ въ расплавленномъ состояніи гальваническимъ токомъ. Взбалтываніемъ раствора съ третьей жидкостью можно извлекать жидкость растворенную въ другой жидкости; напр., извлекаютъ жирныя и другія органическія кислоты, растворенныя въ водѣ, посредствомъ взбалтыванія съ эфиромъ. Механическое осажденіе, основанное на прилипаніи жидкостей къ твердымъ веществамъ и на поглощеніи ихъ твердыми, тоже разлагаетъ растворы. Такъ уголь извлекаетъ амиловый спиртъ изъ этиловаго, пропускная бумага разлагаетъ водные растворы на воду и болѣе крѣпкіе растворы. Одну жидкость можно отдѣлять отъ другой веществами, имѣющими химическое сродство къ одной изъ нихъ. Напр. спиртъ и эфиръ сушатъ безводною известью, изъ воднаго раствора выдѣляютъ спирты и кетоны поташемъ, многія углеродистыя жидкости сушатъ хлористымъ кальціемъ, фосфорнымъ ангидридомъ и пр. Хлорагидриды отдѣляютъ отъ жидкостей, не растворимыхъ въ водѣ, разлагая первые водою; нѣкоторыя примѣсы могутъ разрушаться и дѣлаться легко удалимыми посредствомъ окисляющихъ средствъ и т. п. Изъ всѣхъ этихъ способовъ разложенія растворовъ жидкостей въ жидкостяхъ нужно остановиться нѣсколько на перегонкѣ.

Перегонка состоитъ въ томъ, что жидкость обращаютъ въ насыщенный паръ, и паръ переводятъ въ пространство, имѣющее болѣе низкую температуру, чѣмъ та, гдѣ паръ образовался. Поэтому упругость пара, соответствующая температурѣ, при которой было испареніе, оказывается слишкомъ великою для новой температуры, и излишекъ его стучается въ жидкость. Большею частью перегонку ведутъ такимъ образомъ, что перегонный аппаратъ не бываетъ замкнутъ, разобщенъ съ воздухомъ. Тѣмъ не менѣе потери паровъ въ воздухъ чрезъ дифузію при хорошемъ охлажденіи бываетъ значительна; это происходитъ оттого, что охлажденіе пара совершается гораздо быстрѣе, чѣмъ его дифузія. Чѣмъ выше температура, при которой пары образуются, и чѣмъ ниже температура, при которой производится сжиженіе ихъ, тѣмъ скорѣе идетъ перегонка. Высшая, практически удобная въ этихъ случаяхъ температура есть точка кипѣнія жидкости; поэтому до нея обыкновенно и нагреваютъ при перегонкѣ. Если нагреваютъ смѣсь двухъ жидкостей, способныхъ при данной температурѣ испаряться, то каждая изъ нихъ, какъ мы видѣли выше, испаряется независимо отъ другой, то-есть каждая испускаетъ пары такой упругости, какой она даетъ при той же температурѣ, находясь въ чистомъ видѣ. Изъ этого уже видно,

что количественное отношеніе между двумя веществами въ парахъ будетъ другое, чѣмъ въ жидкой смѣси, подвергающейся перегонкѣ; вещество, кипящее при болѣе низкой температурѣ, вообще будетъ находиться въ парахъ, въ сравнительно большемъ количествѣ, чѣмъ въ жидкой смѣси. То отношеніе между количествами обѣихъ веществъ, которое существуетъ въ парахъ, приблизительно получится и по сжиженіи паровъ въ приемникѣ. Такимъ образомъ въ приемникѣ получится жидкость другаго состава, чѣмъ въ нагреваемомъ сосудѣ. Но количественное отношеніе двухъ веществъ въ парахъ зависитъ не отъ одного отношенія ихъ упругостей при температурѣ испаренія, но также и отъ ихъ плотностей. Плотность паровъ весьма различна и паръ съ малой упругостью можетъ обладать большою плотностью, и обратно. Поэтому если перегоняются жидкости, дающія пары очень различной плотности, то это различіе можетъ до нѣкоторой степени уравнивать различіе въ ихъ упругости, и мы увидимъ, что жидкости сравнительно трудно летучія, съ высокими точками кипѣнія, при перегонкѣ не отстаютъ отъ жидкостей, кипящихъ при болѣе низкихъ температурахъ. Если затѣмъ представить себѣ, что труднолетучей жидкости находилось не много на большее количество легколетучей, то понятно, что при перегонкѣ ихъ трудно-летучая жидкость перейдетъ съ первыми порціями дистилата легколетучей. Въ химической практикѣ этимъ часто пользуются для отдѣленія летучихъ, но высококипящихъ жидкостей отъ нелетучихъ веществъ; напр. для отдѣленія эфирныхъ маселъ изъ растений, алкалоидовъ отъ смолистыхъ продуктовъ и пр. перегоняютъ ихъ съ водою. Такимъ образомъ удастся отгонять при 100° жидкости, кипящія при 250° и выше.

Если перегоняется не смѣсь, а растворъ двухъ жидкостей, то явленія происходятъ въ сущности тѣ же самыя. Растворъ, переходя въ парообразное состояніе, обыкновенно разлагается; жидкость, имѣющая низкую точку кипѣнія, испаряется обыкновенно съ большою упругостью, чѣмъ высококипящая. Напр. при перегонкѣ спирта, содержащаго болѣе 10% воды, въ парахъ спирта получается относительно больше; поэтому составъ раствора во время перегонки постоянно мѣняется, въ нагреваемомъ сосудѣ онъ дѣлается все богаче водою. Вслѣдствіе этого точка кипѣнія постоянно повышается, и къ концу перегонки въ дистилатъ будетъ переходить больше воды, чѣмъ вначалѣ. Такимъ образомъ, мѣняя время отъ времени приемники, получимъ отдѣльныя фракціи раствора, которыя будутъ тѣмъ богаче спиртомъ, чѣмъ раньше онѣ были собраны. Повторяя перегонку съ каждою фракціею отдѣльно, и опять собирая дистилатъ по частямъ, можно еще болѣе концентрировать летучую жидкость въ первыхъ дистилатахъ и т. д. Такого рода система перегонки называется *фракціонированною перегонкою*. Она составляетъ одинъ изъ самыхъ обыкновенныхъ способовъ разложенія растворовъ жидкостей въ жидкостяхъ.

Кромѣ различной летучести, выражаемой приблизительно температурами кипѣнія <sup>1)</sup>, измѣненіе состава при перегонкѣ должно зависѣть и здѣсь, какъ при перегонкѣ смѣсей, отъ плотности паровъ и относительнаго количества обѣихъ жидкостей въ растворѣ. Если низкокипящая жидкость содержитъ очень мало высоко-кипящей, то она вся можетъ оказаться въ первомъ перегонѣ, и, слѣдовательно, въ нагреваемомъ сосудѣ останется низкокипящая жидкость въ чистомъ видѣ. Въ самомъ дѣлѣ, если растворъ при испареніи разлагается, то, значитъ и высоко-кипящая жидкость даетъ пары нѣкоторой упругости рядомъ съ парами другой жидкости, имѣющими большую упругость; а если первой жидкости мало, то естественно, что вся она вскорѣ перейдетъ въ паръ и, слѣдовательно, въ дистилатъ. Бертелло подтвердилъ это опытомъ, изучая перегонку раствора спирта и сѣрнистаго углерода. Спиртъ кипитъ выше сѣрнистаго углерода, а между тѣмъ смѣсь 92 ч. сѣрнистаго углерода и 8 ч. спирта, по отгонкѣ большей части жидкости, давала въ остаткѣ почти чистый сѣрнистый углеродъ.

Вліяніе плотности паровъ на перегонку изучали одновременно Ванклинъ и Бертелло (въ 1863 г.) и показали, что оно можетъ дѣлать растворы въ извѣстныхъ случаяхъ нераздѣлимыми перегонкою. Они утверждаютъ, что количество жидкости, переходящее въ паръ, пропорціонально произведенію изъ упругости пара на его плотность. Поэтому, если количества жидкости въ растворѣ пропорціональны произведеніямъ плотностей паровъ на упругость при температурѣ кипѣнія раствора, то такой растворъ при перегонкѣ не можетъ разложиться. Опытъ подтверждаетъ существованіе такихъ неразложимыхъ растворовъ. При вычисленіи состава ихъ нужно, впрочемъ, имѣть въ виду, что если вычисленіе основывается на упругостяхъ въ чистомъ состояніи, то вычисленный составъ не можетъ совпасть съ наблюдаемымъ составомъ неразложимаго раствора, ибо растворы, какъ было показано выше, всегда даютъ упругость пара меньшую суммы упругостей паровъ отдѣльныхъ жидкостей. А въ какой мѣрѣ уменьшилась при этомъ упругость пара одной жидкости и въ какой—упругость другой, на это данныхъ не существуетъ. Кромѣ того, на основаніи того, что было замѣчено о сжатіи при образованіи газовыхъ смѣсей, возможно, что и плотности пара не всегда бываютъ одинаковы съ принимаемыми для чистыхъ жидкостей. Тѣмъ не менѣе опытъ подтверждаетъ существованіе неразложимыхъ растворовъ, и даже составъ ихъ не очень сильно отличается отъ вычисленнаго на основаніи упругостей и плотностей. Такъ при 40°, произведенія изъ упругостей паровъ на ихъ

<sup>1)</sup> Я говорю *приблизительно*, потому что законъ Вольты и Дальтона, утверждающій, что жидкости, при температурахъ одинаково отстоящихъ отъ точекъ кипѣнія, даютъ пары одинаковой упругости,—не вполне точенъ. Ср. гл. III.

плотности у сѣрнистаго углерода и спирта относятся какъ 7,7:1 ч. Слѣдовательно растворъ 88,5 ч. сѣрнистаго углерода и 11,5 ч. спирта долженъ перегоняться безъ разложенія, а Бертело наблюдалъ, что смѣсь 90,9 ч. сѣрнистаго углерода и 9,1 ч. спирта перегоняется безъ разложенія. Ванглинъ обращаетъ вниманіе на то, что вслѣдствіе указаннаго вліянія плотности и упругости пара особенно затрудняется раздѣленіе гомологическихъ жидкостей, потому что при возвышеніи въ гомологическомъ ряду одновременно уменьшается упругость пара и возрастаетъ плотность его.

Неразложимые перегонкою растворы были извѣстны однако раньше Бертело и Ванглина. Уже Дальтонъ зналъ, что водная азотная кислота уд. в. 1,42 кипитъ при  $120^{\circ}$  и перегоняется безъ разложенія. Подобный постояннаго состава растворъ соляной кислоты тоже извѣстенъ уже давно. Прежде принимали, что такіе перегоняющіеся водные растворы представляютъ опредѣленные химическія соединенія, гидраты, хотя различные химики и не соглашались въ составѣ этихъ гидратовъ. Роско въ 1859 и 1860 годахъ <sup>1)</sup> вновь изслѣдовалъ эти перегоняющіеся растворы и показалъ, что они не представляютъ опредѣленнаго соединенія, потому что составъ ихъ мѣняется вмѣстѣ съ температурою кипѣнія, которую можно измѣнять по произволу, измѣняя давленіе. Напр. составъ воднаго хлористаго водорода, перегоняющагося безъ разложенія, былъ

Давленіе въ метрахъ ртути.	Процентное содержаніе HCl.	Давленіе въ метрахъ ртути.	Процентное содержаніе HCl.
0,05	23,2	1,0	19,7
0,1	22,9	1,5	19,0
0,5	21,1	2,0	18,5
0,760	20,24	2,5	18,0

Водная азотная кислота, перегоняющаяся подъ давленіемъ 735 мм. при  $120,5^{\circ}$  безъ разложенія, содержитъ 68%  $\text{HNO}_3$ . Ближайшія атомистическія формулы  $\text{HNO}_3 + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  требуютъ 70 и 63,6%  $\text{HNO}_3$ . При измѣненіи давленія, подъ которымъ кипитъ растворъ азотной кислоты, измѣняется и составъ его. При 70 мм. онъ содержитъ 66,7%, при 150 мм. 67,6, и при 1220 мм. 68,6%  $\text{HNO}_3$ . Явленія, представляемые водными растворами кислотъ <sup>1)</sup>, однако не могутъ быть объяснены одною компенсаціею между упругостью и плотностью пара, потому что точка кипѣнія ихъ выше точекъ кипѣнія составныхъ частей. Это послѣднее обстоятельство, въ связи съ значительнымъ выдѣленіемъ тепла при образованіи этихъ растворовъ и нѣкоторыми другими обстоятельствами, дѣлаетъ

<sup>1)</sup> Roscoe, Liebig's Annal. 112 и 116.

<sup>2)</sup> Кроме HCl и  $\text{HNO}_3$ , то же явленіе наблюдается на водныхъ растворахъ HF, HBr, HI.



весьма вѣроятнымъ существованіе здѣсь опредѣленныхъ гидратовъ. Эти гидраты при нагреваніи разлагаются въ различной степени и уже между продуктами разложенія и неизмѣненными гидратами устанавливаются при перегонѣ извѣстныя постоянныя количественныя отношенія вслѣдствіе компенсаціи между упругостью и плотностью пара.

---

## РАСТВОРЫ ТВЕРДЫХЪ ВЪ ЖИДКОСТЯХЪ.

Раствореніе твердыхъ веществъ въ жидкостяхъ представляетъ болѣе сложное явленіе, чѣмъ раствореніе жидкости въ жидкости. Кромѣ дифузіи, образованія однороднаго цѣлага и небольшого измѣненія физическихъ и химическихъ свойствъ, здѣсь наблюдается еще переходъ твердаго вещества въ жидкость, плавленіе. Въ самомъ дѣлѣ, въ результатѣ изъ жидкости и твердаго вещества получается настоящая жидкость, обладающая всеми общими физическими и механическими свойствами жидкостей. Цѣлый рядъ другихъ фактовъ указываетъ тоже на плавленіе растворяющагося твердаго вещества.

При раствореніи твердыхъ веществъ въ жидкостяхъ происходитъ часто значительное поглощеніе тепла, примѣровъ которому мы не встрѣчаемъ при раствореніи жидкостей въ жидкостяхъ; слѣдовательно какъ-бы поглощается скрытый теплородъ плавленія. Растворимость твердыхъ веществъ находится въ связи съ ихъ плавкостью: легкоплавкія соли растворяются въ водѣ въ болѣемъ количествѣ, чѣмъ трудноплавкія. Если растворимость измѣняется съ температурою, и если растворъ можетъ существовать выше температуры плавленія раствореннаго вещества, то законъ измѣненія растворимости съ температурою, выше и ниже температуры плавленія одинъ и тотъ же, и точка плавленія не обозначается никакимъ особеннымъ явленіемъ въ растворимости. Такъ растворимость въ спиртѣ парафина, спермацета и твердыхъ жирныхъ кислотъ могла быть наблюдаема и выше, и ниже точки плавленія ихъ, и переходъ за эту температуру не обнаруживалъ никакого особеннаго измѣненія въ растворимости. Наконецъ плавленіе твердыхъ веществъ при раствореніи ихъ доказывается—и это можетъ быть, самое рѣзкое доказательство—тѣмъ, что многія вещества выдѣляются изъ раствора при температурахъ, значительно низшихъ точекъ плавленія, въ жидкомъ

видѣ; процессъ разложенія раствора и процессъ отвердѣванія являются въ этомъ случаѣ раздѣленными. Если же растворенію твердаго вещества предшествуетъ плавленіе его, то значить, готовый растворъ, до тѣхъ поръ пока не идетъ рѣчи о его разложеніи, не долженъ отличаться отъ раствора жидкостей въ жидкостяхъ.

Всѣ свѣдѣнія о растворахъ твердыхъ веществъ въ жидкихъ можно подвести подъ 4 рубрики: *образованіе растворовъ, свойства растворовъ, разложеніе растворовъ и дѣйствія ихъ другъ на друга.*

**Образованіе растворовъ.** Здѣсь прежде всего необходимо остановиться на разсмотрѣніи количественныхъ отношеній массъ веществъ, образующихъ растворъ.

Безпредѣльное раствореніе твердыхъ веществъ въ жидкостяхъ невозможно, хотя извѣстны случаи, когда напр. достаточно бываетъ очень малаго количества влаги, чтобы обратить кристаллическое вещество въ жидкость. При этомъ, конечно, получается растворъ очень большаго количества твердаго вещества и очень малаго количества воды; но все же долженъ быть предѣлъ отношенію количества воды къ количеству твердаго вещества, которое она способна превратить въ жидкость. Количественныя отношенія массъ растворяющихся веществъ при раствореніи твердыхъ въ жидкостяхъ изучены гораздо обстоятельнѣе, чѣмъ при раствореніи жидкостей въ жидкостяхъ, чему отчасти способствовало то, что самые способы опредѣленія растворимости здѣсь проще.

Опредѣленіе растворимости, применяемое часто въ органической химіи для отличія другъ отъ друга сходныхъ веществъ, производится такимъ образомъ. Жидкость, смѣшанную съ избыткомъ измельченнаго твердаго вещества, оставляютъ нѣкоторое время стоять, при безпрестанномъ помѣшываніи, погрузивъ сосудъ, въ которомъ производится раствореніе, въ воду и наблюдая, чтобы температура была по возможности постоянная. Постоянство температуры легче достигается, когда сосудъ съ жидкостью, температуру которой опредѣляютъ, окруженъ большимъ количествомъ воды, чѣмъ когда онъ окруженъ воздухомъ <sup>1)</sup>. Отчитываютъ температуру и процѣживаютъ чрезъ сухой фильтръ въ тарированный сосудъ; взвѣшиваютъ растворъ, выпариваютъ до суха и опредѣляютъ вѣсъ осадка. Другой способъ полученія насыщеннаго раствора, болѣе скорый, чѣмъ описанный, состоитъ въ раствореніи веществъ въ жидкости при нагреваніи; горячій растворъ охлаждаютъ быстро до желаемой температуры, погружая въ большую массу воды и наблюдая, чтобы растворъ (во избѣжаніе пересыщенности) содержалъ часть

<sup>1)</sup> Влѣдетвіе большой теплоемкости воды и меньшей подвижности ея въ сравненіи съ воздухомъ.

вещества нераствореннымъ даже при нагрѣваніи. Для полученія мелкихъ кристаловъ во время охлажденія необходимо постоянно помѣшивать. Затѣмъ поступаютъ какъ въ первомъ случаѣ. По замѣчанію Лекюка <sup>1)</sup>, эти два способа опредѣленія даютъ неодинаковую растворимость: въ первомъ способѣ, когда постепенно возрастаетъ содержаніе раствореннаго вещества, получается нѣсколько меньшій предѣлъ этого возрастанія, чѣмъ предѣлъ уменьшенія содержанія вещества при второмъ способѣ опредѣленія. Растворимость, опредѣленная по первому способу, будетъ, слѣдовательно, меньше, чѣмъ по второму. Если растворенное вещество разлагается или улетучивается при нагрѣваніи, то количество его въ растворѣ опредѣляютъ путемъ химическаго анализа <sup>2)</sup>. Выражаютъ растворимость трояко: или показываютъ, сколько частей жидкости нужно для растворенія 1 вѣсовой части твердаго вещества, или сколько твердаго вещества растворяется въ 100 ч. жидкости, или наконецъ, сколько твердаго вещества заключается въ 100 ч. раствора. Наибольшее количество вещества, растворяющееся при извѣстныхъ условіяхъ въ 100 ч. жидкости, или приходящееся на 100 ч. всего раствора, называютъ *коэффициентомъ растворимости*; такимъ образомъ этимъ именемъ обозначаютъ не всегда величины одного рода.

Растворимость измѣняется съ природою растворяемаго вещества и растворителя, съ температурою, давленіемъ и отъ присутствія въ растворѣ третьяго вещества.

Большую частію при возвышеніи температуры растворимость твердыхъ веществъ возрастаетъ, у немногихъ она уменьшается. Къ послѣднимъ принадлежатъ известъ, лимоннокислая известъ, маслянокислая (нормальная) известъ, сѣрноокислый лантанъ, сѣрноокислый лидимъ; всѣ въ горячей водѣ менѣе растворимы, чѣмъ въ холодной. Кромѣ того извѣстны случаи неправильнаго измѣненія растворимости съ температурою. Сѣрноокислый, селеновокислый и углекислый натръ при нагрѣваніи сперва увеличиваютъ свою растворимость, но, дойдя до извѣстной температуры, при дальнѣйшемъ возвышеніи уменьшаютъ растворимость. Изслѣдованіе показываетъ, что такой неправильный ходъ измѣненія растворимости зависитъ отъ образованія и разложенія гидратовъ, т. е. опредѣленныхъ химическихъ соединеній съ водою. Что же касается возрастанія растворимости съ возвышеніемъ температуры, то оно опять бываетъ двояко: или наростанія растворимости пропорціональны наростаніямъ температуры, или, что бываетъ чаще, раствори-

<sup>1)</sup> Lecoq de Boisbaudran, C. R. 80, 888; 1875.

<sup>2)</sup> Для опредѣленія растворимости при болѣе высокихъ температурахъ (напр. при 100°) В. Мейеръ далъ очень простой приборъ, описаніе котораго см. въ Berl. Ber. 1875, 998.

мость нарастаетъ быстрѣе, чѣмъ нарастаетъ температура (какъ упругость пара при не слишкомъ высокихъ температурахъ). Есть наконецъ вещества, которые мало измѣняютъ свою растворимость съ температурою; къ такимъ принадлежитъ хлористый натрій въ водѣ, растворимость котораго считали прежде совершенно неизмѣняемою отъ температуры. Но позднѣйшія изслѣдованія показали, что растворимость здѣсь все-таки возрастаетъ, такъ что при обыкновенной температурѣ 100 ч. воды растворяютъ 36 ч. NaCl, а при 100° 39 ч.

Примѣромъ веществъ, растворимость которыхъ нарастаетъ пропорціо-нально нарастанію температуры, можетъ служить хлористый калий въ водѣ. Въ 100 ч. воды растворяется его

			разность.
при 0°	29,23 ч.	}	5,47
» 20	34,70		
» 40	40,18		
» 60	45,66		

Такимъ образомъ при возвышеніи температуры на 20° коэффициентъ растворимости возрастаетъ каждый разъ почти на одну и ту же величину. Другое показываетъ напр. селитра. 100 ч. воды растворяютъ

			разность.
при 0°	13,32 ч.	}	18,38
» 20	31,70		
» 40	63,97		
» 60	110,33		

Сравненіе чиселъ послѣдняго столбца показываетъ, что нарастаніе ко-эффициента растворимости, соответствующія возвышенію температуры на 20°. сами постоянно нарастаютъ съ температурою. Если нарастаніе растворимости пропорціоноально нарастанію температуры, то зависимость растворимости отъ температуры можно выразить уравненіемъ прямой линіи.

$$S = A + Bt,$$

гдѣ  $S$  коэффициентъ растворимости при температурѣ  $t^{\circ}$ ,  $A$  коэффициентъ рас-творимости при  $0^{\circ}$ ,  $B$  нарастаніе растворимости при возвышеніи темпера-туры на  $1^{\circ}$ . Такъ напр. 100 ч. воды при  $t^{\circ}$  растворяютъ:

сѣрниокислаго кали	$S = 8,36 + 0,1741 t,$
хлористаго калия	$S = 29,23 + 0,2738 t,$
безводнаго хлористаго барія	$S = 32,62 + 0,2711 t.$

Растворимость въ водѣ средняго хромоокислаго кали и сѣрниокислаго ам-миака, изоморфныхъ съ сѣрниокислымъ кали, тоже возрастаетъ пропорціо-нально возвышенію температуры.

Растворимость веществъ, у которыхъ нарастанія растворимости непропорціональны нарастаніямъ температуръ, выражаютъ уравненіями кривыхъ линій такого вида:

$$S = A + Bt + Ct^2 + Dt^3,$$

гдѣ  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  постоянныя величины, которыя находятся, если опредѣлеть коэффициентъ растворимости для 4 температуръ, потому что тогда получимъ 4 уравненія, въ которыхъ  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  суть неизвѣстныя. Напр. 100 ч. при  $t^0$  растворяютъ селитры:

$$S = 13,32 + 0,5738t + 0,017168t^2 + 0,0000035977t^3,$$

азотнокислаго барита:

$$S = 5 + 0,17179t + 0,0017406t^2 - 0,0000050035t^3.$$

По замѣчанію Норденшильда <sup>1)</sup> зависимость растворимости всѣхъ солей отъ температуры можетъ быть выражена формулою

$$\log S = a + bt + ct^2,$$

гдѣ  $S$  коэф. растворимости,  $a$ ,  $b$  и  $c$  константы и  $t$  температура.

Кромѣ формулъ, для выраженія измѣненія растворимости съ температурою употребляютъ также графическій способъ. На горизонтальной линіи отлагаютъ температуры, а на вертикальной—коэффициенты растворимости. При температурахъ восстанавливаютъ перпендикуляры, высоты которыхъ пропорціональны коэффициентамъ растворимости, и чрезъ вершины перпендикуляровъ проводятъ отъ руки непрерывную кривую линію. Видъ этой кривой представляетъ такимъ образомъ наглядно законъ измѣненія растворимости съ температурою. Если растворимость возрастаетъ пропорціонально нарастанію температуры, то, какъ уже замѣчено выше, кривая превращается въ прямую; если вынуклость кривой обращена къ оси абсциссъ, то растворимость нарастаетъ быстрѣе температуръ, и чѣмъ круче поднимается вверхъ кривая, тѣмъ. значить, быстрѣе нарастаетъ растворимость. Польза эмпирическихъ формулъ растворимости и графическаго изображенія ея заключается въ томъ, что получается возможность помощію ихъ узнавать растворимость и для такихъ температуръ, при которыхъ она не была опредѣлена опытомъ.

При возрастаніи давленія растворимость солей измѣняется, хотя и далеко не въ такой степени, какъ отъ температуры. По изслѣдованіямъ Сорби <sup>2)</sup> измѣненіе растворимости съ давленіемъ оказывается въ связи съ измѣненіемъ объема при раствореніи. Если при раствореніи происходитъ возрастаніе объема, то при усиленіи давленія растворимость уменьшается; давленіе, препятствуя расширенію, препятствуетъ вмѣстѣ съ тѣмъ и растворенію. Такое

<sup>1)</sup> Nordenskjöld, Pogg. Ann. 186, 309; 1869.

<sup>2)</sup> Sorby, Jahresb. f. Ch. 1863, 95.

отношеніе къ давленію Сорби наблюдавъ на водномъ растворѣ нашатыря Растворъ его, насыщенный при  $20^{\circ}$  подъ обыкновеннымъ давленіемъ, при давленіи въ 164 атмосферы выдѣлялъ 1,045% соли. Водные растворы хлористаго натрія, сѣрниокислаго кали, мѣднаго купороса и другихъ сжимаются при своемъ образованіи, и при возрастаніи давленія насыщенные растворы ихъ получаютъ способность растворить новое количество соли. На 100 атмосферъ давленія растворимость хлористаго натрія увеличивается на 0,419% мѣднаго купороса—на 3,183%, сѣрниокислаго кали—на 2,914%. Возрастание растворимости сѣрниокислаго кали и хлористаго натрія подъ усиленнымъ давленіемъ наблюдавъ также Мѣллеръ (въ 1862 г.). Такимъ образомъ отношенія растворимости твердыхъ веществъ къ давленію совершенно тѣ же, какъ и плавленія, ибо плавкость тоже увеличивается или уменьшается подъ давленіемъ соотвѣтственно тому, происходитъ ли при плавленіи уменьшеніе или увеличеніе объема. Поэтому должно ожидать, что и къ растворенію твердыхъ въ жидкостяхъ можетъ быть примѣнено уравненіе Клапейрона-Клаузіуса.

Вліяніе природы или индивидуальности веществъ на раствореніе выражается прежде всего въ существованіи нерастворимыхъ веществъ въ извѣстныхъ жидкостяхъ. Въ наукѣ, впрочемъ, высказывалось мнѣніе, что абсолютно-нерастворимыхъ веществъ не бываетъ. Но это едва-ли вѣрно. Поводомъ къ этому мнѣнію послужило то, что сѣрниокислый баритъ, считавшійся однимъ изъ нерастворимыхъ веществъ въ водѣ, оказался въ ней все-таки немного растворимымъ; именно 1 ч. его растворяется въ 43,000 частяхъ воды. Не отрицая того, что многія вещества, считаемыя практически нерастворимыми, на самомъ дѣлѣ имѣютъ подобную микроскопическую растворимость, все-таки нельзя распространять этого на всѣ вещества. Напр. сомнительно, чтобы такія вещества, какъ уголь или платина, могли растворяться въ водѣ даже въ такой малой мѣрѣ, какъ сѣрниокислый баритъ. Если бы кристаллическій кремнеземъ сколько-нибудь растворялся въ водѣ, то, принимая во вниманіе огромноераспространеніе его въ природѣ и огромные періоды времени, въ теченіе которыхъ онъ подвергался во многихъ мѣстахъ дѣйствию проточной воды, трудно предположить, чтобы раствореніе его не сказалось бы какими нибудь замѣтными результатами въ геологическомъ отношеніи. Вообще мнѣніе о всеобщей растворимости представляетъ совершенно такую же недоказуемую гипотезу, какъ мнѣніе о всеобщемъ испареніи всѣхъ веществъ при всѣхъ температурахъ. Вещества, нерастворимыя въ одной жидкости, могутъ растворяться въ другой; напр. платина растворяется въ расплавленномъ свинцѣ, оловѣ, цинкѣ, уголь растворяется въ расплавленномъ желѣзѣ, кремнеземъ (кристаллическій) растворяется въ расплавленныхъ силикатахъ, въ стеклян-ной массѣ и т. п.

Относительно влияния природы вещества на растворимость уже давно сдѣланы два общія замѣчанія. Еще Лавуазье замѣтилъ, что соль тѣмъ легче растворима въ водѣ и тѣмъ быстрѣе возрастаетъ ея растворимость съ температурою, чѣмъ она легкоплавче. Затѣмъ замѣчено, что твердыя вещества растворяются преимущественно въ такихъ жидкостяхъ, которыя представляютъ съ ними сходство по химической природѣ. Такъ металлы растворяются исключительно въ металахъ, образуя сплавы и амальгамы; щелочи, кислоты, соли растворимы въ водѣ, съ которою онѣ имѣютъ общую составную часть кислородъ и нѣкоторую аналогію въ химическомъ характерѣ <sup>1)</sup>; изъ твердыхъ органическихъ кислотъ, кислоты, богатая кислородомъ (напр. щавелевая, винная), хорошо растворяются въ водѣ и нерастворимы или трудно растворимы въ эфирѣ и различныхъ углеродистыхъ жидкостяхъ; напротивъ того твердыя кислоты, содержащія мало кислорода и много углерода (напр. стеариновая) не растворяются въ водѣ, а растворяются хорошо въ эфирѣ; жиры, смолы, твердые углеводороды не растворяются въ водѣ, но растворяются въ спиртѣ, эфирѣ, бензолѣ, нефти, терпентинномъ маслѣ, эфирномъ углеродѣ и пр. Поэтому при изученіи неорганическихъ соединений употребляютъ чаще всего растворителемъ воду; а при изученіи органическихъ или углеродистыхъ соединений часто необходимо бываетъ употреблять спиртъ, эфиръ и другія углеродистыя жидкости. Связь химической природы растворителя съ химическою природою растворяемаго вещества, однако, приближительная. Такъ напр. множество окисловъ и кислородныхъ солей вовсе нерастворимы въ водѣ, а съ другой стороны хлористые металлы, за немногими исключеніями, хорошо растворимы въ водѣ <sup>2)</sup>. Относительно растворимости солей существуетъ еще замѣчаніе Вертолета, что соли вообще растворяются въ водѣ, чѣмъ въ спиртѣ, и что обыкновенно соли, плохо растворимыя въ водѣ, въ спиртѣ уже совсѣмъ нерастворимы; а тѣ, которыя растворяются въ спиртѣ, въ водныхъ парахъ распыляются (напр. хлористый кальцій, хлорное желѣзо, хлорная платина и др.).

Способность жидкости растворять какое нибудь твердое вещество значительно измѣняется отъ присутствія въ растворѣ другаго вещества. Опытъ показываетъ, что количество твердаго вещества, растворяющагося въ смѣси двухъ жидкостей, обыкновенно не равно количеству его, растворяющемуся въ тѣхъ же жидкостяхъ, взятыхъ порознь. Растворимость оказывается или уменьшенною, или повышенною въ сравненіи съ этою вычисленною растворимостью. Я указывалъ уже на это обстоятельство при описаніи раство-

<sup>1)</sup> Жераръ относитъ всѣ эти вещества къ одному типу, типу воды.

<sup>2)</sup> Этотъ фактъ говоритъ въ пользу гипотезы составности хлора и присутствія въ немъ кислорода.



ровъ жидкостей въ жидкостяхъ и приводилъ тамъ примѣры повышенной и пониженной растворимости твердыхъ веществъ въ смѣси двухъ жидкостей <sup>1)</sup>). Такъ какъ растворы твердыхъ веществъ и газовъ въ жидкостяхъ вообще подобны растворамъ жидкостей въ жидкостяхъ, то и растворы твердыхъ и газовъ должны представлять такую же повышенную или пониженную растворяющую способность для третьяго вещества.

Понижается растворимость одного твердаго вещества въ присутствіи другаго преимущественно въ 3 случаяхъ: 1) при раствореніи двухъ изоморфныхъ солей, 2) при раствореніи вещества, не обладающаго ни большою растворимостью, ни стремленіемъ къ образованію гидратовъ, въ присутствіи вещества съ противоположнымъ характеромъ, 3) при раствореніи колоидовъ въ присутствіи кристаллоидовъ.

Вытѣсненіе изоморфныхъ солей другъ другомъ наблюдалъ еще Карстенъ <sup>2)</sup>. Нашатырь, прибавленный къ насыщенному раствору хлористаго натрія, вытѣсняетъ часть его изъ раствора, и обратно твердый хлористый натрій осаждаетъ изъ насыщеннаго раствора нашатыря часть этой соли. Если же настаивать воду съ избыткомъ обѣихъ, то въ растворъ переходитъ обѣ, но каждая въ меньшемъ количествѣ, чѣмъ въ чистомъ видѣ. Также относится  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ . Эти наблюденія Карстена были подтверждены другими <sup>3)</sup>. Гауеръ и Рюдорфъ затѣмъ показали для нѣкоторыхъ изоморфныхъ солей, что не только растворимость ихъ уменьшается въ присутствіи другъ друга, но что можно вполне вытѣснить одну соль другою. По преимуществу хорошо растворимая соль вытѣсняетъ трудно растворимую, ей изоморфную, если первая въ избыткѣ. Но по Рюдорфу и трудно растворимая соль, находясь въ достаточномъ избыткѣ, можетъ вытѣснить хорошо растворимую изоморфную соль. Что соль дѣлается трудно растворимою въ насыщенномъ растворѣ другой соли, ей изоморфной, видно также изъ того, что кристаллы могутъ продолжать рости (слѣдовательно не растворяются) въ насыщенныхъ растворахъ своихъ изоморфовъ. Напр. кристаллы глиноземныхъ квасцевъ продолжаетъ рости въ растворѣ хромовыхъ квасцевъ. Изъ сказаннаго слѣдуетъ, что въ присутствіи изоморфной соли другая соль не можетъ имѣть постояннаго коэффициента растворимости, такъ какъ количество ея, переходящее въ растворъ, зависитъ не только отъ количества изоморфной соли, но и отъ отношенія ихъ абсолютныхъ количествъ во время образованія раствора. Изъ смѣси двухъ солей будутъ раствориться раз-

<sup>1)</sup> См. с. 250.

<sup>2)</sup> Karsten, Gmelin, Handb. I, 526.

<sup>3)</sup> Hauer, Jahresb. f. Ch. 1858; Mulder, ib. 66; Рюдорфъ, Ж. Х. О. 1873 (2), 342.

личные количества ихъ, смотря по содержанію въ смѣси. По Рюдорфу взаимное вытѣсненіе изъ раствора показываютъ  $K_2SO_4$  и  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $KNO_3$  и  $NH_4NO_3$ ,  $BaN_2O_6$  и  $PbN_2O_6$ ,  $CuSO_4$  и  $FeSO_4$  и пр.; также нѣкоторые неизоморфныя соли вытѣсняютъ другъ друга, напр.  $K_2SO_4$  и  $CuSO_4$ ,  $NH_4Cl$  и  $CuCl_2$ .

Примѣромъ вытѣсненія изъ воды одной соли другою вслѣдствіе образованія гидрата второю солью можетъ служить вытѣсненіе большей части хлористаго натрія изъ раствора хлористымъ кальціемъ; хлористый кальцій играетъ здѣсь относительно  $NaCl$  такую же роль, какъ спиртъ, тоже осаждающій поваренную соль изъ раствора. Подобнаго же рода вытѣсненіе солей барія изъ воднаго раствора крѣпкими кислотами, азотною и солянкою; эти кислоты соединяются съ водою, образуя гидраты, и потому для растворенія солей барія остается меньше воды.

Особенный случай уменьшенія растворимости къ присутствію третьяго вещества представляетъ вытѣсненіе коллоидовъ кристаллоидами. Коллоидами называютъ вещества сложнаго состава, неспособныя кристаллизоваться, способныя разбухать отъ воды, медленно диффундирующія. Кристаллоидами называютъ вещества противоположнаго характера. Напр. параглобулинъ, міозинъ и нѣкоторые другіе бѣлковыя вещества, не растворимы въ чистой водѣ, могутъ растворяться въ водѣ, содержащей небольшое количество, нѣсколько процентовъ, индифферентныхъ солей, напр.  $NaCl$ . Но если въ этотъ растворъ вносить ту же самую соль въ избыткѣ, то она вытѣсняетъ изъ раствора бѣлковое вещество.

Что касается увеличенія растворимости подъ вліяніемъ третьяго вещества, то значительная часть принадлежащихъ сюда случаевъ находятъ или могутъ находить свое объясненіе въ образованіи химическихъ соединеній. Напр. сѣрнокислый натръ и сѣрнокислая мѣдь въ присутствіи другъ друга растворяются въ 100 ч. воды въ большемъ количествѣ, чѣмъ въ отдѣльности, вѣроятно вслѣдствіе образованія соединенія между ними, двойной соли. Съ другой стороны селитра и поваренная соль растворяются въ присутствіи другъ друга въ большемъ количествѣ, чѣмъ одиѣ, вѣроятно вслѣдствіе двойнаго разложенія, такъ что образуются 4 соли:  $NaCl$ ,  $NaNO_3$ ,  $KCl$ ,  $KNO_3$ . Но, конечно, есть случаи увеличенной растворимости и независящія отъ существованія химическихъ реакцій. Напр. холестеринъ, не растворимый въ чистой водѣ, растворяется въ присутствіи мыла; растворимость іода въ водѣ значительно увеличивается въ присутствіи іодистаго калия.

Быстрота образованія растворовъ не была предметомъ особенныхъ изслѣдованій, и извѣстно только, что у разныхъ веществъ она можетъ быть очень различною и что вообще растворимость вещества въ жидкости, т. е. количество твердаго вещества, могущее находиться въ 100 ч. раствора, не всегда идетъ параллельно съ легкостію или быстротою растворенія. Напр.

растворимость глюкозы въ водѣ очень большая, а между тѣмъ растворяется она очень медленно. Коллоиды растворяются медленноѣ кристаллоидовъ. Какъ извѣстно, ускоряютъ раствореніе предварительнымъ измельченіемъ твердаго вещества, размѣшиваніемъ и взбалтываніемъ.

Растворы могутъ образоваться не только при дѣйствіи твердыхъ веществъ на жидкости, но и при дѣйствіи ихъ на пары, а также при дѣйствіи твердаго вещества на другое твердое, напр. когда ледъ и поваренная соль даютъ водный растворъ ниже 0°. Способность сгущать пары въ жидкость и образовать растворъ принадлежитъ, однако, не всѣмъ твердымъ веществамъ. Тѣ, которые имѣютъ эту способность, называются *расплавляющимися*. Напр. ѣдкое кали, хлористый кальцій расплавляются на воздухѣ, даже не насыщенномъ парами воды; особенно быстро, такъ сказать подъ руками, сырѣетъ и расплавляется хлорная платина. Точно также есть вещества, которые расплавляются въ парахъ эфира и т. и. Сюда же принадлежитъ образованіе раствора при дѣйствіи сухаго амміака на твердый азотно-кислый аміакъ. Полученная жидкость имѣетъ всѣ свойства раствора азотно-кислаго амміака въ жидкомъ аміакѣ (Диверсъ); при нагреваніи растворимость азотнокислаго амміака возрастаетъ (при 0° 1 ч.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  поглощаетъ  $\frac{1}{2}$  ч.  $\text{NH}_3$ , а при обыкновенной температурѣ только  $\frac{1}{4}$  ч.  $\text{NH}_3$ ), при нагреваніи выдѣляетъ  $\text{NH}_3$  и по охлажденіи жидкость, сгущенная нагреваніемъ, выдѣляетъ кристаллы  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; при нагреваніи этотъ растворъ расширяется какъ напр. водные растворы, а не такъ какъ сгущенные въ жидкость газы, и пр.

При раствореніи твердыхъ веществъ въ жидкихъ большею частію происходитъ *сжатіе*. Напр. по Фавру и Вальсону <sup>1)</sup> при раствореніи 1 экв. соли, выраженного въ граммахъ, въ 1 литрѣ воды исчезаютъ слѣдующіе объемы у разныхъ солей: 21 куб. с. м. у безводнаго углекислаго натра ( $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2} = 53$  гр.), 16,7 куб. с. м. у безводнаго сѣрниокислаго натра, 13,2 куб. с. м. у сѣрниокислаго кали, 10,1 у сѣрниокислаго аміака, 14,5 у безводнаго хлористаго кальція, 9 у  $\text{NaCl}$ , 8,8 у  $\text{KCl}$  и пр. Незначительное сжатіе показываетъ азотнокислый аміакъ 0,1 куб. с. м. при образованіи 1 литра нормальнаго раствора, т. е. содержащаго 1 экв. соли. По Мариньяку при раствореніи кристаллическаго сахара въ водѣ сжатіе тоже очень мало. Напротивъ того нашатырь, бромистый и іодистый амоній показываютъ при раствореніи расширеніе. Сжатіе обыкновенно тѣмъ больше, чѣмъ въ большемъ количествѣ воды растворяютъ вещество; поэтому при разбавленіи растворовъ тоже происходитъ сжатіе. Другое слѣдствіе состоитъ въ

<sup>1)</sup> Favre u. Valson, Jahresb. f. Ch. 1872, 75; 1873, 87. Кроме того см. Schiff въ Jahresb. 1858 и 1859; Thomsen ib. 1870; Marignae, тамъ же.

томъ, что если къ одному и тому же количеству воды прибавлять послѣдовательно равные вѣса твердаго вещества, въ ней растворяющагося, то сжатіе происходящее при раствореніи каждой послѣдующей порціи дѣлается все меньше и меньше. Напр. по Фавру и Вальсону при раствореніи глауберовой соли въ водѣ, объемъ 1 литра ея возрастаетъ на слѣдующее число куб. с. м. <sup>1)</sup>):

при раствореніи

1-го эквивалента <sup>2)</sup>	101	куб. с. м.
2-го	103	»
3-го	104	»
4-го	105	»
5-го	106	»
6-го	107	»

*Выдѣленіе энергии* при образованіи растворовъ большею частію является въ видѣ поглощенія и выдѣленія тепла; но наблюдалось также и освобожденіе электричества.

Тепловой эффектъ при раствореніи твердыхъ веществъ въ жидкихъ чаще всего представляетъ пониженіе температуры, рѣже возвышеніе температуры. Здѣсь, какъ и при раствореніи жидкостей въ жидкостяхъ, можно разсматривать это выдѣленіе тепла, какъ алгебраическую сумму выдѣленийъ тепла, соответствующихъ отдѣльнымъ процессамъ, на которые можно мысленно раздѣлить образованіе раствора твердаго вещества въ жидкомъ. Къ тѣмъ членамъ алгебраической суммы, которые можно было допускать для растворовъ жидкостей въ жидкостяхъ, присоединяется здѣсь еще новый членъ, соответствующій плавленію твердаго вещества. Такимъ образомъ вмѣстѣ съ Персономъ при раствореніи твердыхъ веществъ въ жидкихъ можно отличать слѣдующіе источники выдѣленія тепла:

1) Плавленіе.

2) Сжатіе.

3) Диффузія.

4) Химическія реакціи (образованіе гидратовъ, двойныя разложенія съ растворителемъ).

Эта сумма въ нѣкоторыхъ случаяхъ можетъ быть равна нулю. Такъ іодъ, по показаніямъ Томсена, растворяется въ водномъ растворѣ іодистаго калия или іодистаго водорода безъ измѣненія температуры. Все количество тепла, выдѣляемое или поглощаемое единицею вѣса или однимъ пасемъ твердаго

<sup>1)</sup> Favre u. Valson, Jahresb. 1874.

<sup>2)</sup>  $\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}}{2} = 161$  гр., объемъ которыхъ = 110,1 куб. с. м.

вещества, называется *теплотою растворенія* (Lösungswärme, chaleur de dissolution). Предъ числомъ калорій, представляющихъ теплоту растворенія, ставится + или —, сообразно тому, происходитъ ли выдѣленіе или поглощеніе тепла. Въ большинствѣ случаевъ, какъ уже замѣчено, теплота растворенія бываетъ отрицательная.

Изъ вышеприведенныхъ 4 причинъ выдѣленія тепла 3 первыя необходимо присутствуютъ при образованіи всякаго раствора твердаго вещества въ жидкомъ, но 4-ая причина можетъ и отсутствовать. Я останавлиюсь здѣсь только на болѣе простыхъ случаяхъ, въ которыхъ раствореніе не усложнено сколько-нибудь значительнымъ образованіемъ или разложеніемъ химическихъ соединеній. Въ этомъ простомъ раствореніи выдѣленіе тепла оказывается зависящимъ отъ 3 условий: отъ природы обохъ взаимодействующихъ веществъ, отъ степени насыщенности образующагося раствора и отъ температуры. Измѣненіе же температуры при раствореніи зависитъ, кромѣ этихъ условий, отъ теплоемкости образующагося раствора и быстроты растворенія.

Зависимость выдѣляемаго тепла отъ природы веществъ, количества и температуры указана была давно. Уже Граамъ (въ 1844 г.) зналъ, что селитра при +20° поглощаетъ при раствореніи меньше тепла, чѣмъ при 0°, а Персонъ (въ 1851 г.) далъ и объясненіе этому факту; онъ же показалъ вліяніе степени насыщенности образующагося раствора на выдѣляемое тепло. Всѣ изслѣдователи, занимавшіеся послѣ Граама и Персона опредѣленіемъ выдѣленія тепла при раствореніи, подтвердили, что съ измѣненіемъ температуры измѣняется количество выдѣляемаго тепла. Персонъ показалъ, что теплота растворенія солей необходимо должна измѣняться съ температурою, потому что теплоемкость при образованіи раствора измѣняется, и далъ уравненіе, представляющее частный случай общаго уравненія, даннаго Бертело для выраженія зависимости выдѣляемой энергій отъ температуры. Уравненіе Персона имѣло такой видъ

$$\lambda_1 = \lambda_2 + \left( \frac{c+p}{p+1} - k \right) (p+1) (t_2 - t_1),$$

въ которомъ  $\lambda_1$  означаетъ тепло поглощаемое при раствореніи 1 гр. соли въ  $p$  гр. воды при температурѣ  $t_1$ ;  $\lambda_2$  теплота растворенія при  $t_2$ ,  $k$  теплоемкость раствора и  $c$  теплоемкость соли. Бертело вывелъ изъ своей общей формулы слѣдующее уравненіе для водныхъ растворовъ <sup>1)</sup>:

$$Q_T = Q_t + (C - K) (T - t), \dots (1)$$

гдѣ  $Q_T$  теплота расширенія при температурѣ  $T$ ,  $Q_t$  тоже при  $t^\circ$ ,  $C$  молекулярная теплоемкость соли,  $K$  — разность между молекулярною теплоем-

<sup>1)</sup> Berthelot, C. R. 78 1722; 1874.

костью раствора <sup>1)</sup> и воды, въ немъ заключающейся. Если 1 пай соли (выраженный въ граммахъ) растворяется въ  $n$  пайкъ воды, то теплота потребная для переведенія составныхъ частей раствора отъ  $t^0$  до  $T^0$ , или величина  $U = (18n + C) (T - t)$ . Съ другой стороны для переведенія раствора отъ  $T^0$  до  $t^0$  потребно тепло  $V = (18n + K) (T - t)$ . Следовательно  $Q_T = Q_t + (18n + C) (T - t) - (18n + K) (T - t)$ , откуда по сокращеніи получимъ вышенаписанное выраженіе (1). Для соляныхъ растворовъ всегда, какъ будетъ показано дальше,  $K < C$ , и потому если  $T > t$ , то  $Q_T$  больше  $Q_t$ , т. е. при возвышеніи температуры выдѣленіе тепла алгебраически возрастаетъ. Следовательно, если при низкихъ температурахъ происходитъ поглощеніе тепла, т. е.  $Q_t$  отрицательно, то при возвышеніи температуры это поглощеніе уменьшается и можетъ даже сдѣлаться нулемъ, когда

$$-Q_t = (C - K) (T - t),$$

т. е. при температурѣ

$$T = - \frac{Q_t}{C - K} + t.$$

При дальнѣйшемъ возвышеніи температуры произойдетъ уже выдѣленіе тепла, т. е.  $Q_T$  будетъ положительно. Такую перемену знака выдѣляемаго тепла при раствореніи солей Бертелло доказалъ опытомъ. Напр. безводный сѣрнокислый натръ растворяется въ 400 пайкъ воды при  $21,5^0$  съ выдѣленіемъ тепла = 0,78 больш. кал. на пайный вѣсъ, выраженный въ граммахъ (142 гр. сѣрнов. натра и 7200 гр. воды); при  $+3,9^0$  происходитъ поглощеніе тепла  $-0,073$  к., при  $+2,5$  поглощеніе  $-0,117$  к. При помощи этихъ чиселъ Бертелло находитъ, что поворотная точка для растворенія сѣрнокислаго натра, т. е. температура, при которой не бываетъ ни выдѣленія, ни поглощенія тепла, лежитъ при  $+7^0$ . На основаніи теплоемкостей соли и раствора эта температура вычисляется различно, смотря потому, принять ли за основаніе вычисленія числа для теплоемкости, данныя Мариньякомъ или Томсеномъ. Въ первомъ случаѣ поворотная точка вычисляется при  $-1,4^0$ , а во второмъ  $-при +9,9^0$ . Точно также водное углекислое кали состава  $K_2CO_3 + 1\frac{1}{2} H_2O$  при  $+17,6^0$  поглощаетъ  $-0,122$  к. (на  $\frac{1}{2}$  пая), а при  $+32^0$  выдѣляетъ  $+0,12$  к., и поворотная точка лежитъ около  $+25^0$ . Хлористый натрій имѣетъ поворотную точку около  $100^0$  и т. д. Теорія требуетъ, чтобы соль, выдѣляющая при своемъ раствореніи положительное тепло, по мѣрѣ дальнѣйшаго возвышенія температуры показывала бы все болѣе и болѣе выдѣленіе тепла. Это дѣйствительно и показалъ Копетъ <sup>2)</sup> для безводнаго сѣрнокислаго натра при раствореніи его въ водѣ при температурахъ отъ  $40^0$  до  $90^0$ .

<sup>1)</sup> Теплоемкость, умноженная на молекулярный вѣсъ раствора, т. е. на сумму пая растворенной соли и пая воды, входящихъ въ составъ раствора.

<sup>2)</sup> Sorret, C. R. 79, 167.

Вліяніе степени насыщенности образующагося воднаго раствора выражается въ томъ, что въ большинствѣ случаевъ поглощеніе тепла тѣмъ больше, тѣмъ съ большимъ количествомъ воды смѣшивается соль, т. е. тѣмъ разбавленнѣе полученный растворъ. Откуда слѣдуетъ, что при разбавленіи растворовъ, въ этихъ случаяхъ, должно происходить поглощеніе тепла. Привожу нѣсколько примѣровъ изъ изслѣдованій Персона. При раствореніи 1 гр. соли въ слѣдующихъ количествахъ воды поглощаются:

Соль.	Число гр. воды на 1 гр. соли.	Температура.	Поглощеніе тепла въ мил. кал. на 1 гр. соли.
NaCl	3,64	15,8°	8,6
"	7,28	17,1	13,5
"	14,77	13,8	18,8
KNO <sub>3</sub>	5	30,0	68,9
"	10	23,8	76,7
"	20	19,7	80,5

По Томсену <sup>1)</sup> при возрастаніи количества воды, употребляемой для растворенія соли, поглощеніе тепла не возрастаетъ безгранично, а достигаетъ извѣстнаго предѣла. Такъ при разбавленіи раствора сѣрниковаго натра въ 50 паяхъ воды поглощались слѣдующія количества тепла:

При разбавленіи.	Число больш. кал. на 1 пай соли.
50 паями <sup>2)</sup>	— 0,67
150 "	— 1,09
350 "	— 1,30
550 "	— 1,35

Такимъ образомъ поглощеніе тепла при разбавленіи 350 паями или 550 почти одинаково. Того же результата, какъ будетъ показано дальше, достигъ Маршьякъ. Если же къ разбавленію присоединяется химическая реакція, разложеніе соли водою, то не удастся такъ скоро достигнуть наибольшаго поглощенія тепла; по крайней мѣрѣ, разбавляя водою растворъ хромовислого натра, Томсенъ не дошелъ до предѣла поглощенія тепла.

Въ слѣдующей таблицѣ показана теплота растворенія нѣкоторыхъ твердыхъ веществъ въ водѣ при образованіи слабыхъ растворовъ; выдѣленіе тепла отнесено къ паю вещества, выраженному въ граммахъ и вычисленному по формулѣ, стоящей въ таблицѣ <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Thomsen, Jahresb. f. Ch. 1873, 71.

<sup>2)</sup> Пай воды считается здѣсь = 18 граммъ, пай Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 142 гр.

<sup>3)</sup> Thomsen, Berl. Ber. 1873, 710; температура при раствореніи + 18°. Verthelot, C. R. 77, 24; температура не показана; количество воды отъ 50 до 100 ч. на 1 ч. твердаго вещества. Я не привожу здѣсь всѣхъ чиселъ, данныхъ двумя этими изслѣдователями, потому что настоящее мѣсто ихъ въ трактатахъ объ описательной химіи, ибо они служатъ въ такой же мѣрѣ къ характеристикѣ веществъ, какъ и коэффициенты растворимости, точки плавленія, удѣльные вѣса и пр.

Растворимое твердое вещество.	Томсент.		Бертело.
	Число частей воды на 1 пай тверд. вещ.	Выделение тепла.	Выделение тепла.
NaCl	200	— 1,18 б. к.	— 1,08 б. к.
KCl	200	— 4,10	— 4,19
NH <sub>4</sub> Cl	200	— 3,88	— 4,00
NaBr	200	— 0,15	— 0,29
KBr	200	— 5,08	— 5,45
NH <sub>4</sub> Br	200	— 4,38	—
NaJ	200	+ 1,22	+ 1,30
KJ	200	— 5,11	— 5,32
NH <sub>4</sub> J	200	— 3,55	—
KCN	—	—	— 2,86
SrCl <sub>2</sub>	—	—	+ 11,96
SrCl <sub>2</sub> +6H <sub>2</sub> O	—	—	— 7,80
BaCl <sub>2</sub>	—	—	+ 1,64
BaCl <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O	400	— 4,93	— 5,22
PbCl <sub>2</sub>	—	—	— 4,00
HgCl <sub>2</sub>	—	—	— 3,04
NaNO <sub>3</sub>	200	— 5,06	— 4,66
KNO <sub>3</sub>	200	— 8,52	— 8,29
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	200	— 6,32	— 6,20
CaN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> +4H <sub>2</sub> O	—	—	— 7,62
SrN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	400	— 4,62	— 5,08
BaN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	400	— 9,40	— 9,28
PbN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	400	— 7,60	— 8,22
AgNO <sub>3</sub>	200	— 5,44	— 5,73
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +10H <sub>2</sub> O	400	— 18,76	— 18,10
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	+ 0,76
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	400	— 6,38	— 6,04
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	400	— 2,37	— 2,70
MgSO <sub>4</sub> +7H <sub>2</sub> O	400	— 3,91	—
ZnSO <sub>4</sub> +7H <sub>2</sub> O	400	— 4,24	—
FeSO <sub>4</sub> +7H <sub>2</sub> O	400	— 4,51	—
CuSO <sub>4</sub> +5H <sub>2</sub> O	400	— 2,75	—
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>12</sub> +24H <sub>2</sub> O	2400	— 20,24	—
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>12</sub> +24H <sub>2</sub> O	1600	— 22,30	—
KHSO <sub>4</sub>	—	—	— 3,23
NaHSO <sub>4</sub>	—	—	— 0,76
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	—	+ 6,54
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	—	+ 5,54
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +10H <sub>2</sub> O	800	— 16,49	—
KHCO <sub>3</sub>	—	—	— 5,32
NaHCO <sub>3</sub>	—	—	— 4,27



$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	--	--	-- 6.28
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$	800	-22.92	--
$\text{Na}_2\text{NH}_4\text{HPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	800	-10.75	--
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	800	-17.03	--
$\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_8$	1200	-19.18	--20.60
$\text{Ni}_3\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ сплав.	--	--	-- 4.23
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	400	- 4.81	-- 4.58
$\text{KCNs}$	--	--	-- 5.70
$\text{CH}_2\text{O}_2$ крист.	--	--	-- 2.35
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ „	--	--	-- 2.13
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$	--	--	-- 2.29
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	500	- 8.56	-- 8.49
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$	400	- 3.60	-- 3.45
$\text{H}_3\text{PO}_3$	400	0	--
$\text{V}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	800	-10.78	--

Изъ этой таблицы видно, что большею частию раствореніе твердыхъ веществъ въ водѣ бываетъ съ поглощеніемъ тепла; положительный тепловой эффектъ замѣчается только на тѣхъ соляхъ, которыя, имѣя способность давать соединенія съ кристаллизационною водою, берутся для растворенія въ безводномъ видѣ. Напр. хлористый стронцій, хлористый барій, хлористый кальцій, сѣрникоислый натръ, углекислый натръ безводные растворяются съ выдѣленіемъ тепла; тѣ же соли, соединенныя съ кристаллизационною водою, растворяются съ поглощеніемъ тепла. Аравійская камедь и девстриръ растворяются въ водѣ съ положительнымъ выдѣленіемъ тепла (Дювернуа, 1874 г.); маннитъ, молочный сахаръ, гликоколь, растворяются съ поглощеніемъ тепла (Поль, 1860). Кристаллическій сахаръ растворяется съ поглощеніемъ тепла; тотъ же сахаръ, превращенный въ аморфное состояніе посредствомъ плавленія (ячменный сахаръ, Gerstenzucker), растворяется въ водѣ съ выдѣленіемъ тепла (Дювернуа).

Бертело <sup>1)</sup> опредѣлялъ выдѣленіе тепла при раствореніи одного и того же твердаго вещества въ различныхъ жидкостяхъ. При раствореніи 1 ч. нафталина въ 100 ч. жидкости на 1 гр. его поглощается:

въ абсол. спиртѣ	— 29 к.
въ безводн. эфирѣ	— 31
въ уксусной кислотѣ	— 33,5
въ сѣрнистомъ углеродѣ	— 34

1 гр. бензойной кислоты при раствореніи въ 100 гр. жидкостей поглощаетъ:

въ абсол. спиртѣ	} — 25 к.
уксусной кислотѣ	
хлороформѣ	

<sup>1)</sup> Berthelot, Ann. de Chim. Phys. [4], 30, 470; 1874.

въѣристомъ углеродѣ —	26
» бензолѣ —	27
» безводи. эфирѣ —	13
» 250 ч. воды —	53

Измѣненіе температуры, происходящее при раствореніи, какъ уже замѣчено выше, зависитъ отъ теплоемкости раствора и быстроты растворенія. Понятно, что если раствореніе совершается медленно, то измѣненія температуры успеваютъ частію изглаживаться вълѣдствіе мѣны тепла съ окружающими предметами, прежде чѣмъ раствореніе кончится; напр. если раствореніе происходило съ поглощеніемъ тепла, то получается не столь значительный минимумъ температуры, какъ при быстромъ раствореніи. Поэтому въ калориметрическихъ опытахъ, при опредѣленіи теплоты растворенія, когда для точности результата необходимо по возможности сократить продолжительность опыта, употребляютъ вещества мелко истертые и даже просѣяныя и, по внесеніи порошка въ воду, жидкость размѣшиваютъ. При такихъ условіяхъ и при полученіи слабыхъ растворовъ большая часть солей даютъ минимумъ или максимумъ въ теченіе 1 минуты. Чтобы дать понятіе о томъ какія пониженія температуръ достигаются при простомъ раствореніи солей въ водѣ, привожу слѣдующую таблицу изъ опытовъ Рюдорфа <sup>1)</sup>.

Названіе соли.	Число частей соли, взятыя на 100 ч. воды.	Температура понижается.		
		отъ	до	на
Квасцы	14	+ 10,8	+ 9,4	1,4°
NaCl	36	12,6	10,1	2,5
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12	14,7	11,7	3,0
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> +12H <sub>2</sub> O	14	10,8	7,1	3,7
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	75	13,2	6,8	6,4
NH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> +10H <sub>2</sub> O	20	12,5	5,7	6,8
MgSO <sub>4</sub> +7H <sub>2</sub> O	85	11,1	3,1	8,0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +10H <sub>2</sub> O	40	10,7	1,6	9,1
KNO <sub>3</sub>	16	13,2	3,0	10,2
KCl	30	13,2	0,6	12,6
NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +3H <sub>2</sub> O	85	10,7	— 4,7	15,4
NH <sub>4</sub> Cl	30	13,3	— 5,1	18,4
NaNO <sub>3</sub>	75	13,2	— 5,3	18,5
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5H <sub>2</sub> O	110	10,7	— 8,0	18,7
KJ	140	10,8	— 11,7	22,5
CaCl <sub>2</sub> +6H <sub>2</sub> O	250	10,8	— 12,4	23,2
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	60	13,6	— 13,6	27,2
NH <sub>4</sub> CNS	133	13,2	— 18,0	31,2
KCNS	150	10,8	— 23,7	34,5

<sup>1)</sup> Rüdorff, Pogg. Ann. **186**, 276; 1869. Количество воды было отъ 250 до 500 гр. Соли брались немного больше того, сколько нужно для образованія насыщеннаго раствора.

Изъ этой таблицы видна нѣкоторая зависимость между растворимостью солей и пониженіемъ температуры. Несмотря на множество исключеній, можно утверждать вообще, что чѣмъ растворимѣе соль, тѣмъ сильнѣе понижается температура при ея раствореніи. Можно объяснить это тѣмъ, что чѣмъ больше соли переходитъ въ растворъ, тѣмъ болѣе, при прочих равныхъ условіяхъ, тратится тепло въ видѣ скрытаго теплорода плавленія.

Освобожденіе электричества и образованіе тока при раствореніи твердыхъ солей въ водѣ наблюдалъ Беккерель и послѣ него Вюльнеръ. Предметъ этотъ, впрочемъ, мало изслѣдованъ.

Образованіе раствора, какъ уже упомянуто выше, сопровождается кромѣ сжатія и выдѣленія энергіи, измѣненіемъ различныхъ свойствъ обонхъ, участвующихъ въ растворѣ веществъ.

**Свойства растворовъ.** Такъ какъ растворы обладаютъ всеми свойствами жидкостей, то и нѣтъ надобности перечислять ихъ здѣсь снова. Для насъ важно только замѣтить тѣ измѣненія въ свойствахъ, которыя происходятъ съ веществами при раствореніи, и вообще все то, что представляетъ особенности растворовъ, независимо отъ ихъ образованія или разложенія. Что касается измѣненія свойствъ, то оно можетъ быть изучаемо здѣсь гораздо труднѣе, чѣмъ при раствореніи жидкостей въ жидкостяхъ, потому что самый переходъ твердаго вещества въ жидкое состояніе, независимо отъ взаимодѣйствія съ растворителемъ, долженъ вести за собою измѣненіе во всѣхъ физическихъ свойствахъ. Поэтому нельзя сравнивать свойства растворовъ со свойствами самихъ твердыхъ веществъ, находящихся въ растворѣ. Съ другой стороны изученіе свойствъ расплавленныхъ солей менѣе доступно; сверхъ того при среднихъ температурахъ свойства расплавленной соли (находящейся въ состояніи переохлажденія) должны быть опять другія, чѣмъ при точкѣ плавленія ея. Вълѣдствіе этого изученіе свойствъ растворовъ твердыхъ веществъ принимало нѣсколько иное направленіе, чѣмъ изученіе растворовъ жидкостей въ жидкостяхъ. Здѣсь болѣею частію ограничивались тѣмъ, что сравнивали свойства раствора со свойствами растворителя,—опредѣляли напр. какъ измѣняется какое-нибудь физическое свойство воды при постепенномъ возрастаніи содержанія въ ней какой-нибудь соли. Не отрицая нѣкоторой полезности этихъ сравненій вообще, легко влѣтъ, что для познанія самихъ растворовъ они даютъ очень мало, ибо вода, въ которой присутствуетъ другое вещество, конечно будетъ имѣть другое сдѣленіе, другой удѣльный вѣсъ и пр., чѣмъ чистая вода, если бы даже и не происходило при раствореніи измѣненія свойствъ вълѣдствіе взаимодѣйствія веществъ. Изъ различныхъ свойствъ растворовъ болѣе изучены ихъ удѣльные вѣса, теплоемкости и точки замерзанія. Изъ нихъ измѣненіе удѣльнаго вѣса было рассмотрѣно выше, какъ сжатіе и расширеніе при образованіи растворовъ.

Сжимаемость и капиллярное поднятие воды при растворении в ней твердых веществ большею частью уменьшаются. Увеличение капиллярного поднятия бывает при растворении хлористого аммония и лития (Дешармъ и другіе). Подвижность воды обыкновенно также уменьшается; но крайней мѣрѣ это дѣлается замѣтнымъ въ крѣпкихъ растворахъ, принимающихъ спорообразный или маслообразный видъ, напр. растворы хлористого кальция, ѣдкаго кали, сахара и проч.

Какъ относится коэффициентъ расширения отъ тепла раствора къ коэффициентамъ расширения его составныхъ частей, неизвѣстно; но зато сравнивали коэффициенты расширения слабыхъ растворовъ съ коэффициентами крѣпкихъ. Мариньякъ замѣчаетъ, что коэффициентъ расширения отъ тепла разбавленного раствора обыкновенно больше среднего коэффициента расширения воды и крѣпкого раствора, изъ которыхъ получился разбавленный растворъ. Такъ какъ при разбавлении происходитъ обыкновенно сжатіе, то Мариньякъ заключилъ изъ таковаго измѣненія коэффициентовъ расширения отъ тепла, что при возвышеніи температуры сжатіе уменьшается. Выше было замѣчено, что и растворы жидкостей въ жидкостяхъ показываютъ при возвышеніи температуры уменьшеніе сжатія, соответствующее образованію раствора. По поводу коэффициентовъ расширения отъ тепла сдѣлано еще одно общее замѣчаніе нѣсколькими наблюдателями (Кремерсъ, Герлахъ, Сорби), что кривая, изображающая зависимость объема раствора отъ температуры, тѣмъ болѣе приближается къ прямой, чѣмъ крѣпче растворъ. Температура наибольшаго удѣльнаго вѣса, свойственная водѣ, при раствореніи въ ней солей обыкновенно понижается. Въ слабыхъ растворахъ пониженіе ея почти пропорціонально наростаю щей процентнаго содержанія соли. Въ морской водѣ температура наибольшаго удѣльнаго вѣса лежитъ при  $-4,7^{\circ}$  (Нейманъ).

По отношенію къ теплоемкости растворы твердыхъ веществъ въ жидкостяхъ представляютъ вѣроятно тѣ же 3 главные случая, какъ и растворы жидкостей въ жидкостяхъ; но пока наблюдались изъ нихъ только два: теплоемкость не измѣняется при раствореніи, теплоемкость уменьшается. Мариньякъ наблюдалъ, что молекулярная теплоемкость (т. е. теплоемкость, соответствующая 1 вѣса, умноженная на молекулярный вѣсъ раствора) іода въ сѣрнистомъ углеродѣ и фосфора въ сѣрнистомъ углеродѣ въ неслишкомъ слабыхъ растворахъ равна суммѣ молекулярныхъ теплоемкостей  $n$  молекулъ сѣристаго углерода и теплоемкости фосфора или іода, но только при томъ условіи, что теплоемкости іода и фосфора берутся въ жидкомъ состояніи этихъ элементовъ. Другими словами, теплоемкость этихъ растворовъ есть арифметически средняя изъ теплоемкостей сѣристаго углерода и раствореннаго вещества (въ жидкомъ видѣ). При разбавленіи раствора фосфора сѣристымъ углеродомъ теплоемкость, однако, уменьшается и дѣлается

меньше вычисленной. При растворении солей, кислот и щелочей замѣчается другой случай: теплоемкость раствора меньше вычисленной средней теплоемкости, даже въ томъ случаѣ, если при вычислении исходить изъ теплоемкости соли, щелочи или кислоты въ твердомъ состояннн. Следовательно теплоемкость при образованнн этихъ растворовъ уменьшается <sup>1)</sup>. Уменьшенне, конечно, представнтся еще болынымъ, если исходить при вычисленнн средней теплоемкости изъ жидкаго состояннн раствореннаго вещества, потому что въ жидкомъ состояннн обыкновенно теплоемкость бываетъ болыне, чѣмъ въ твердомъ. Напр. растворы хлористаго натрія въ водѣ представляютъ по Мариньяку слѣдующнн теплоемкости:

## NaCl + n воды.

Число молекулъ воды въ растворѣ (n).	Теплоемкость 1 гр. раствора.	Молекулярный вѣсъ раств. въ граммахъ (?).	Молекулярная теплоемкость раствора (C)	Величина C-18 n.
12,5	0,8100	283,5	229,0	+ 4,6
25	0,8760	508,5	445,5	— 4,5
50	0,9280	958,5	889,5	— 11,7
100	0,9596	1858,5	178,3	— 16
200	0,9782	3658,5	357,8	— 18

Изъ этой таблицы видно, что уже наиболѣе крѣпкнй растворъ, имѣющнй составъ NaCl + 12,5 H<sub>2</sub>O, представляетъ теплоемкость, меньшую средней изъ теплоемкостей составныхъ частей. Измѣненнн теплоемкости при образованнн раствора выражаются числами послѣдняго столбца, въ заголовкѣ котораго стоитъ выраженне C — 18 n. Число 18 представляетъ молекулярную теплоемкость воды, n число молекулъ воды, находящихса въ растворѣ; следовательно 18 n представляетъ тепло, необходимое для нагрѣваннн на 1° всей воды, содержащейса въ растворѣ и взятой отдѣльно отъ раствореннаго вещества. C есть молекулярная теплоемкость раствора. Выраженне C — 18 n показываетъ, сколько единицъ тепла нужно прибавнть къ теплу, необходимому для нагрѣваннн на 1° воды, послѣ того какъ въ ней растворнн соль, чтобы нагрѣть полученный растворъ тоже на 1°. Для самаго крѣпкаго изъ изслѣдованныхъ растворовъ этотъ излишекъ необходимаго тепла есть 4,6 к. А между тѣмъ молекулярная теплоемкость твердаго NaCl по Ренью равна 12,5 к. Значнтъ, для нагрѣваннн раствора нужно меньше тепла, чѣмъ для нагрѣваннн составныхъ частей его, не смѣшанныхъ другъ съ другомъ. Слѣдующнн затѣмъ числа послѣдняго столбца являются отрица-

<sup>1)</sup> Уменьшенне теплоемкости при образованнн соляныхъ растворовъ наблюдалъ впервые Андрыосъ въ 1850 г.

<sup>2)</sup> Здѣсь молекул. вѣсомъ называется вѣсъ, соответствующнй атомной формулѣ, выражающей эмпрнческнй составъ раствора; при этомъ считается H<sub>2</sub>O = 18 гр., NaCl = 58,5. Молекул. теплоемк., или величина C есть произведенне числа 2-го столбца на числа 3-го.

тельными. Это значить, что для нагреванія раствора требуется даже меньше тепла, чѣмъ для нагреванія одной воды, въ немъ находящейся и взятой въ чистомъ видѣ. Дальѣйшее разсмотрѣніе ряда чиселъ  $C = 18 n$ , какъ у раствора поваренной соли, такъ и у растворовъ другихъ солей, а также ѣднаго кака, вишней кислоты и нѣкоторыхъ другихъ веществъ, показываютъ, что при разбавленіи раствора отступленіе теплоемкости его отъ средней теплоемкости составныхъ частей дѣлается все больше и больше въ сторону уменьшенія. Другими словами, при всякомъ разбавленіи происходитъ уменьшеніе теплоемкости.

Уменьшеніе теплоемкости при образованіи соляныхъ водныхъ растворовъ вызвало нѣкоторыя попытки объясненія. Если, какъ при образованіи смѣси спирта съ водою, происходитъ увеличеніе теплоемкости, то, замѣчая Мариньякъ, объяснить это нетрудно. Соединеніе спирта съ водою происходитъ съ выдѣленіемъ тепла. При возвышеніи температуры соединеніе это мало-помалу разлагается (диссоциируетъ), и разложеніе его очевидно сопровождается поглощеніемъ тепла. На существованіе разложенія при болѣе высокой температурѣ намекаетъ также уменьшеніе сжатія при возвышеніи температуры. Такимъ образомъ, если растворъ спирта и воды нагревается на извѣстное число градусовъ, то при этомъ затрачивается тепло, потребное не только для возвышенія температуры, но и для разложенія гидратовъ спирта. Слѣдовательно въ результатѣ получается увеличеніе теплоемкости. Гораздо труднѣе объяснить уменьшеніе теплоемкости при образованіи водныхъ растворовъ солей. Мариньякъ ограничивается въ этомъ случаѣ предположеніемъ внутренней химической работы, происходящей по мѣрѣ нагреванія раствора и совершающейся съ выдѣленіемъ тепла. Если бы подобная реакція совершалась по мѣрѣ возвышенія температуры, то, конечно, она имѣла бы результатомъ уменьшеніе теплоемкости, потому что часть тепла, потребнаго для переведенія вещества изъ низшей температуры въ высшую, бралась изъ запаса энергій, выдѣляемой этою реакціею. Но дѣло въ томъ, что нѣтъ никакихъ данныхъ допускать такую реакцію. Присоединеніе гидратной воды къ соли совершается съ выдѣленіемъ тепла; но это присоединеніе уменьшается по мѣрѣ возвышенія температуры; соляные гидраты разлагаются при нагреваніи, даже находясь въ растворѣ, т. е. въ присутствіи избытка воды. Разложеніе солей водою—другая возможная въ этомъ случаѣ реакція—должно совершаться съ поглощеніемъ тепла, потому что обратная реакція—образованіе соли изъ кислоты и основанія съ потерей воды—совершается обыкновенно съ выдѣленіемъ тепла <sup>1)</sup>. Такимъ образомъ гипотеза Мариньяка оказывается недоказанною.

<sup>1)</sup> По крайней мѣрѣ для солей щелочныхъ металловъ и сильныхъ кислотъ.

Съ другою точки зрѣнія на образованіе соляныхъ растворовъ взглянулъ Бертелло <sup>1)</sup>. Онъ предполагаетъ, что растворенная соль соединяется съ частью воды въ гидраты, находящіяся въ состояніи диссоціаціи и разложеніе которыхъ тѣмъ значительнѣе, чѣмъ крѣпче растворъ, тогда какъ при разбавленіи, вълѣдствіе присутствія большей массы воды, образованіе ихъ полнѣе, т. е. большее относительно количество соли переходитъ изъ безводнаго состоянія въ водное или изъ менѣе воднаго въ болѣе водное. Такимъ образомъ водный растворъ, по Бертелло, представляетъ однородную смѣсь воды, безводной соли и различныхъ гидратовъ. Къ этому прибавляетъ онъ вторую гипотезу. Вода, присоединенная къ соли, даже въ водномъ растворѣ, находится въ состояніи подобномъ льду, который имѣетъ почти вдвое меньшую теплоемкость, чѣмъ жидкая вода. Поэтому, чѣмъ разбавленнѣе растворъ, тѣмъ болѣе переходитъ ея въ это состояніе, подобное льду, и потому тѣмъ сильнѣе уменьшается теплоемкость. Отступленія отъ средней теплоемкости составныхъ частей никогда не бывають болѣе—45 к., но обыкновенно значительно менѣе, а 45 к. представляютъ уменьшеніе теплоемкости при переходѣ 5 молек. воды въ ледъ. Слѣдовательно достаточно, чтобы въ слабомъ растворѣ образовалось соединеніе 1 мол. соли съ 5 мол. воды, чтобы объяснить уменьшеніе теплоемкости. Первая изъ двухъ гипотезъ, предложенныхъ Бертелло, весьма правдоподобна и мы еще встрѣтимся съ ней дальнѣе. Но невѣроятно, чтобы вода переходила въ растворѣ въ состояніе льда, когда, напротивъ того, все указываетъ, что даже соли при этомъ плавятся. Сказать, почему уменьшается теплоемкость при образованіи воднаго раствора соли, въ настоящее время также мудрено, какъ сказать, почему водородъ съ кислородомъ даетъ жидкое соединеніе, а хлоръ имѣетъ желтозеленый цвѣтъ. Можно только устанавливать связь между нѣкоторыми измѣненіями, происходящими одновременно. Такъ уменьшеніе теплоемкости при образованіи соляныхъ растворовъ и при разбавленіи ихъ совершенно отвѣчаетъ сжатію, здѣсь происходящему.

Отвердѣваніе въ растворахъ твердыхъ веществъ въ жидкихъ можетъ быть двоякое: или безъ измѣненія состава, или съ разложеніемъ раствора. Если растворъ застываетъ безъ разложенія, то застываніе также можетъ быть неполное, когда охлажденіе недостаточно, т. е. получится рядомъ и твердое, и жидкое вещество. Но въ этомъ случаѣ составъ жидкой и твердой части одинъ и тотъ же. Отвердѣванія въ растворѣ, соединенныя съ разложеніемъ, могутъ быть трехъ родовъ: отвердѣваетъ (или выдѣляется) вещество, бывшее въ растворѣ, отвердѣваетъ часть растворителя, отвердѣвають обѣ составныя части раствора, но отвердѣвшая масса показываетъ

<sup>1)</sup> Berthelot, C. R. 79, 13; 1874.

различные признаки неоднородности. Оставляя вопрос объ этого рода отвердѣваніяхъ растворовъ до разсмотрѣнія разложенія растворовъ вообще, остаемся только на одвердѣваніи безъ разложенія. Сюда относятся отвердѣванія нѣкоторыхъ сплавовъ и амальгамъ, а также полныя замерзанія водныхъ растворовъ, образованіе *криогидратовъ* Гутри.

Большую частію, если растворъ застываетъ при одной температурѣ, и при этомъ во все время затвердѣванія составъ вещества не мѣняется, т. е. отвердѣвшая и жидкая часть имѣютъ тотъ же самый составъ, растворъ представляетъ определенное химическое соединеніе. По крайней мѣрѣ во многихъ случаяхъ составныя части такого раствора находятся въ простыхъ пайныхъ отношеніяхъ. Но простые пайныя отношенія замѣчаются не всегда, а потому вопросъ представляется первѣшнымъ, могутъ ли имѣть определенную точку замерзанія и отвердѣвать не разлагаясь только определенныя химическія соединенія, или къ этому способны и растворы. Съ одной стороны, мы видѣли, что металлическіе сплавы, кромѣ составленныхъ въ самыхъ простыхъ пайныхъ отношеніяхъ, обыкновенно не имѣютъ одной определенной температуры затвердѣванія, но затвердѣваютъ постепенно, представляя такъ называемое отплавливаніе (*liquation*). Съ другой стороны, мы имѣемъ наблюденія Гутри, надъ замерзаніемъ растворовъ, представляющихъ постоянную точку отвердѣванія и не разлагающихся при переходѣ въ твердое состояніе даже тогда, когда составъ вовсе не отвѣчаетъ простому пайному отношенію. Это видно изъ слѣдующей таблицы Гутри <sup>1)</sup>:

Растворенная соль.	Точка замерзанія.	Число частей присоединенной воды на 1 пай соли съ криогидратъ.
NaCl	—23°	10,5
NH <sub>4</sub> Cl	—15	12
ZnSO <sub>4</sub>	— 7	20
MgSO <sub>4</sub>	— 6	24
KNO <sub>3</sub>	— 2,7	44
CuSO <sub>4</sub>	— 2	44
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	— 0,7	166
KClO <sub>3</sub>	— 0,5	222
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	— 1	292

Растворы для этихъ опытовъ брались насыщенные и вносились въ охлаждающую смѣсь. При пониженіи температуры растворимость солей обыкновенно понижается, и потому по мѣрѣ охлажденія раствора онъ или долженъ дѣлаться пересыщеннымъ, или выдѣлять въ какомъ нибудь видѣ избытокъ растворенной соли. Для поваренной соли Гутри показалъ, что при —7° растворъ, содержащій 26,27% NaCl, выдѣляетъ кристаллы гидрата NaCl +

<sup>1)</sup> Ж. Х. О. 1875 (2), 257. Ср. также болѣе раннія наблюденія Рюдорфа и Менделѣева.



$2\text{H}_2\text{O}$ . Выдѣленіе его продолжается при пониженіи температуры до  $-22^\circ$ , при чемъ содержаніе соли уменьшается и доходитъ до 23,88%. И этотъ растворъ при  $-23^\circ$  застываетъ весь. Застывшая и жидкая часть имѣютъ одинъ и тотъ же составъ  $2\text{NaCl} + 21\text{H}_2\text{O}$ , или, какъ назвалъ Менделѣевъ  $\text{NaCl} + 10\text{H}_2\text{O}$ . Это и есть то, что Гутри называетъ криогидратомъ хлористаго натрія. Точно также насыщенный растворъ нашатыря образуетъ при  $-15^\circ$  криогидратъ состава  $\text{NH}_4\text{Cl} + 12\text{H}_2\text{O}$ . Изъ предыдущей таблицы легко замѣтить, что чѣмъ выше температура, при которой образуется криогидратъ, тѣмъ больше воды онъ содержитъ, такъ что, наконецъ, для двухромовокислаго кали содержаніе воды доходитъ почти до 300 частей на 1 пай соли. Вышеприведенныя точки замерзанія показываютъ то же явленіе, какое мы видѣли на сплавахъ: онѣ всѣ ниже арифметически-средней изъ точекъ плавленія составныхъ частей и даже ниже самыхъ точекъ плавленія ихъ. Такимъ образомъ, если ледъ и твердая поваренная соль, имѣющіе температуру выше  $-23^\circ$  и взятые въ количествѣ 1 пай  $\text{NaCl}$  на  $10\text{H}_2\text{O}$ , приводятся во взаимное прикосновеніе, то эти два твердыхъ вещества дѣйствуютъ другъ на друга такимъ образомъ, что плавятся оба и образуютъ насыщенный растворъ, или расплавленный криогидратъ.

Говоря о замерзаніи растворовъ, слѣдуетъ упомянуть объ охлаждающихъ смѣсяхъ, дѣйствіе которыхъ основано на образованіи растворовъ, потому что минимумъ температуры опредѣляется точкою замерзанія происходящаго раствора: ниже этой точки температура не можетъ опуститься. Искусственный холодъ можетъ быть полученъ при различныхъ процессахъ: при испареніи легко-летучей жидкости (напр. амміакъ въ машинѣ Каре), при химической реакціи, сопровождаемой поглощеніемъ тепла (напр. дѣйствіе растворенной винной кислоты на растворенной уксусно-кислой натрѣ), но чаще всего пользуются образованіемъ раствора <sup>1)</sup>. Если при образованіи раствора поглощается тепло  $Q_t$  при температурѣ  $t$ , количество раствора  $= p$ , а его теплоемкость  $c$ ; то пониженіе температуры въ охлаждающей смѣси будетъ

$$t - t_1 = \frac{Q_t}{pc}$$

Охлажденіе бываетъ гораздо сильнѣе, если вода берется не въ жидкомъ видѣ, а въ видѣ льда, потому что тогда къ теплотѣ, поглощаемой при раствореніи твердаго вещества въ водѣ, присоединяется еще теплота, поглощаемая льдомъ при его плавленіи. Чѣмъ ниже температура, изъ которой исходятъ, тѣмъ до большаго холода можно достигнуть. Сверхъ того при

<sup>1)</sup> Объ охлаждающихъ смѣсяхъ вообще см. Berthelot, C. R. 78, 113; 1874, и Pfundler, Ber. Wien. Acad. 71, 509, рефератъ о статьѣ Пфаундлера въ ЗБ. X. O. 1876, (2), 173.

пониженіи температуры ( $Q$  тоже возрастаетъ абсолютно, но не алгебраически), потому что при пониженіи температуры, какъ было показано выше<sup>1)</sup>, отрицательное выдѣленіе тепла при образованіи раствора абсолютно увеличивается. Такимъ образомъ вдвойнѣ выгодно предварительно охладить составныя части охладительной смѣси для полученія наибольшаго холода. Но это охлажденіе имѣетъ извѣстный предѣлъ, ибо опыты показали, что охладительная смѣсь никогда не дастъ болѣе низкой температуры, чѣмъ точка замерзанія происходящаго раствора. Вещества, образующія растворъ, не могутъ реагировать другъ съ другомъ ниже точки плавленія происходящаго раствора. Поэтому болѣе сильный холодъ должно получать посредствомъ смѣсей, дающихъ незамерзающіе растворы. Такими смѣсями, по показанію Пфаундлера, являются растворы сѣрной кислоты и воды, потому что растворы, содержащіе отъ 36 до 72% моногидрата сѣрной кислоты, не замерзаютъ даже въ смѣси твердой углекислоты и эфира, т. е. въ сильѣйшемъ извѣстномъ до сихъ поръ холодѣ.

Пониженіе температуры, вычисленное посредствомъ вышеприведенной формулы, бываетъ обыкновенно нѣсколько больше того, какое получается на практикѣ, потому что въ дѣйствительности происходитъ мѣна тепла съ окружающими предметами, вслѣдствіе чего температура смѣси возвышается. Только при тщательномъ уменьшеніи этой мѣны посредствомъ дурныхъ проводниковъ удастся получать результатъ, болѣе близкій къ теоретическому. Такъ Пфаундлеръ получилъ при смѣшеніи 1 ч. 66% сѣрной кислоты съ 1,097 ч. свѣга, причемъ кислота была предварительно охладена до 0°, температуру—33°, между тѣмъ какъ вычисленная температура—37°; если же ввести поправку на теплоемкость прибора и на пагрѣваніе извѣй, то наблюдаемая температура—33° превратится въ—36°. Охлаждая предварительно ледъ и сѣрную кислоту другою охладительною смѣсью, при смѣшеніи ихъ можно достигнуть температуры 50 и 60°.

Кромѣ сѣрной кислоты со свѣгомъ (1 ч. 66% сѣрной к. и 1,097 ч. толченаго льда или свѣга дастъ самую низкую температуру изъ всѣхъ смѣсей ихъ), какъ охладительныя смѣси употребляются:

Составъ смѣси.	Пониженіе температуры.	
	отъ	до
1 ч. азотнок. амміака и 1 ч. воды	+10°	—15,5°
1 > воды, $\frac{2}{16}$ ч. $\text{NH}_4\text{Cl}$ и $\frac{5}{16}$ ч. $\text{KNO}_3$	+10	—12
9 > соляной к. уд. в. 1,11 и 14 ч. глауб. соли	—	—
1 > свѣга и $\frac{1}{2}$ ч. слабой $\text{HNO}_3$	—23	—49
1 > > > $\frac{1}{2}$ > поваренной соли	+17,8	—20,5
1 > > > 1 > >	0	—17,8

<sup>1)</sup> См. с. 276.

	Составъ смѣсн.	Пониженіе температуры.	
		отъ	до
1	» » » $\frac{1}{2}$ кристал. хлористаго калція	— 9	— 42,5
1	» » » $1\frac{1}{3}$ » » »	0	— 49
2	» » » 1 » продаж. соляной к.	—	— 32 <sup>1)</sup> .

При употребленіи охладительныхъ смѣсей для полученія возможно низкой температуры должно наблюдать 3 предосторожности: смѣшиваемыя вещества должны быть тщательно измельчены, смѣшивание должно происходить быстро, и сосудъ со смѣсью долженъ быть окруженъ дурными проводниками.

Испареніе жидкости изъ растворовъ твердыхъ веществъ, а слѣдовательно и кипѣніе растворовъ есть вмѣстѣ съ тѣмъ разложеніе ихъ и потому разсмотрѣно будетъ дальше.

Дальнѣйшія измѣненія растворовъ съ температурою состоятъ въ измѣненіи степени насыщенности ихъ, въ изомерномъ превращеніи раствореннаго вещества и въ измѣненіи состава его. Такъ какъ при возвышеніи температуры растворимость вообще увеличивается, то понятно, что растворъ, насыщенный при низкой температурѣ, при нагреваніи становится ненасыщеннымъ, если нагреваніе не производилось въ присутствіи избытка нераствореннаго вещества. Измѣненіе состава раствореннаго вещества при сохраненіи элементарнаго состава всего раствора можетъ совершаться двояко: 1) вещество можетъ образовать опредѣленныя соединенія со своимъ растворителемъ и эти соединенія уже растворяются въ жидкости, напр. гидраты солей растворяются въ водѣ; 2) вещество можетъ входить въ двойное разложеніе со своимъ растворителемъ, причемъ продукты этого разложенія остаются въ растворѣ, напр. соли органическихъ кислотъ и слабыхъ оснований иногда разлагаются водою, причемъ продукты разложенія, кислота и коповная соль остаются въ растворѣ, какъ это представляетъ уксуснокислая окись желѣза и многія другія вещества. Всѣ эти измѣненія растворовъ, какъ усложненные участіемъ опредѣленныхъ химическихъ соединеній, будутъ разсмотрѣны въ одной изъ слѣдующихъ главъ.

Измѣненія въ составѣ растворенныхъ веществъ при нагреваніи, если они окрашены, очень часто сопровождаются перемѣною цвѣта. Но нельзя утверждать съ положительностью, что всякое измѣненіе цвѣта раствора при нагреваніи указываетъ на разложеніе. Здѣсь можетъ быть такое же измѣненіе цвѣта безъ измѣненія состава, какъ при нагреваніи многихъ твердыхъ веществъ <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Если соляная кислота предварительно охлаждена, то смѣсь ея со снѣгомъ можетъ заморозить ртуть.

<sup>2)</sup> См. с. 69.

Образованіе раствора можетъ сопровождаться измѣненіемъ цвѣта. Иногда это основано на образованіи опредѣленнаго соединенія между растворяемымъ веществомъ и растворителемъ, напр. когда бѣлый порошокъ безводной сѣрнокислой мѣди даетъ синій растворъ въ водѣ, то происходитъ это отъ образованія соединенія сѣрнокислой мѣди съ 5 паями воды, которое имѣетъ въ твердомъ видѣ синій цвѣтъ и существованіе котораго въ растворѣ можетъ быть доказано извѣстною правильностью въ пониженіи точки замерзанія воды при раствореніи въ ней мѣднаго купороса. Но нельзя объяснить во всѣхъ случаяхъ перемѣну цвѣта образованіемъ химическаго соединенія съ растворителемъ. Такъ проницъ-псевдонитрозъ по В. Мейеру (1875) растворяется въ хлороформѣ съ темносинимъ цвѣтомъ, тогда какъ самъ представляетъ безцвѣтные кристаллы. Что здѣсь не соединеніе причина перемѣны цвѣта, видно изъ того, что при плавленіи (при  $76^{\circ}$ ) онъ тоже превращается въ темно-синюю жидкость. По всей вѣроятности сюда же должно отнести явленіе, представляемое двойною солью ціанистой платины и ціанистаго магнія, которое образуетъ окрашенные кристаллы, но даетъ въ водѣ безцвѣтный растворъ (Готтлибъ, Рюдорфъ).

Многія твердыя вещества, не имѣющія вращательной способности въ чистомъ видѣ, получаютъ ее, переходя въ растворъ. По Деклоазо такъ относятся лавровая и мятная камфора, борнеолъ, терекамфенъ, твердый моноклоргидратъ терпена. Другія вещества, какъ напр. хлорновато-кислый натръ, имѣя вращательную способность въ твердомъ видѣ, не имѣютъ ея въ растворѣ <sup>1)</sup>. Вліяніе растворителя на вращательную способность видно также изъ того, что она получается различною для одного и того же вещества при изслѣдованіи растворовъ его въ различныхъ индифферентныхъ жидкостяхъ. Напр. по Гессе, безводный хининъ въ  $97\%$  спиртѣ, при содержаніи 2 гр. въ 100 куб. с. м. раствора, имѣетъ  $\alpha_j = -169,25^{\circ}$ , а въ хлороформѣ (тоже 2 гр. въ 100 куб. с. м.)  $\alpha_j = -116,0^{\circ}$ .

Акты растворенія измѣняетъ, по всей вѣроятности, химическія свойства обоеихъ веществъ, но фактовъ, подтверждающихъ это, пока не извѣстно.

**Разложеніе растворовъ.** Неоднократно поднимался вопросъ о томъ, могутъ ли растворы разлагаться отъ тяжести. Не говоря уже о нѣкоторыхъ показаніяхъ техниковъ, существованіе такого разложенія утверждали Дебусъ и Бишофъ <sup>2)</sup>. Бишофъ оставлялъ стоять въ покой соляные растворы и чрезъ нѣкоторое время находилъ, что внизу растворъ былъ крѣпче, чѣмъ вверху. Либенъ <sup>3)</sup> повторялъ этотъ опытъ съ растворомъ поваренной соли

<sup>1)</sup> Только сѣрнокислый стрихнинъ имѣетъ вращательную способность какъ въ кристаллахъ, такъ и въ растворѣ.

<sup>2)</sup> Debus, Liebig's *Annal.* 85, 130, 1853, Bischoff, *Jahresb. f. Ch.* 1853, 886.—

<sup>3)</sup> Lieben, *Jahresb. f. Ch.* 1857, 67,

въ вертикальной трубкѣ, имѣвшей высоту 2 метра, и въ теченіе 4 мѣсяцевъ стоянія раствора не замѣтилъ ни малѣйшаго раздѣленія въ немъ. Брюкке <sup>1)</sup> оставлялъ въ покоѣ въ высокихъ сосудахъ процѣженные растворы бѣлковины и чрезъ долгое время тоже находилъ содержаніе ея въ верхнемъ и нижнемъ слоѣ одинаковое. Наконецъ изслѣдовали солиность морской воды на разныхъ глубинахъ и всегда находили ее одинаковою. На основаніи всего этого и принимаютъ въ настоящее время, что растворы отъ тяжести не разлагаются. Если бы даже и оказалось, что тяжесть разлагаетъ растворы, то можно сказать á priori, что разложеніе это было бы далеко не полное, потому что полное разложеніе противорѣчило бы основному свойству всякаго раствора—способности образоваться посредствомъ диффузіи растворяемаго вещества въ растворителѣ.

Различные способы разложенія растворовъ твердыхъ веществъ въ жидкостяхъ могутъ быть подведены подъ 5 категорій: 1) *испареніе*, 2) *измѣненіе температуры*, 3) *дѣйствіе третьяго вещества*, 4) *измѣненіе природы раствореннаго вещества* и 5) *дialизъ*.

Къ *испаренію* растворъ относится очень сходно съ тѣмъ, какъ относилась бы простая смѣсь жидкаго вещества съ твердымъ: жидкость обращается въ пары при среднихъ температурахъ, а твердое вещество, какъ нелетучее болышею частію при этихъ температурахъ, остается. При болѣе подробномъ разсмотрѣніи замѣчаются, однако, нѣкоторыя особенности, отличающія испареніе жидкостей изъ растворовъ отъ испаренія тѣхъ же жидкостей въ чистомъ видѣ. Бабо (въ 1847—1848 г.) показалъ, что упругость водянаго пара, выдѣляющагося изъ солянаго раствора, меньше, чѣмъ изъ чистой воды при той же температурѣ. Но еще раньше Бабо знали, что растворы труднолетучихъ веществъ кипятъ при болѣе высокихъ температурахъ, чѣмъ растворитель, отдѣльно взятый, даже если растворенное вещество при этомъ вовсе не улетучивается. А такъ какъ точка кипѣнія есть температура, при которой упругость пара равна давленію атмосферы, то повышеніе точекъ кипѣнія показываетъ ничто иное, какъ уменьшеніе упругости пара для данныхъ температуръ. Вюльнеръ <sup>2)</sup> не только подтвердилъ фактъ уменьшенія упругости пара на многихъ соляныхъ растворахъ, но и отыскалъ извѣстную правильность для этого уменьшенія. Онъ утверждаетъ, что уменьшеніе упругости пара пропорціонально процентному содержанію соли, напр. при 10% соли въ растворѣ упругость пара понижается на вдвое болышее число миллиметровъ, чѣмъ при 5% соли. При этомъ содержаніе однѣхъ солей для полученія этой правильности должно рассчитывать, какъ безводныхъ, несмотря

<sup>1)</sup> Брюкке, Учебникъ Физиологін I, 95.

<sup>2)</sup> Wüllner, Pogg. Ann. 108, 529; 1858 и 110, 564; 1860.

даже на то, что онъ растворялся какъ гидраты и могутъ существовать при тѣхъ же температурахъ въ соединеніи съ водою. Напротивъ того содержаніе другихъ солей должно разсчитывать, какъ водныхъ: пониженіе уругости пара пропорціонально содержанію водной соли. Для примѣра привожу слѣдующія таблицы Вюльнера.

#### Растворы хлористаго натрія.

Температура.	Уругость пара изъ чистой воды. мм.	Уменьшеніе уругости пара различными содержаніями соли.					
		5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	15 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	20 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	25 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	30 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
19,9°	17,28	0,98	1,47	2,27	—	—	4,06
29,9	31,36	1,11	2,05	3,48	—	—	6,39
30,8	33,02	—	2,88	4,17	5,27	6,96	—
40,9	57,61	2,07	3,56	5,75	—	—	11,61
49,8	91,09	2,84	5,81	8,98	11,36	—	18,20
57,9	134,88	4,05	8,11	11,08	16,62	—	26,84
68,6	219,36	6,83	12,84	17,80	27,49	—	—
85,7	445,09	—	25,30	—	52,58	65,90	—
91,2	549,92	15,84	32,37	—	66,70	—	—
100,7	779,26	—	49,31	—	94,99	—	—

#### Растворы сѣрноокислаго натра.

Температура.	Уругость пара изъ чистой воды. мм.	Уменьшеніе уругости пара различными содержаніями безводной соли.				
		5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	15 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	20 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	25 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
26,3°	25,43	0,40	0,70	1,20	1,60	—
28,7	29,27	0,59	1,08	1,58	1,98	2,37
39,5	53,46	0,78	1,57	2,37	3,27	3,96
47,6	81,53	1,18	2,18	3,17	4,26	5,35
76,2	303,37	3,35	7,30	10,68	13,92	17,16
100,2	764,80	9,53	18,37	28,39	36,55	—

#### Растворы хлористаго кальція.

Температура.	Уругость пара изъ чистой воды. мм.	Уменьшеніе уругости различными содержаніями соли.		
		7,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	15 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	30 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> безводной. 6-ти водной.
16,2°	13,71	0,50	0,97	2,80
37,5	48,26	2,18	4,37	9,83
60,0	148,79	5,28	11,25	28,70
84,8	429,52	14,42	33,10	81,36
99,3	741,28	23,00	53,95	133,51

Изъ водныхъ солей, понижающихъ уругость пара пропорціонально содержанію безводной соли, Вюльнеръ приводитъ сѣрноокислый натръ, мѣдный купоросъ. Но для обѣихъ этихъ солей мало вѣроятности существованія ихъ

въ растворѣ въ безводномъ видѣ. Сѣрниокислый натръ показываетъ неправильное измѣненіе растворимости съ температурою; около  $33^{\circ}$  кривая растворимости имѣетъ высшую точку и представляетъ изгибъ. Около этой же температуры кристаллы глауберовой соли теряютъ воду, и потому неправильное измѣненіе растворимости ея объясняется тѣмъ, что ниже  $33^{\circ}$  въ растворѣ водная соль, а выше  $33^{\circ}$  безводная, вполнѣ или частію. Между тѣмъ по Вюльперу и ниже  $33^{\circ}$  пониженіе упругости пара пропорціонально содержанию безводной соли. Что же касается мѣднаго купороса, то существованіе его въ растворѣ безъ гидратной воды имѣетъ противъ себя снѣій цвѣтъ раствора, одинаковый съ цвѣтомъ кристалловъ водной соли, тогда какъ безводная соль безцвѣтна. Подобно мѣдному купоросу и глауберовой соли относятся при испареніи растворовъ фосфорнокислый натръ (двуметаллическій) и сѣрниокислый никкель. Изъ изслѣдованныхъ Вюльперомъ веществъ слѣдующія обнаруживали пониженіе упругости пропорціональное содержанию гидрата показаннаго здѣсь состава:  $KNO + 2H_2O$ ,  $2NaNO + 3H_2O$ ,  $CaCl_2 + 6H_2O$ . Пониженіе упругости пара воды вслѣдствіе нахождения въ ней растворенной соли показываетъ, что соль какъ-бы притягиваетъ воду, затрудняя ея испареніе. Это совершенно такое же явленіе, какъ въ кристаллическихъ водныхъ соляхъ, которые тоже могутъ испарять воду (вывѣтриваются), но еще труднѣе, чѣмъ растворы. Что это явленіе одного порядка или по крайней мѣрѣ очень близкое, доказывается тѣмъ, что если изслѣдовать законъ возрастанія съ температурою упругости водяного пара, выдѣляющагося изъ кристалловъ водной соли, то кривая, представляющая этотъ законъ, для нѣкоторыхъ солей не показываетъ ничего особеннаго въ моментъ плавленія водной соли (Видеманъ). При плавленіи же водной соли получается обыкновенно жидкость, ничѣмъ не отличающаяся отъ насыщенныхъ растворовъ, все равно какъ криогидраты, плавящіеся ниже нуля, переходятъ при плавленіи въ насыщенный растворъ.

Частный случай испаренія жидкости изъ раствора представляетъ кипѣніе пхъ. Выше неоднократно упоминалось, что растворы кипятъ выше, чѣмъ растворитель. Эта возвышенная температура наблюдается въ самой кипящей жидкости и наблюдается въ парахъ, если особенными предосторожностями устранено осажденіе перегоняющейся жидкости на шарикѣ термометра. При обыкновенныхъ же условіяхъ наблюденія, когда на термометрѣ осаждается перегоняющаяся жидкость, онъ показываетъ точку кипѣнія чистаго растворителя <sup>1)</sup>. Изъ того, что было говорено объ уменьшеніи упругости пара, по-

<sup>1)</sup> Ср. с. 96. Таблицы, показывающія возвышеніе точки кипѣнія при раствореніи различныхъ солей дали Фарадей, Дегранъ и др.; см. Gmelin, Handb. I, 252; 1852.

видно, что чѣмъ крѣпче растворъ, тѣмъ выше температура кипѣнія. Напр. растворъ 10 ч. безводнаго хлористаго кальция въ 100 ч. воды имѣеть точку кипѣнія  $101^{\circ}$ ; 104,6 ч.  $\text{CaCl}_2$ , даютъ т. кип.  $130^{\circ}$ ; 325 ч.  $\text{CaCl}_2$  даютъ т. к.  $179,5^{\circ}$ . Насыщенный растворъ уксуснокислаго кали кипитъ при  $169^{\circ}$ , углекислаго кали при  $135^{\circ}$ , селитры при  $115,9^{\circ}$ , поваренной соли при  $109^{\circ}$  и пр. Крѣпкіе растворы твердыхъ веществъ кипятъ обыкновенно труднѣе чистаго растворителя, т. е. перегрѣваются и даютъ толчки.

Испареніе изъ раствора происходитъ въ разрѣженномъ пространствѣ скорѣе, чѣмъ въ атмосферѣ газа. Поэтому въ химической практикѣ пользуются разрѣженіемъ атмосферы, чтобы ускорить испареніе изъ раствора, когда нельзя прибѣгнуть къ другому ускоряющему средству, нагрѣванію, напр. вслѣдствіе разложенія раствореннаго вещества отъ нагрѣванія.

По мѣрѣ испаренія разбавленный растворъ дѣлается все крѣпче и крѣпче и переходитъ въ насыщенный. Это называется *выпариваніемъ* раствора. Насыщенный растворъ по мѣрѣ испаренія начинаетъ выдѣлять растворенное вещество. О формахъ выдѣленія его будетъ рѣчь дальше.

*Измѣненіе температуры* можетъ разлагать растворъ тѣми тремя способами, которые упоминались выше, какъ способы отвердѣванія растворовъ, сопровождаемые разложеніемъ, а именно: 1) вслѣдствіе измѣненія растворимости отвердѣваетъ часть раствореннаго вещества, 2) вслѣдствіе охлажденія отвердѣваетъ часть растворителя и 3) отвердѣваютъ обѣ составныя части въ неоднородную массу.

Измѣненіе растворимости съ температурою есть общее явленіе; поэтому растворъ, не насыщенный при одной температурѣ, долженъ дѣлаться насыщеннымъ при какой-нибудь другой, насыщенный же растворъ долженъ или разлагаться, или переходить въ особое неустойчивое состояніе, подобное переохлажденію жидкостей и называемое *пересыщенностью*. Такъ какъ большею частію растворимость уменьшается при пониженіи температуры, то въ большинствѣ случаевъ охлажденіе производитъ эти переходы ненасыщенныхъ растворовъ въ насыщенные и пересыщенные или разлагаетъ ихъ.

Разложеніе раствора вслѣдствіе отвердѣванія части растворителя изучалось пока только на водныхъ растворахъ. При охлажденіи воднаго раствора, далекаго отъ насыщенія, ниже  $0^{\circ}$ , наступаетъ температура, при которой онъ замерзаетъ. Это замерзаніе однако отлочно отъ замерзанія чѣлаго раствора, о которомъ было говорено выше. Такому замерзанію чѣлаго раствора (образованію криогидрата) можетъ подвергнуться только растворъ, достигшій насыщенія при температурѣ замерзанія. Но не всегда и насыщенный растворъ замерзаетъ чѣлкомъ, потому что онъ можетъ распасться на прѣспый ледъ и пересыщенный растворъ. По крайней мѣрѣ Рюдорфъ рекомендуетъ при



опредѣленіи температуры полного замерзанія раствора бросать въ охлажденный растворъ одновременно кусочекъ льда и кристалликъ раствореннаго вещества.

Ледъ, выдѣляющійся при охлажденіи ненасыщенныхъ растворовъ, не содержитъ раствореннаго вещества, и потому оставшіеся жидкимъ растворъ становится крѣпче. Этимъ даже пользуются въ полярныхъ странахъ при добываніи соли изъ морской воды, производи предварительное сгущеніе раствора вымораживаніемъ изъ него льда. Относительно чистоты льда, выдѣляющагося изъ растворовъ, были высказаны нѣкоторыя сомнѣнія (Дюфуромъ). Но Рюдорфъ новыми изслѣдованіями доказалъ, что ледъ не содержитъ раствореннаго вещества въ *твердомъ видѣ*, хотя можетъ содержать это вещество въ видѣ жидкаго раствора, примѣшаннаго къ кристалламъ льда. Рюдорфъ <sup>1)</sup> приводитъ слѣдующія доказательства чистоты этого льда: 1) Ниже  $0^{\circ}$ , но выше температуры полного замерзанія раствора. твердая соль и ледъ не могутъ находиться въ прикосновеніи другъ съ другомъ безъ того, чтобы не образовать тотчасъ же жидкаго раствора. 2) Растворъ соединеніи циннистаго магнія съ циннистою платиною, который самъ безцвѣтенъ, выдѣляетъ тоже безцвѣтный ледъ, который слѣдовательно не можетъ содержать твердую соль, потому что она сильно окрашена. 3) Можно приготовить растворъ глауберовой соли, который будетъ ниже  $0^{\circ}$  въ одно и тоже время пересыщенъ и переохлажденъ; изъ такого раствора можно выдѣлять по произволу ледъ или соль, если вносить въ него клочекъ сѣбра или кристалликъ глауберовой соли. Первый вызываетъ отвержденіе наверху раствора, такъ какъ ледъ плаваетъ, а второй внизу, потому что кристаллы соли падаютъ на дно. Если въ такой пересыщенно-переохлажденный растворъ вносить ледъ, образовавшійся въ ненасыщенномъ растворѣ глауберовой соли, то онъ вызываетъ только образованіе льда, оставляя растворъ пересыщеннымъ. 4) Образованіе чистаго льда при замерзаніи ненасыщенныхъ водныхъ растворовъ видно также изъ наблюденій Фрише, который замѣтилъ, что цвѣтные водные растворы (напр. индиговый карминъ) выдѣляютъ безцвѣтный ледъ, оставляя цвѣтную жидкость. Этотъ рядъ фактовъ показываетъ несомнѣнно, что ненасыщенные растворы могутъ выдѣлять ледъ, не выдѣляя въ тоже время раствореннаго твердаго вещества.

Вода, находясь въ растворѣ съ твердымъ веществомъ, не замерзаетъ при той же температурѣ, какъ въ чистомъ видѣ: точка замерзанія всегда понижена, и тѣмъ больше понижена, чѣмъ больше твердаго вещества находится въ растворѣ. Это представляетъ тоже одно изъ измѣненій свойствъ веществъ при образованіи растворовъ. Такъ какъ вода понижаетъ точку за-

<sup>1)</sup> Rüdorff, Jahresb. 1862, 20; Pogg. Ann. 116, 55.

мерзання при сжатіи ся давленіемъ, и такъ какъ при образованіи водныхъ растворовъ большею частію происходитъ сжатіе, то естественно ставить эти два факта во взаимную связь и считать пониженіе точки замерзання слѣдствіемъ сжатія при образованіи растворовъ. Къ сожалѣнію, нѣтъ пока изслѣдованій надъ отвердѣваніемъ растворовъ въ такихъ жидкостяхъ, точки отвердѣванія которыхъ отъ давленія повышаются. Правда, что пониженіе точки замерзання бываетъ не только въ такихъ водныхъ растворахъ, которые образуются со сжатіемъ; такъ по Рюдорфу оно замѣчается и на растворахъ нашатыря, которые образуются съ расширеніемъ. Но этотъ фактъ еще не можетъ служить опроверженіемъ высказанной выше связи, потому что мы не знаемъ, что расширяется при раствореніи нашатыря—вода, нашатырь или оба. Возможно, что мы наблюдаемъ разность между сжатіемъ воды и расширеніемъ нашатыря.

Растворенное вещество по опытамъ Рюдорфа <sup>1)</sup> вліяетъ на точку замерзання совершенно такъ же, какъ на упругость пара по опытамъ Вюльнера: пониженіе точки замерзання пропорціонально содержанію раствореннаго вещества въ жидкости. Это видно изъ слѣдующихъ примѣровъ.

Число частей соли на 100 частей воды.	Повышеніе точки замерзання воды слѣдующими солями.			
	$\text{NaCl}$	$\text{KCl}$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
1	0,6°	0,45°	0,65°	0,2
2	1,2	0,9	1,35	0,4
4	2,4	1,8	2,6	0,75
6	3,6	2,65	3,9	1,15
8	4,8	3,55	5,2	1,5
10	6,0	4,4	6,5	1,9
12	7,2	5,35	7,8	2,3
14	8,4	—	—	2,65
20	—	—	—	3,95

Но не всѣ соли понижаютъ температуру замерзання пропорціонально своему содержанію. У нѣкоторыхъ пониженіе происходитъ быстрѣе, чѣмъ возрастаніе содержанія безводной соли; у другихъ наоборотъ. Если  $E$  обозначаетъ пониженіе точки замерзання, а  $M$  есть содержаніе соли, то, на основаніи сказаннаго, могутъ быть три случая: 1)  $\frac{E}{M}$  постоянно, 2) возрастаетъ вмѣстѣ съ  $M$ , 3) уменьшается при возрастаніи  $M$ . Второй случай, возрастаніе  $\frac{E}{M}$  при возрастаніи  $M$ , превращается въ первый, если вмѣсто содержанія безводной соли брать водную, притомъ нѣрѣдко приходится до-

<sup>1)</sup> Rüdorff, Pogg. Ann. **114**, 64; 1861. Результаты Рюдорфа были потомъ подтверждены Коппемъ (Coppet), Ann. de. Chim. Phys. (2) **23**, **25**, **26**; 1871 и 1872.

иногда соединеніе соли съ такимъ числомъ частей воды, какое въ твердомъ состояніи неизвѣстно. Наконецъ третій случай, уменьшеніе  $\frac{E}{M}$  при возрастаніи  $M$ , указываетъ по мнѣнію Конета, на разложеніе растворенной соли или ея гидратовъ, — разложеніе, совершающееся въ различной мѣрѣ въ растворахъ различной концентраціи. Иногда въ крѣпкихъ растворахъ пониженіе точки замерзанія слѣдуетъ одному закону, а въ слабыхъ другому. Такъ относится по Рюдорфу поваренная соль, для которой въ слабыхъ растворахъ пониженіе точки замерзанія пропорціонально содержанію безводной соли, а въ крѣпкихъ — содержанію гидрата  $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ . А priori, казалось бы, должно быть на оборотъ: въ крѣпкихъ растворахъ безводная соль, а въ слабыхъ водная <sup>1)</sup>. Пониженія точекъ замерзанія пропорціональны содержанію безводныхъ солей:  $\text{NaCl}$  (если не болѣе 14% соли въ растворѣ),  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Пониженія точекъ замерзанія пропорціональны содержанію гидратовъ:  $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  (начиная съ 14%  $\text{NaCl}$ ),  $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (по Рюдорфу),  $\text{CaCl}_2 + 15\text{H}_2\text{O}$  (по Конету),  $\text{BaCl}_2 + 15\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCl}_2 + 15\text{H}_2\text{O}$  (Конетъ),  $\text{SrCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  (Рюдорфъ),  $\text{K}_2\text{CO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{NaPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  и т. д. <sup>2)</sup>. Изъкоторыя изъ этихъ гидратовъ въ твердомъ видѣ вовсе неизвѣстны. Мѣдный купоросъ и сѣрнистый никель, которые относились при испареніи растворовъ, какъ безводныя соли, здѣсь находятся въ числѣ гидратовъ. Уменьшеніе  $\frac{E}{M}$  при возрастаніи  $M$  показываютъ азотнокислыя соли  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ag}$ , также сѣрниокислый натръ, углекислый натръ, роданистый аммоній. Какъ сильно можетъ быть понижена точка замерзанія при раствореніи твердыхъ веществъ, видно на растворѣ 1 ч. ѣдлага кали въ 1 ч. воды, который не образуетъ льда даже при  $54^\circ$ .

Третій случай разложенія раствора вслѣдствіе измѣненія температуры представляютъ многіе сплавы, представляющіе однородныя жидкости выше точки плавленія и застывающіе въ неоднородныя вещества при охлажденіи. При этомъ большое значеніе имѣетъ быстрота охлажденія. Быстрый переходъ изъ жидкаго состоянія въ твердое даетъ въ этихъ случаяхъ вещество на видѣ однородное и представляющее также другіе признаки болѣе тѣснаго соединенія, напр. въ бѣломъ чугуѣ. Но чѣмъ медленнѣе остываніе, тѣмъ замѣтнѣе дѣлается неоднородность отвердѣвшаго вещества <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Впрочемъ, что законъ Рюдорфа применимъ только къ слабымъ растворамъ.

<sup>2)</sup> Ср. вышеуказанныя статьи Рюдорфа и Конета, а также Rüdorff, Pogg. Ann. 145, 599; 1872.

<sup>3)</sup> Ср. ст. 182 (гл. VII).

Сомнительно, чтобы въ этихъ случаяхъ существовала какая нибудь опредѣленная точка плавленія; вѣроятнѣе же, что вещество отвердѣваетъ постепенно въ предѣлахъ нѣсколькихъ градусовъ.

Вообще растворы большею частію разлагаются при перемѣнѣ главнаго физическаго состоянія.

*Разложеніе раствора подъ вліяніемъ третьяго вещества* основано на неодинаковомъ дѣйствіи этого вещества на обѣ составныя части раствора. Въ однихъ случаяхъ третье вещество отнимаетъ растворенное вещество отъ растворителя, въ другихъ оно вытѣсняетъ растворенное вещество, овладѣвая растворителемъ. При этомъ замѣчательно то, что дѣйствіе третьяго вещества на растворъ вовсе не ограничивается образованіемъ новаго раствора. Третье вещество можетъ дѣйствовать также посредствомъ прилипанія и разбуханія. Это показываетъ, какъ близко стоитъ раствореніе къ прилипанію и разбуханію.

Если взбалтывать растворъ съ другою жидкостью, могущею растворять вещество, растворенное въ первой, и несмѣшивающеюся съ нею, то это вещество распределяется въ двухъ жидкостяхъ. Бертелло напелъ <sup>1)</sup>, что отношеніе между количествами этого вещества, растворяющимися въ равныхъ объемахъ обѣихъ жидкостей, не зависитъ отъ относительныхъ количествъ обѣихъ жидкостей, взбалтываемыхъ вмѣстѣ, а только отъ концентраціи и температуры. Отношеніе между количествами вещества, растворяющимися въ равныхъ объемахъ, Бертелло наз. *коэффициентомъ раздѣленія* (coefficient de partage). Напр. при взбалтываніи воднаго раствора питарной кислоты съ эфиромъ, раздѣленіе ея происходитъ слѣдующимъ образомъ.

Температура.	Вліяніе температуры. 10 куб. с. м. раствора содер- жали питарной к. о.		Коэффициентъ раз- дѣленія.
	въ водѣ.	въ эфирѣ.	
15°	0,376 гр.	0,060 гр.	6,2
0	0,376	0,078	4,9
15	0,106	0,019	5,5
0	0,098	0,019	5,0

Вліяніе концентраціи  
при 15° въ 10 куб. с. м.

въ водѣ.	въ эфирѣ.	коэф. раздѣ- ленія.
0,486 гр.	0,073 гр.	6,6
0,365	0,061	6,0
0,121	0,022	5,4
0,070	0,013	5,2

<sup>1)</sup> Berthelot, Bull. Soc. Chim. 18, 303; 1869.

Раздѣленіе между двумя растворителями происходитъ даже тогда, когда въ одномъ изъ нихъ вещество очень хорошо растворимо, а въ другомъ очень мало. Напр. іодъ, вода и сѣрнистый углеродъ при 18°.

въ 10 куб. с. м. воды.	въ 10 куб. с. м. сѣрн. углер.	коэффициентъ раздѣленія.
0,0041 гр. J.	1,76 гр. J.	1 : 420
0,0016	0,66	1 : 410
0,00017	0,076	1 : 440

Тотъ фактъ, что отношеніе объемовъ двухъ взбалтываемыхъ жидкостей не имѣетъ никакого вліянія на отношеніе концентрацій двухъ образующихся растворовъ, Бертелло объясняетъ тѣмъ, что взаимодействие между обоими растворамъ происходитъ только на границѣ между ними и вовсе не зависитъ отъ частицъ, лежащихъ на разстояніи отъ нея.

Неравнобѣрнымъ распределеніемъ вещества между двумя растворителями часто пользуются въ химіи для отдѣленія однихъ веществъ отъ другихъ. Напр. большая часть органическихъ кислотъ могутъ быть извлекаемы изъ водныхъ растворовъ повторными взбалтываніями съ эфиромъ.

Вытѣсненіе изъ раствора другимъ растворяющимся веществомъ, какъ случай уменьшенія растворимости, было разсмотрѣно выше <sup>1)</sup>.

Разложеніе растворовъ третьимъ веществомъ безъ образованія новаго раствора въ однихъ случаяхъ основывается на преимущественномъ поглощеніи растворителя твердымъ веществомъ, въ другихъ—на осажденіи раствореннаго вещества на вводимомъ твердомъ веществѣ. Тѣ и другіе способы разложенія растворовъ описывались уже выше. Въ главѣ VIII (ст. 222) упоминалось о наблюденіяхъ Шенбейна надъ разложеніемъ растворовъ пропускною бумагою и о наблюденіяхъ Людвигъ надъ разложеніемъ раствора поваренной соли бычачьимъ пузыремъ. Разложеніе же раствора вслѣдствіе осажденія раствореннаго вещества твердымъ веществомъ есть ии что иное, какъ механическое осажденіе; получаемыя такимъ образомъ смѣси твердыхъ веществъ были описаны въ гл. VII.

*Диализъ* основанъ на различной способности жидкостей просачиваться чрезъ пористыя тѣла. Въ этомъ отношеніи раздѣляютъ всѣ растворимыя вещества на кристаллоиды и коллоиды. Кристаллоиды (напр. NaCl, HCl, вообще соли, кислоты, основанія) съ болѣею или меньшею легкостью проходятъ сквозь такія мелкопористыя тѣла, какъ перепонки изъ растительнаго пергамента, свернутой бѣлковины, бычачьяго пузыря и т. п. Коллоиды (напр. всѣ бѣлковыя вещества, кромѣ пептоновъ, камедь, декстрины, растворимыя въ водѣ вѣдоизмѣненія кремнезема, гликозема, окиси желѣза и

<sup>1)</sup> См. ст. 270.

пр.) не проходить чрезъ поименованныя выше перепонки. <sup>1)</sup> Поэтому если имѣется растворъ, содержащій вмѣстѣ колоидъ и кристаллоидъ, и этотъ растворъ помѣщаютъ такъ, что онъ безъ всякаго гидростатическаго давленія прикасается къ перепонкѣ, по другую сторону которой находится чистая вода, то кристаллоидъ переходитъ сквозь перепонку къ водѣ, а колоидъ остается. И если переменить время отъ времени воду, въ которую просачивается кристаллоидъ, то его можно совершенно удалить изъ раствора колоида. Такимъ способомъ очищали напр. пепсинъ отъ солей и кислоты, сопровождающихъ его въ искусственномъ желудочномъ сокѣ и т. п. Раздѣленіе между колоидами и кристаллоидами не очень рѣзкое. Такъ сѣрная кислота и хлористый барій обыкновенно причисляютъ къ кристаллоидамъ, а между тѣмъ они повидимому не могутъ проходить другъ къ другу сквозь капиллярную щель въ стеклѣ, ибо Беккерель наблюдалъ, что хлористый барій не даетъ мути съ сѣрною кислотой, когда онъ сообщается чрезъ очень узкую трещину въ стеклянной стѣнкѣ. Такъ какъ вода чрезъ нее проходитъ, то нужно принять, что растворы при этомъ разлагаются. На такомъ же процессѣ, какъ діализъ, основывается измѣненіе концентраціи нѣкоторыхъ растворовъ при процѣживаніи чрезъ пористыя тѣла, слѣдовательно когда жидкость проходитъ чрезъ твердое тѣло при нѣкоторомъ давленіи. Фильтраты чрезъ животныя перепонки растворовъ казеина или бѣлка всегда содержатъ меньше раствореннаго вещества, чѣмъ первоначальныя жидкости; напротивъ того составъ растворовъ NaCl, KNO<sub>3</sub> или мочевины при этомъ замѣтно не измѣняется <sup>2)</sup>. При процѣживаніи (посредствомъ воздушно-водянаго насоса) молока чрезъ пористыя глиняныя цилиндры растворенный въ немъ альбуминъ проходитъ, а казеинъ (тоже растворенный) не проходитъ (Цанъ).

*Измѣненіе природы раствореннаго вещества* вызываетъ выдѣленіе осадка изъ раствора и слѣдовательно нарушеніе его однородности во всѣхъ случаяхъ, когда новое вещество нерастворимо въ данной жидкости. Но и здѣсь извѣстны случаи пересыщеннаго состоянія. Измѣненіе природы раствореннаго вещества можетъ происходить или вслѣдствіе измѣненія состава его, или безъ измѣненія состава, т. е. при простомъ изомерномъ превращеніи. Въ первомъ случаѣ происходитъ такъ называемое *осажденіе* (Fällung, precipitation), а во второмъ—*свертываніе* (Gerinnung, coagulation). Свертыванія давно извѣстны для бѣлковыхъ веществъ, но впоследствии на-

<sup>1)</sup> По наблюденіямъ Алекс. Шмидта, въ этомъ случаѣ большое значеніе имѣютъ толщина и плотность перепонки, раздѣляющей двѣ жидкости; такъ напр. одни сорта растительнаго пергамента пропускаютъ сквозь себя растворенную бѣлковину, а другіе не пропускаютъ.

<sup>2)</sup> См. Schmidt, Pogg. Ann. 114, 337; 1861.

блюдались Граамомъ и другими на многихъ неорганическихъ веществахъ, напр. на гидратахъ окиси желѣза, глинозема, кремнезема и др. Свертываніе происходитъ или при нагреваніи, или подъ вліяніемъ какихъ-либо реагентовъ, или, наконецъ, медленно, само собою, при сохраненіи (напр. свертываніе растворимаго кремнезема, такъ называемый переходъ гидрозоля въ гидрогель).

Температура, при которой свертывается напр. альбуминъ, лежитъ въ предѣлахъ немногихъ градусовъ <sup>1)</sup>, но она очень измѣняется отъ присутствія въ растворѣ солей и другихъ веществъ, подъ вліяніемъ которыхъ она можетъ быть повышена или понижена. Въ этомъ нѣтъ ничего страннаго, потому что температуры совершенія реакцій и у болѣе простыхъ и известныхъ намъ веществъ, чѣмъ бѣлковыя, значительно измѣняются подъ вліяніемъ присутствующихъ веществъ (свѣщеніе фосфора, взрывы гремучихъ газовъ и пр.). Свертываніе подъ контактнымъ вліяніемъ представляетъ напр. коллоидальный гидратъ окиси желѣза, выдѣляющійся изъ раствора отъ ничтожнаго количества сѣрникоислой щелочи. Бертелло старался опредѣлить выдѣленіе тепла при свертываніи коллоидальной окиси желѣза и не замѣтилъ никакого тепловаго эффекта.

Свертываніе самопроизвольное происходитъ тѣмъ быстрѣе, чѣмъ крѣпче растворъ. По Грааму <sup>2)</sup> растворъ кремнезема (приготовленный вливаніемъ воднаго раствора кремнекислаго натра въ большой избытокъ соляной кислоты и діализомъ полученной жидкости) свертывается чрезъ нѣсколько часовъ, если содержитъ 10—12%  $\text{SiO}_2$ ; при 5%  $\text{SiO}_2$  растворъ можетъ сохраняться нѣсколько дней; при 2%  $\text{SiO}_2$  — нѣсколько мѣсяцевъ; при 1% — въ теченіе нѣсколькихъ лѣтъ. Свертываніе кремнезема зависитъ не только отъ концентраціи, но и отъ температуры: чѣмъ выше температура, тѣмъ скорѣе свертывается. При медленномъ самопроизвольномъ свертываніи, если растворъ не слишкомъ слабъ, можно слѣдить за тѣмъ, какъ жидкость постепенно густѣетъ и застываетъ.

Разсмотрѣвъ способы разложенія растворовъ твердыхъ веществъ въ жидкостяхъ, мы видимъ, что всѣ они въ сущности тѣ же самыя, что и способы разложенія растворовъ жидкостей въ жидкостяхъ. Особенности первыхъ растворовъ проявляются не въ самомъ разложеніи, а въ отвердѣваніи раствореннаго вещества послѣ разложенія, въ формахъ выдѣленія твердаго вещества изъ раствора.

Выдѣленіе вещества изъ раствора и появленіе его въ твердомъ состояніи хотя большею частію соединяются другъ съ другомъ въ одинъ процессъ,

<sup>1)</sup> Температура свертыванія лежитъ ниже, если растворъ нагревается медленно, и выше, если нагреваніе быстро (Weyl, Arch. f. Physiol. 12, 635).

<sup>2)</sup> Graham, Pogg. Ann. 123, 529; 1864.

но въ нѣкоторыхъ случаяхъ они бываютъ раздѣльны: растворенное вещество выдѣляется изъ раствора въ жидкомъ состояніи и уже потомъ отвердѣваетъ. Первые наблюденія этого рода принадлежатъ Линку <sup>1)</sup>, который производилъ въ растворахъ известковыхъ солей осадки углекислой извести, а также получалъ различные другіе осадки и изслѣдовалъ ихъ подъ микроскопомъ; при этомъ оказывалось, что сначала осадокъ является въ видѣ круглыхъ частицъ, которыя должно считать жидкими, потому что онѣ могутъ сливаться другъ съ другомъ въ болѣе крупныя частицы. Это представляютъ не только такіе осадки, которые потомъ являются аморфными, но и такіе, которые дѣлаются потомъ кристаллическими. Эти частицы, говоритъ Линкъ, только тогда переходятъ въ кристаллы, когда онѣ собрались уже въ болѣе крупныя образованія. Подобныя наблюденія дѣлалъ тоже Франкенгеймъ <sup>2)</sup>. Сѣра при испареніи ея раствора въ эфирѣ при обыкновенной температурѣ является въ видѣ микроскопическихкихъ шариковъ, которые жидки; фосфоръ тоже можно получать при испареніи его растворовъ при обыкновенной температурѣ въ видѣ жидкихъ капель. Какъ фосфоръ, такъ и сѣра, выдѣлившись въ такомъ видѣ, спустя нѣкоторое время отвердѣваютъ. Водные растворы сѣрнокислаго гипозема, сѣрнокислаго натра, сѣрнокислой магнезии, нашатыря и пр. при прибавленіи спирта выдѣляютъ растворенныя соли въ видѣ мути, которая состоитъ изъ мелкихъ жидкихъ капель. Эти капли опускаются затѣмъ на дно и превращаются въ кристаллы (Франкенгеймъ). Мнѣ тоже случалось наблюдать такое обособленіе выдѣленія изъ раствора и отвердѣванія. Если сливать вмѣстѣ водные растворы хлористоводороднаго валеритрина <sup>3)</sup> и сулемы, то жидкость тотчасъ дѣлается бѣлою, молочною; при стояніи она медленно, но совершенно освѣтляется, и въ то же время дно покрывается прозрачными вязкими каплями; при еще болѣе долгомъ стояніи каждая капля превращается въ шарообразную друзу игольчатыхъ кристалловъ, которые имѣютъ точку плавленія при 90°.

Твердое вещество, выдѣлившись изъ раствора, является затѣмъ въ аморфномъ или кристаллическомъ видѣ, иногда сперва въ аморфномъ, а потомъ въ кристаллическомъ. Выдѣленіе въ аморфномъ или кристаллическомъ состояніи опредѣляется прежде всего природою выдѣляющагося вещества; есть напр. вещества (камедь, клей), которыя вовсе неизвѣстны въ кристаллическомъ видѣ. Затѣмъ качество растворителя можетъ быть причиною того или

<sup>1)</sup> Link, Pogg. Ann. 40, 258; 1839.

<sup>2)</sup> Frankenheim, Pogg. Ann. III, 1; 1860.

<sup>3)</sup> Валеритринъ,  $C_{15}H_{27}N$ , одинъ изъ алкалоидовъ, происходящихъ при дѣйствіи амміака на валеріановый альдегидъ.



другого состоянія вещества. Напр. хлористоводородный дибензилъ-водень изъ воды кристаллизуется въ аморфномъ видѣ, а изъ спирта получается въ кристаллахъ (Райтъ). Образованію аморфныхъ состояній содѣйствуетъ присутствіе въ растворѣ такихъ веществъ, которыя вовсе не имѣютъ способности кристаллизоваться, а между тѣмъ выдѣляются изъ раствора вмѣстѣ съ первымъ веществомъ, способнымъ въ другихъ условіяхъ образовывать кристаллы. Выше приводились уже примѣры этаго: сѣра изъ сѣристаго углерода въ присутствіи канадскаго бальзама, глюкоза изъ спирта въ присутствіи разности декстрина, способной растворяться въ спиртѣ, ( $\gamma$ —декстринъ Бондо) выдѣляются аморфно. Вообще нерѣдко кристаллизація какого либо вещества изъ смѣси удается не раньше, какъ по разрушеніи или удаленіи нѣкоторыхъ примѣсей, находившихся въ растворѣ вмѣстѣ съ первымъ веществомъ, но не образовавшихъ съ нимъ никакихъ определенныхъ химическихъ соединеній. Обыкновенно кристаллизація происходитъ трудно въ спробообразныхъ малоподвижныхъ растворахъ. Напр. сахароза хорошо кристаллизуется изъ воды, содержащей только немного хлористаго кальція, но въ присутствіи большаго количества его, когда получается густой спробообразный растворъ, вовсе не кристаллизуется; то же самое, если вмѣсто хлористаго кальція въ растворѣ находится много поташа или другой расквашивающейся соли (Дюринъ).

Вліяніе постороннихъ веществъ на выдѣляющееся изъ раствора твердое вещество выражается затѣмъ въ появленіи тѣхъ или другихъ кристаллическихъ формъ. Вопросъ этотъ былъ разсмотрѣнъ уже съ достаточною подробностію въ главѣ о физической изомеріи (гл. IV) и при описаніи изоморфныхъ смѣсей (въ гл. VII) <sup>1)</sup>.

Если при испареніи раствора или при охлажденіи его выдѣляются кристаллы, то при дальнѣйшемъ испареніи или охлажденіи они растутъ. Для полученія крупныхъ и хорошо развитыхъ кристалловъ необходимо, чтобы выдѣленіе изъ раствора происходило медленно и жидкость находилась въ покоѣ; поэтому они получаютъ преимущественно при испареніи, а не при охлажденіи растворовъ. Быстрое охлажденіе, въ особенности соединенное съ размѣшиваніемъ, вызываетъ образованіе мелкихъ кристалловъ, кристаллической мукп. При полученіи кристаллическихъ веществъ прибѣгаютъ къ первому или второму способу кристаллизованія, смотря по тому, имѣютъ ли въ виду изучать форму и кристаллофизическія свойства вещества, или желаютъ получить его въ возможно-чистомъ видѣ. Для послѣдней цѣли невыгодно образованіе крупныхъ кристалловъ, потому что они нерѣдко заключаютъ мелкія пустоты, въ которыхъ остается маточный растворъ, т. е. жидкость,

<sup>1)</sup> См. с. 125 и 203.

остающаяся по выдѣленіи кристалловъ. Ростъ кристалловъ въ медленно и спокойно разлагающемся раствѣ основанъ на томъ, что пересыщенное состояніе раствора прекращается легче всего на прикосновеніи его съ готовымъ уже кристалломъ того же вещества, какъ бы онъ малъ ни былъ. Поэтому вещество осаждается преимущественно на плоскостяхъ готоваго уже кристалла.

Способъ выдѣленія твердаго вещества изъ раствора представляетъ различіе еще въ одномъ отношеніи: жидкость распадается видимо на твердое вещество и жидкость, или она застываетъ вся въ студень. Это различіе не зависитъ отъ выдѣленія вещества въ аморфномъ или кристаллическомъ видѣ, потому что каждое изъ этихъ видоизмѣненій твердаго вещества можетъ выдѣляться обоими способами. Та или другая форма выдѣленія зависитъ главнымъ образомъ отъ крѣпости раствора. Крѣпкіе горячіе соляные растворы застываютъ обыкновенно при охлажденіи цѣлякомъ, болѣе слабые растворы выдѣляютъ отдѣльные кристаллы или осадокъ. Точно также и аморфныя вещества. Напр. крѣпкіе растворы бѣлковины свертываются при нагрѣваніи въ одинъ студень, а слабыя выдѣляютъ хлопья.

Естественно ожидать, что соответственно различной быстротѣ растворенія разныхъ веществъ существуетъ различная *быстрота выдѣленія изъ раствора*. Факты это подтверждаютъ, хотя, съ другой стороны, оставляютъ перѣшненнымъ, не усложняется ли въ этихъ случаяхъ разложеніе раствора изомернымъ превращеніемъ или образованіемъ гидратовъ. Большею частію, если растворимость вещества увеличивается съ температурою, то при охлажденіи тотчасъ же начинается и выдѣленіе. Но иногда, не смотря на пониженіе температуры, жидкость остается прозрачною и ничего не выдѣляетъ, между тѣмъ какъ та же жидкость способна растворять гораздо меньшее количество твердаго вещества, если она приходитъ съ нимъ въ прикосновеніе на холоду. Растворы, не выдѣляющіе растворенное вещество, не смотря на то, что количество его превышаетъ нормальную растворимость, называются *пересыщенными*. Пересыщенность можетъ произойти не только при охлажденіи насыщеннаго раствора, но и при выпариваніи, а также при образованіи раствореннаго вещества въ самомъ раствѣ изъ другихъ веществъ. Напр. Мариньякъ получая пересыщенные растворы гипса не только при измѣненіи температуры насыщеннаго раствора, но и при выпариваніи его (при обыкновенной температурѣ, въ безвоздушномъ пространствѣ), а также дѣйствіемъ слабой сѣрной кислоты на порошокъ углекислой извести.

Пересыщенные растворы бываютъ двухъ родовъ: въ однихъ выдѣленіе вещества только замедлено, и съ теченіемъ времени оно происходитъ само собою, безъ всякихъ виѣшнихъ стимуловъ; въ другихъ пересыщенность можетъ оставаться неопредѣленное время, если не дѣйствуютъ на растворъ

какія-нибудь спеціальныя вліянія. Примѣромъ простаго замедленія разложенія раствора можетъ служить водный растворъ сахара свинца, который, будучи растворенъ въ горячей водѣ и оставленъ въ закупоренномъ сосудѣ, начинаетъ выдѣлять кристаллы сахара только спустя нѣсколько дней <sup>1)</sup>. Точно также относится молочнокислая известь въ водномъ растворѣ (Вислиценусъ) <sup>2)</sup>. Повидимому и глицероукислая известь представляетъ такое же замедленное выдѣленіе (мои наблюденія). Примѣры пересыщенныхъ растворовъ втораго рода представляютъ: глауберова соль, углекислый, уксуснокислый натръ, квасцы, уксуснокислый цинкъ и пр. Эти пересыщенные растворы были предметомъ многочисленныхъ изслѣдованій; но можно сказать, что и до сихъ поръ исторія ихъ остается весьма неясною.

Существовало мнѣніе (Жанель <sup>3)</sup>), что только тѣ вещества способны давать пересыщенные растворы, перезагарающіеся самопроизвольно, которые даютъ химическія соединенія съ растворителемъ, напр. гидраты въ водныхъ растворахъ. Но это мнѣніе ошибочное. Жернезъ и другіе показали, что образованіе химическаго соединенія съ растворителемъ не составляетъ необходимаго условія для образованія пересыщеннаго раствора. Такъ пересыщенные растворы въ водѣ даютъ: селитра (Франкенгеймъ), азотнокислое серебро (Тенаръ), азотнокислый амміакъ (Жернезъ), двуххромокислое кали (Огденъ) и др. Жернезъ приготовлялъ пересыщенные растворы сѣры въ толуолѣ и другихъ углеводородахъ, съ которыми сѣра не соединяется. Существованіе пересыщенныхъ водныхъ растворовъ, образованныхъ безводными солями, важно въ томъ отношеніи, что обыкновенный способъ объясненія пересыщенности—образованіе различныхъ гидратовъ—дѣлается непримѣнимымъ по крайней мѣрѣ къ нѣкоторымъ случаямъ, а слѣдовательно и для остальныхъ онъ становится не единственно возможнымъ способомъ объясненія. Тѣмъ не менѣе пересыщенные растворы изучались до сихъ поръ преимущественно на водныхъ растворахъ солей, дающихъ гидраты, и прежде всего на глауберовой соли. Понятно поэтому, что исторія пересыщенныхъ растворовъ въ томъ видѣ, какъ она существуетъ теперь, значительно усложнена вопросомъ о соляныхъ гидратахъ.

Лекокъ принимаетъ, что вообще всѣ растворы даютъ нѣкоторую, такъ сказать, нормальную пересыщенность, т. е. предѣльное количество вещества, могущее находиться въ растворѣ безъ выдѣленія изъ него, получается не одно и то же въ томъ случаѣ, когда вещество постепенно переходитъ въ растворъ, и въ томъ, когда оно должно выдѣляться изъ раствора вслѣдствіе

<sup>1)</sup> Peligot, Ann. de Chim. Phys (2), 67, 123.

<sup>2)</sup> Wislicenus, Jahresb. f. Ch. 1872, 21.

<sup>3)</sup> Jeannel, Jahresb. f. Ch. 1865, 79.

уменьшенія растворимости. Всегда во второмъ случаѣ выдѣленіе начинается уже тогда, когда содержаніе вещества превыситъ растворимость, полученную въ первомъ случаѣ.

Прекращеніе пересыщенного состоянія ускоряется прикосновеніемъ съ кристалломъ того вещества, которое должно выдѣлиться; слѣдовательно совершенно то же, какъ при переохлажденіи жидкостей. Большею частію прикосновеніе кристалла вызываетъ быструю кристаллизацию пересыщенного раствора (напр. глауберовой соли, углекислаго натра). Но извѣстно также, что живые растворы кристаллизуются очень медленно, подѣ влияніемъ соответственныхъ кристалловъ, подобно тому, какъ отвердѣваетъ переохлажденный глицеринъ подѣ влияніемъ кристалловъ глицерина. Такъ бываетъ напр. съ гипсомъ (Мариньякъ), молочнокислою известью (Копеть). Что касается, въ частности, гипса, то Мариньякъ объясняетъ медленное дѣйствіе кристалловъ его на пересыщенный растворъ малою растворимостью въ водѣ, вслѣдствіе чего разниця въ ухлѣномъ вѣсѣ раствора его и чистой воды тоже очень мала. Поэтому дифузія, приносящая постепенно пересыщенный растворъ къ кристалламъ, не можетъ совершиться съ достаточною скоростью. Это объясненіе подтверждается тѣмъ, что пересыщенный растворъ гипса, почти доверху наполненный кристаллическимъ осадкомъ его, теритъ пересыщенность гораздо скорѣе, тѣмъ тотъ же растворъ, содержащій только цѣлаго кристалловъ на днѣ сосуда. Очевидно, что и при хорошей растворимости вещества дѣйствіе кристалловъ его на пересыщенный растворъ должно быть очень медленное, если свойственная ему быстрота дифузіи очень невелика.

Прекращеніе пересыщенности вызывается не только кристаллами раствореннаго вещества, но и его изоморфами. Напр. хромовые квасцы прекращаютъ пересыщенное состояніе глиноземныхъ квасцевъ, кристаллы семиводной сѣрнокислой магнези заставляютъ кристаллизоваться пересыщенные растворы цинковаго купороса, и пр. Этотъ законъ подмѣченъ сперва на гидратныхъ соляхъ, но онъ долженъ быть распространенъ и на безводныя. Это доказывается ростомъ ромбоэдрическаго кристалла известковаго шпата въ насыщенномъ растворѣ натровой селитры, что замѣчено было еще Сенармономъ и подтверждено Митчерляхомъ и въ новѣйшее время Лотаромъ Майеромъ <sup>1)</sup>. Майеръ беретъ ромбоэдрическій обломокъ спайности известковаго шпата, обмываетъ его поверхность слабой азотной кислотой и кладетъ въ насыщенный (при умѣренной температурѣ) растворъ азотнокислаго натра; кристаллъ известковаго шпата растетъ въ этомъ растворѣ совершенно также, какъ напр. кристаллъ хромовыхъ квасцевъ въ глиноземныхъ. Сенармонъ и Митчерляхъ брали для этихъ опытовъ не известковый шпата, а

<sup>1)</sup> Lothar Meyer, Berl. Ber. 1871, 53; Gust. Rose, ib. 104.

доломитъ, который по мѣрѣ угловъ стоитъ еще ближе къ натровой селитрѣ. Если же ромбоэдръ  $\text{CaCO}_3$  растетъ въ  $\text{NaNO}_3$ , то это значитъ, что пересыщенное состояніе раствора послѣдняго прекращается легче въ прикосновеніи съ кристалломъ известковаго шпата, чѣмъ въ другомъ мѣстѣ. Дѣйствіе изоморфныхъ солей на пересыщенные растворы, по наблюденіямъ Леккока <sup>1)</sup>, не совсѣмъ одинаково съ дѣйствіемъ кристалловъ солей, находящихся въ пересыщенномъ растворѣ. Онъ наблюдалъ, что пересыщенный растворъ глиноземо-амміачныхъ квасцевъ выдѣляя растворенное вещество на кристаллахъ глиноземо-амміачныхъ квасцевъ, находившихся уже въ жидкости, и ничего не выдѣляя на октаэдрахъ хромовыхъ квасцевъ, лежащихъ одновременно съ глиноземными. Значитъ, кристаллы глиноземо-амміачныхъ квасцевъ прекращаютъ слабѣйшую степень пересыщенности глиноземо-амміачныхъ квасцевъ, чѣмъ хромово-каліевые квасцы.

Прикосновеніе кристалла раствореннаго вещества и его изоморфа представляетъ пока единственные прочно установленные способы прекращенія пересыщенности. Затѣмъ указано, что большая часть пересыщенныхъ растворовъ кристаллизуются отъ соприкосновенія съ воздухомъ. Но здѣсь являются уже ограниченія и протворѣчія между показаніями разныхъ наблюдателей. Извѣстно, что воздухъ, прощѣженный черезъ вату, или доходящій до раствора посредствомъ изогнутой нѣсколько разъ трубки, или промытый водою, или накаленный, не вызываетъ кристаллизаціи растворовъ глауберовой соли и нѣкоторыхъ другихъ растворовъ гидратныхъ солей. Жернезъ и Виольетъ объясняютъ это вліяніе воздуха и значеніе предосторожностей, при которыхъ его не оказывается, тѣмъ, что въ воздухѣ носятся частицы кристалловъ глауберовой соли и другихъ солей, прикосновеніе которыхъ и вызываетъ кристаллизацію. Вода растворяетъ эти соли, прокалываніе разлагаетъ ихъ соединеніе съ водою и разрушаетъ кристаллическое сложеніе, вата или изогнутыя трубки задерживаютъ эти частицы механически. Что касается глауберовой соли, то въ пыли, носящейся въ воздухѣ, и въ водѣ, черезъ которую воздухъ проходилъ, могли доказать и натръ, и сѣрную кислоту (Жернезъ, Баумгауеръ). Такимъ образомъ вліяніе воздуха сводится въ этомъ случаѣ на вышеуказанный стимулъ кристаллизаціи. Присутствіе въ воздухѣ кристалловъ глауберовой соли весьма возможно, но нельзя допустить, чтобы всѣ вещества, которыя когда либо получались въ кристаллахъ изъ растворовъ, выдѣлялись бы только потому, что частицы этихъ кристалловъ носились въ воздухѣ. И дѣйствительно, Жернезъ утверждаетъ, что растворы нѣкоторыхъ, болѣе рѣдкихъ на землѣ солей могутъ сохраняться пересыщенными при самомъ широкомъ доступѣ воздуха непре-

<sup>1)</sup> Lecoq de Boisbaudran, C. R. 80, 888, 1875.

дѣлшио долгое время вдали отъ городовъ. Они наблюдали это напр. на уксуснокисломъ цинкѣ, уксуснокисломъ свинцѣ. Но Жанель отрицаетъ это, говоритъ, что достаточно открыть сосуды, содержащіе эти растворы, хотя бы вдали отъ городовъ, чтобы они тотчасъ закристаллизовались. Вопросъ слѣдовательно нерѣшенный.

Прикосновеніе твердыми тѣлами или маслами, бывшими въ прикосновеніи съ обыкновеннымъ воздухомъ, вызываетъ кристаллизацію пересыщенныхъ растворовъ глауберовой соли. Жернезъ объясняетъ и это вліяніемъ частицъ соли, осѣвшихъ на нихъ изъ воздуха, потому что промывка водою или нагрѣваніе отнимаютъ у маселъ и твердыхъ тѣлъ способность дѣйствовать на пересыщенные растворы.

Какъ причина, способная вызывать кристаллизацію пересыщенныхъ растворовъ, указана быстрая переѣна температуры. Здѣсь уже нельзя сводить объясненіе на участіе кристаллическихъ частицъ, и потому было бы важно подтвердить это наблюденіе. Оно принадлежитъ Либену <sup>1)</sup>, который замѣтилъ, что насыщенный при нагрѣваніи растворъ молочнаго сахара, медленно кристаллизующійся при охлажденіи на воздухъ, при сохраненіи въ запаянной трубкѣ не кристаллизуется даже послѣ 10 мѣсяцевъ стоянія при обыкновенной температурѣ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ растворы выдѣляли кристаллы, когда запаянныя трубки подвергались быстрой переѣнѣ температуры отъ  $-10^{\circ}$  до  $+18^{\circ}$ .

Переохлажденное состояніе жидкостей уничтожается треніемъ твердыхъ тѣлъ, находящихся въ жидкости, а иногда и простымъ встряхиваніемъ. Пересыщенность этими способами не прекращается. Все наблюдатели показываютъ, что при взбалтываніи пересыщенного раствора, если при этомъ устраненъ доступъ неочищеннаго воздуха, кристаллизаціи не происходитъ. Жернезъ производилъ взрывы батавскихъ слезогъ въ пересыщенныхъ растворахъ глауберовой соли и не вызывалъ этимъ кристаллизаціи.

Такъ какъ при раствореніи происходитъ большею частію сжатіе и поглощеніе тепла, то естественно, что при быстрой кристаллизаціи, напр. пересыщенныхъ растворовъ глауберовой соли, наблюдаютъ расширеніе и выдѣленіе тепла <sup>2)</sup>.

Пересыщенные растворы водныхъ солей могутъ выдѣлять кристаллы и не выходя изъ пересыщенного состоянія, но эти кристаллы не одинаковы съ тѣми, какіе получились бы, если бы пересыщенное состояніе прекрати-

<sup>1)</sup> Lieben, Journ. f. pr. Ch. 68, 421.

<sup>2)</sup> Дальнѣйшія свѣдѣнія о пересыщенныхъ растворахъ см. Щербачевъ, Ж. Х. О. 1874 (1), 60; Gernez, Annales de l'Ecole Normal (2), 5, 9 (1876), а также въ Jahresbericht рефераты изслѣдованій Девеля, Жернеза, Жанеля, Копста, Деконъ-де-Буабодрана и др.

лось. Иногда они содержатъ меньше кристаллизаціонной воды, напр. при охлажденіи пересыщеннаго раствора глауберовой соли выдѣляется соль  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , вмѣсто десятиводной соли, выдѣляющейся при прекращеніи пересыщенности. Иногда кристаллы изъ пересыщенныхъ растворовъ содержатъ тоже количество воды, какъ и изъ нормальныхъ, но все-таки они не тождественны съ этими, а изомерны; напр. сѣрниокислая магнезін и сѣрниокислый цинкъ выдѣляютъ при охлажденіи пересыщенныхъ растворовъ кристаллы съ 7 аями воды, какъ изъ нормальныхъ растворовъ (Шредеръ). Во всѣхъ случаяхъ кристаллы, получаемые при сгущеніи или охлажденіи пересыщенныхъ растворовъ, отличаются большимъ непостоянствомъ и въ прикосновеніи съ воздухомъ или кристаллами, выдѣляющимися изъ нормальныхъ растворовъ, тотчасъ тускнѣютъ и превращаются въ нормальную разность, если содержатъ тоже число аевъ воды, или распадаются на нормальную водную соль и на безводную, если кристаллы изъ пересыщеннаго раствора заключали меньше воды, чѣмъ нормальные. Напр. кристаллы  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  превращаются въ подобныхъ случаяхъ въ смѣсь безводнаго  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ .

**Разбавленіе растворовъ и дѣйствіе ихъ другъ на друга.** Разбавленіе водныхъ растворовъ сопровождается обыкновенно сжатіемъ, поглощеніемъ или выдѣленіемъ тепла и уменьшеніемъ теплоемкости.

При разбавленіи равнымъ объемомъ воды пониженіе температуры показываютъ слабые водные растворы азотной кислоты, азотнокислыхъ, сѣрниокислыхъ, углекислыхъ и хлористоводородныхъ солей кали и натрія. Возвышеніе температуры показывали растворы сѣрной, соляной кислоты, хлористаго кальція, сѣрниокислыхъ солей алюминія, мѣди, цинка, магнія, уксуснокислыхъ кали и натра<sup>1)</sup>. 10%-ные растворы представляютъ при такомъ разбавленіи измѣненія температуры болѣею частію меньше  $0,2^\circ$ ; въ растворахъ, содержащихъ 1 ч. соли на 40 частей воды, измѣненія температуры уже около  $0,01^\circ$  и потому уже почти находятся въ предѣлахъ ошибки наблюденія. Если перечислить эти измѣненія температуры на единицы тепла, то оказывается, что по мѣрѣ разбавленія болѣшимъ количествомъ воды 1 экв. соли выдѣляетъ или поглощаетъ все меньшія и меньшія количества тепла. Изъ этого слѣдуетъ, что тотъ физическій процессъ, который происходитъ въ крѣпкихъ растворахъ при разбавленіи ихъ водою и обнаруживается тепловымъ эффектомъ, въ слабыхъ растворахъ уже не происходитъ.

Дѣйствіе разбавленія состоитъ для многихъ растворенныхъ веществъ частію въ химической реакціи — въ разложеніи солей водою или въ обра-

<sup>1)</sup> Marignac, Liebigs Ann. 155; 1870. Ср. также изслѣдованія Фавра.

зовании гидратовъ. Но рядомъ съ этимъ происходитъ и другое, чисто-физическое дѣйствіе, и иногда только оно одно.

Если смѣшиваютъ два соляныхъ раствора, не дѣйствующихъ другъ на друга, химически, напр. двѣ соли, образованныя или одною кислотою, или однимъ основаніемъ и для которыхъ извѣстно, что онѣ не образуютъ двойныхъ солей, то происходитъ тоже всегда небольшое измѣненіе температуры. Но эти тепловые эффекты меньше, чѣмъ при разбавленіи тѣхъ же растворовъ такимъ же количествомъ чистой воды. При этомъ иногда происходитъ поглощеніе, иногда выдѣленіе тепла безъ какой-либо правильности.

Выдѣленіе тепла представляютъ:

Хлористый калий и хлористый натрій.	
Азотнокислое кали и азотная кислота.	
„ „	азотнокислый натръ.
„ „	азотнокислая известь.
„ „	азотнокислый свинецъ.

Поглощеніе тепла показываютъ:

Азотнокислый натръ и уксуснокислый натръ.
Азотнокислый свинецъ и уксуснокислый свинецъ.
Сѣрниокислое кали и азотнокислое кали.
Сѣрниокислый натръ и азотнокислый натръ.

Нѣкоторыя соли, способныя соединиться въ двойныя, тоже показываютъ при смѣшеніи ихъ растворовъ поглощеніе тепла:

Сѣрниокислый натръ и сѣрниокислая вѣдь.
Сѣрниокислый натръ и сѣрниокислый цинкъ.
Сѣрниокислый глиноземъ и сѣрниокислое кали.

Всѣ эти выдѣленія тепла дѣлаются нечувствительны, если концентрація смѣшиваемыхъ растворовъ =  $\frac{1}{40}$ .

Если разбавлять водою 10%-ный растворъ смѣси двухъ солей, то тепловой эффектъ равенъ алгебраической суммѣ выдѣленій тепла при разбавленіи раствора каждой изъ солей порознь.

Вещества, производящія химическое дѣйствіе другъ на друга, напр. сѣрная кислота и азотнокислый натръ, сѣрная кислота и сѣрниокислый натръ и т. п., будучи смѣшаны въ слабыхъ растворахъ, выдѣляютъ не то количество тепла, какое получается, если сначала смѣшать ихъ въ крѣпкихъ растворахъ и потомъ разбавить до той же степени, какъ въ первомъ способѣ смѣшиванія. Напр. на 1 экв. выдѣляется

при смѣшеніи $\frac{1}{40}$ растворовъ $\text{NaNO}_3$ и $\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . .	+ 218 м. к.
при разбавленіи этой смѣси до концентр. = $\frac{1}{80}$ . . . . .	+ 124 „ „
	<hr/>
	всего + 342 м. к.
при разбавленіи $\frac{1}{40}$ раствора $\text{H}_2\text{SO}_4$ до концентраціи = $\frac{1}{80}$	+ 412 „ „
при разбавленіи $\frac{1}{40}$ раствора $\text{NaNO}_3$ до концентраціи = $\frac{1}{80}$	- 521 „ „
при смѣшываніи этихъ $\frac{1}{80}$ растворовъ	+ 539 „ „
	<hr/>
	всего + 430 м. к.



Такимъ образомъ сѣрная кислота и азотнокислый натръ, будучи смѣшаны и потомъ разбавлены, выдѣляютъ меньше тепла, чѣмъ если они сперва разбавлены, а потомъ смѣшаны. Такъ какъ начальная система веществъ въ обоихъ случаяхъ были одна и таже, то следовательно конечныя состоянія здѣсь не могутъ быть тождественны. Вѣроятно ближайшія составныя части раствора, получаемого двумя различными способами, бываютъ неодинаковы.

Нѣчто подобное представляетъ раствореніе іода въ іодистомъ калиѣ. 5 гр. іода растворяются очень легко въ 8 гр. іодистаго калия, если этотъ послѣдній растворенъ въ небольшомъ количествѣ воды. Если затѣмъ разбавить полученный растворъ іода водою до литра, то ничего не выдѣляется даже въ теченіе мѣсяцевъ стоянія. Такой растворъ употребляется при титрованіи посредствомъ іода. Если же, наоборотъ, сразу растворить 8 гр. іодистаго калия въ 1 литръ воды и потомъ внести 5 гр. іода, то хотя большая часть іода растворится, но нѣкоторая часть останется нерастворенною даже послѣ нѣсколькихъ дней стоянія при взбалтываніи время отъ времени.

Явленія, замѣченные Мариньякомъ при смѣшеніи растворовъ, болѣе сложны, чѣмъ только-что упомянутый фактъ съ іодомъ. Что же касается послѣдняго, то его можно сблизать съ фактомъ двойной растворимости, замѣченной Леккокомъ, по которому растворимость получается всегда болѣе, если растворъ доводится до насыщенія посредствомъ испаренія, чѣмъ въ томъ случаѣ, когда насыщаютъ растворъ твердою солью. Іодистый калий служитъ растворителемъ іоду, безъ него іодъ растворяется въ водѣ очень мало. Съ другой стороны извѣстно, что, при разбавленіи водою раствора возможно большаго количества іода въ іодистомъ калиѣ, іодъ частію осаждается. Следовательно съ разбавленіемъ способность іодистаго калия растворять іодъ во всякомъ случаѣ уменьшается. Съ этимъ и согласно полное раствореніе іода при дигерированіи его со слабымъ растворомъ іодистаго калия. Если же при разбавленіи готоваго раствора іода выдѣленія его не было, то это именно вслѣдствіе той нормальной пересыщенности, которую указалъ Леккокъ.

Какъ дѣйствіе растворовъ другъ на друга должно привести еще освобожденіе электричества при соприкосновеніи ихъ чрезъ капиллярныя пространства. Беккерель нашелъ, что электровозбудительная сила бываетъ при этомъ равна алгебраической разности электровозбудительныхъ силъ, развиваемыхъ обоими растворами порознь при соприкосновеніи ихъ съ чистою водою. Такимъ образомъ каждая изъ солей дѣйствуетъ на воду другаго раствора, какъ на чистую воду. Но здѣсь явленіе сложное, потому что участвуютъ треніе и прилипаніе.

## РАСТВОРЫ ГАЗОВЪ ВЪ ЖИДКОСТЯХЪ.

Если ввести прокипяченную воду въ колоколъ, содержащій воздухъ и опрокинутый надъ ртутью, и замѣтить объемъ газа, то чрезъ нѣкоторое время видно, что ртуть и вода поднялись въ колоколѣ, и объемъ газа уменьшился. Вода получила при этомъ способность выдѣлять при нагреваніи, задолго раньше кипѣнія, пузырьки газа. Такимъ образомъ, газы, приведенные въ прикосновеніе съ жидкостями, могутъ давать однородныя жидкости, въ которыхъ газы находятся въ скрытомъ состояніи, т. е. образуютъ растворы газовъ въ жидкостяхъ.

Законы растворенія газовъ въ общихъ чертахъ тѣ же, какъ и для вышеописанныхъ растворовъ. Растворы ихъ бываютъ насыщенные и ненасыщенные. Количество раствореннаго газа при насыщеніи зависитъ отъ природы газа и жидкости, температуры и давленія. Раствореніе совершается посредствомъ диффузіи, т. е. посредствомъ самостоятельнаго поступательнаго движенія газовыхъ частицъ, независимо отъ дѣйствія тяжести. При раствореніи происходитъ сжатіе, т. е. сумма происходящихъ объемовъ меньше первоначальныхъ—какъ это можно видѣть уже по поднятію ртути въ трубкѣ, въ опытѣ, описаніемъ котораго начата эта глава. Выдѣленія тепла, несомнѣнно происходяція при этомъ, иногда по своей малости незамѣтны. Разложенія газовыхъ растворовъ основаны также на измѣненіи растворимости газовъ отъ температуры, давленія, на дѣйствіи третьяго вещества,—какъ и разложенія растворовъ твердыхъ веществъ въ жидкостяхъ. Наконецъ растворы газовъ тоже могутъ быть пересыщенными.

Состояніе растворенныхъ газовъ должно представлять себѣ, какъ обращенныхъ въ жидкость. Доказательства этого заключаются въ слѣдующемъ. Громадное уменьшеніе объема и положительный тепловой эффектъ всякій разъ,

когда газъ принадлежитъ къ хорошо растворимымъ. Совершенно, какъ твердыя вещества имѣють тѣмъ большую растворимость, чѣмъ легче они плавятся, и газы имѣють тѣмъ большую растворимость, чѣмъ легче они ступаются въ жидкость. Наконецъ Шифъ <sup>1)</sup> вычислялъ удѣльный вѣсъ растворенныхъ хлористаго водорода, амміака и сѣрнистой кислоты посредствомъ интерполяціонной формулы.

$$D = a + bP + cP^2 + dP^3,$$

гдѣ  $D$  удѣльный вѣсъ раствора, имѣющаго процентное содержаніе раствореннаго вещества, равное  $P$ ;  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ —постоянныя величины, находящіяся изъ опыта наблюденіемъ  $D$  для четырехъ извѣстныхъ  $P$ . Предполагая содержаніе вышеназванныхъ газовъ въ водномъ растворѣ равнымъ 100% ( $P = 100$ ), Шифъ получалъ для амміака  $D = 0,779$ , для хлористаго водорода  $D = 1,501$ , для сѣрнистаго ангидрида  $D = 1,498$ . Между тѣмъ опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ водныхъ растворовъ спирта или уксусной кислоты ему показали, что если въ интерполяціонныхъ формулахъ для удѣльныхъ вѣсовъ ихъ растворовъ сдѣлать  $P = 100$ , то формулы даютъ довольно вѣрно удѣльные вѣса спирта или уксусной кислоты. Поэтому онъ принимаетъ, что и въ растворахъ газовъ въ жидкостяхъ  $D$ , вычисленное такимъ образомъ, выражаетъ удѣльный вѣсъ раствореннаго газа. Дѣйствительно, удѣльные вѣса нѣкоторыхъ газовъ, вычисленные Шифомъ, близки къ наблюдаемымъ уд. в. въ жидкомъ состояніи; напр. по Фарадею, жидкій амміакъ имѣеть уд. в. 0,76, а жидкій сѣрнистый ангидридъ 1,42. Такимъ образомъ и въ этомъ отношеніи растворы газовъ въ жидкостяхъ подобны другимъ растворамъ <sup>2)</sup>.

Коэффициентъ растворимости газовъ опредѣляется иногда нѣсколько иначе, чѣмъ коэффициентъ растворимости жидкихъ и твердыхъ. Если идетъ рѣчь о газахъ хорошо растворимыхъ, то иногда выражаютъ растворимость, какъ и для другихъ двухъ классовъ растворовъ, вѣсовымъ количествомъ газа, находящимся въ 1 или 100 вѣсовыхъ частяхъ раствора или же приходящимся на 1 или 100 вѣс. ч. растворителя. Растворимость труднорастворимыхъ газовъ рѣдко обозначаютъ такимъ образомъ; гораздо чаще ее выражаютъ въ объемахъ, называя коэффц. растворимости газа объемомъ его (измѣренный при 0° и 760 мм. давленія), заключенный въ 1 или 100 объемахъ жидкости при 760 мм. давленія. Если газъ хорошо растворимъ въ жидкости, то для опредѣленія коэффц. растворимости можно употреблять вѣсовые или

<sup>1)</sup> Schiff, Liebig's Ann. 107, 293; 1858.

<sup>2)</sup> Мнѣніе, что растворенные газы находятся въ жидкомъ состояніи, какъ и мнѣніе о жидкомъ состояніи растворенныхъ твердыхъ веществъ, уже давнишнее. См. напр. Berzelius, Lehrbuch I, 422, и въ другомъ мѣстѣ того же тома (гдѣ говорится о реакціяхъ сѣроводорода).

титровальные аналитическіе приемы. Иногда даже просто опредѣляютъ прибыль въ вѣсѣ жидкости при пропусканіи чрезъ нея струи газа до тѣхъ поръ, пока возрастаніе въ вѣсѣ не прекратится, причеъ за сосудомъ съ растворомъ помѣщаютъ какой-нибудь приборъ, поглощающій пары растворителя, уносимые токомъ газа, и взвѣшиваютъ этотъ приборъ вмѣстѣ съ первымъ приборомъ. Если растворимость мала, то точнѣе измѣряется она наблюденіемъ объема поглощенного газа. Эта послѣдняя метода опредѣленія растворимости газовъ выработана Бузенномъ <sup>1)</sup>). Сущность ея состоитъ въ слѣдующемъ. Измѣряютъ объемъ газа, находящійся надъ ртутью въ калиброванной трубкѣ, со всеми предосторожностями и поправками, употребляемыми при измѣреніи газовъ; вносятъ въ ту же трубку жидкость, въ которой хотятъ растворить газъ, и отчитываютъ ея объемъ по дѣленіямъ трубки. Потомъ переносятъ этотъ колоколъ съ газомъ, жидкостью и ртутью въ цилиндрической стеклянній сосудъ, въ которомъ можно установить колоколъ неподвижно, наполняютъ этотъ большой сосудъ водою, запираютъ его герметически и взбалтываютъ до тѣхъ поръ, пока не перестанетъ уменьшаться объемъ газа, остающагося надъ жидкостью. Тогда нужно только измѣрить этотъ остатокъ газа, чтобы, вычитая его изъ первоначальнаго объема, узнать количество раствореннаго газа. Температура во время растворенія дается термометромъ, погруженнымъ въ воду, находящуюся въ большомъ цилиндрѣ. Весь этотъ приборъ, въ которомъ производятъ раствореніе газа носитъ названіе *абсорціометра*.

Вѣсовое количество газа, растворяющагося въ жидкости, опредѣляется прежде всего давленіемъ, подъ которымъ находится растворяющійся газъ. Эта зависимость выражается очень простымъ закономъ, открытымъ Генри (въ 1803 г.): вѣсовое количество газа, растворяющагося въ жидкости, пропорціонально давленію, подъ которымъ газъ находится. Въ одномъ литрѣ воды растворяется, слѣдовательно, вдвое больше газа, если давленіе на него увеличится въ два раза. А такъ какъ по закону Маріота, объемы газовъ обратно пропорціональны давленіямъ, то законъ Генри формулируется еще такъ: объемъ раствореннаго газа не измѣняется при измѣненіи давленія. Газъ относится ко всякому другому газу, какъ въ пустому пространству; поэтому раствореніе газа опредѣляется давленіемъ не всякаго газа на поверхность жидкости, а только того газа, который растворяется. Напр. растворъ углекислоты въ водѣ, помѣщенный въ атмосферу газа, не содержащаго углекислоты, относится такъ же, какъ если бы онъ находился въ пустотѣ,

<sup>1)</sup> Bunsen, Gasometrische Methoden, 1859. Экспериментальныя подробности этихъ опредѣленій можно найти также въ Корр., Theoretische Chemie, 1863, и въ Аналитической Химіи Менделѣева, колич. анал., выпускъ 2, 1866.

и потому выдѣляется углекислоту изъ раствора. Точно также, если жидкость находится въ прикосновеніи со смѣсью двухъ газовъ, то каждый изъ нихъ растворяется не пропорціонально иссему давленію, произподимому смѣсью, а только пропорціонально *частному* (парціальному) давленію растворяющагося газа въ смѣси. Такъ напр. при раствореніи воздуха въ водѣ подъ давленіемъ 760 мм., кислородъ растворяется пропорціонально давленію  $\frac{21}{100} \times 760$  мм., а азотъ пропорціонально давленію  $\frac{79}{100} \times 760$  мм., которыя составляютъ парціальные давленія этихъ газовъ въ ихъ смѣси, представляющей воздухъ. Пропорціональность растворимости газовъ съ ихъ парціальнымъ давленіемъ извѣстна подъ именемъ закона Дальтона (откр. въ 1805 г.). Законъ Генри представляетъ только частный случай закона Дальтона, когда количества примѣшанныхъ газовъ безконечно-малы. Съ другой стороны можно представлять себѣ законъ Дальтона заключеннымъ въ законѣ Генри, если принимать въ соображеніе, что каждый газъ относится къ другому газу, какъ къ пустому пространству, такъ что, въ сущности говоря, это одинъ законъ, который иногда и называютъ *закономъ Генри-Дальтона*. Существованіе этого закона было потомъ подтверждено изслѣдованіями Соссюра и Бунзена. Онъ однако вѣренъ только приблизительно. Для хорошо растворимыхъ газовъ (напр.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ) онъ вовсе непримѣнимъ при обыкновенной температурѣ. Растворимость  $\text{HCl}$  (Роско и Дитмаръ) и  $\text{SO}_2$  (Сямсъ) возрастаетъ менѣе быстро, чѣмъ возрастаетъ давленіе. При повышенныхъ температурахъ ( $\text{SO}_2$  при  $90^\circ$ ,  $\text{NH}_3$  при  $100^\circ$ ) нѣкоторые изъ этихъ газовъ слѣдуютъ закону Генри-Дальтона <sup>1)</sup>. Не только такіе хорошо растворимые газы отступаютъ отъ закона Генри-Дальтона, но и углекислота при  $15^\circ$ , по Лугинину и Ханыкову <sup>2)</sup>, уже не вполне слѣдуетъ ему. Если обозначить чрезъ  $\alpha_n$  и  $\alpha_1$  коэфф. абсорпціи  $\text{CO}_2$  при давленіи  $P_n$  и  $P_1$ , то по закону Генри-Дальтона

$$\frac{\alpha_n}{\alpha_1} - \frac{P_n}{P_1} = 0.$$

Въ опытахъ Лугинина и Ханыкова эта разность отлична отъ 0, и, если  $P_n > P_1$ , она положительная, притомъ вѣдетъ съ возрастаніемъ давленія до  $P_n = 2369$  мм.; при дальнѣйшемъ возрастаніи  $P$  измѣненія этой разности неправильныя. Выше 3100 мм. они не изслѣдованы. Такимъ образомъ углекислота, по Лугинину и Ханыкову, отстаетъ отъ закона Генри-Дальтона въ иную сторону, чѣмъ сѣрнистая кислота и хлористый водородъ, т. е. при возрастаніи давленія она растворяется въ болѣебольшемъ количествѣ, чѣмъ слѣдуетъ по закону Генри-Дальтона. Что касается амміака, то по опытамъ Роско и Дитмара, при давленіяхъ, не превышающихъ 1 метръ, онъ

<sup>1)</sup> Roscoe и Dittmar, Liebig's Ann. 112, 327; 1859; Sims. ib. 118, 333; 1861.

<sup>2)</sup> Louguinine et Khanikoff, Ann. de Chim. Phys. (4), 11, 412 18; 67.

относится как  $\text{SO}_2$  и  $\text{HCl}$ , т. е. растворимость возрастает меньше быстро, чѣмъ давленіе. Выше 1 метра растворимость, какъ у  $\text{CO}_2$ , возрастаетъ бы- стрѣе, чѣмъ давленіе.

Хотя растворимость газа и измѣняется такъ значительно отъ давленія, подѣ которыми находится газъ, но различіе въ механическомъ давленіи въ различныхъ частяхъ одной и той же жидкости не можетъ вызвать соответ- ственнаго различія въ содержаніи раствореннаго газа въ тѣхъ же частяхъ жидкости. Либенъ <sup>1)</sup> доказалъ это, опредѣляя содержаніе сѣрнистой кислоты въ различныхъ порціяхъ воднаго раствора ея, вытекавшихъ изъ вертикаль- ной трубки, въ которой онъ находился передъ тѣмъ въ покоѣ въ теченіе 4 мѣсяцевъ. Верхніе и нижніе слои этого раствора содержали одинаковое количество сѣрнистаго ангидрида.

Растворимость газовъ измѣняется съ температурою въ направленіи, прямо противоположномъ тому, въ которомъ измѣняется растворимость твердыхъ веществъ: при возвышеніи температуры газы дѣлаются меньше растворимыми. Исключеніе составляетъ хлоръ, который въ водѣ при возвышеніи темпера- туры отъ  $0^\circ$  до  $+8^\circ$  увеличиваетъ свою растворимость. При  $+5^\circ$  1 объемъ воды растворяютъ около 2 об. хлора, при  $+8^\circ$  около 2,5 об.; выше  $+8^\circ$  растворимость прогрессивно уменьшается, какъ для всѣхъ газовъ. Но это отступленіе объясняется способностью хлора образовать около  $0^\circ$  кристалли- ческій гидратъ, который растворяется въ избыткѣ воды (можетъ быть ча- стію разлагаясь), какъ твердое вещество, и слѣдовательно при возвышеніи температуры увеличиваетъ свою растворимость <sup>2)</sup>. Противоположное отно- шеніе къ измѣненіямъ температуры растворовъ твердыхъ и газообразныхъ веществъ дѣлается совершенно понятнымъ, если мы примемъ, что тѣ и другіе находятся въ растворѣ въ жидкомъ состояніи. Дѣйствительно при возвышеніи температуры переходъ твердыхъ веществъ въ жидкія облегчается, тогда какъ переходъ газовъ въ жидкости затрудняется.

Растворимость нѣкоторыхъ трудно растворимыхъ газовъ съ температу- рою не мѣняется (по крайней мѣрѣ въ предѣлахъ  $0-25^\circ$ ). Сюда принадле- жать: кислородъ въ спиртѣ, водородъ въ водѣ, окись углерода въ спиртѣ. Тѣ же самые газы въ другихъ жидкостяхъ показываютъ уменьшеніе раство- римости при нагрѣваніи, а именно: кислородъ въ водѣ, водородъ въ спиртѣ, окись углерода въ водѣ. Измѣненіе растворимости выражается большею частію болѣе сложными уравненіями, чѣмъ линейныя, т. е. уменьшенія раство- римости обыкновенно непропорціональны возвышеніямъ температуры. Всегда растворимость уменьшается меньше быстро, чѣмъ возрастаетъ температура.

<sup>1)</sup> Lieben, Liebig's Ann. 101, 77; 1857.

<sup>2)</sup> Кроме того нужно имѣть въ виду, что, по наблюденіямъ Бертелло, раство- реніе хлора въ водѣ усложнено образованіемъ окисловъ хлора.

Изъ растворителей газовъ изучались болѣе всего вода и спиртъ. Всѣ газы, изслѣдованные Бунзеномъ, растворялись въ спиртѣ лучше, чѣмъ въ водѣ; притомъ не только углеродистые газы, но и такіе какъ кислородъ, водородъ, азотъ. Ртуть вовсе не растворяетъ азота, кислорода, углекислоты <sup>1)</sup>. Другіе металы въ расплавленномъ состояніи могутъ растворять газы: серебро растворяетъ кислородъ, но не растворяетъ ни водорода, ни окиси углерода, расплавленная мѣдь (Каронъ) и чугуны (Троостъ и Готфейль) растворяютъ водородъ и окись углерода, сурьма растворяетъ водородъ (Каронъ). Многіе принимаютъ, что крѣпкая сѣрная кислота не растворяетъ газовъ, но Жуберъ (1874) замѣтилъ, что если выкачивать воздухъ ртутнымъ насосомъ, то долго выдѣляются изъ нея пузырьки газа.

Въ водѣ и спиртѣ газы вообще тѣмъ растворимѣе, чѣмъ легче сгущаются они въ жидкость. Водородъ, кислородъ, азотъ, окись углерода представляютъ самые трудно-растворимые газы; вода и спиртъ растворяютъ ихъ въ количествѣ 2—20% по объему. Напротивъ того сѣрнистая кислота, сѣрководородъ, хлористый, бромистый, іодистый водородъ и амміакъ хорошо растворимы; растворяемый объемъ ихъ превосходитъ въ десятки и сотни разъ объемъ растворителя.

**Коэффициенты растворимости различныхъ газовъ въ водѣ и спиртѣ <sup>2)</sup>.**

Температура.	Азотъ.		Водородъ.		Кислородъ.	
	въ водѣ	въ спиртѣ.	въ водѣ	въ спиртѣ.	въ водѣ	въ спиртѣ.
0°	0,0203	0,1263	} 0,0193	0,0692	0,0411	} 0,2839
10	0,0160	0,1227		0,0678	0,0325	
20	0,0140	0,1203		0,0666	0,0283	
24	—	0,1197		0,0662	—	
	Углекислота.		Окись углерода.		Закись азота.	
	въ водѣ	въ спиртѣ.	въ водѣ	въ спиртѣ.	въ водѣ	въ спиртѣ.
0°	1,7967	4,3295	0,0328	} 0,2044	1,3052	4,1780
10	1,1847	3,5140	0,0263		0,9196	3,5408
20	0,9014	2,9465	0,0231		0,6700	3,0253
24	—	2,7890	—		0,6082	2,8532
	Окись азота.		Болотный газъ.		Этиленъ.	
	въ спиртѣ	въ водѣ.	въ спиртѣ.	въ водѣ.	въ спиртѣ.	
0°	0,3160	0,0544	0,5225	0,2563	3,5950	
10	0,2860	0,0437	0,4953	0,1837	3,0859	
20	0,2659	0,0349	0,4709	0,1488	2,7131	
24	0,2606	—	0,4619	—	2,6022	

<sup>1)</sup> См. напр. Blumtritt, Journ. f. pr. Ch. 98, 418; 1866.

<sup>2)</sup> Въ 1 об. воды (или спирта), при 760 мм.; газъ измѣренъ при 0° и 760 мм. Числа для Cl, HCl и NH<sub>3</sub> взяты изъ Корр, Theor. Chemie, остальные изъ Bunsen, Gasometr. Methoden.

	Этанъ.	Сѣроводородъ.		Сѣрнистая кислота	
	въ водѣ.	въ водѣ.	въ спиртѣ.	въ водѣ.	въ спиртѣ.
0°	0,0871	4,3706	17,891	68,861	328,62
10	0,0599	3,5858	11,992	51,383	190,31
20	0,0447	2,9053	7,415	36,216	114,48
24	—	2,6623	5,955	31,800	101,47
	Хлоръ	Хлороводородъ	Амміакъ	Воздухъ	
	въ водѣ	въ водѣ.	въ водѣ.	въ водѣ.	
0°	—	504,8	1180,4	0,0247	
10	2 5852	472,4	898,1	0,0195	
20	2,1565	411,2	680,2	0,0170	
40	1,3655	387,3	443,8	—	
60	—	343,3	312,5	—	
100	—	—	97,2	—	

Нѣкоторые газы, какъ амміакъ, хлористый водородъ, іодистый водородъ, однимъ словомъ хорошо растворимые газы, растворяются въ водѣ чрезвычайно быстро; трудно растворимые газы растворяются очень медленно, и значительно ускоряется раствореніе взбалтываніемъ.

При образованіи растворовъ газовъ въ жидкостяхъ происходитъ очень значительное сжатіе. Въ большинствѣ случаевъ жидкость, насыщенная газомъ, имѣетъ большой удѣльный вѣсъ, чѣмъ чистая жидкость. Не говоря уже о растворахъ такихъ легко-растворимыхъ газовъ, какъ галоидоводородныхъ кислотъ, возрастаніе удѣльнаго вѣса замѣчено даже при раствореніи воздуха. Фрицше (1863 г.) замѣтилъ, что при замерзаніи воды нижняя часть льда бываетъ пронизана воздушными каналами, изъ чего онъ заключилъ, что вода, содержащая воздухъ, тяжеле воды, не содержащей воздуха. Но здѣсь возможно предположить, что по мѣрѣ образованія льда, которое происходитъ наверху, кипзу опускается пересыщенный растворъ воздуха, который замерзаетъ подъ-конецъ. Болѣе убѣдительно наблюденіе Менделѣева <sup>1)</sup>. Онъ взбалтывалъ безводный и несодержащій воздуха спиртъ съ сухимъ воздухомъ; спиртъ получалъ тогда способность выдѣлять пузырьки газа при разбавленіи водою, чего не имѣлъ онъ до взбалтыванія съ воздухомъ, слѣдовательно несомнѣнно поглотилъ при этомъ газъ. Въ тоже время произошло возрастаніе удѣльнаго вѣса съ 0,78975 на 0,78997. Уменьшеніе удѣльнаго вѣса первоначальной жидкости замѣчается только при раствореніи амміака въ водѣ. Напр. по Дальтону 27% растворъ амміака въ водѣ имѣетъ удѣльный вѣсъ 0,88. Если принимать, что амміакъ находится въ растворѣ въ жидкомъ состояніи, то, какъ показываетъ Бертелло, раствореніе

<sup>1)</sup> О соединеніи спирта съ водою, с. 69.



его сопровождается расширеніемъ <sup>1)</sup>). Амміакъ въ этомъ случаѣ относится, какъ его соль, нитратъ.

При раствореніи газовъ въ большомъ количествѣ въ водѣ происходятъ слѣдующія выдѣленія тепла на 1 мол. газа, выраженную въ граммахъ <sup>2)</sup>.

	Бертело.	Томсент.	Фавръ.
Cl <sub>2</sub> O	—	+ 9,44 к.	—
HCl	— 17,43 к.	17,31	+ 17,5 к.
HBr	20,0—20,7	19,94	19,1
HI	19,57	19,21	18,9
SO <sub>2</sub>	—	7,70	7,7
H <sub>2</sub> S	—	4,75	—
NH <sub>3</sub>	8,82	8,44	8,7
CO <sub>2</sub>	—	5,88	—
Cl	1,64—3,77	4,87	—

При раствореніи многихъ изъ этихъ газовъ явленіе усложняется химическою реакціею, происходящею между газомъ и водою. Такъ всѣ галоидоводородныя кислоты, какъ показалъ Бертело, образуютъ при своемъ раствореніи гидраты; хлоръ образуетъ частію хлористый водородъ и окислы хлора. Углекислота гидрата не образуетъ, и потому тепловой эффектъ соотвѣтствуетъ здѣсь одному растворенію; но крайней мѣрѣ, по вычисленію Бертело, образованіе гидрата CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O должно сопровождаться поглощеніемъ тепла. Вѣроятно и раствореніе сѣроводорода не сопровождается химическою реакціею.

Изъ перечисленія условій, измѣняющихъ растворимость газовъ, само собою вытекаютъ способы разложенія газовыхъ растворовъ, способы, въ сущности говоря, тѣже, какъ и способы разложенія другихъ растворовъ.

Выкачиваніе газа воздушнымъ насосомъ разлагаетъ растворъ, но выдѣленіе происходитъ медленно, потому что газъ выдѣляется только на свободной поверхности, и по мѣрѣ исцезанія его изъ верхняго слоя жидкости, посредствомъ диффузіи передаются сюда частнцы газа изъ слѣдующихъ слоевъ. Такъ какъ къ другому газу газъ относится, какъ къ пустому пространству, то нахожденіе его подъ безграничною атмосферою другаго газа имѣетъ тоже значеніе, какъ нахожденіе въ пустотѣ. Такъ растворъ всякаго газа, оставленный открыто на воздухѣ, непремѣнно долженъ съ теченіемъ времени потерять весь свой газъ и замѣнить его составными частями воздуха; если только газъ не образуетъ химическаго соединенія съ растворителемъ. Гораздо скорѣе изгоняется растворенный газъ, если пропускать струю другаго газа черезъ растворъ, потому что тогда испареніе газа происходитъ не

<sup>1)</sup> Этому противорѣчатъ вычисленія Шифера, см. выше с. 313.

<sup>2)</sup> J. Thomsen, Jahresb. f. Ch. 1873, 69; Berthelot, ib. 82.

только на поверхности, но и внутри жидкости, въ какай-нибудь пузырь проходящаго сквозь нее газа. Всѣ эти способы употребляются въ практикѣ, напр. въ физиологической химіи при изученіи газовъ, растворенныхъ въ жидкостяхъ организма. Разрѣженіе атмосферы производится въ этихъ случаяхъ обыкновенно ртутными насосами, напр. Шпренгеля, Гейслера и др., такъ какъ ртуть не растворяетъ газовъ и такъ какъ къ этимъ насосамъ могутъ быть удобно приспособляемы абсорбціонныя трубки или колокола, служащія для собиранія газовъ. Пропусканіе струи газа, напр. углекислоты, водорода, употребляется для удаленія сѣроводорода изъ жидкостей, которыя почему либо нельзя нагревать для удаленія этого газа, и т. п.

Нагреваніе растворовъ бываетъ въ особенности дѣйствительно, когда оно соединяется съ кипѣніемъ, потому что тогда паръ жидкости дѣйствуетъ какъ струя посторонняго газа. Къ кипяченію обыкновенно прибѣгаютъ, когда требуется имѣть жидкость, совершенно лишенную газовъ, напр. при абсорбціонметрическихъ опредѣленіяхъ. Для этого кипятить нужно очень долго, нѣсколько часовъ, потому что удаленіе послѣднихъ слѣдовъ газа, даже такихъ, какъ кислородъ и азотъ, совершается очень трудно. Самое кипяченіе доканчиваютъ въ стеклянномъ сосудѣ съ оттянутымъ горломъ, которое закрываютъ во время кипяченія.

Измѣненіе температуры можетъ разлагать растворъ газа не только при нагреваніи его, но и при охлажденіи, если оно соединено съ замерзаніемъ жидкости. При отвердѣваніи растворенный газъ всегда выходитъ. Поэтому рѣчной ледъ содержитъ обыкновенно пузырьки воздуха. Серебро во время отвердѣванія выдѣляетъ поглощенный имъ кислородъ; расплавленная мѣдь точно также выдѣляетъ водородъ и окись углерода въ то время, когда застываетъ, при чемъ металлъ приходитъ въ движеніе и по остываніи представляетъ много пустотъ.

Не всѣ растворы газовъ могутъ быть разлагаемы кипѣніемъ или разрѣженіемъ атмосферы надъ ними. Растворы газопроводородныхъ кислотъ въ водѣ, если они очень слабы, при испареніи тѣмъ или другимъ способомъ, выдѣляютъ преимущественно воду и становятся крѣпче. Напротивъ того крѣпкіе растворы тѣхъ же газовъ испаряютъ преимущественно растворенный газъ и дѣлаются слабѣе. Но въ томъ и въ другомъ случаѣ растворы достигаютъ известнаго состава, опредѣленнаго для каждой температуры, достигнувъ котораго они испаряются безъ разложенія. Уже давно было замѣчено, что соляная кислота известной концентраціи кипитъ и перегоняется безъ разложенія. Бино думалъ, что эта перегоняющаяся кислота имѣетъ составъ  $\text{HCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ . Роско и Дитмаръ <sup>1)</sup> нашли, что составъ перегоняюща-

<sup>1)</sup> Roscoe и Dittmar, Liebig's Annal. 112 327; 1859 и ib 116 203; 1860.

гося гидрата нѣсколько измѣняется, если, измѣняя давленіе, заставляютъ кипѣть жидкость при разныхъ температурахъ. Поэтому Роско и Дитмаръ полагаютъ, что для каждой температуры существуетъ свой гидратъ. Бертело далъ болѣе правдоподобное объясненіе, указавъ, что 1) можетъ быть нѣсколько гидратовъ  $\text{HCl}$ , 2) что они находятся въ состояніи диссоціаціи, причемъ количество неразложеннаго гидрата опредѣляется температурою и концентраціею. Роско и Дитмаръ дали слѣдующую таблицу, показывающую процентное содержаніе  $\text{HCl}$  при различныхъ точкахъ кипѣнія раствора, а также содержаніе  $\text{HCl}$  въ растворахъ послѣ пропусканія чрезъ нихъ струи воздуха, при различныхъ температурахъ, до полученія раствора постояннаго состава.

Растворы съ постоянною точкою кипѣнія.			Постоянный составъ раствора послѣ пропусканія струи воздуха.	
Давленіе.	Точка кипѣнія.	Содержаніе $\text{HCl}$ .	Температура.	Содержаніе $\text{HCl}$ .
0,10 м.	61—62°	22,8%	62°	22,9%
0,21	76—77	22,1	77	22,2
0,30	84—85	21,7	85	21,7
0,38	91	21,3	91	21,4
0,49	97	20,9	98	21,1
0,62	103	20,6	—	—
0,76	—	20,24	—	—

Изъ этой таблицы видно, что кипяченіемъ раствора и пропусканіемъ струи воздуха получаютъ растворъ одного и того же состава. Перегоняющійся безъ измѣненія состава подъ давленіемъ 0,76 м. растворъ бромистаго водорода кипитъ при 126° и содержитъ 47,8%  $\text{HBr}$  (формула  $\text{HBr} + 5\text{H}_2\text{O}$  треб. 47,4%). Подобный растворъ іодоводорода кипитъ при 127° (подъ давл. 774 мм.) и содержитъ 57%  $\text{HI}$ ; формула  $\text{HI} + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  требуетъ 56,4<sup>1)</sup>.

Растворяющая способность жидкостей по отношенію къ газамъ часто уменьшается при раствореніи въ нихъ другихъ веществъ, и потому этимъ способомъ можно вызывать выдѣленіе газа изъ раствора. Растворимость углекислоты и кислорода въ водѣ уменьшается при раствореніи въ ней поваренной соли; растворенный воздухъ въ спиртѣ выдѣляется въ видѣ пузырьковъ при сливаніи его съ водою; расплавленное золото вытѣсняетъ кислородъ изъ расплавленнаго серебра. Чугунъ, содержащій много кремнія, растворяетъ водородъ хуже, чѣмъ въ отсутствіи кремнія; точно также возрастаніе количества углерода въ чугунѣ уменьшаетъ растворимость въ немъ окиси углерода. Спиртъ, насыщенный амміакомъ, вовсе не растворяетъ окиси углерода (Бертело). Послѣдній фактъ показываетъ, что вытѣсненіе изъ рас-

<sup>1)</sup> О растворахъ галогеноводородовъ въ водѣ см. также с. 262 (гл. IX).

твора одного газа другимъ можетъ основываться не на одномъ парціальномъ давленіи обѣихъ газовъ, но и на специальномъ сродствѣ ихъ къ жидкости.

Со способами разложенія, основанными на раствореніи третьяго вещества, очень близко разложеніе газовыхъ растворовъ при продавливаніи ихъ чрезъ пористыя тѣла. Беккерель <sup>1)</sup> наблюдалъ, что если продавливать воду, содержащую воздухъ, чрезъ пористыя тѣла (пергаментную бумагу, бычачій пузырь, немуравленую глину) подъ давленіемъ столба въ  $2\frac{1}{2}$  метра воды, то выдѣляются изъ жидкости пузырьки воздуха и собираются частію на ви́шней поверхности перегородки, частію въ ея порахъ. Такимъ образомъ разбуханіе твердыхъ веществъ и прилипаніе жидкости дѣйствуютъ такъ же, какъ раствореніе, что еще разъ указываетъ на близость тѣхъ и другихъ процессовъ.

Выше было уже упомянуто, что газы способны давать пересыщенные растворы. Эта пересыщенность нѣсколько иная, чѣмъ въ растворахъ твердыхъ веществъ. Если насыщенный газовый растворъ находится въ тщательно вычищенномъ стеклянномъ сосудѣ (вымытомъ растворомъ ѣдкаго кали, водою, спиртомъ), то при уменьшеніи надъ нимъ давленія или при возвышеніи температуры выдѣленія пузырьковъ газа не замѣчается. Тѣмъ не менѣе на поверхности выдѣленіе газа происходитъ. Но такъ какъ диффузія газа изъ низшихъ слоевъ въ верхніе происходитъ медленно, то понятно, что растворъ, оставленный въ покоѣ, можетъ содержать довольно долгое время количество газа, превышающее его растворимость при данныхъ условіяхъ. Это и есть пересыщенный растворъ. Если въ него бросить какое-нибудь тѣло, или потерѣтъ два твердыхъ тѣла подъ жидкостью, или наконецъ вызвать сотрясеніе жидкости ударомъ или въ видѣ колебаній, то изъ середины жидкости выдѣляется тотчасъ множество пузырьковъ газа, и такимъ образомъ избытокъ газа выдѣляется быстро. Безъ этихъ ви́шнихъ стимуловъ онъ выдѣлялся бы медленно.

Выдѣленіе пузырьковъ газа при погруженіи твердыхъ тѣлъ, въ особенности пористыхъ, объясняя различно. Жернезъ <sup>2)</sup> показалъ рядомъ опытовъ, что дѣйствіе твердыхъ тѣлъ зависитъ отъ присутствія на поверхности ихъ какого-нибудь газа. Выдѣленіе газа изъ раствора, говоритъ онъ, происходитъ или въ пустоту, или въ атмосферу какого-нибудь газа. Поэтому если въ пересыщенный растворъ, напр. содовую воду, которая насыщена углекислотою подъ давленіемъ  $2\frac{1}{2}$  атмосферъ, погрузить маленькій колоколь, сдѣланный (посредствомъ, запаиванія просвѣта на цалльномъ столбѣ) на

<sup>1)</sup> Becquerel, C. R. 75, 50; 1872.

<sup>2)</sup> Gernez, C. R. 68, 883; 1866; ib. 80, 44, 1875. См. также Gernez, Annales de l'école normal, v. 4.

концы стеклянной трубки и содержащей воздухъ, то углекислота испаряется въ него, давленіе въ немъ возрастаетъ и газъ наконецъ выходитъ изъ-подъ колокола, что продолжается довольно долгое время. Всѣ твердыя тѣла—стеклянные палочки, платиновыя проволоки—лишенные воздуха прокаливаніемъ или долгимъ лежаніемъ въ прокипяченной водѣ или спиртѣ, не выдѣляютъ пузырьковъ газа изъ пересыщенныхъ растворовъ. Полежавъ на воздухѣ, они снова получаютъ эту способность. Даже у губчатой платины можно отнять способность дѣйствовать на растворы газовъ. Для этого нужно кипятить ее долгое время съ водою, прекращая на-время кипяченіе и давая остыть жидкости и потомъ снова нагрѣвая. Твердыя тѣла, никогда не бывшія въ прикосновеніи съ газами, напр. кристаллы, осадки, не выдѣляютъ газовъ изъ пересыщенныхъ растворовъ.

Трѣніе твердыхъ тѣлъ, даже если они находились передъ тѣмъ въ томъ же самомъ пересыщенномъ растворѣ, вызываетъ выдѣленіе газа. Палочка, которою проводятъ по стѣнкѣ сосуда, содержащаго растворъ, оставляетъ на ней слѣдъ въ видѣ линіи пузырьковъ газа. Чѣмъ тверже трущее тѣло, тѣмъ легче выдѣляется газъ. Напр. стальная игла дѣйствуетъ сильнѣе мѣдной проволоки. Но образованіе царапины на стѣнкѣ не необходимо. Послѣ выдѣленія пузырьковъ газа на потертомъ мѣстѣ вторичное выдѣленіе ихъ происходитъ здѣсь нисколько не легче, чѣмъ на другихъ мѣстахъ. Томлинсонъ, наблюдавшій эти факты одновременно со Шредеромъ, объясняетъ это выдѣленіе пузырьковъ тѣмъ, что при поступательномъ движеніи трущей палочки, прежде чѣмъ жидкость сзади ея успѣетъ слиться, образуется на мгновеніе пустота, въ которую газъ устремляется скорѣе, чѣмъ жидкость; а пузырьки, разъ образовавшись, уже не растворяются въ пересыщенномъ растворѣ.

Выдѣленіе газа при сотрясеніи жидкости наблюдалъ еще Коульеръ-Латуръ (1834 г.). Онъ замѣтилъ, что если сосудъ съ водою, содержащую воздухъ, ударить дномъ о твердый предметъ, или ударять по верхушкѣ сосуда деревяннымъ молоткомъ, то въ моментъ удара жидкость раздѣляется во многихъ точкахъ, образуя почти сферическія пустоты. Эти пустоты очень быстро исчезаютъ, и на мѣстѣ ихъ остается по очень маленькому пузырьку воздуха, который или поднимается вверхъ, или вновь растворяется (если жидкость не была пересыщена). Жернезъ наполнялъ трубку въ 1 метръ высоты и 10—20 мм. въ діаметрѣ пересыщеннымъ растворомъ углекислоты и теръ ее мокрымъ сукномъ. Тогда въ различныхъ мѣстахъ жидкость принимала молочный видъ, происходившій отъ выдѣленія множества мелкихъ пузырьковъ газа, которые затѣмъ увеличивались и поднимались вверхъ. Очевидно, что и къ этимъ опытамъ можно пригнѣвить объясненіе Томлинсона, приведенное выше, потому что при колебаніяхъ жидкости тоже могутъ происходить разрывы ея и образованіе пустотъ.

**Раствореніе газовыхъ смѣсей.** Изъ предъидущаго уже понятно, какъ должно происходить раствореніе, если жидкость дѣйствуетъ разомъ на два газа. Если не образуются опредѣленные соединенія между газами и растворителемъ, то количество раствореннаго газа будетъ зависѣть: 1) отъ коэффиц. растворимости его при данной температурѣ (и давленіи въ 760 мм.), 2) отъ процентнаго содержанія его въ газообразной смѣси. Сверхъ того возможно еще нѣкоторое усложненіе вслѣдствіе предпочтительнаго соединенія растворителя съ однимъ газомъ въ сравненіи съ другимъ<sup>1)</sup>. Если газъ слѣдуетъ закону Генри-Дальтона, то, при прочихъ равныхъ условіяхъ, раствореніе его будетъ пропорціонально парціальному давленію его въ смѣси. Значитъ, чѣмъ меньше какого-нибудь газа въ смѣси, тѣмъ сравнительно меньше будетъ его и въ растворѣ. Зависимость растворенія отъ коэффиц. растворимости показываетъ однако, что ни въ какомъ случаѣ составъ растворенной смѣси не будетъ одинаковъ съ составомъ первоначальной смѣси. Слѣдовательно и составъ нераствореннаго остатка будетъ иной. Такимъ образомъ при дѣйствіи растворителя на смѣсь двухъ газовъ количественный составъ ея долженъ мѣняться. Напротивъ того, если два газа образуютъ химическое, хотя и газообразное соединеніе (напр.  $\text{NO}, \text{HCl}$ ), то при раствореніи количественное отношеніе между ними не измѣняется. Такъ раствореніемъ въ водѣ узнали, что воздухъ есть смѣсь кислорода и азота; раствореніемъ же можно напр. отличить болотный газъ ( $\text{CH}_4$ ) отъ смѣси этана съ водородомъ, составленную съ нимъ одинаково ( $\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}$ ).

Кислородъ имѣетъ большій коэффиц. растворимости, чѣмъ азотъ, и потому воздухъ, растворенный въ водѣ, богаче кислородомъ, чѣмъ атмосферный. Этотъ фактъ далъ поводъ Малле<sup>2)</sup> устроить добываніе кислорода изъ воздуха слѣдующимъ способомъ. Воздухъ растворяется въ водѣ подъ большимъ давленіемъ. Затѣмъ давленіе уменьшается, и растворенный газъ, содержащій уже больше кислорода, чѣмъ первоначальный, выходитъ. Его снова подвергаютъ растворенію подъ большимъ давленіемъ и т. д. При каждомъ раствореніи содержаніе кислорода въ растворенной части увеличивается, и послѣ 8 такихъ обработокъ получается почти чистый кислородъ.

**Раствореніе газовъ въ другихъ растворахъ.** Выше я касался этого вопроса, указавъ, какъ уменьшается растворимость многихъ газовъ при раствореніи въ жидкости другихъ веществъ. Въ другихъ случаяхъ растворимость напротивъ увеличивается, напр. углекислота растворяется въ водѣ въ присутствіи углекислаго или фосфорнокислаго натра въ большемъ количествѣ, чѣмъ въ чистой водѣ. Обыкновенно принимаютъ, что увеличеніе

<sup>1)</sup> См. вышеприведенный примѣръ  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  и спирта.

<sup>2)</sup> Mallet, Dingler's polyt. Journ. 190, 112; 1871.

ная растворимость указываетъ на образованіе опредѣленнаго химическаго соединенія между раствореннымъ веществомъ и газомъ. Но a priori возможно ожидать увеличенное раствореніе и безъ образованія химическихъ соединеній, просто вслѣдствіе измѣненія растворителя.

Со времени Ферне <sup>1)</sup> принимаютъ, что соляные растворы представляютъ два способа поглощенія газовъ. Въ однихъ растворахъ поглощеніе газа слѣдуетъ закону Генри-Дальтона; примѣромъ такихъ служитъ поваренная соль. Въ нихъ растворимость газовъ обыкновенно меньше, чѣмъ въ чистой водѣ, и уменьшается при возрастаніи содержанія соли. Въ другихъ растворахъ часть газа бываетъ растворена независимо отъ закона Генри-Дальтона, тогда какъ другая часть ему подчинена. Первая растворена вслѣдствіе образованія химическаго соединенія съ раствореннымъ веществомъ, и потому она возрастаетъ при возрастаніи содержанія этого вещества въ растворѣ. Вторая часть газа растворяется по тѣмъ же законамъ, какъ въ растворахъ перваго рода (напр. въ растворѣ NaCl); обыкновенно растворимость ея меньше, чѣмъ въ чистой водѣ, и при возрастаніи содержанія соли она уменьшается. Такимъ образомъ растворы втораго рода представляютъ усложненіе растворовъ перваго рода. Ферне показалъ, что можно измѣрить объѣмъ растворимости въ растворахъ втораго рода. Онъ замѣтилъ, что наростанія всей растворимости углекислоты въ растворахъ углекислаго и фосфорнокислаго натра пропорціональны наростаніямъ давленія. Если одинъ и тотъ же объемъ жидкости поглощаетъ объемы газа  $a_1, a_2, a_3$  <sup>2)</sup> при давленіяхъ  $h_1, h_2, h_3$ , то, по его наблюденіямъ, въ этихъ растворахъ, вмѣсто

$$\frac{a_1}{h_1} = \frac{a_2}{h_2},$$

существуетъ равенство

$$\frac{a_2 - a_1}{h_2 - h_1} = \frac{a_3 - a_2}{h_3 - h_2}.$$

Положимъ, объемъ жидкости =  $V$ , коэфф. растворимости, независимый отъ химическаго дѣйствія,  $\alpha$  (при 760 мм. давленія), объемъ углекислоты, поглощенный химически и независимый отъ давленія, =  $K$ . Тогда все количество поглощеннаго газа будетъ.

$$a_1 = K + \alpha V \frac{h_1}{760}$$

$$a_2 = K + \alpha V \frac{h_2}{760}$$

Вычитая первое уравненіе изъ втораго, получимъ

$$a_2 - a_1 = \frac{\alpha V}{760} (h_2 - h_1).$$

<sup>1)</sup> Fernet, Annales des sciences naturelles, Zoologic (4) 8; 1857.

<sup>2)</sup> Измѣренныя при 760 мм. давленія.

$\alpha$  Г  
76) представляет слѣдовательно постоянное отношеніе между нарастаніями поглощенныхъ объемовъ и соответственными нарастаніями давленія. Такимъ образомъ достаточно опредѣлить растворимость газа при двухъ давленіяхъ, чтобы знать эту величину, а изъ нея вычисляется коэффиц. растворимости  $\alpha$ , потому что  $V$  извѣстно. Если же опредѣлено  $\alpha$ , то предыдущія уравненія даютъ также величину  $K$ , т. е. растворимость химическую. Ферне нашелъ, что растворимость углекислоты, слѣдующая закону Генри-Дальтона, въ углекисломъ и фосфорнокисломъ натрѣ меньше, чѣмъ въ водѣ. Въ этомъ отношеніи эти двѣ соли дѣйствуютъ, какъ большая часть другихъ солей. Напр. въ хлористомъ натрѣ коэффицентъ раствор. при  $15,2^\circ = 0,8122$  (Съченовъ), тогда какъ по Буизену коэффиц. растворимости углекислоты въ чистой водѣ при  $15^\circ 1,002$ .

Химическое раствореніе газа тоже зависитъ отчасти отъ давленія, хотя далеко не въ такой степени, какъ простая растворимость. Маршанъ, Ферне и другіе показали, что если пропускать струю водорода чрезъ растворъ двууглекислаго натра, то выдѣляется не только углекислота, находившаяся просто въ растворѣ, но и та, которая соединена съ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . При  $35-40^\circ$  Ферне выдѣлилъ такимъ образомъ всю кислоту, бывшую въ соединеніи со среднею солью. При  $14-15^\circ$  выдѣленіе ея неполное и выдѣленная углекислота къ оставшейся съ углекислымъ натромъ относится какъ 5 : 9 или 7 : 12. При  $0^\circ$  количество  $\text{CO}_2$ , остающейся въ растворѣ, почти соответствуетъ образованію полуторноуглекислой соли. Такимъ же образомъ, если пропускать долгое время струю воздуха чрезъ растворъ углекислаго барита въ углекислой водѣ, то осаждается углекислый баритъ, но не вполне. Изъ раствора въ фосфорнокисломъ натрѣ углекислота (химически связанная) выдѣляется токомъ индифферентнаго газа еще болѣе чѣмъ, изъ двууглекислаго натра.

Кромѣ давленія, растворимость газовъ въ соляныхъ растворахъ зависитъ также отъ концентраціи. Количество газа, поглощенного химически, возрастаетъ вмѣстѣ съ содержаніемъ вещества, образующаго это соединеніе. Напротивъ того количество просто-раствореннаго газа обыкновенно уменьшается при увеличеніи содержанія соли. Вліяніе концентраціи на раствореніе усложняется для многихъ солей еще тѣмъ, что вода вступаетъ въ реакцію съ солью, разлагаетъ ее, и разложеніе это тѣмъ болѣе, чѣмъ слабѣе растворъ <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Дальнѣйшія подробности о поглощеніи газовъ соляными растворами см. L. Meyer, Liebig's Ann. Supplem. II, 157; 1863; Съченовъ, Ж. Х. О. 1874 (2), 12; 1875 (1), 205; Raoult, Ann. de Chim. Phys. (5), 1, 262.



## ГЛАВА XII.

### ЯВЛЕНІЯ ДИФУЗИИ.

Образованіе всякаго химическаго соединенія или раствора и вообще всякаго однороднаго вещества изъ веществъ, его составляющихъ, сопровождается прониканіемъ одного вещества въ другое, причемъ движеніе частицъ того и другаго вещества происходитъ самостоятельно, часто даже противно дѣйствію силы тяжести. Это самостоятельное поступательное движеніе одного вещества въ другое называется *диффузією*. Диффузія представляетъ только усложненіе распространенія газовъ въ пустоту и испаренія жидкостей. А потому остановлюсь сперва на простѣйшемъ явленіи—распространеніи газа въ пустоту.

**Еффузія и диффузія газовъ.** Если стѣнки сосуда, заключающаго газъ, поддаются въ ту или другую сторону, то газъ тотчасъ слѣдуетъ за этимъ движеніемъ. Если образуется только небольшое отверстіе, то газъ вытекаетъ до тѣхъ поръ, пока давленіе его, слѣдовательно и плотность, въ сосудѣ и внѣ сосуда не будетъ одинакова. Это выравниваніе давленія газа по обѣ стороны перегородки требуетъ извѣстнаго времени, зависящаго отъ количества газа, заключеннаго въ сосудѣ, и быстроты истеченія. Законы истеченія газа (*еффузіи* газа) и состоятъ въ установленіи связи между этою скоростью и другими условіями. Такъ какъ движущая сила газа есть неравенство давленія по обѣ стороны отверстія, то понятно, что быстрота истеченія должна прежде всего зависѣть отъ этой разности давленій. Вытекание газа въ этомъ случаѣ оказывается въ совершенно такой же зависимости отъ толкающей силы, какъ и вытекание жидкостей. Опытъ показываетъ, что быстрота истеченія газа изъ отверстія въ тонкой стѣнкѣ:

1) прямо пропорціональна квадрату корню разности давленій по обѣ стороны стѣнки.

2) обратно пропорциональна квадратному корню из плотности газа.

Оба эти закона, какъ показывается механика, могутъ быть выведены а priori изъ основныхъ свойствъ матеріи. Не вдаваясь въ разборъ этого вопроса въ его общемъ видѣ, я покажу, какъ выводятся эти законы, если задача ограничена нѣкоторыми условіями, упрощающими ее. Представимъ себѣ, что газъ вытекаетъ въ пустоту, имѣющую такой объемъ, что въ ней не успѣваетъ образоваться сколько нибудь значительное давленіе, противодействующее вытеканію, а также и газъ, заключенный въ сосудѣ, имѣетъ такой большой объемъ, что давленіе въ немъ въ теченіе нѣкотораго времени замѣтно не уменьшается. Въ механикѣ доказывается слѣдующая теорема: нарастаніе живой силы при какомъ-нибудь движеніи въ теченіе извѣстнаго времени равно двойной работѣ, производимой движущею силою въ тотъ же промежутокъ времени. При этомъ живую силу называется произведеніе изъ движущейся массы на квадратъ ея скорости, а работа есть произведеніе движущей силы на длину пути, по которому двигалась точка приложенія силы. Обозначимъ чрезъ  $v$  скорость вытекающихъ частицъ; предположимъ; что всѣ частицы вытекаютъ съ одинаковою скоростью, и пусть  $v$  будетъ объемъ газа, вышедшій изъ отверстія во время  $t$ . Въ началѣ этого времени частицы были въ покоѣ, и скорость была 0. Если  $d$  удѣльный вѣсъ газа, а  $g$  ускореніе силы тяжести, то масса вышедшаго изъ отверстія газа будетъ

$$\frac{vd}{g},$$

слѣдовательно живая сила въ концѣ времени  $t$  будетъ

$$\frac{vd}{g} \times v^2.$$

Эта же величина представляетъ нарастаніе живой силы, потому что во время  $= 0$  она была тоже  $= 0$ . При расширеніи газа движущая сила есть упругость его, измѣряемая вѣсомъ столба ртути, производящаго равное давленіе съ нею. Пусть это давленіе на 1 поверхности и выраженное въ вѣсѣ ртути  $= P$ . Пройденный путь при расширеніи газа представляетъ сумму прямолинейныхъ передвиженій всѣхъ частицъ (т. е. всѣхъ безконечно малыхъ долей) газа. Если мы представимъ себѣ, что газъ расширяется равномерно во всѣ стороны, то частицы движутся перпендикулярно поверхности газа. Каждый прямолинейный слой частицъ, перпендикулярный къ этой поверхности, передвинется на нѣкоторую величину  $\Delta l$ , а сумма передвиженій всѣхъ радіальныхъ рядовъ частицъ или  $\Sigma \Delta l$  представитъ собою очевидно не что иное, какъ увеличеніе всего объема. Работа при передвиженіи каждаго ряда была  $\Delta P \Delta l$ , если при этомъ было потреблено давленіе  $\Delta P$ , а слѣдовательно вся работа  $\Delta P \Sigma \Delta l$ , т. е. произведеніе изъ потребленнаго давленія на нарастаніе объема. Такъ какъ въ нашемъ примѣрѣ предполагается, что

частицы от давленія  $P$  переходятъ къ давленію  $0$ , то потребляется на передвиженіе вся упругость  $P$ . Следовательно работа при вытеканиі объема газа  $v$  равна

$$vP.$$

Такимъ образомъ, на основаніи вышеуказанной теоремы механики, имѣемъ

$$\frac{vd}{g} u^2 = 2vP,$$

откуда, сокращая  $v$  и рѣшая по отношенію къ  $u$ , получимъ

$$u = \sqrt{\frac{2Pg}{d}},$$

т. е. скорость вытеканиа прямо пропорціоанальна квадратному корню изъ избытка давленія, подъ которымъ вытекаетъ газъ, и обратно пропорціоанальна квадратному корню изъ удѣльнаго вѣса его. Въ сущности говоря, работа, совершаемая при выходѣ газа изъ отверстія, не равна одному  $uP$ , потому что при этомъ совершается еще работа тяжести, положительная или отрицательная. Въ самомъ дѣлѣ, если отверстие находится наверху, то движенію частицъ газа противодействуетъ тяжесть; если отверстие внизу, то тяжесть содѣйствуетъ; а потому правая часть равенства между силою и работою должна содержать еще членъ, зависящій отъ тяжести. Но этотъ членъ очень малъ, вслѣдствіе малости удѣльнаго вѣса газовъ и потому не имѣетъ замѣтнаго вліянія на результатъ.

Затѣмъ мы принимали, что давленіе внѣ сосуда  $0$ . Если оно больше  $0$ , то движущая сила вытекающаго газа равна разности внутренняго и внѣшняго давленія. Если объемы внѣшняго и внутренняго пространства не безгранично велики, то понятно, что эта разность давленій  $P - P'$  въ каждый моментъ измѣняется. Чтобы рѣшить вопросъ въ этомъ случаѣ, нужно только раздѣлнить рассматриваемый промежутокъ времени, въ теченіе котораго теченіе происходитъ, на бесконечно-малыя доли, столь малыя, что въ теченіе ихъ разность  $P - P'$  можно считать постоянною. Для каждаго такого бесконечно малаго промежутка времени будетъ справедливо все то, что мы нашли выше для конечнаго промежутка при упрощенныхъ условіяхъ. Затѣмъ, чтобы перейти къ конечному интервалу времени, нужно составить сумму пѣз работъ, полученныхъ для бесконечно малыхъ интерваловъ времени, по правиламъ интегральнаго вычисленія. Въ этомъ случаѣ необходимо знать законъ измѣненія силы въ зависимости отъ времени. Понятно, что при этихъ условіяхъ скорость будетъ переменная, и понятно также безъ всякихъ вычисленій, что она будетъ съ теченіемъ времени уменьшаться, потому что движущая сила или разность  $P - P'$  постоянно убываетъ <sup>1)</sup>).

<sup>1)</sup> Желающихъ ознакомиться ближе съ математическою теоріею эффузиа газовъ отсылаю къ Lang, Theoretische Physik, p. 505.

Законъ обратной пропорціональности быстроты истечения съ квадратнымъ корнемъ изъ плотности настолько хорошо оправдывается опытомъ, что Бунзенъ основалъ даже особый способъ опредѣленія плотностей газовъ посредствомъ измѣренія быстроты истечения ихъ въ воздухъ.

Въ предъидущемъ разсужденіи предполагалось, что отверстіе имѣло безконечно малую длину, т. е. находится въ очень тонкой стѣнкѣ. Если газъ вытекаетъ по трубкѣ, то скорость истечения замедляется и получается иная зависимость между нею и плотностью. Этотъ вопросъ будетъ 'разсмотрѣнъ' дальше, теперь же перейдемъ къ *диффузіи* разнородныхъ газовъ другъ въ друга.

Если наполнить половину стекляннаго цилиндра цвѣтнымъ газомъ, напр. хлоромъ, а другую оставить съ воздухомъ, то граница между ними сначала видна довольно рѣзко, но потомъ исчезаетъ и газы при стояннн въ покоѣ совершенно перемѣшиваются. Прежде чѣмъ смѣшеніе произошло, при увеличеніи или уменьшеннн давленія въ цилиндрѣ видно, какъ перемѣщается граница между обонми газами внизъ или вверхъ. Напр. достаточно сильно вдуть въ него воздухъ, чтобы замѣтить уменьшеніе объема хлора и пониженіе границы его съ воздухомъ. Диффузія одного газа въ другой происходитъ, несмотря на то, что давленіе въ обонхъ одинаково. Дальтонъ и Бертолетъ производили опыты надъ диффузіей одного газа въ другой, и нашли, что нужно довольно много времени для образованія смѣси, однородной во всѣхъ частяхъ <sup>1)</sup>. Такимъ образомъ хотя и говорится, что газъ относится къ другому газу, какъ къ пустому пространству, но сходство это заключается болше въ результатѣ процесса, чѣмъ въ самомъ процессѣ. По крайней мѣрѣ диффузія въ другой газъ происходитъ несравненно медленнѣе, чѣмъ въ пустоту.

Быстрота смѣшенія двухъ газовъ, находящихся подъ равными давленіями, также зависитъ отъ плотности ихъ. Менѣе плотный газъ движется скорѣе, чѣмъ болѣе плотный газъ, и скорости здѣсь то же обратно пропорціональны квадратнымъ корнямъ изъ плотностей (Граамъ, Бунзенъ). Поэтому если диффузія въ какой нибудь газъ подвергается смѣсь двухъ другихъ газовъ, то въ этой смѣси количественное отношеніе между составными частями мѣняется: содержаніе въ ней менѣе плотнаго газа убываетъ быстрѣе, чѣмъ болѣе плотнаго. Способность диффузировать другъ въ друга не принадлежитъ только нѣкоторымъ парамъ газовъ, а есть, какъ извѣстно, общее свойство газообразныхъ веществъ. Если газы уже смѣшались, то смѣсь, оставленная въ покоѣ, сохраняетъ свою однородность неопредѣленное время, не раздѣляясь напр. отъ тяжести.

Изъ сказаннаго видно, что диффузія представляетъ какъ бы сложную

<sup>1)</sup> Смотри опыты, цитированные на с. 237.

ефузію: вытекають два газа, одинъ въ другой. Вытеканіе это замедляется въ сравненіи съ вытеканіемъ въ пустоту, потому что какъ ни податлива газообразная среда, она всетаки представляетъ извѣстное сопротивленіе, котораго нѣтъ въ пустотѣ. Затѣмъ законы дифузіи оказываются одинаковыми съ законами ефузіи (связь быстроты съ давленіемъ и плотностію).

**Дифузія жидкостей.** Сюда должна быть отнесена не только дифузія жидкостей въ жидкостяхъ, но и дифузія твердыхъ и газообразныхъ веществъ въ жидкостяхъ при раствореніи ихъ. Ибо: 1) существуетъ большая вѣроятность, какъ было показано выше, что въ растворахъ твердые и газообразныя вещества существуютъ въ жидкомъ состояніи; 2) дифузія этихъ веществъ во всякомъ случаѣ ничѣмъ не отличается отъ дифузіи настоящихъ жидкостей.

Способность дифузировать другъ въ друга не составляетъ такого общаго свойства жидкостей, какъ у газовъ. Если дифузія соприкасающихся жидкостей происходитъ, напр. когда на слой солянаго раствора налита осторожно, безъ перемѣшиванія, вода, или на воду налить слой эфира, то продолжается она до тѣхъ поръ, какъ жидкость сдѣлается одинаково составленною во всѣхъ своихъ частяхъ—если двѣ взаимодействующія жидкости могутъ смѣшиваться во всѣхъ пропорціяхъ, или до тѣхъ поръ, какъ получатся насыщенные растворы первой жидкости во второй и второй въ первой—если раствореніе ихъ ограничено предѣломъ. Время, черезъ которое наступаетъ это состояніе равновѣсія (прекращеніе движенія), вообще значительно больше, чѣмъ для газовъ и зависитъ отъ многихъ условій. Какъ медленно совершается дифузія видно изъ слѣдующихъ примѣровъ. Въ бутылку до краевъ была налита углекислая вода и на нее опрокинута другая бутылка съ чистою водою; горлышки этихъ бутылокъ были тщательно пришлифованы другъ къ другу. Послѣ многихъ дней дифузіи въ нижней бутылкѣ жидкость оказывалась все еще богаче углекислотою, чѣмъ въ верхней. По Гонпезейлеру выравниваніе состава жидкости при дифузіи сахарнаго раствора въ воду (при чемъ высота каждой изъ двухъ жидкостей, расположенныхъ одна надъ другою, тяжѣйшая внизу, отъ 1 до 1½ дециметра) требуетъ много мѣсяцевъ. Условія, отъ которыхъ зависитъ это время, слѣдующія: величина поверхности соприкосновенія двухъ жидкостей, первоначальныя высоты слоевъ обѣихъ жидкостей и быстрота дифузіи, т. е. количество дифузирующаго вещества, проходящаго въ 1 времени чрезъ 1 поверхности раздѣла. Понятно à priori и извѣстно изъ опыта, что дифузія оканчивается тѣмъ скорѣе, чѣмъ больше поверхность прикосновенія двухъ разнородныхъ слоевъ и чѣмъ меньше высота этихъ слоевъ при одной и той же массѣ жидкостей. На каждой долѣ поверхности раздѣла дифузія происходитъ независимо отъ совершенія ея въ сосѣднихъ частяхъ поверхности, а потому количество дифузирующаго вещества, проходящее въ 1 вре-

мени изъ одного слоя въ другой, должно быть пропорціонально величинѣ поверхности раздѣла. Съ другой стороны время окончанія диффузіи возрастаетъ съ высотой слоевъ, потому что удлиняется путь, проходимый веществомъ при движеніи его сквозь другое вещество.

Быстрота диффузіи различна для разныхъ веществъ; кромѣ того она зависитъ отъ температуры, концентраціи (содержанія диффузирующаго вещества въ 1 объема) и присутствія третьяго вещества. Изслѣдованія надъ быстротою диффузіи разныхъ веществъ производилъ Граамъ (въ 1850 и 51 гг.) и послѣ него Гоппе-Зейлеръ, Мариньякъ и др. <sup>1)</sup> Методы, по которымъ производятся этого рода опредѣленія, слѣдующія. Часть изслѣдованій Граама, а также изслѣдованія Мариньяка, производилась такимъ образомъ, что въ большой стеклянный цилиндрической сосудъ ставился на дно другой малый, въ немъ былъ растворъ вещества, диффузія котораго изучалась. Количество раствореннаго вещества было извѣстно. Затѣмъ весь большой сосудъ наполнялся жидкостью, служившею растворителемъ. Въ большинствѣ опытовъ эта жидкость была вода, иногда спиртъ. Все оставлялось въ покоѣ на нѣкоторое время, послѣ чего малый сосудъ вынимался и опредѣлялось, сколько раствореннаго вещества перешло въ большой сосудъ. Другіе способы изслѣдованія имѣли цѣлью опредѣлить распрежденіе диффузирующаго вещества въ различныхъ слояхъ жидкости. Граамъ въ этого рода опытахъ наполнял большіе цилиндры водою и затѣмъ посредствомъ пипетки помещалъ осторожно на дно растворъ, подвергавшійся диффузіи, и чрезъ извѣстное время, когда опытъ считался оконченнымъ, сливалъ посредствомъ сифона одинъ слой жидкости за другимъ и опредѣлялъ въ нихъ содержаніе раствореннаго вещества. Болѣе совершенную методику для изученія распрежденія вещества въ различныхъ слояхъ, представляютъ оптическіе способы, позволяющіе изслѣдовать растворъ, не дотрогиваясь до него. Изъ нихъ, одинъ основанный на измѣреніи показателя преломленія, былъ употребленъ Зимрокомъ и Вильдомъ (въ 1857 г.), а другой, основанный на опредѣленіи вращенія плоскости поляризаціи оптически дѣятельными веществами, принадлежитъ Гоппе-Зейлеру (1866).

Главнѣйшіе результаты этихъ изслѣдованій были.

Скорость диффузіи возрастаетъ съ температурою. Напр. равныя количества соляной кислоты диффузировали въ воду (въ первомъ способѣ Граама) при 15,5° въ 72 часа, при 26,6° въ 53,15 часовъ, при 37,7° въ 40,6 ч. и при 48,8° въ 33 ч. Возрастаніе скорости диффузіи съ температурою у разныхъ веществъ бываетъ различно.

<sup>1)</sup> Graham, Jahresb. f. Ch. 1850, 15; 1851, 7, подробности въ Liebig's Ann. 77 и 80; кромѣ того Liebig's Ann. 121 (1861); Hoppe-Seyler, Medicinisch-Chemische Untersuchungen, 1, 1866; Marignac, Ann. de Chim. Phys. (5), 2, 546; 1874.

Диффузия совершается тѣмъ быстрее, чѣмъ больше разница въ составѣ двухъ смежныхъ слоевъ, другими словами, чѣмъ больше разность въ содержаніи диффузирующаго вещества въ 1 объема по сю и по ту сторону поверхности соприкосновенія. Напр. въ теченіе 8 дней изъ одного и того же количества растворовъ поваренной соли диффузировали въ воду (въ первомъ способѣ Граама) при различной концентраціи растворовъ:

Содержаніе		
NaCl въ растворѣ.	При 4,2°.	При 19,4°.
1%	2,63 грена.	3,50 грена.
2	5,27	6,89
3	7,69	9,90
4	10,00	13,60

Такимъ образомъ въ слабыхъ растворахъ скорость диффузии почти пропорціональна содержанію диффузирующаго вещества въ растворѣ. Этотъ результатъ Граама былъ подтвержденъ также Войтомъ, употребившимъ оптическую методу Гоппе-Зейлера. Изъ этого видно, что въ началѣ диффузии должна проходить скорѣе всего и затѣмъ постепенно замедляться по мѣрѣ того, какъ составъ различныхъ слоевъ дѣлается болѣе одинаковымъ, что и подтверждается прямыми опытами. Этотъ законъ диффузии совершенно соответствуетъ вліянію разности давленія при эффузии и диффузии газовъ на скорость ихъ. Форма зависимости въ обоихъ случаяхъ одинакова; отступленіе представляютъ можетъ быть только болѣе крѣпкіе растворы, такъ какъ въ нихъ работа тяжести уже не такъ мала, какъ въ газахъ или въ очень слабыхъ растворахъ.

Вліяніе природы солей на быстроту диффузии ихъ въ водѣ резюмируется въ слѣдующей таблицѣ Мариньика, въ которой каждый послѣдующій членъ имѣетъ слабѣйшую способность къ диффузии, чѣмъ предыдущій:

Отрицательныя составныя части соли (металлоиды и кислоты),	Положительныя составныя части соли (металлы).
{ Хлоръ	Водородъ
{ Бромъ	{ Калий
{ Йодъ	{ Аммоній
Азотная кислота	Серебро
{ Хлорноватая кислота	Натрій
{ Хлорная „	{ Кальцій
{ Марганцевая „	{ Стронцій
Фторъ	{ Барій
Хромовая кислота	{ Свинецъ
Сѣрная „	{ Ртуть
Угльная „	{ Марганецъ
	{ Молибдъ
	{ Цинкъ
	Мѣдь
	Алюминій

Граамъ выражаетъ въ слѣдующихъ числахъ отношеніе скоростей диффузіи въ воду:

Хлористый водородъ	1	Сѣрниокислая магнезія	7
Хлористый натрій	2,33	Альбуминъ	49
Сахароза	7	Карамель	98

Такъ какъ диффузія солей вообще происходитъ съ различною скоростью, то понятно, что смѣсь двухъ солей должна измѣнять свой составъ по мѣрѣ диффузіи. Напр. если подвергнуть диффузіи смѣсь хлористаго калия и хлористаго натрія, то, вслѣдствіе болѣе быстрой диффузіи солей калия въ сравненіи съ солями натрія, въ различныхъ слояхъ жидкости отношеніе между количествами калия и натрія будетъ различно и вообще чѣмъ выше слой (если диффузія солей идетъ снизу вверхъ), тѣмъ болѣе преобладаетъ въ немъ содержаніе калия надъ натріемъ.

Нужно, впрочемъ, замѣтить, что быстрота диффузіи какой-нибудь соли въ присутствіи другой соли болшею частію не бываетъ та же самая, какъ въ чистомъ видѣ. Различіе замѣчается не только въ томъ случаѣ, когда двѣ соли могутъ помѣняться своими составными частями, но и въ томъ, когда такая мѣна невозможна, вслѣдствіе того, что двѣ соли имѣютъ или одинъ и тотъ же металлъ, или одну и ту же кислоту. Однимъ словомъ мы встрѣчаемся здѣсь съ такимъ же измѣненіемъ свойствъ вещества подъ вліяніемъ прикосновенія съ другимъ веществомъ, съ каковымъ встрѣчались уже столько разъ въ предыдущемъ изложеніи. Для соли, труднѣе диффузирующей изъ двухъ солей, составляющихъ смѣсь, всегда замѣчается скорость диффузіи меньшая, чѣмъ когда эта соль диффузируетъ одна, т. е. въ присутствіи другой соли въ данное время переходитъ въ чистую воду меньшее количество ея, чѣмъ въ томъ случаѣ, если бы она диффузировала одна. Для соли же легче диффузирующей изъ двухъ, входящихъ въ смѣсь, часто замѣчается возрастаніе скорости, а если и бываетъ уменьшеніе, то оно всегда меньше, чѣмъ для соли труднѣе диффузирующей. Напр. хлористый натрій, въ присутствіи сѣрнокислаго натра или хлористаго барія, переходитъ въ данное время въ воду въ болшемъ количествѣ, чѣмъ при диффузіи его въ отсутствіи этихъ солей; тоже замѣчается для  $KCl$  въ присутствіи  $BaCl_2$ ; для  $K_2SO_4$  и  $Na_2SO_4$  въ присутствіи  $MgSO_4$  замѣчается наоборотъ небольшое уменьшеніе (Мариньякъ) <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Слѣды подобнаго измѣненія способности къ диффузіи замѣтилъ Граамъ то же для газовъ (см. Gmelin, Handb. I, 19). По его наблюденіямъ изъ двухъ газовъ смѣси газъ, труднѣе диффузирующій, диффузируетъ изъ смѣси въ воздухъ медленнѣе, чѣмъ въ чистомъ видѣ, напр. углекислота, находясь въ смѣси съ водородомъ отдаетъ воздуху въ данное время меньшій объемъ, чѣмъ въ томъ случаѣ, когда, подъ тѣмъ же парціальнымъ давленіемъ, она диффузируетъ въ воздухъ одна.



Нѣкоторые элементы и кислоты имѣютъ почти одинаковую скорость диффузиі, когда находятся вмѣстѣ. Въ вышеприведенной таблицѣ Мариньяка они соединены вмѣстѣ скобками. Легко замѣтить, что это болышею частію такіе элементы и группы, которые способны давать изоморфныя соединенія. Сходственность диффузиі многихъ изоморфныхъ солей была также замѣчена Граамомъ.

Многія двойныя и кислыя соли, будучи подвержены диффузиі въ воду, обнаруживаютъ разложеніе. Напр. двойная сѣрнокислая соль магнія и калия, а также квасцы, разлагаются въ значительной степени: сѣрнокислое кали изъ обѣихъ солей диффузируетъ скорѣе другой составной части, и потому чѣмъ выше слой, тѣмъ болыше преобладаетъ содержаніе калия надъ магніемъ или алюминіемъ. Точно также кислое сѣрнокислое кали, при диффузиі въ воду, въ верхнихъ слояхъ показываетъ избытокъ сѣрной кислоты, а въ нижнихъ—избытокъ средней соли. Розе объяснилъ это разложеніемъ кислой соли водою. Характеръ диффузиі двойныхъ солей заставляетъ принимать нѣкоторыхъ, что эти соли въ растворѣ не существуютъ, а образуются въ моментъ выдѣленія изъ раствора. Но возможно еще, что разложеніе ихъ, какъ и кислаго сѣрнокислаго кали, при раствореніи неполное и обуславливается массою воды. Простыя соли не разлагаются при диффузиі на кислоту и основаніе, несмотря на то, что кислоты вообще легче диффузируютъ, чѣмъ основанія (Мариньякъ).

Если заставлять диффузировать соляной растворъ не въ воду, а въ растворъ другой соли, то очень часто быстрота диффузиі получается при этомъ та же самая. Иногда она немного измѣняется. Такъ 4<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-ный растворъ соды диффузировалъ въ 4<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-ный растворъ поваренной соли съ такою же скоростью, какъ въ чистую воду, при прочихъ равныхъ условіяхъ; также 4<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-ный растворъ калийной селитры диффузировалъ одинаково въ чистую воду и въ воду, содержащую 4<sup>o</sup>/<sub>o</sub> азотнокислаго амміака. Но диффузія соды въ 4<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-ный растворъ глауберовой соли происходитъ немного слабѣе, чѣмъ въ воду. Углекислота въ водномъ растворѣ диффузируетъ въ чистую воду съ такою же скоростью, какъ и въ воду, содержащую окись азота (Граамъ).

Тяжесть не составляетъ препятствія для диффузиі, и образовавшійся однородный растворъ повидимому не измѣняется отъ тяжести. Точно также и различіе механическаго давленія въ разныхъ частяхъ жидкости, можетъ быть измѣняя нѣсколько скорость диффузиі, не вліяетъ на окончательный результатъ, т. е., несмотря на разность давленій, однообразное распредѣленіе раствореннаго вещества въ жидкости, однажды достигнутое, не нарушается оттого, что разныя части жидкости подвергаются разнымъ давленіямъ. Выше приводилось уже наблюденіе Либена надъ растворомъ сѣрнистой кислоты, сохранившейся въ высокомъ сосудѣ. Онъ не замѣтилъ ни малѣйшей раз-

ницы въ содержаніи сѣрнистой кислоты въ нижнихъ слояхъ въ сравненіи съ верхними, несмотря на то, что нижніе слои, находясь подъ тяжестью верхнихъ слоевъ, были подъ большимъ давленіемъ, чѣмъ эти. Это согласно также съ наблюденіями Яковсена надъ содержаніемъ воздуха въ морской водѣ на различныхъ глубинахъ <sup>1)</sup>.

Съ явленіями диффузіи жидкостей находится въ тѣсной связи поднятіе муты со дна жидкостей подъ вліяніемъ брауническаго движенія. Въ самомъ дѣлѣ, здѣсь *нерастворенныя* частицы поднимаются сами собою вверхъ; сами собою въ томъ смыслѣ, что движеніе не вызывается силами, дѣйствующими вѣдъ жидкости. Пронесодитъ оно также, какъ при диффузіи растворенныхъ веществъ, противно дѣйствію тяжести и при возвышеніи температуры ускоряется.

**Транспирація газовъ.** Если газъ вытекаетъ не чрезъ отверстіе въ тонкой стѣнкѣ, а чрезъ длинную капиллярную трубку, то быстрота вытеканія опредѣляется другими законами, чѣмъ въ первомъ случаѣ. Происходитъ это оттого, что твердое вещество, составляющее стѣнки трубки, дѣйствуетъ на протекающій газъ, притягиваетъ его, и тѣмъ препятствуетъ движенію. Связь между быстрою вытеканіемъ газовъ и различными условіями выражается слѣдующею формулою.

$$W = \pi \frac{p_1 - p_2}{8 \eta l} R^2 t,$$

въ которой  $W$  объемъ газа, измѣренный при среднемъ давленіи  $= \frac{p_1 + p_2}{2}$  и вытекающій изъ трубки во время  $t$ ;  $\pi$  отношеніе окружности къ діаметру,  $p_1$  давленіе газа въ началѣ трубки,  $p_2$  давленіе газа у выходнаго отверстія,  $\eta$  коэффициентъ внутренняго тренія (о которомъ см. дальше),  $l$  длина трубки,  $R$  радіусъ трубки <sup>2)</sup>. Изъ этой формулы видно, что средняя быстрота вытеканія газа пропорціональна разности давленія въ началѣ и въ концѣ трубки, пропорціональна сѣченію трубки ( $\pi R^2$ ), умноженному на квадратъ радіуса, или пропорціональна 4-ой степени радіуса и обратно пропорціональна длинѣ трубки и коэффициенту внутренняго тренія. Коэффициентомъ тренія называется сила, противодѣйствующая движенію цилиндрическаго слоя газа, имѣющаго боковую поверхность, равную 1, и разность скорости съ сосѣднимъ слоемъ, о который онъ трется, тоже равную 1. Именно представляютъ себѣ, что вслѣдствіе притяженія твердымъ веществомъ образуется

<sup>1)</sup> Яковсен, Liebig's Ann. 167, 22; 1873. Небольшое возрастаніе въ содержаніи воздуха на глубинѣ, которое онъ замѣтилъ, объясняется, по его мнѣнію, болѣе низкою температурою нижнихъ слоевъ, принадлежащихъ къ холодному теченію.

<sup>2)</sup> Выводъ этой формулы можно найти у Lang. Theoretische Physick, 511.

на стѣнкѣ неподвижный слой газа, который замедляетъ движеніе слѣдующаго внутренняго цилиндрическаго слоя, тотъ—слѣдующаго и т. д. Такимъ образомъ представляютъ себѣ, что частицы газа движутся съ различною скоростью, смотря по степени удаленія ихъ отъ стѣнокъ къ центру: по оси трубки движеніе ихъ самое быстрое и у стѣнокъ самое замедленное. Внутреннимъ треніемъ и называется то препятствіе, которое обнаруживается замедленіемъ движенія одного слоя газа другимъ. Принимаютъ это внутреннее треніе независящимъ отъ природы твердаго вещества, около котораго движеніе происходитъ.

Скорость при движеніи по капиллярной трубкѣ измѣняется не только вдоль по радіусу ея, но также и по длинѣ трубки. Это слѣдуетъ изъ того, что давленіе газа въ началѣ трубки необходимо больше, чѣмъ въ концѣ ея, и между этими предѣлами постепенно измѣняется.

Первыя опытыя изслѣдованія надъ транспираціею газовъ принадлежатъ Грааму <sup>1)</sup>. Онъ нашелъ, что здѣсь быстрота истеченія уже не находится въ обратномъ отношеніи съ квадратными корнями изъ плотностей. Изъ его опытовъ Мейеръ <sup>2)</sup> вычислилъ слѣдующіе коэффициенты внутренняго тренія (при 0°):

Водородъ . . . . .	0,000093
Кислородъ . . . . .	0,000211
Азотъ . . . . .	0,000183
Закись азота . . . . .	0,000159
Углекислота . . . . .	0,000159
Воздухъ . . . . .	0,000188

При возрастаніи давленія скорость истеченія возрастаетъ. Температура здѣсь вліяетъ иначе, чѣмъ на диффузію: при возвышеніи ея скорость уменьшается, другими словами коэффициентъ внутренняго тренія возрастаетъ (Граамъ, Пулуй). Природа стѣнокъ трубки повидимому не вліяетъ на быстроту, по крайней мѣрѣ транспирація въ трубкахъ изъ стекла, латуни и гипса была въ опытахъ Граама одна и та же.

Особый видъ транспираціи газовъ, чаще однако называемой диффузіею, представляетъ просачиваніе газа чрезъ пористыя перегородки (діафрагмы). Если пористое тѣло, какъ напр. обожженная, но не муравленная глина, гипсовая пробка, графитовая пластинка и пр., отдѣляетъ какой нибудь газъ отъ пустоты, то газъ проходитъ въ пустоту до тѣхъ поръ, пока давленіе газа по обѣ стороны перегородки сдѣлается одинаковымъ. Тоже самое если по обѣ

<sup>1)</sup> Graham, Jahresb. f. Ch. 1850, 97.

<sup>2)</sup> Meyer, Pogg. Ann., 125 (1865), 127 (1866) и 143 (1871); въ этихъ мемуарахъ заключаются также собственныя экспериментальныя изслѣдованія Мейера надъ треніемъ газовъ, а также выводъ уравненій скорости относящихся.

стороны перегородки находится два газа различной природы, они переходят другъ въ друга и даютъ въ окончательномъ результатѣ съ обѣихъ сторонъ смѣсь одного и того же состава. Пористыя тѣла можно разсматривать, какъ состоянія изъ безчисленнаго множества очень тонкихъ, извилистыхъ, капиллярныхъ каналовъ, и потому движеніе чрезъ нихъ газовъ будетъ представлять только особый видъ сложной транспираціи. Поэтому и законы простой транспираціи примѣняются отчасти и здѣсь. Но такъ какъ, вслѣдствіе малости капиллярныхъ пространствъ, газъ вступать въ болѣе полное взаимодѣйствіе съ твердымъ веществомъ, въ особенности когда это вещество обладаетъ болшею поглощательною способностью для газа, то по всей вѣроятности явленія, здѣсь происходящія, не совершаются вполне такъ же, какъ при вытеканіи изъ трубокъ нѣскольکو большаго діаметра. Напр. должно ожидать, что природа твердаго вещества будетъ здѣсь оказывать вліяніе на движеніе газа.

Изъ разныхъ изслѣдованныхъ перегородокъ ближе всѣхъ къ капиллярнымъ трубкамъ стоятъ гипсовыя пробки не слишкомъ малой высоты. Для нихъ Бунзенъ напелъ <sup>1)</sup>, что время истеченія газа возрастаетъ съ уменьшеніемъ поперечнаго разрѣза и съ возрастаніемъ толщины перегородки; оно обратно пропорціонально разности давленія по обѣ стороны перегородки (если только эта разность не слишкомъ велика). Если сравнивать истеченіе разныхъ газовъ при одинаковыхъ условіяхъ, то оказывается, что для различныхъ газовъ скорости просачиванія чрезъ одну и ту же перегородку относятся, какъ нѣкоторыя постоянныя числа. Но эти числа отнюдь не находятся въ обратномъ отношеніи квадратныхъ корней изъ плотностей, какъ это иногда утверждалось. Напр. отношеніе квадратныхъ корней изъ плотностей водорода и кислорода, какъ 1 : 3,995, а между тѣмъ скорости просачиванія чрезъ гипсъ относились для кислорода и водорода въ опытахъ Бунзена, какъ 1:2,73, при другихъ условіяхъ опыта получились отношенія 1:3,127, 1:2,903, 1:3,34. Въ одномъ и томъ же опытѣ, когда водородъ находился въ трубкѣ, опрокинутой надъ ртутью и закрытой наверху гипсовою пробкою, а кислородъ пропускался непрерывною струею надъ гипсовою пробкою, при чемъ давленіе въ трубкѣ съ водородомъ, посредствомъ опусканія ея, поддерживалось постояннымъ и равнымъ атмосферному (подъ которымъ находился также кислородъ),—отношеніе между скоростями просачиванія водорода и кислорода оказывалось постояннымъ. Вслѣдствіе того, что газы проходятъ съ различною скоростью черезъ гипсъ, является уменьшеніе или увеличеніе общаго давленія въ сосудѣ, заключающемъ газъ и имѣющемъ гипсовую перегородку. Если напр. водородъ находится въ трубкѣ,

<sup>1)</sup> Bunsen, Gasometr. Meth., 209.

закрытой наверху гипсовою пробкою и опрокинутой надъ ртутью, и водородъ просачивается чрезъ гипсъ или прямо въ воздухъ, или въ атмосферу кислорода, углекислоты, то замѣчается, что ртуть постепенно поднимается въ трубкѣ, что указываетъ на уменьшеніе давленія. Въ этомъ случаѣ болѣе большой объемъ водорода выходитъ, чѣмъ объемъ другого газа, входящій сквозь пробку, а атмосферное давленіе чрезъ неподвижную пробку не передается. Если просачиванію черезъ гипсъ подвергается смѣсь газовъ, то быстрота выходения каждаго изъ газовъ, содержащихся въ смѣси, опредѣляется: 1) частнымъ (парціальнымъ) давленіемъ его въ смѣси, другими словами процентнымъ содержаніемъ его въ смѣси, 2) коэффициентомъ тренія, свойственнымъ каждому газу. Такъ водородъ, имѣющій самый малый коэффициентъ тренія, уходитъ скорѣе всѣхъ остальныхъ газовъ. Въслѣдствіе этого каждая газовая смѣсь, будучи подвергнута просачиванію чрезъ гипсъ, измѣняетъ свой процентный составъ, что даетъ между прочимъ средство отличать опредѣленные газообразныя соединенія отъ смѣси газовъ, ибо опредѣленными газообразныя соединенія (напр. водяной паръ) не разлагаются диффузією.

Изъ другихъ пористыхъ веществъ Граамъ <sup>1)</sup> изучалъ искусственный прессованный графитъ и неглазурованный фарфоръ и нашелъ, что просачиваніе сквозь ихъ происходитъ по другому закону, чѣмъ въ капиллярныхъ трубкахъ; именно скорости истеченія обратно пропорціональны квадратнымъ корнямъ изъ плотностей, какъ при эффузии. Но онъ употреблялъ слишкомъ тонкія перегородки, напр. графитъ въ  $\frac{1}{2}$  мм. толщины, а фарфоръ (Biscuit) въ 2,2 мм., тогда какъ гипсъ показывалъ явленія транспираціи при 12 мм. толщины слоя. Такимъ образомъ весьма вѣроятно, что графитъ и фарфоръ въ толстомъ слоѣ тоже покажутъ явленія транспираціи, а въ тонкомъ слоѣ гипса явленія приблизятся къ простой эффузии <sup>2)</sup>. И слѣдовательно того отличія между просачиваніемъ газообразныхъ молекулъ и газообразныхъ массъ, какое принималъ Граамъ, вовсе не существуетъ.

Просачиваніе газовъ черезъ пористыя тѣла дѣлаетъ необходимымъ употреблять всегда при экспериментированіи съ газами стеклянные или фарфоровые (глазурованные внутри и снаружи) сосуды. Употребленіе трубокъ изъ неуправленной глины для опытовъ съ газами въ прежнее время было причиною различныхъ ошибокъ. Здѣсь можно также указать на источникъ ошибокъ, могущій происходить оттого, что газъ запертъ ртутью въ стеклянномъ колоколѣ. Было уже не разъ доказываемо опытомъ, что въ этихъ

<sup>1)</sup> Graham, Pogg. Ann. 120; 1863

<sup>2)</sup> Явленія транспираціи въ простой трубкѣ, какъ они были описаны выше, обнаруживаются только въ длинныхъ трубкахъ. Въ короткихъ трубкахъ и тамъ явленія происходятъ нѣсколько иначе.

случаяхъ происходитъ мѣна газа съ атмосфернымъ воздухомъ чрезъ капиллярный промежутокъ между стекломъ и ртутью.

Значительное отличіе отъ пористыхъ твердыхъ перегородокъ представляютъ при просачиваніи газовъ жидкія и полужидкія перегородки. Сюда относится прохожденіе газовъ сквозь пленки жидкостей, сквозь перепонки, разбухшія отъ воды, сквозь каучукъ и раскаленные металлы.

Диффузію газовъ сквозь пленки жидкости изучалъ Мюлеръ (въ 1874 г.), который изслѣдовалъ измѣненіе объема мыльныхъ пузырей въ атмосферѣ различныхъ газовъ. Когда пузырь наполненъ водородомъ, то въ воздухѣ онъ сдувается; наоборотъ, пузырь, наполненный воздухомъ, въ атмосферѣ водорода расширится. Это показываетъ, что водородъ сквозь пленку мыльной воды проходитъ быстрѣе воздуха.

Если стеклянная трубка, содержащая водородъ и опрокинутая надъ ртутью, имѣетъ верхнее отверстіе завязаннымъ мокрымъ пузыремъ, то водородъ выходитъ скорѣе, чѣмъ входитъ воздухъ, и пузырь вдавливается внутрь. Если внутри воздухъ, а снаружи водородъ, то пузырь выпячивается наружу (Митчелъ). Если трубка наполнена болотнымъ газомъ или воздухомъ, завязана мокрымъ пузыремъ и находится въ атмосферѣ углекислоты, то углекислота проникаетъ внутрь въ значительномъ количествѣ, такъ что пузырь выпячивается и лопается (Граамъ). Умѣренно смоченный пузырь пропускаетъ углекислоту скорѣе, чѣмъ сильно смоченный; если пузырь сухой, то выпячиваніе въ углекислой атмосферѣ вовсе не происходитъ. Натираніе пузыря оливковымъ масломъ, которое не растворяетъ углекислоты, не дѣлаетъ его способнымъ выпячиваться въ углекислотѣ (когда внутри его воздухъ)<sup>1)</sup>. Всѣ эти наблюденія съ углекислотою ясно показываютъ тѣсную связь этого рода диффузіи газовъ съ растворимостью ихъ въ той жидкости, которая смачиваетъ перепонку. Газъ растворяется въ жидкости, диффузируетъ затѣмъ въ слѣдующіе слои, какъ жидкость и, придя на границу съ атмосферою другого газа, испаряется тамъ сообразно парціальному давленію. Понятно, что газъ мало растворимый долженъ продѣлывать весь этотъ процессъ медленно, чѣмъ хорошо растворимый. Это было подтверждено потомъ Бриммейеромъ (въ 1857 г.), который показалъ, что между тѣмъ какъ чрезъ сухія пористыя перегородки водородъ просачивается скорѣе углекислоты, чрезъ мокрый бычачій пузырь, наоборотъ, углекислота диффузируетъ скорѣе водорода.

Диффузія газовъ сквозь каучукъ была изучаема съ одной стороны Граамомъ, а съ другой—Аронштейномъ и Сирксомъ<sup>2)</sup>. Оба изслѣдованія по-

<sup>1)</sup> Gmelin, Handb. I, 22; 1852.

<sup>2)</sup> Graham, Liebig's Ann., Suppl. V, 1; 1866; Aronstein u. Sirks, Jahresb. f. Ch. 1866, 52.

казали, что не слишком толстые каучуковые пластинки пропускают газы, причем водород быстрее, чем воздух. Покрытие каучука слоем раствора асфальта в дегте делает его непроницаемым. Сильнее всего пропускает черный каучук. затем следует бурый, и слабее всего обыкновенный вулканизированный каучук. При прочих равных условиях, быстрота диффузии сквозь каучук возрастает при возвышении температуры и уменьшается при возрастании толщины каучуковой пластинки. Напр. Граамъ нашелъ:

Сквозь 1 квадрат. метръ шелковой материи, покрытой на одной сторонѣ каучукомъ, проходили въ 1 минуту въ безвоздушное пространство:

0,56	куб. с. м. воздуха	при	4°
2,25	»	»	14°
6,63	»	»	60°

Вліяніе толщины слоя.

Сквозь 1 квадрат. метръ проходили:

16,9	куб. с. м. воздуха	въ 1 минуту,	сквозь	толщину	0,014	мм.
19,2	»	»	»	1	часъ	»

Воздушная подушка (Luftkissen), сдѣланная изъ вулканизированной каучуковой пластинки и двойной хлопчатобумажной материи, пропускала 44,95 куб. с. м. воздуха въ 1 часъ сквозь 1 квадрат. метръ поверхности.

Прохождение газовъ сквозь каучуковые пластинки находится въ тѣсной зависимости отъ природы газа. При этомъ порядокъ газовъ по быстротѣ диффузии совершенно иной, чѣмъ по быстротѣ эффузии ихъ. Это видно изъ слѣдующихъ чиселъ, представляющихъ объемы газовъ, проходящіе въ равныя времена сквозь одинаковыя каучуковыя пластинки, при равныхъ условияхъ:

CO <sub>2</sub>	H	O	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	воздухъ	CO	N
13,585	5,500	2,556	2,148	1,149	1,113	1

Такимъ образомъ углекислота, несмотря на большую плотность, проходитъ быстрее водорода и кислорода. Вслѣдствіе болѣе быстрого прохожденія кислорода въ сравненіи съ азотомъ, воздухъ, просачиваясь сквозь тонкую каучуковую пленку, дѣлается богаче кислородомъ.

Металлы, желѣзо, платина, палладій не пропускаютъ газовъ на холоду, но начинаютъ пропускать ихъ при нагреваніи и тѣмъ легче, чѣмъ выше температура. Первоначально проницаемость металловъ была открыта на платинѣ Девилемъ и Тростомъ (въ 1863), потомъ изучалось другими, въ особенности Граамомъ<sup>1)</sup>. Изъ всехъ газовъ сильнѣйшею способностью проходить сквозь металлы обладаетъ водородъ. Желѣзная или платиновая трубка, содержащая азотъ, на одномъ концѣ закрытая, а на другомъ сообщаю-

<sup>1)</sup> См. предъидущую цитату, а также Liebig's Ann. Suppl. VI, 284; 1868.

щаяся съ манометромъ, будучи окружена атмосферою водорода во время накаливанія, показываетъ внутри себя возрастаніе давленія. Температуры, при которыхъ начинается пропусканіе газовъ, очень различны. Желѣзная пластинка толщиною въ 0,029 мм. не пропускаетъ водорода ни на холоду, ни при  $210^{\circ}$ , а въ краснокальномъ жару эвакуированная желѣзная трубка въ 1,7 мм. толщины стѣнокъ пропускаетъ въ 1 миц. сквозь 1 квадрат. метръ поверхности 76,5 куб. с. м. водорода и 0,284 куб. с. м. окиси углерода. Паладіевая трубка уже при  $265^{\circ}$  пропускаетъ 327 куб. с. м. водорода въ минуту на квадрат. метръ, а при температурѣ плавленія золота (около  $1000^{\circ}$ ) 3992,2 куб. с. м. водорода и только 1,86 куб. с. м. углекислоты. По Грааму, накаленная платина не пропускаетъ сквозь себя: кислородъ, азотъ, окисъ углерода, углекислоту, хлоръ, хлористый водородъ, болотный газъ, этилець, амміакъ, водяной парь, сѣроводородъ.

Прохожденіе газовъ сквозь каучукъ и накаленные металлы Граамъ объясняетъ раствореніемъ газовъ въ этихъ веществахъ, представляющихъ при температурахъ прохожденія большую часть размяченіе. Поглощенные въ этомъ случаѣ газы, какъ обыкновенно при раствореніи, принимаются существующими въ жидкомъ состояніи. Растворенные газы диффузируютъ затѣмъ, какъ жидкости. Природа вещества, сквозь которое дифузія происходитъ, имѣетъ существенное вліяніе на скорость ея, потому что въ металлахъ напр. водородъ проходитъ быстрѣе углекислоты, а въ каучукѣ обратное отношеніе. Мы видѣли выше, что водородъ есть также наиболѣе поглощаемый металлами изъ всѣхъ газовъ <sup>1)</sup>.

**Движеніе жидкостей по капиллярнымъ трубкамъ и діализъ.** Если жидкость приходитъ въ прикосновеніе съ капиллярными трубками, которыя она смачиваетъ, то она движется по нимъ не только тогда, когда онѣ идутъ внизъ или горизонтально, но и по трубкамъ, идущимъ вверхъ. Другими словами, сила, заставляющая жидкость двигаться по трубкамъ, составляется не только тяжестью, но и давленіемъ жидкости, происходящимъ вслѣдствіе волосности. Высота поднятія обратно пропорціональна діаметру трубки и уменьшается при возвышеніи температуры. Жидкость, поднявшись вслѣдствіе капиллярности на извѣстную высоту въ волосной трубкѣ, если бы даже высота трубки была ниже той высоты, на которую жидкость можетъ подняться вслѣдствіе волосности, — не вытекаетъ изъ трубки, тогда какъ, находясь подъ давленіемъ вслѣдствіе тяжести жидкаго столба, она вытекаетъ. Что касается быстроты движенія по волоснымъ трубкамъ, то, отъ какой бы причины это движеніе ни происходило, быстрота всегда возрастаетъ при возвышеніи температуры (въ противоположность тому, что наблюдалось

<sup>1)</sup> См. гл. VIII, с. 232.



на газахъ) и при увеличеніи діаметра трубки; сверхъ того она зависить отъ природы жидкости. Относительно вліянія вещества стѣнокъ ничего неизвѣстно, потому что опыты дѣлались только въ стеклянныхъ трубкахъ.

Ислѣдованія надъ истеченіемъ жидкостей изъ капиллярныхъ трубокъ производились Жираромъ и Пуазелемъ. Послѣдній далъ слѣдующее выраженіе для истеченія

$$Q = C \frac{HD^2}{L},$$

гдѣ  $Q$  количество жидкости, вытекающей изъ трубки въ 1 секунду,  $C$  константа, зависящая отъ температуры и природы жидкости,  $H$  высота столба жидкости, подъ давленіемъ котораго вытеканіе происходитъ,  $D$  діаметръ трубки,  $L$  длина ея. Ислѣдованія надъ быстротою движенія въ вертикальныхъ или въ приподнятыхъ трубкахъ производилъ Дешармъ <sup>1)</sup>. Онъ нашелъ, что скорость бываетъ наибольшею при началѣ поднятія и постепенно убываетъ по мѣрѣ приближенія къ окончательной высотѣ. Поэтому онъ опредѣлялъ среднюю скорость, раздѣливъ весь пройденный путь на время, и нашелъ, что по средней скорости жидкости располагаются въ слѣдующій рядъ, начиная отъ наиболѣе быстро движущейся: водный растворъ нашатыря, вода, эфиры, спирты, азотная и соляная кислоты, растворы щелочей, сѣрная кислота, жирныя вещества.

Скорость поднятія раствора нашатыря въ водѣ возрастаетъ съ концентраціею раствора; напротивъ того спиртовой растворъ нашатыря поднимается менѣе быстро, чѣмъ спиртъ, и замедленіе тѣмъ больше, чѣмъ крѣпче растворъ. Извѣстно, что нашатырь при раствореніи въ водѣ показываетъ не сжатіе, какъ большинство солей, а расширеніе. Скорость поднятія не находится въ необходимой связи съ окончательною высотой поднятія. Напр. водное ѣдкое кали поднимается на большую высоту, чѣмъ эфиръ, а въ началѣ поднятія эфиръ имѣтъ гораздо большую скорость, чѣмъ ѣдкое кали.

Усложненіе движенія по волоснымъ трубкамъ представляетъ просачиваніе жидкостей въ пористыя и такъ называемыя коллоидальныя тѣла, которыя постепенно смачиваются, если приходятъ въ прикосновеніе съ жидкостью. Не останавливаясь на описаніи этихъ явленій пропитыванія и разбуханія, такъ какъ они были уже разсмотрѣны въ главѣ VIII, обращаюсь прямо къ перемѣщенію жидкостей, основанномъ на этомъ пропитываніи.

Движеніе жидкостей въ студенистыхъ массахъ изучаемо было Граамомъ (въ 1861 г.). Онъ приготовлялъ горячій растворъ клея, вносилъ въ него какую нибудь соль, выливалъ на дно цилиндрическаго сосуда и давалъ остыть; получался слѣдовательно слой студия, пропитаннаго солью. На него

<sup>1)</sup> Decharme, Ann. de Chim. Phys. (5), 1, 145; 1874.

наливая теплый растворъ клея той же концентраціи, но не содержащій соли, и обращая его быстрымъ охлажденіемъ тоже въ студень. Черезъ нѣсколько дней Граамъ изслѣдовалъ отдѣльные слои этого студня и находилъ, что соль проникла въ него совершенно такимъ же образомъ, какъ при диффузіи въ воду. Законы, найденные для диффузіи въ чистую воду, оказались примѣнимыми и здѣсь, а именно вліяніе концентраціи и температуры. Относительная быстрота диффузіи разныхъ солей здѣсь та же самая; такъ хлористый калий диффузируетъ скорѣе хлористаго натрія и пр. Подобно студню клея относятся и другіе студни, напр. крахмала, животной слизи, свернутого бѣлка.

Если студенистый слой или пористая перегородка раздѣляетъ двѣ разнородныя жидкости, то обѣ входятъ въ нее, и если эти жидкости могутъ растворять другъ друга, то, дойдя до противоположной поверхности, каждая входитъ въ другую жидкость и диффузируетъ въ ней дальше. Такимъ образомъ происходятъ два противоположные тока жидкостей, которые называли прежде *эндосмосомъ* и *экзосмосомъ*. Теперь это движеніе жидкостей другъ къ другу сквозь пористыя и студенистыя перегородки называютъ *діализомъ*. Приборъ, въ которомъ дѣлаются опыты, называется *діализаторомъ*. Онъ состоитъ изъ вѣшняго сосуда, въ которой наливается одна жидкость, и внутренняго сосуда, дно котораго замѣнено наткнутою перепонкою изъ растительнаго пергамента. Внутренній сосудъ содержитъ вторую жидкость и плавасть въ первой жидкости перепонкою внизъ.

Діализъ происходитъ до тѣхъ поръ, пока составъ не сдѣлается одинаковымъ по обѣ стороны перегородки. По отношенію къ діализу Граамъ раздѣляетъ всѣ вещества на два класса, *кристаллоиды* и *коллоиды*. Первые проходятъ съ большею или меньшею быстротою чрезъ различныя пористыя перегородки, каковы неглазурованная глина, бумага, растительный пергаментъ <sup>1)</sup>, бычачій пузырь, тонкія каучуковыя пластинки. Коллоиды или вовсе не проходятъ черезъ пористыя перегородки къ водѣ, или съ большимъ трудомъ. Они представляютъ обыкновенно аморфное состояніе, хотя есть и исключенія. Такъ гемоглобинъ, красящее вещество кровяныхъ шариковъ, можетъ быть полученъ въ кристаллахъ, а между тѣмъ способность его къ диффузіи нисколько не больше, чѣмъ наир. бѣлковины.

Неоднократно пытались опредѣлять такъ называемые *эндосмотические эквиваленты*, т. е. старались выражать числами относительную быстроту диффузіи чрезъ пористыя перегородки. Но полученные здѣсь числа имѣютъ мало значенія. Не говоря уже о томъ, что они различны для не-

<sup>1)</sup> Растительный пергаментъ—бумага, обработанная очень непродолжительное время крепкою сѣрною кислотой, вслѣдствіе чего она дѣлается плотвѣе.

перегородокъ разнаго рода, напр. для бычачьяго пузыря отличны отъ чиселъ для каучуковой пластинки, даже для перегородки одного рода они оказывались различны для разныхъ кусковъ, напр. для животныхъ перепонокъ. Кроме того перепонки органическаго происхожденія нерѣдко измѣняются во время самаго опыта, вслѣдствіе его продолжительности. Наконецъ есть показанія, что и съ концентраціею мѣняется эндосмотическій эквивалентъ. Какъ значительно можетъ быть вліяніе въ этомъ случаѣ перегородки, видно напр. изъ того, что чрезъ животный пузырь вода къ спирту движется быстрѣе, чѣмъ спиртъ къ водѣ, а чрезъ каучуковую пластинку—наоборотъ. Такъ какъ выраженіе «эндосмотическіе эквиваленты» еще встрѣчается въ физической и физиологической литературѣ, то необходимо упомянуть, что подъ ними подразумѣвается. Обыкновенно называютъ эндосмотическимъ эквивалентомъ количество воды, переходящее сквозь перепонку къ единицѣ вѣса вещества, эндосмот. эквив. котораго опредѣляется. Если внести въ трубку, затянутую внизу перепонкою, и погружалъ трубку этимъ концемъ въ воду. Вода переходила въ трубку, а изъ трубки выходило чрезъ перепонку растворенное вещество. Во вѣшнемъ сосудѣ онъ постоянно мѣнялъ воду, вслѣдствіе чего равновѣсіе могло установиться только тогда, когда изъ внутренняго сосуда исчезало все первоначальное вещество и получалась чистая вода. Тогда онъ опредѣлялъ вѣсъ воды, перешедшей во внутренній сосудъ; раздѣляя этотъ вѣсъ на вѣсъ взятаго вещества, онъ узнавалъ эндосмот. эквив. послѣдняго. Изъ этого видно, что кристаллоиды должны имѣть малые эквиваленты, а коллоиды—большіе, иногда даже равные  $\infty$ , т. е. когда они вовсе не проходятъ чрезъ перегородку.

Коллоиды, неспособные при обыкновенныхъ условіяхъ проходить сквозь пористыя перегородки, проходятъ, если они находятся подъ давленіемъ. Но въ этомъ случаѣ уже имѣется не чистый діализъ, а фильтрація. Но и въ этихъ условіяхъ, какъ уже упоминалось при разсмотрѣніи растворовъ, кристаллоиды проходятъ скорѣе, такъ что на фильтрѣ и подъ фильтромъ получается различный составъ, если имѣется смѣсь коллоидовъ и кристаллоидовъ. Даже и между коллоидами оказывается различная способность къ прохожденію сквозь фильтръ подъ давленіемъ. Такъ казеинъ молока не продавливается сквозь пористую глиняную перегородку, а альбуминъ (оба въ растворѣ) продавливается <sup>1)</sup>.

Изъ явленій, сопровождающихъ прохожденіе жидкостей сквозь перегородки, должно упомянуть здѣсь о двухъ: объ освобожденіи электричества и о разложеніи химическихъ соединеній. Квинке наблюдалъ, что при продавливаніи воды чрезъ пористыя тѣла развивается гальванической токъ, направ-

<sup>1)</sup> Zahn, Arch. f. Physiol., 2, 598; 1869.

леніе котораго то же, какъ и продавливаемой жидкости. При этомъ электро-возбудительная сила не зависитъ отъ поверхности и толщины перегородки, но возрастаетъ при возрастаніи давленія, а слѣдовательно быстроты, съ которою движется жидкость сквозь перегородку. Прибавленіе къ водѣ даже незначительныхъ количествъ соли (которыя дѣлаютъ воду электропроводимѣе) значительно уменьшаетъ электровозбудительную силу. Напротивъ того, присутствіе спирта увеличиваетъ электровозбудительную силу. Природа перегородки имѣетъ большое вліяніе. Такъ при продавливаніи сквозь порошокъ сѣры электровозбудительная сила была 9,77 Даниеля, кварцевый песокъ 6,20, обожженная глина 0,36, животный пузырь 0,015.

Сюда же должно отнести образованіе электровозбудительной силы при диффузіи соляныхъ и другихъ растворовъ въ воду. Но въ большей части этихъ опытовъ диффузія усложнена присутствіемъ твердыхъ дѣлъ, на которыхъ можетъ происходить прилипаніе и треніе, и потому въ настоящее время нельзя утверждать положительно, составляетъ ли диффузія самостоятельный источникъ освобожденія электричества, или нѣтъ.

Что касается разложенія опредѣленныхъ химическихъ соединений посредствомъ диффузіи или діализа, то оно сводится исключительно на дѣйствіе большой массы воды. Эти разложенія наблюдали на соляхъ окиси желѣза; Граамъ наблюдалъ его на хлористоводородной (основной), а Шереръ-Кестнеръ на азотнокислой (средней). Первая при діализѣ пропускаетъ сквозь пергаментъ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{HCl}$  не въ томъ отношеніи, въ какомъ онѣ были во внутреннемъ сосудѣ; соляная кислота проходитъ въ сравнительно большемъ количествѣ, такъ что подъ конецъ получается во внутреннемъ сосудѣ чистый растворъ окиси желѣза, способный свертываться <sup>1)</sup>. Шереръ-Кестнеръ подвергалъ діализу сквозь бычачій пузырь водный растворъ средней кристаллической азотнокислой соли окиси желѣза и находилъ въ диффузатѣ на 100 ч. азотной кислоты 35,6 ч.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а во внутреннемъ сосудѣ на 100 ч. азотной кисл. 60,3  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , тогда какъ въ первоначальной соли было 49,38 ч.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Дѣло въ томъ, что соли окиси желѣза разлагаются водою, но реакція скоро достигаетъ предѣла, и потому разложеніе незначительно; но если образованная кислота постоянно удаляется водою, вслѣдствіе діализа, изъ сферы взаимодѣйствія первоначальныхъ и происходящихъ веществъ, то реакція возобновляется, пока опять не достигнетъ предѣла, и т. д.

<sup>1)</sup> Граамъ указываетъ, что этимъ процессомъ можетъ быть объяснено образованіе свободной соляной кислоты въ желудкѣ.

## ГЛАВА XIII.

### ХИМИЧЕСКІЯ РЕАКЦІИ.

Всякая химическая реакція обнаруживается образованіемъ или разложениемъ какихъ либо химическихъ соединений. Поэтому прежде, чѣмъ разсматривать самыя реакціи, необходимо выяснить, что слѣдуетъ понимать подъ *химическими соединениями*, и отличить ихъ отъ смѣсей и растворовъ. Отъ смѣсей они отличаются (въ жидкомъ или твердомъ состояніи) уже своею неоднородностью; болѣе трудно въ некоторыхъ случаяхъ различіе ихъ отъ растворовъ.

Газообразные растворы или смѣси водорода съ кислородомъ совершенно однородны при всѣхъ пропорціяхъ составныхъ частей. Если подѣйствовать электрическою искрою на одну изъ такихъ смѣсей, то выдѣляется свѣтъ и теплота, и по охлажденіи до прежней температуры оказывается значительное сокращеніе объема, а на стѣнкахъ сосуда появляются капли воды. Оставшійся послѣ взрыва газъ состоитъ или изъ одного водорода, или изъ одного кислорода, смотря по тому, который изъ нихъ преобладалъ въ первоначальной смѣси: притомъ количество оставшагося газа, водорода или кислорода, значительно меньше, чѣмъ въ первоначальной смѣси. Такимъ образомъ часть одного изъ газовъ и весь другой газъ исчезли изъ газообразной смѣси, образовавъ воду. Положимъ, что нѣсколько, различно составленныхъ смѣсей водорода съ кислородомъ подвергаются дѣйствію электрической искры и послѣ взрыва въ каждой опредѣляется количество оставшагося H или O и сравнивается съ первоначальными количествами обоихъ газовъ въ смѣси. Тогда оказывается, что въ каждой смѣси на 1 объемъ исчезнуваго кислорода исчезаютъ 2 объема водорода, которые и находятся въ водѣ. Въ послѣднемъ можно убѣдиться: 1) опредѣляя вѣсъ исчезнувшихъ газовъ и взвѣсивая образовавшуюся воду, 2) подвергая ее разложенію. Значитъ, какой бы составъ ни имѣла первоначальная смѣсь, изъ нея всегда выдѣляется при дѣйствіи искры вода одного и того же состава. Но совершенно такого же состава вода по-

лучится, если зажечь смесь водорода с кислородомъ горнищемъ тѣломъ, или если ввести въ нее губчатую платину, причемъ процессъ образования воды будетъ сопровождаться тѣми же явлениями. Далѣе, подвергая воду перегонкѣ, замораживанію, притомъ такъ, что только часть ея перейдетъ въ паръ или въ твердое состояніе, мы увидимъ, что составъ отвердѣвшей или испарившейся части, если вода была чиста, одинаковъ съ составомъ части, оставшейся въ жидкомъ состояніи. Испарившаяся или замерзшая вода, будучи снова приведена въ жидкость, показываетъ абсолютно тѣ же самыя свойства, какъ прежде. Подвергая водяной паръ транспираціи чрезъ пористыя тѣла или тонкія отверстія, нельзя измѣнить въ немъ количественное отношеніе между Н и О, несмотря на то, что удѣльный вѣсъ О въ 8 разъ больше удѣльнаго вѣса Н. Такое постоянное соединеніе водорода съ кислородомъ называется химическимъ соединеніемъ.

Возьмемъ другой примѣръ. Хлоръ съ водородомъ образуютъ тоже во всѣхъ пропорціяхъ однородную смесь. Подвергая ее дѣйствию свѣта или электрической искры, получаютъ или взрывъ, или медленное измѣненіе. Объемъ при этомъ остается тотъ же, но цвѣтъ смѣси блѣднѣетъ, или совсѣмъ исчезаетъ; смесь получила способность образовывать пары на воздухѣ, окрашивать лакмусъ въ красный цвѣтъ и т. д. Здѣсь однородность не исчезла, какъ въ первомъ примѣрѣ; изъ смѣси ничего не выдѣлилось. Но стоитъ только подвергнуть ее дѣйствию какого нибудь растворителя, напр. воды, чтобы обнаружить и въ ней явленіе очень сходное съ предыдущимъ. Первоначальная смесь, приди въ прикосновеніе съ небольшимъ количествомъ воды, уменьшалась въ объемѣ и вмѣстѣ съ тѣмъ измѣняла составъ. Послѣ взрыва объемъ отъ дѣйствія воды тоже уменьшается, но въ гораздо сильнѣйшей степени, чѣмъ до взрыва. Сверхъ того, если изслѣдовать составъ оставшагося газа, то оказывается, что отъ дѣйствія воды онъ измѣняется теперь совершенно иначе, чѣмъ прежде. Прежде обработка водою оставляла въ непоглощенной части газа и водородъ, и хлоръ, только въ измѣненной пропорціи. Послѣ взрыва вода оставляетъ въ смѣси только одинъ изъ газовъ, либо водородъ, либо хлоръ, смотря по тому, который изъ нихъ преобладалъ въ смѣси до взрыва. Наконецъ, превращенный газъ, послѣ промывки водою, теряетъ способность дымить на воздухѣ, а вода получаетъ способность красить лакмусъ. Такимъ образомъ и здѣсь изъ двухъ газовъ образовалось новое вещество, не похожее на первоначальныя, и водою оно извлекается изъ газообразной смѣси. Если бы мы изслѣдовали это явленіе такимъ же способомъ, какъ образованіе воды, т. е. приготовили бы нѣсколько смѣсей хлора съ водородомъ, имѣющихъ различный составъ, и послѣ взрывовъ опредѣляли бы количество оставшагося газа (принимая въ соображеніе его раствореніе въ водѣ), то нашли бы, что и здѣсь новое вещество, происходящее изъ нихъ, хлоро-

водородъ, изъ всѣхъ смѣсей получается съ однимъ и тѣмъ же составомъ, соответствующимъ 1 объему газообразнаго хлора на 1 объемъ газообразнаго водорода. Если очистить этотъ газъ отъ примѣшаннаго къ нему хлора или водорода и затѣмъ подвергать сильному охлажденію, то онъ сгущается въ жидкость. Сгущеніе въ жидкость нисколько не измѣняетъ его состава и, обращенный изъ жидкаго состоянія снова въ газъ, онъ показываетъ тѣ же самыя свойства, какъ прежде. Дифузія газа не измѣняетъ количественнаго отношенія въ немъ между Cl и H. Этотъ хлористый водородъ есть тоже химическое соединеніе.

Представимъ себѣ теперь, что мы смѣшиваемъ безводную сѣрную кислоту ( $H_2SO_4$ ) и небольшое количество воды: отъ 8 до 15 ч. воды на 100 ч. происходящей смѣси. Во всѣхъ случаяхъ получается однородная жидкость, выдѣляется много тепла, происходитъ сжатіе, измѣняется теплоемкость и проч., образуется растворъ. При искусственномъ охлажденіи выдѣляются изъ него кристалы, плавящіеся при  $+8,8$  и содержащіе на 98 ч. сѣрной кислоты 18 ч. воды. Какой бы растворъ, изъ находящихся въ вышеуказанныхъ предѣлахъ, мы ни брали, всегда получаютъ кристалы одного и того же состава и съ одною и тою же точкою плавленія  $+8,8^\circ$ ; измѣняется только количество кристаловъ, даваемыхъ тѣмъ же количествомъ раствора при той же температурѣ. Подвергая кристалы дробному плавленію, увидимъ, что расплавленная и нерасплавленная часть имѣютъ одинаковый составъ; они представляютъ тоже химическое соединеніе.

Если негашеную известь вспрыскивать водою, то вода исчезаетъ, и въ то же время выдѣляется много тепла, а известь разсыпается въ бѣлый порошокъ. Положимъ, что вода прибавлена въ избыткѣ, такъ что получилась влажная масса. Взвѣсимъ ее и станемъ нагревать до  $100^\circ$  въ струѣ сухаго воздуха, очищеннаго отъ углекислоты. Если время отъ времени опредѣлять вѣсъ вещества, то замѣтимъ, что онъ постоянно убываетъ, но, достигнувъ извѣстной величины, перестанетъ убывать при дальнѣйшемъ нагреваніи. Между тѣмъ вода еще не вся выдѣлилась изъ вещества, потому что вѣсъ остатка нагреванія больше вѣса взятой первоначально безводной извести и потому что если сильно накалить его, то вода выдѣлится и можетъ быть собрана. Но въ большомъ промежуткѣ температуръ, начиная отъ самыхъ низкихъ, эта вода не выдѣляется. Такое соединеніе, постоянное (т. е. неразложимое) въ большомъ интервалѣ температуръ [выше точки кипѣнія болѣе летучей составной части, тоже представляетъ химическое соединеніе.

Смѣсь порошка сѣры и свинцовыхъ опилокъ при взбалтываніи съ водою выдѣлитъ внизу слой свинца, а наверху слой сѣры; если же смѣсь облить сѣрнистымъ углеродомъ, то онъ растворитъ сѣру, оставивъ свинецъ. Послѣ же нагреванія сѣры со свинцомъ (взятыхъ въ извѣстной пропорціи) нельзя

выдѣлить свинца отмучиваніемъ съ водою и сѣру раствореніемъ въ сѣрнистомъ углеродѣ. На соединеніе сѣры со свинцомъ сѣрнистый углеродъ не дѣйствуетъ, а отмучиваніе не раздѣляетъ его на составныя части, и т. п.

Этихъ немногихъ примѣровъ достаточно, чтобы замѣтить, въ чемъ состоитъ главный признакъ химическихъ соединеній, отсутствіе котораго дѣлаетъ сомнительнымъ разлеченіе химическихъ соединеній отъ растворовъ и такихъ смѣсей, неоднородность которыхъ менѣе замѣтна. Этотъ основной признакъ химическаго соединенія состоитъ въ *постоянствѣ состава происходящаго вещества* при незначительномъ измѣненіи обстоятельствъ, при которыхъ находится вещество. Существованіе соединеній постояннаго состава, какъ и постоянство матеріи въ превращеніяхъ, доказывается всею массою количественныхъ анализовъ, которые производились съ начала опытнаго столѣтія и до сихъ поръ, потому что большая часть количественныхъ опредѣленій основана на подразумѣваніи постоянства состава химическихъ соединеній, выдѣляемыхъ при разныхъ условіяхъ. Напр. сѣра опредѣляется взвѣшиваніемъ сѣрнокислаго барита; но условія, при которыхъ она окисляется въ сѣрную кислоту и при которыхъ эта послѣдняя осаждается солями барія, не могутъ быть тождественны въ двухъ анализахъ. И потому если бы составъ сѣрнокислаго барита измѣнялся съ перемѣною условій при его образованіи, то и анализы противорѣчили бы другъ другу, а также другимъ фактамъ, въ связи съ которыми иногда производится тѣ или другіе анализы. Стаесъ въ 1867 г. счелъ полезнымъ проверить постоянство состава нѣкоторыхъ химическихъ соединеній; онъ производилъ опыты надъ хлористымъ серебромъ и хлористымъ аммоніемъ, варьируя температуру и давленіе при ихъ образованіи, и конечно, нашелъ, что, въ извѣстныхъ предѣлахъ этихъ перемѣнъ, они не измѣняютъ своего состава. Весьма незначительныя перемѣны въ условіяхъ, при которыхъ была выдѣлена какой нибудь растворъ или какая нибудь, кажущаяся однородною смѣсь изъ разнородной среды, производить уже замѣтныя разлечія въ составѣ этихъ веществъ. Поэтому однимъ изъ главныхъ способовъ убѣжденія въ томъ, что какое нибудь вновь открытое вещество представляетъ химическое соединеніе, а не растворъ или смѣсь, служитъ многократное полученіе его, по возможности при разныхъ условіяхъ, и опредѣленіе состава этихъ различныхъ образчиковъ вещества, который долженъ оказаться, въ предѣлахъ погрѣшности аналитическихъ пріемовъ, тождественнымъ.

Существованіе химическаго соединенія въ зависимости отъ температуры болѣею частію не имѣетъ нижняго предѣла, а только верхній <sup>1)</sup>. При нагреваніи всегда наступаютъ температуры, при которыхъ химическое соеди-

<sup>1)</sup> Въ гл. XV будутъ приведены, однако, нѣкоторые случаи разложенія соединеній охлажденіемъ.



ление начинает превращаться въ смѣсь или растворъ, или даже распадаться на двѣ разнородныя среды, напр. твердую и газообразную. До наступанія этого предѣла всякое измѣненіе температуры само не измѣняетъ состава и не дѣлаетъ его измѣняемымъ подъ вліяніемъ растворителей, диффузии и прочихъ дѣятелей, разлагающихъ смѣси и растворы.

Химическія соединенія иногда не измѣняются въ составъ вслѣдствіе дѣйствія тяжести, магнетизма или диффузии. Поэтому нельзя разложить химическое соединеніе отгмучиваніемъ или отстаиваніемъ. Съ другой стороны, пользуясь транспираціей чрезъ пористыя тѣла, доказали, что многія газообразныя соединенія превращаются при высокихъ температурахъ въ смѣси, напр. нашатырь, вода, углекислота и пр.

Менѣе общее значеніе имѣетъ здѣсь дѣйствіе растворителей. Растворители, какъ растворители, болышею частію не разлагаютъ химическихъ соединеній, но могутъ разлагать ихъ посредствомъ образованія гидратовъ и подобныхъ имъ соединеній, которыя сами принадлежатъ къ определеннымъ химическимъ соединеніямъ. На неизмѣнности химическихъ соединеній отъ дѣйствія растворителей основана такая способъ отличія химическаго соединенія отъ раствора. Обрабатываютъ вещество какимъ нибудь растворителемъ и изслѣдуютъ затѣмъ составъ или свойства раствореннаго и нераствореннаго вещества, которые должны оказаться тождественными.

Еще менѣе общій критерій химическаго соединенія—сохраненіе состава при плавленіи и испареніи. Достаточно припомнить, что есть множество химическихъ соединеній, имѣющихъ твердое состояніе и неспособныхъ мѣнять его безъ разложенія. Если плавленіе не сопровождается разложеніемъ, выдѣляющимъ твердые или летучіе продукты, то при неполномъ плавленіи химическаго соединенія часть расплавленная и нерасплавленная имѣютъ одинъ и тотъ же составъ.

Таковы физическіе дѣятели, относительно которыхъ проявляется болѣе или менѣе постоянство химическихъ соединеній.

Особенность химическихъ соединеній не ограничивается ихъ постоянствомъ. Можно указать еще слѣдующія 3 черты, имъ свойственныя:

1) Образованію химическаго соединенія всегда соответствуетъ выдѣленіе тепла. Исключенія изъ этого правила, представляемыя сѣристымъ углеродомъ, ацетиленомъ, синильною кислотою и окисью азота, могутъ быть объяснены усложненіемъ химической реакціи изомерными превращеніями, о чемъ дальше.

2) Точка плавленія и точка кипѣнія при образованіи химическихъ соединеній болышею частію повышаются; при образованіи смѣсей и растворовъ, напротивъ того, онѣ понижаются. Пониженіе точки кипѣнія, замѣчаемое въ нѣкоторыхъ случаяхъ ( $CS_2$ ), можетъ быть тоже объяснено существованіемъ

изомернаго превращенія, предшествующаго соединенію. Но нельзя такимъ же образомъ объяснить пониженіе точекъ плавленія при образованіи нѣкоторыхъ химическихъ соединеній, напр. у сплавовъ.

3) Количества составныхъ частей чистаго химическаго соединенія падаютъ въ пайныхъ отношеніяхъ.

Итакъ химическое соединеніе характеризуется, кромѣ видимой однородности, *постоянствомъ состава* при измѣненіи температуры въ извѣстныхъ предѣлахъ, при обработкѣ растворителями, при диффузи и при дѣйствіи тяжести или магнетизма; затѣмъ оно характеризуется *пайными отношеніями* составныхъ частей, *выдѣленіемъ тепла* въ моментъ образованія соединенія и *повышеніемъ точки кипѣнія*.

Вѣданъ этими признаками и пользуются, чтобы рѣшить, произошло ли въ данномъ случаѣ соединеніе или смѣсь, другими словами—можно ли полученное вещество признать за *химическій индивидъ*, или нѣтъ. Названіе химическій индивидъ <sup>1)</sup> дается химически-чистому веществу, т. е. способному сохранять свой составъ подъ вліяніемъ многихъ физическихъ дѣятелей, потому что въ этомъ постоянствѣ и выражается индивидуализація вещества, подобная, напр., индивидуализаціи организмовъ отъ среды.

Въ химической литературѣ нерѣдко высказывался взглядъ, что опредѣленные химическія соединенія нельзя отдѣлять отъ неопредѣленныхъ, т. е. растворовъ, и что первыя представляютъ только частный случай, «предѣлъ» послѣднихъ <sup>2)</sup>. Сопоставленіе химическихъ соединеній съ растворами въ одну группу производилось издавна. Вѣдъ извѣстно, что однимъ изъ основныхъ положеній замѣчательной теоріи химическихъ явленій Бертолета было это неразграниченіе между растворами и опредѣленными соединеніями. Самъ Бертолетъ замѣчаетъ, что это сближеніе дѣлалось уже до него; такъ онъ принимаетъ его Ньютону. Но не только Ньютонъ, а вообще все химики до Лавуазье не отягчали растворовъ отъ опредѣленныхъ соединеній <sup>3)</sup>. Въ самомъ дѣлѣ, можно себя представить, что для человѣка, мало знакомаго съ химическими фактами, раствореніе напр., известки въ соляной кислотѣ или золота въ царской водкѣ не должно представляться существенно отличнымъ отъ растворенія поваренной соли въ водѣ. Но мѣрѣ того, какъ химическія знанія накапливались, и отдѣленіе химическихъ соединеній отъ растворовъ выяснилось рѣзче. Въ наше время, мнѣ кажется, нѣтъ уже никакого основанія сва-

<sup>1)</sup> Ему отчасти соответствуетъ названіе *principe immédiat* французовъ; это послѣднее выраженіе, впрочемъ, шире, потому что подразумеваетъ также такія вещества, существованіе которыхъ въ смѣси должно принимать, хотя и нельзя ихъ выдѣлять.

<sup>2)</sup> См. напр. Менделѣевъ, Основы, I, 177; 1869, II, 761; 1871.

<sup>3)</sup> См. Корр, Gesch. d. Chím. II, 399.

ливать тѣ и другіе въ одну кучу. На самомъ дѣлѣ растворы стоятъ гораздо ближе къ смѣсямъ, чѣмъ къ химическимъ соединеніямъ, и если бы мы признали необходимымъ не различать химическихъ соединеній отъ растворовъ, то послѣдовательность требовала бы не отличать химическихъ соединеній отъ смѣсей. Разсмотримъ главнѣйшіе доводы за сближеніе растворовъ съ химическими соединеніями.

Бертолетъ <sup>1)</sup> представлялъ себѣ, что два вещества соединяются во всѣхъ пропорціяхъ (въ которыхъ они образуютъ однородное цѣлое), но что взаимодѣйствіе ихъ не одинаково для всѣхъ пропорцій, а постепенно измѣняется, по мѣрѣ измѣненія состава. Среди безконечнаго множества пропорцій всегда бываетъ одна, наибыводитѣйшая для дѣйствія двухъ веществъ другъ на друга. Въ этой пропорціи ихъ взаимодѣйствіе наибольшее; но оно ослабѣваетъ при измѣненіи состава въ обѣ стороны постепенно, а не вдругъ. Этому наибольшему взаимодѣйствію соотвѣтствуетъ наибольшее сжатіе произшедшаго соединенія, а сжатіе влечетъ за собою и другія измѣненія свойствъ, къ числу которыхъ относится, по мнѣнію Бертолета, повышение точки плавленія и кипѣнія. Такимъ образомъ пропорція, производящая наибольшее сжатіе, должна вмѣстѣ съ тѣмъ соотвѣтствовать соединенію съ наиболѣе высокими точками плавленія и кипѣнія, а слѣдовательно такому соединенію, которое выдѣляется легче всѣхъ прочихъ изъ жидкаго или газообразнаго раствора. Кромѣ того, оазъ выдѣлившись, это соединеніе, вълѣдствіе большаго сцѣпленія своихъ частицъ, въ особенности когда оно выдѣлилось изъ газообразнаго раствора, труднѣе подвергается дѣйствію избытка той или другой составной части своей, чѣмъ въ томъ случаѣ, когда бы оно вовсе не выдѣлилось изъ раствора, не нарушило бы его однородности. Такимъ образомъ, то, что мы считаемъ за определенное соединеніе, есть не иное что, какъ растворъ, составъ котораго соотвѣтствуетъ наибольшему измѣненію свойствъ.

Чтобы показать несостоятельность этого взгляда, рассмотримъ три случая: образованіе соединенія между газами, образованіе гидратовъ въ водныхъ растворахъ и металлическіе сплавы. Изъ этихъ трехъ случаевъ послѣдніе два приводятся въ настоящее время, какъ главнѣйшіе доводы въ пользу теоріи Бертолета.

Если смѣшиваются водородъ съ кислородомъ, то дѣйствительно получаютъ однородныя вещества при всевозможныхъ пропорціяхъ между ними. Отношеніе 8 вѣс. ч. кислорода на 1 вѣс. ч. водорода, образующее воду, отвѣчаетъ, по Бертолету, сильнѣйшему взаимодѣйствію между этими двумя газами. Но нужно имѣть въ виду, что вода вовсе не находится въ томъ ряду растворовъ, которые образуются смѣшиваніемъ водорода съ кислородомъ

<sup>1)</sup> Berthollet, Statique Chimique, I, 339—367.

во всевозможных пропорціяхъ. Вода не образуется простымъ смѣшиваніемъ кислорода съ водородомъ, и существуютъ какъ-бы два изомерныхъ вещества, состоящихъ изъ 8 ч. О и 1 ч. Н; одно изъ этихъ веществъ представляетъ при обыкновенной температурѣ негущасмый газъ, и обладаетъ свойствомъ переходить, при дѣйствіи электрической искры и пр. съ выдѣленіемъ тепла, во второй, болѣе насивный изомеръ, который при обыкновенной температурѣ жидокъ. Только первый, болѣе активный, изомеръ можетъ считаться членомъ безконечнаго ряда, образуемаго смѣсями водорода съ кислородомъ, а второй изомеръ уже къ этому ряду не принадлежитъ. Не говоря уже о томъ, что пока неизвѣстно, чтобы смѣсь 2 об. Н съ 1 об. О представляла какия нибудь особенности въ физическихъ свойствахъ противу другихъ смѣсей Н съ О, можно спросить, отчего же другія смѣси Н съ О не образуютъ при дѣйствіи искры и т. н. соответствующихъ имъ изомеровъ, подобно тому какъ 2 об. Н + 1 об. О образуютъ воду? Если дѣйствительно свойства этихъ газовыхъ смѣсей такъ постепенно измѣняются при измѣненіи пропорцій, то какимъ образомъ только одна единственная пропорція обладаетъ способностью къ изомерному превращенію? На самомъ же дѣлѣ мы видимъ, что всѣ другія газовыя смѣси тоже способны къ превращенію подъ вліяніемъ искры и проч., но что при этомъ не образуется изомеръ, а два разпородныя вещества: вода и газъ, оставшіеся въ избыткѣ. Если Вертолетъ говоритъ, что *газообразные* водородъ и кислородъ не могутъ обнаруживать достаточно сильнаго дѣйствія на *жидкую* воду, то противъ этого можно возразить слѣдующее. Во-первыхъ Вертолетъ <sup>1)</sup> принимаетъ, что если два вещества находятся въ растворѣ, то всегда, при всѣхъ пропорціяхъ между ними, все количество перваго соединено со всѣмъ количествомъ втораго. Напримѣръ, щелочь и кислота, находясь въ водномъ растворѣ, не образуютъ средней соли + избытокъ кислоты или щелочи, а дѣйствительное соединеніе всей имѣющейся въ жидкости кислоты со всею имѣющеюся тамъ щелочью. Слѣдовательно и въ смѣси водорода съ кислородомъ весь водородъ соединенъ со всѣмъ кислородомъ. А потому при дѣйствіи искры должно превращаться все соединеніе безъ предварительнаго раздѣленія на растворъ 2 об. Н съ 1 об. О и на избытокъ того или другаго газа. Значить, нельзя объяснить существованіе жидкостей съ другими отношеніями Н и О, чѣмъ въ водѣ, тѣмъ, что Н или О не могутъ дѣйствовать на воду. Во-вторыхъ, при дѣйствительныхъ условіяхъ реакціи, нѣтъ права утверждать неспособность дѣйствовать Н или О на воду даже въ томъ случаѣ, если признать, что Н и О во время взрыва взаимодействовали въ пропорціи 2 об. Н на 1 об. О, т. е. если даже допустить, что растворъ Н и О распадается сна-

<sup>1)</sup> Ib. 63.

чала на растворъ 2 об. Н + 1 об. О и избытокъ О или Н. Достаточно вспомнить, что при той высокой температурѣ, которая бываетъ при горѣніи водорода, *жидкой* воды даже вовсе нѣтъ, а есть водяной парь, съ которымъ водородъ и кислородъ могли бы взаимодействовать, такъ какъ однородность среды не нарушается, и сѣбление частицъ воды ничѣмъ не обнаруживается.

Подтвержденіе теоріи Вертолета видятъ въ томъ фактѣ, что спиртъ и вода, смѣшиваясь между собою во всѣхъ пропорціяхъ, показываютъ также сжатіе во всѣхъ пропорціяхъ, но наибольшее сжатіе соответствуетъ совершенно точно той пропорціи, которая представляетъ найное отношеніе между водою и спиртомъ, и именно 3 чай воды на 1 чай спирта. Этотъ фактъ можно было приводить въ пользу теоріи Вертолета лѣтъ 20 тому назадъ, когда ничего не знали о диссоціаціи, т. е. о неполномъ разложениіи, ограниченномъ предѣломъ, но теперь онъ ничего не доказываетъ. Если гидратъ спирта находится при обыкновенной температурѣ въ состояніи диссоціаціи, то жидкость, имѣя элементарный составъ  $C_2H_6O + 3H_2O$ , на самомъ дѣлѣ состоитъ: 1) изъ этого гидрата, 2) изъ спирта, 3) изъ воды, и всѣ три образуютъ однородное цѣлое, т. е. растворъ. При образованіи гидрата, конечно происходитъ болѣе сильное сжатіе, чѣмъ при образованіи раствора, и потому чѣмъ больше будетъ въ жидкости гидрата  $C_2H_6O + 3H_2O$ , тѣмъ сильнѣе сжатіе. А чѣмъ больше приближается составъ всего раствора къ составу  $C_2H_6O + 3H_2O$ , тѣмъ менѣе разбавляется смѣсь веществъ, способныхъ сжиматься, веществами сравнительно несжимаемыми въ настоящемъ случаѣ (избыткомъ спирта или воды), и потому общее сжатіе достигаетъ максимума, когда жидкость имѣетъ этотъ составъ.

Что касается сплавовъ, то и въ нихъ указывали, какъ въ растворахъ, что образованіе химическаго соединенія, обнаруживаемаго существованіемъ найныхъ отношеній, соответствуетъ наибольшему измѣненію свойствъ, и что по мѣрѣ измѣненія состава отъ этой пропорціи свойства измѣняются постепенно. Здѣсь опроверженіе еще легче, чѣмъ относительно растворовъ, потому что, какъ мы видѣли въ VII гл., всѣ хорошо изученные сплавы въ найныхъ отношеній не представляютъ даже и однородности. Однородность ихъ, если иногда и замѣчается, есть чисто-случайная однородность, происходящая отъ единствомъ быстрого охлажденія во время отвердѣванія и отъ сравнительной неподвижности частицъ въ твердомъ состояніи. Неоднородность изоморфныхъ смѣсей, на которыя тоже ссылаются въ защиту теоріи Вертолета, можно считать доказанною.

Возражая противъ сведенія растворовъ и опредѣленныхъ химическихъ соединеній въ одну группу и противъ утвержденія, что тѣ и другія слѣдуютъ однимъ и тѣмъ же закономъ, все-таки нельзя не признавать извѣстную

близость между этими двумя группами. Но сближеніе химическихъ соединеній нельзя дѣлать только съ растворами, но оно должно быть дѣлаемо и со смѣсями. Сила, заставляющая соединяться два вещества въ химическое соединеніе, представляетъ частный случай силъ, разрывающихся при прикосновеніи веществъ и зависящихъ отъ специфической природы ихъ. Съ этой точки зрѣнія образованіе химическаго соединенія сближается не только съ раствореніемъ, но и съ прилипаемъ, и съ приставаніемъ твердыхъ веществъ, и съ освобожденіемъ электричества отъ прикосновенія, и съ контактными дѣйствіями. И сближеніе химическаго взаимодѣйствія дѣлалось поочередно съ каждымъ изъ этихъ частичныхъ взаимодѣйствій, а вѣроятно и со всеми вмѣстѣ <sup>1)</sup>. Общія черты между всеми ими были указаны въ гл. V, но каждое изъ нихъ имѣетъ и свои частные законы. Такими особенностями химическихъ соединеній и являются постоянство состава при многихъ физическихъ дѣйствіяхъ на нихъ, пайныя отношенія, знакъ выдѣляемой энергіи при ихъ образованіи и отчасти характеръ измѣненія свойствъ.

Чрезъ соединеніе двухъ веществъ получается новое, болѣе сложное вещество, чѣмъ два первоначальныхъ, и на нихъ непохожее. Это сложное вещество, при достаточномъ возвышеніи температуры, или при дѣйствіи гальваническаго тока, при дѣйствіи свѣта, при химическомъ дѣйствіи другихъ веществъ, можетъ быть снова разложено на тѣ вещества, изъ которыхъ оно образовалось (если только сами они не разлагаются при этихъ обработкахъ). Эта возможность полученія изъ соединенія тѣхъ самыхъ веществъ, которыя его образовали, заставляетъ смотрѣть на нихъ, какъ на составныя части. Но составныя части эти невидимы въ соединеніи и вообще извѣстны намъ лишь какъ возможные составныя части. Различные факты, напр. метамерія, заставляютъ однако принимать, что въ соединеніяхъ находятся не только возможные, но и дѣйствительныя составныя части. Поэтому большинство химиковъ, при помощи гипотезы атомовъ, представляетъ себѣ химическія соединенія, какъ мелко раздробленныя смѣси. На самомъ дѣлѣ это есть нечто иное, какъ представленіе болѣе сложнаго явленія подъ видомъ болѣе простаго и понятнаго, т. е. своего рода схематическое представленіе; въ дѣйствительности же мы не знаемъ, какъ существуютъ составныя части въ соединеніи въ видѣ ли мелкихъ раздѣльныхъ другъ отъ друга частицъ, или какъ нибудь иначе. Вопросъ о реальности атомовъ принадлежитъ къ числу метафизическихъ вопросовъ, и потому разсмотрѣніе его сюда не относится.

<sup>1)</sup> Такъ Гитонъ-Морво сближалъ химизмъ съ приставаніемъ твердыхъ тѣлъ другъ къ другу, Вертолетъ сближалъ его съ прилипаемъ, Деви и электрохимики сближали его съ контактными электричествомъ, Митчерлихъ и др. сближали химизмъ съ контактными дѣйствіями и даже прямо называли химизмъ частнымъ случаемъ контактныхъ дѣйствій.

Судя по большей или меньшей легкости, съ какою вновь обнаруживаются составныя части скрытыя въ соединеніи, можно отличать различныя степени интимности ихъ соединенія или различную прочность соединенія. Если вещество образовано не двумя простѣйшими веществами, а многими, то перѣдко оказывается, что различныя составныя части его соединены съ различною интимностью. Такъ какъ вещества, входящія въ соединеніе, могутъ быть сложными въ свою очередь, то является необходимость различать степени или порядки соединенія. Разлагая вещества на составныя части и эти составныя части на ихъ составныя части и т. д., мы скоро натываемся на вещества, которые вовсе неразложимы нашими средствами. Ихъ называютъ *простыми веществами*, или *элементами*. Число ихъ 64 (вмѣстѣ съ недавно открытымъ галіемъ). Различныя комбинаціи ихъ образуютъ всѣ вещества, входящія въ составъ извѣстной намъ части земной коры или находящіяся на поверхности земли <sup>1)</sup>.

*Химическія реакціи.* Всякое превращеніе веществъ, основанное на образованіи или разложеніи химическаго соединенія, носитъ названіе *химической реакціи*.

Чтобы изучить общія черты реакцій, необходимо классифицировать ихъ. Основныя формы реакцій будутъ очевидно, *соединеніе* и *разложеніе*, и потому классификація должна основываться главнымъ образомъ на разсмотрѣніи участія этихъ двухъ простѣйшихъ формъ въ каждомъ случаѣ. Затѣмъ можно группировать реакціи двойко. Во-первыхъ, ихъ можно раздѣлять на *простыя* и *сложныя*.

#### *Простыя реакціи:*

- 1) Соединеніе двухъ или болѣе веществъ въ одно.
- 2) Разложеніе одного вещества на два или болѣе другихъ.

*Сложныя реакціи* представляютъ различныя комбинаціи простыхъ.

3) Совмѣстныя соединенія, результатомъ которыхъ бывають два сложныя вещества, не соединяющіяся другъ съ другомъ, напр. соединеніе кислорода съ водою (въ перекись водорода) подъ вліяніемъ соединенія фосфора съ кислородомъ и водою (въ фосфористую кислоту).

4) Совмѣстныя соединенія, дающія два сложныя вещества, входящія въ новое соединеніе, напр. образованіе азотной кислоты при взрывѣ смѣси азота, водорода и кислорода, составленной въ извѣстной пропорціи <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> О природѣ элементовъ, о возможной сложности ихъ, дѣлалось много предположеній. Очень можетъ быть, что дѣйствительно нѣкоторые элементы, напр. галонды, окажутся сложными веществами. Но при настоящемъ положеніи науки, какъ мнѣ кажется, всѣ эти догадки имѣютъ мало значенія, и потому приводить ихъ здѣсь было бы бесполезно.

<sup>2)</sup> Эта реакція можетъ быть впрочемъ разсматриваема тоже, какъ представляющая 3-й случай.

5) Совмѣстныя разложенія. напр. разложеніе перекиси серебра вмѣстѣ съ перекисью водорода.

6) Последовательныя разложенія, напр. выдѣленіе кислорода при дѣйствіи жара на сѣрную кислоту, причѣмъ предполагается, что сѣрная кислота распадается сперва на воду и сѣрный ангидридъ.

7) Вытѣсненіе, или одно разложеніе, за которымъ слѣдуетъ одно соединеніе. напр. когда калий дѣйствуетъ на воду.

8) Одно разложеніе, за которымъ слѣдуетъ два соединенія; сюда, какъ частный случай, принадлежитъ металеній.

9) Двойныя разложенія, или два разложенія, за которыми слѣдуютъ два соединенія.

10) Различныя комбинаціи предъидущихъ случаевъ, простыхъ и сложныхъ.

Во-вторыхъ, всѣ реакціи можно раздѣлить на *соединенія*, *разложенія* *простыя* и *разложенія однихъ веществъ другими*.

Затѣмъ при изученіи реакцій необходимо обратить вниманіе на слѣдующія группы фактовъ: *химическія условія для начала реакцій*, *физическія условія для начала реакцій*, *результаты реакцій* и *теченіе реакцій*.

*Химическими условіями* для начала реакцій можно называть причины реакцій, по сколько онѣ лежатъ въ специфической природѣ самихъ веществъ, а не въ тѣхъ временныхъ физическихъ условіяхъ, въ которыхъ онѣ находятся. Химическія условія реакцій, со временемъ Жерара и Лорана, называютъ также *химическими функциями* веществъ. *Химическое средство* есть одна изъ формъ химическихъ условій реакцій; подъ нимъ подразумѣваютъ большую или меньшую степень стремленія одного вещества соединяться съ другимъ. Всѣ химическія функціи можно разсматривать, какъ слѣдствія этихъ различныхъ стремленій къ соединенію, или различныхъ степеней химическаго средства. И потому понятно, что химики всегда искали способъ измѣренія его. Но такія попытки до сихъ поръ были мало успѣшны. Причина этого въ томъ, что способность веществъ соединяться другъ съ другомъ или вообще входить въ реакціи оказывается до такой степени зависящею отъ физическихъ условій и отъ присутствія другихъ веществъ, что освободить средство отъ всѣхъ этихъ усложненій чрезвычайно трудно. Тѣмъ не менѣе мысль о существованіи средства, т. е. различной степени стремленія веществъ къ соединенію, лежащей въ ихъ специфической природѣ, бесспорно вѣрная. Подмѣченная химиками еще въ XVII столѣтіи, она утверждается и въ настоящее время. Все дѣло въ томъ, что мы можемъ опредѣлять только грубо, приблизительно, различныя степени средства, но не можемъ выражать ихъ въ точныхъ числахъ. Къ вопросу о средствѣ и возвращусь въ XIX гл.



Вліяніе *фізическихъ условій* на начало реакцій въ сущности то же самое, какъ для превращеній и частичныхъ взаимодействій вообще. Начало реакцій обуславливается температурою, разрѣженіемъ реагирующихъ веществъ, временемъ, затрачиваемымъ на скрытое дѣйствіе, присутствіемъ веществъ, не участвующихъ прямо въ реакціи, одновременно происходящими реакціями, дѣйствіемъ свѣта и электричества. Не для всѣхъ реакцій имѣютъ одинаковое значеніе перечисленные здѣсь обстоятельства; для большей части, напр. вліяніе свѣта безразлично, или по крайней мѣрѣ неизвѣстно. Такимъ образомъ, чтобы какая нибудь реакція произошла, кромѣ надлежащаго состоянія химическихъ условій, выражаемаго въ средствахъ веществъ другъ къ другу, необходимо, чтобы удовлетворены были также извѣстные физическія условія.

Къ физическимъ условіямъ для начала реакцій принадлежитъ прежде всего температура, съ измѣненіемъ которой химическое отношеніе веществъ другъ къ другу можетъ до того измѣниться, что реакціи при различныхъ температурахъ могутъ принять прямо противоположный характеръ т. е. соединеніе при одной температурѣ можетъ перейти въ разложеніе при другой. Связь реакцій съ температурою менѣе тѣсная, чѣмъ при переменахъ главныхъ физическихъ состояній. Хотя точки плавленія и кипѣнія тоже измѣняются отъ давленія, присутствія постороннихъ веществъ, и т. п., но эти измѣненія не такъ разнообразны и не такъ значительны, какъ въ реакціяхъ. Напримѣръ, мы не знаемъ, чтобы точки плавленія и кипѣнія измѣнились бы подъ вліяніемъ свѣта, а въ реакціяхъ это бываетъ, напр. хлоръ и водородъ, въ темнотѣ соединяющіеся при высокой температурѣ, въ присутствіи свѣта соединяются при обыкновенной. Съ другой стороны, реакціи, которыя сами собою не происходятъ даже при довольно высокихъ температурахъ, оказываются возможными при среднихъ температурахъ въ присутствіи какого нибудь, повидимому, индифферентнаго вещества, т. е. не измѣняющаго своего состава во время реакціи.

Главное физическое состояніе, въ которомъ находится вещества, имѣетъ существенное вліяніе на начало реакцій, въ особенности если въ нихъ происходитъ взаимодействие между нѣсколькими веществами. Такъ какъ это взаимодействие усиливается при возрастаніи поверхности соприкосновенія, то понятно, что наиболѣе благоприятнымъ условіемъ будетъ нахожденіе веществъ въ однородномъ состояніи, въ видѣ раствора. Далѣе, жидкое или газообразное состояніе, вслѣдствіе возможности диффузіи болѣе благоприятно для реакціи, чѣмъ твердое. Существованіе двухъ веществъ въ твердомъ состояніи однако, не исключаетъ возможности реакціи между ними, какъ это доказывается многими примѣрами. Но замѣчанію Беккереля, образуется углекислый аміакъ, узнаваемый по запаху, при растираніи смѣсей азотнокислаго аміака и углекислой извести, сѣрнокислаго аміака и основнаго углекислаго свища; при

растираніи іодистаго калія съ азотнокислымъ свинцомъ смѣсь окрашивается въ желтый цвѣтъ вслѣдствіе образованія іодистаго свинца. Желѣзо переходитъ въ сталь при прокаливаніи его въ прикосновеніи съ порошокъ угля, графита или алмаза (Клауэ, Маргеритъ) <sup>1)</sup>. Окись мѣди при накаливаніи съ порошковатою мѣдью переходитъ въ закись мѣди (Шеневиксъ, Берцеліусъ). Для реакцій разложенія твердое состояніе тоже не служитъ препятствіемъ, напр. при вывѣтриваніи водныхъ солей, при разложеніи азотистокислаго аміака, различныхъ металлическихъ окисей, сѣрнистой платины, и пр. Но во всѣхъ этихъ случаяхъ продукты разложенія представляютъ или два газа, или твердое вещество и газъ, или твердое вещество и жидкость (напр. разложеніе  $PtS_2$  при  $250^\circ$ ); но мнѣ неизвѣстно, есть ли случаи разложенія твердаго вещества на два твердыхъ.

Начало реакціи обуславливается также степенью разрѣженія вещества въ пустотѣ или среди другаго вещества. На образованіе соединеній разрѣженіе дѣйствуетъ въ различныхъ случаяхъ прямо противоположно. Извѣстно, что фосфоръ не свѣтится въ чистомъ кислородѣ подъ обыкновеннымъ давленіемъ, но свѣтится, если разрѣдить кислородъ уменьшеніемъ давленія или прибавленіемъ къ нему какого нибудь индифферентнаго газа, напр. азота. Съ другой стороны, по показанію Берцеліуса, смѣсь водорода съ кислородомъ, подъ уменьшеннымъ давленіемъ, требуетъ болѣе высокой температуры для своего воспламененія <sup>2)</sup>. Извѣстно нѣсколько реакцій разложенія, которыя не происходятъ при той же температурѣ, если берутся очень слабые водные растворы веществъ. Такъ перекись водорода, очень непостоянная въ крѣпкихъ растворахъ, сохраняется безъ разложенія въ очень слабыхъ растворахъ даже при кипяченіи. Азотнокислый аміакъ очень постояненъ въ слабыхъ растворахъ. Сѣрноватистая кислота обыкновенно тотчасъ разлагается по выдѣленіи ея изъ солей, на воду, сѣру и сѣрнистый ангидридъ, но небольшое количество ея сохраняется въ слабомъ растворѣ безъ разложенія даже нѣсколько дней (Розе, Флюкигеръ). Нѣкоторыя сложныя реакціи, представляющія комбинаціи разложенія и соединенія, находятся тоже въ зависимости отъ разрѣженія, которое опять таки производитъ здѣсь противоположныя вліянія. Водородистый кремній ( $SiH_4$ ) на воздухѣ не воспламеняется самъ собою подъ обыкновеннымъ давленіемъ и при обыкновенной температурѣ, но достаточно или малѣйшаго нагрѣванія, или уменьшенія давленія на 100—150 мм. ртути, чтобы онъ загорѣлся самъ собою (Фридель). Съ другой стороны, восстановленіе

<sup>1)</sup> Здѣсь впрочемъ желѣзо является не какъ вполнѣ твердое вещество, потому что реакція происходитъ въ краснокалильномъ жару, когда желѣзо размягчается.

<sup>2)</sup> Это согласно съ новѣйшими наблюденіями Гервига надъ дѣйствіемъ электрическаго разряда на гремучій газъ.

окисловъ желѣза водородомъ значительно ослабѣваетъ, если водородъ разрѣженъ уменьшеніемъ давленія или примѣсью азота (Мюллеръ). Азотистая кислота разлагается въ присутствіи небольшого количества воды на азотную кислоту и окись азота, а въ большомъ количествѣ воды растворяется безъ разложенія, и растворъ очень постояненъ (Вертелло). Циановая кислота въ слабомъ растворѣ гораздо постояннѣе, чѣмъ въ крѣпкомъ (Либихъ и Велеръ), и т. д. Вертелло объясняетъ постоянство азотистаго ангидрита ( $N_2O_3$ ) въ слабомъ растворѣ тѣмъ, что съ водою онъ образуетъ гидратъ  $NHO_2$ , который въ чистомъ видѣ очень непостояненъ, но вѣроятно способенъ образовывать вторичные гидраты, въ которыхъ онъ болѣе постояненъ; эти же гидраты, подобно гидратамъ другихъ кислотъ, при обыкновенной температурѣ находятся въ состояніи диссоціаціи и образуются тѣмъ полнѣе, чѣмъ больше масса воды. Но этимъ способомъ нельзя объяснить всѣ случаи постоянства соединений въ разбавленныхъ растворахъ.

Время составляетъ необходимый элементъ для начала реакціи, хотя обыкновенно по своей краткости оно и упускается изъ виду. Если реакція основана на взаимодействіи веществъ, то нужно, чтобы соприкосновеніе ихъ существовало въ теченіе нѣкотораго, правда, иногда очень малаго, времени. Если реакція происходитъ безъ содѣйствія прикасающихся веществъ, а прямо по достиженіи веществомъ извѣстнаго состоянія энергіи, при помощи достаточно высокой температуры или дѣйствія свѣта, то опять-таки необходимо бываетъ извѣстное время не только для сообщенія этой энергіи въ видѣ тепла или свѣта, но также и для того, чтобы эта энергія успѣла произвести надлежащую перемѣну въ частицахъ превращающагося вещества. Иначе сказать, прежде чѣмъ наступитъ реакція, обнаруживающаяся въ видимомъ превращеніи веществъ, существуетъ всегда періодъ скрытаго дѣйствія, въ теченіе котораго дѣйствіе того или другаго физическаго агента накапливается, преодолевая какъ бы сопротивленіе. Если ранніе окончанія періода скрытаго дѣйствія вещества будутъ изъяты изъ тѣхъ условій, которыя способны были вызвать въ нихъ реакціи, напр. прекращенъ доступъ къ нимъ тепла или свѣта, то реакція не совершается, а та скрытая перемѣна, которая производилась въ веществахъ, исчезаетъ сама собою. Шенбейнъ <sup>1)</sup> полагаетъ, что во всѣхъ случаяхъ самими реакціямъ предшествуютъ изомерныя превращенія въ веществахъ, подобныя напр. превращенію кислорода въ озонъ и обратно. Это однако не доказано, и хотя нахожденіе озона во многихъ случаяхъ образованія и разложенія кислородныхъ соединений и могло бы быть объяснено этою гипотезою Шенбейна, но съ такимъ же правомъ можно разсматривать появленіе озона при образованіи соединений кислорода, какъ совмѣстное пре-

<sup>1)</sup> Schönbein, Journ. f. pr. Ch. 65, 129; 1855.

вращение, происходящее под влиянием главного, а при разложении их как последовательное действие разлагающего агента (напр. электричества) на кислород.

О существовании скрытого действия при реакциях мы заключаем из таких случаев, в которых продолжительность его настолько увеличена, что может быть легко замечена. Таковы следующие случаи. Известь и вода иногда долго остаются в равновесии другъ съ другомъ прежде, чѣмъ начнется гашение, выражающееся въ выдѣленіи тепла и пр. Если вливать трехъ-хлористый фосфоръ въ воду, то иногда реакція не происходитъ тотчасъ, и трехъ-хлористый фосфоръ лежитъ спокойно на днѣ и можетъ быть даже размываемъ, но затѣмъ вдругъ реакція начинается сама собою. Точно также хлораль при смѣшеніи съ водою не соединяется съ нею, и только послѣ нѣсколькихъ часовъ прикосновенія соединеніе происходитъ, и образуются кристаллы (Кремеръ и Шниеръ). Тѣ же два химика наблюдали, что чистый кротохлораль, будучи смѣнанъ съ дымящеюся азотною кислотою и поставленъ въ холодную воду, сначала не показываетъ реакціи, и только спустя нѣкоторое время происходитъ сильная реакція съ выдѣленіемъ красныхъ паровъ и образованіемъ трихлоръ-кротоновой кислоты. Если же кротохлораль былъ нечистъ, то реакція происходитъ тотчасъ по смѣшеніи. Смѣсь водорода съ хлоромъ, будучи подвергнута дѣйствию разсѣяннаго свѣта, не тотчасъ соединяется въ хлороводородъ, но проходитъ извѣстный промежутокъ времени, въ теченіе котораго смѣсь не претерпѣваетъ видимаго измѣненія. Бунзенъ и Роско показали, что если удалить источникъ свѣта, то невидимое измѣненіе въ смѣси хлора съ водородомъ, произведенное свѣтомъ, продолжаетъ существовать нѣкоторое время въ темнотѣ, но затѣмъ постепенно исчезаетъ, такъ что при новомъ дѣйствіи свѣта необходимъ опять такой же промежутокъ времени для этого скрытаго дѣйствія, какъ въ первомъ случаѣ. Замѣчательно, что при смѣси различныхъ газовъ удаляется или укорачивается этотъ періодъ въ различной степени. Дѣйствие свѣта на іодистое серебро тоже состоитъ изъ двухъ фазъ: въ первой іодированная пластинка не измѣняетъ цвѣта, а только получаетъ способность стгущать пары ртути, а во второй происходитъ измѣненіе цвѣта, т. е. видимое измѣненіе. Первое измѣненіе, если не было тотчасъ проявлено парами ртути, въ темнотѣ совершенно пропадаетъ. Муравьиная кислота при нагреваніи много часовъ до  $260^{\circ}$  разлагается на углекислоту и водородъ; но если пропускать пары ея черезъ змѣвикъ, погруженный въ масляную баню, нагрѣтую до  $300^{\circ}$ , то, несмотря на то, что она принимаетъ эту температуру, разложенія ея все-таки нѣтъ (Бертелло). Разложеніе муравьиной кислоты при этой температурѣ происходитъ съ выдѣленіемъ тепла.

Время скрытаго дѣйствія, какъ видно изъ нѣкоторыхъ приведенныхъ сей-часъ примѣровъ, зависитъ отъ присутствія постороннихъ веществъ, не принимающихъ примаго участія въ реакціи, напр. кислорода въ смѣси водорода съ хлоромъ. Оно зависитъ еще и отъ другихъ условій, въ числѣ которыхъ должно указать температуру; при возвышеніи ея обыкновенно періодъ скрытаго дѣйствія укорачивается. Такъ Шенбейнъ и Бетгеръ нашли, что пироксилитъ при нагрѣваніи въ масляной банѣ при  $130^{\circ}$  вовсе не загорается; при  $150^{\circ}$  загорается черезъ 12 минутъ, при  $170^{\circ}$  черезъ 30 секундъ, при  $200^{\circ}$  черезъ 12 секундъ и при  $230^{\circ}$  мгновенно.

Свѣтъ и электричество часто дѣлаютъ вещества способными къ реакціямъ при болѣе низкихъ температурахъ. Такъ напр. свѣтъ соединяетъ водородъ съ хлоромъ при обыкновенной температурѣ, разлагаетъ многія соединенія благородныхъ металловъ, которые въ отсутствіи свѣта разлагаются только при высокихъ температурахъ, и пр. То же самое представляетъ электролизъ. Мы знаемъ однако случаи, въ которыхъ свѣтъ и электричество вызываютъ реакціи, совершеніе которыхъ въ отсутствіи этихъ спеціальныхъ дѣятелей для насъ вовсе невозможно. Такъ дѣйствіе свѣта, разлагающее при помощи зеленыхъ частей растенія углекислоту и воду на кислородъ и органическія вещества, не можетъ быть замѣнено никакими другими дѣятелями. Точно также превращеніе окиси углерода въ продукты конденсаціи (Броди), смѣси болотнаго газа съ углекислотою въ сложныя органическія вещества (Тенаръ) и соединеніе газообразнаго азота съ клѣтчаткою и другими органическими веществами (Бертело) до сихъ поръ достигается только помощью тихаго электрическаго разряда. Относительно свѣта извѣстно еще, что не всякіе лучи дѣйствуютъ безразлично возбуждающимъ образомъ на реакціи; что для каждой изъ реакцій, возбуждаемыхъ свѣтомъ, лучи извѣстной преломляемости, или принадлежащіе къ извѣстной части спектра, оказываются наиболѣе дѣятельными, тогда какъ лучи нѣкоторыхъ частей спектра оказываются вовсе недѣятельными.

Совершающаяся реакція перѣдко увлекаетъ въ реакцію постороннія вещества, находящіяся въ средѣ первой реакціи и которыя безъ этого спеціальнаго стимула при той же температурѣ не реагируютъ. При этомъ можетъ отсутствовать какое либо чисто химическое отношеніе между продуктами обѣихъ реакцій, напр. способность этихъ продуктовъ соединяться между собою и пр. Однимъ словомъ, происходитъ такъ, что какъ будто дѣятельное состояніе однихъ веществъ, выражающееся въ ихъ реакціи, передается другимъ веществамъ, съ которыми они тѣсно смѣшаны. Это явленіе называютъ *индуцированіемъ реакцій*. Химическія реакціи индуцируютъ не только другія реакціи, но и изомерныя превращенія. При всякомъ индуцированіи можно отличать двѣ реакціи: одна *главная*, или *индуцирующая*, способная

происходить при той же температурѣ безъ содѣйствія второй реакціи, совершается (при температурѣ индуцированія), сколько извѣстно до сихъ поръ, всегда съ выдѣленіемъ тепла. Вторая, *побочная*, или *индуцируемая*, реакція неспособна происходить непосредственно безъ содѣйствія первой и можетъ сопровождаться какъ выдѣленіемъ, такъ и поглощеніемъ тепла. Въ большинствѣ случаевъ одно изъ веществъ, участвующихъ въ главной реакціи, участвуетъ въ то же время и въ побочной.

Вотъ примѣры индуцированія реакцій. Азотная кислота не дѣйствуетъ на платину ни при какихъ температурахъ, но если сплавъ серебра съ платиною обрабатывается азотною кислотою, то растворяется не только серебро, но и платина; здѣсь общее двумъ превращеніямъ вещество—азотная кислота. Водородъ съ кислородомъ не соединяются при обыкновенной температурѣ, но соединяются въ прикосновеніи съ тлѣющимъ, т. е. медленно соединяющимся съ кислородомъ, гумусомъ <sup>1)</sup>. Фосфоръ соединяется съ кислородомъ или съ іодомъ и въ то же время часть его переходитъ въ красный фосфоръ. Кислородъ соединяется съ фосфоромъ и въ то же время часть его переходитъ въ озонъ. При окисленіи металовъ, паровъ эфира и пр. свободнымъ кислородомъ въ присутствіи воды, часть кислорода соединяется съ водою, образуя перекись водорода (Шейбейтъ, Струве). Окисленіе пирогаллина, цинка, іодистаго калия воздухомъ въ присутствіи воды сопровождается образованіемъ перекиси водорода и азотистокислаго аміака <sup>2)</sup>. Разложеніе перекиси водорода вызывается контактнымъ дѣйствіемъ окиси серебра, окиси золота, перекиси свинца и др., которыя сами въ то же время выдѣляютъ кислородъ подъ вліяніемъ разложенія перекиси водорода, такъ что кислородъ выдѣляется разомъ изъ перекиси водорода и изъ этихъ окисловъ. Въ этомъ случаѣ индуцированнаго разложенія общій обѣимъ реакціямъ одинъ изъ продуктовъ разложенія.

Кесслеръ <sup>3)</sup>, частію на основаніи собственныхъ, частію на основаніи чужихъ опытовъ, собралъ различные случаи индуцированнаго окисленія, которые приведены въ слѣдующей таблицѣ:

<sup>1)</sup> На смѣсь этилена или окиси углерода съ кислородомъ это окисленіе г. муса не индуцируется.

<sup>2)</sup> Струве, Ж. Х. О. 1874, [2], 305.

<sup>3)</sup> Kessler, Pog. Ann. 110, 218; 1863.

Главная реакція.		Побочная реакція.		
Возстановляющее вещество.	Окисляющее вещество.	Возстановляющее вещество.	Окисляющее вещество.	
Въ щел. раствѣ.	FeO	Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Индиготинъ	
	„	CrO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	„	„	CrO <sub>3</sub>	
	„	„	„	
	„	„	„	
	„	„	„	
	„	„	„	
	„	„	„	
	„	„	„	
	„	„	„	
Въ кислomъ раствѣ.	Cu <sub>2</sub> O	„	„	
	FeO	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	HCl	
	„	„	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	
	„	„	„	
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	„	„	
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	„	„	
	„	„	„	
	Cu <sub>2</sub> O	O (свобод.)	NH <sub>3</sub>	O (свободн.)
	„	„	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	„
	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	NI <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Въ щел. раствѣ.	SnO	CrO <sub>3</sub>	SnO	
	„	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	„	
	„	Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	„	
	„	Cl <sub>2</sub> O	„	
	„	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	„	
	„	Озонъ	„	
	„	„	„	
	„	„	„	
	SO <sub>2</sub>	CrO <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	„
	„	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	„	„
Въ щел. раствѣ.	SO <sub>2</sub>	I	SO <sub>2</sub>	
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrO <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	K <sub>4</sub> FeCy <sub>6</sub>	„	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	
	„	„	„	
	SO <sub>2</sub>	„	„	
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	„	„	
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	„	„	
	„	„	„	
	„	„	„	
	„	„	„	
Въ кислomъ раствѣ.	„	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	„	
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	„	HCl	
	„	„	MnO	
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	„	„	
	„	CrO <sub>3</sub>	„	
	„	„	„	
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	„	„	
	„	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	„	
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	„	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	„	CrO <sub>3</sub>	O (свободн.)	
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	„	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
„	„	K <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub> Cy <sub>12</sub>		
„	„	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
FeO	„	„		
K <sub>4</sub> FeCy <sub>6</sub>	„	„		
FeO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	KI	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (въ очень слаб. раствѣ.)	
„	„	„	„	
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	Cl <sub>2</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	CuO (щелочн. раствѣ.)	

<sup>1)</sup> Въ слабо-кисломъ раствѣ.

Всѣ приведенныя въ этой таблицѣ реакціи производились въ водномъ растворѣ. Показанная въ ней марганцовая кислота употреблялась въ видѣ хамелеона, подкисленнаго сѣрною кислотой; закиси желѣза и марганца были въ видѣ сѣрнокислыхъ солей. Изъ этой таблицы видно, что болѣею частію либо восстанавливающее вещество, либо окисляющее одно и то же въ обѣихъ совмѣстныхъ реакціяхъ, такъ что въ двухъ реакціяхъ участвуютъ 3 вещества.

Нѣкоторыя изъ совмѣстныхъ реакцій совершаются однако между 4-мя веществами, такъ что ни одно изъ веществъ главной реакціи не участвуетъ въ побочной. Случаи такого рода индуцированія находятся и въ таблицѣ Кесслера, напр. окисленіе винной кислоты солью окиси желѣза подъ вліяніемъ окисленія мышьяковистой кислоты хромовою и нѣкоторые другіе. Но особенно характерный случай индуцированія одной реакціи другою при участіи 4 веществъ наблюдалъ Мерцъ <sup>1)</sup>. Онъ замѣтилъ, что смѣсь нафталина и хлористаго бензоила получаетъ способность реагировать по уравненію



если внести въ нее небольшое количество смѣси бензойной кислоты и пятихлористаго фосфора, которые реагируютъ другъ съ другомъ непосредственно, образуя хлористый бензоилъ, хлороводородъ и хлорокись фосфора. Такимъ образомъ здѣсь въ главной реакціи образуется: 1) вещество, которое участвуетъ въ побочной реакціи ( $C_7H_5OCl$ ); 2) образуется такое вещество, которое образуется и въ побочной реакціи ( $HCl$ ). Мерцъ замѣчаетъ, что въ смѣсь хлористаго бензоила съ нафталиномъ достаточно внести очень немного смѣси пятихлористаго фосфора съ бензойной кислотой, чтобы вызвать реакцію. Изъ этого слѣдуетъ, что нельзя утверждать, чтобы весь хлористый бензоилъ, реагирующій съ нафталиномъ, образовался бы въ той же средѣ изъ бензойной кислоты и  $PCl_5$ .

Кромѣ совмѣстныхъ реакцій, представляющихъ сочетаніе только двухъ простыхъ реакцій, извѣстны болѣе сложныя сочетанія, въ которыхъ индуцированная реакція, можетъ быть индуцируетъ въ свою очередь третью реакцію. Такъ при окисленіи фосфора на воздухѣ въ присутствіи влажности при обыкновенной температурѣ, главная реакція состоитъ въ соединеніи фосфора съ кислородомъ и образованіи фосфористаго ангидрида, который затѣмъ соединяется съ водою и образуетъ фосфористую кислоту; но въ то же время образуются въ малыхъ количествахъ озонъ, перекись водорода и азотистокислый аміакъ.

Интересенъ вопросъ о количествахъ индуцирующихъ веществъ по отношенію къ индуцируемымъ. Мы имѣемъ здѣсь только отрывочныя указанія

<sup>1)</sup> Merz, Ber. deutsch. ch. Ges. 1873, 1238.

<sup>2)</sup> Нафтаилъ-бензилъ-кетонъ,  $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .



для разныхъ случаевъ; съ общей точки зрѣнія этотъ вопросъ никогда не разрабатывался. Такъ Велеръ (въ 1854 г.) нашелъ, что при разложеніи перекиси водорода съ перекисью марганца и серною кислотою на 1 мол.  $\text{H}_2\text{O}_2$  разлагается ровно 1 мол.  $\text{MnO}_2$ . Но Броди получилъ нѣсколько иные результаты; по его наблюденіямъ въ смѣси  $\text{BaO}_2 + \text{MnO}_2$  ( $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ) въ присутствіи слабыхъ кислотъ на одно и то же количество разложившей перекиси барія разлагаются различныя количества другихъ окисловъ, и количества эти измѣняются съ температурою и относительными массами реагирующихъ веществъ. Мерцъ въ вышеописанномъ синтезѣ фениль-нафтиль-кетона наблюдалъ, что если въ смѣсь хлористаго бензоила и нафталина внести сравнительно много бензойной кислоты и пятихлористаго фосфора (впрочемъ, все-еще малыя количества относительно всей смѣси), то реакція происходитъ быстро и бурно. Напротивъ того, если къ кипящей смѣси нафталина и хлористаго бензоила прибавить только незначительныя количества («kaum mehr als Spuren») бензойной кислоты и  $\text{PCl}_5$ , то реакція и выдѣленіе хлористаго водорода происходятъ медленно, и ее нужно подновлять, прибавляя еще 1 или 2 раза такіе же слѣды индуцирующей смѣси, какъ первый разъ. Такимъ образомъ смѣсь бензойной кислоты и пятихлористаго фосфора вноситъ какъ-бы заразу въ смѣсь хлористаго бензоила и нафталина. Разница съ настоящею зарозою въ животномъ организмѣ только та, что заразительныя болѣзни сами вырабатываютъ вещества, которыя, входя въ здоровый организмъ, дѣйствуютъ подобно смѣси бензойной кислоты и пятихлористаго фосфора на смѣсь нафталина и хлористаго бензоила.

Реакція, не происходящая непосредственно, будучи разъ возбуждена индукціею, можетъ иногда продолжаться сама собою и по удаленіи индуцирующихъ веществъ. Такъ именно относятся, по Цинке <sup>1)</sup>, смѣси хлористаго бензоила съ бензолемъ или толуоломъ. Известно, что эти двѣ пары, не реагирующія сами по себѣ въ условіяхъ опыта, реагируютъ выдѣляя хлористый водородъ (и образуя углеводородъ, бензилъ-бензолъ и бензилъ-толуолъ), если ихъ нагрѣвать съ небольшимъ количествомъ цинка. Цинкъ реагируетъ съ хлористымъ бензоломъ, образуя хлористый цинкъ, и это образованіе хлористаго цинка вызываетъ реакцію между хлористымъ бензоломъ и бензоломъ (или толуоломъ), которая происходитъ съ выдѣленіемъ газообразнаго хлористаго водорода, слѣдовательно не вступающаго уже въ реакцію съ цинкомъ. Разъ это выдѣленіе хлористоводороднаго газа началось, оно будетъ продолжаться само собою, если вынуть цинкъ.

Наконецъ начало реакцій бываетъ обусловлено присутствіемъ веществъ, которыя сами химически не участвуютъ въ реакціи, т. е. не входятъ въ

<sup>1)</sup> Zincke, Ber. deut. chem. Ges. 1873, 139.

соединения съ реагирующими веществами, но въ то же время не претериваютъ какихъ-либо превращеній, химическихъ и изомерныхъ, и сами по себѣ. Такое постороннее вещество можетъ образовать постоянную, механическую, смѣсь съ реагирующими веществами или какой-нибудь растворъ. Все это—случаи такъ называемыхъ контактныхъ дѣйствій, иногда усложненныхъ явлениями растворенія. Такъ какъ о контактныхъ дѣйствіяхъ было уже достаточно говорено въ предыдущихъ главахъ, то больше и не возвращаюсь къ этому предмету <sup>1)</sup>.

Обыкновенно объясняютъ роль всѣхъ только-что описанныхъ дѣятелей, обуславливающихъ начало реакцій, сообщеніемъ ими энергій, требующейся частію для совершенія самихъ реакцій, если онѣ эндотермичны, частію какъ затрата для предварительной подготовки веществъ, если онѣ совершаются съ выдѣленіемъ тепла. Такимъ образомъ объясняется необходимость нагрѣвать вещества для начала реакцій, а также возможность замѣнять это нагрѣваніе дѣйствіемъ свѣта и электричества, или одновременною экзотермическою реакціею, потому что во всѣхъ этихъ случаяхъ имѣется источникъ энергій, выдѣляемой въ какой нибудь формѣ, и эта энергія затрачивается, какъ работа, на вызываемую реакцію. Этимъ способомъ нельзя, однако, объяснить всѣхъ обстоятельствъ, обуславливающихъ начало реакцій. Напр. контактные дѣйствія не подходятъ подъ это объясненіе. Въ самомъ дѣлѣ, какую энергію можетъ вносить вещество, обладающее тою же температурою и являющееся по окончаніи реакцій въ томъ же самомъ видѣ, какъ до нея? Значеніе качества свѣта въ фотохимическихъ дѣйствіяхъ служитъ другимъ указаніемъ, что сообщеніе энергій не объясняетъ всего. Поэтому и приходится принять, что во многихъ случаяхъ, когда реакція не происходитъ прямо, то необходимо измѣнить взаимное отношеніе веществъ. А это измѣненіе основано на томъ, что вещества вообще измѣняются различно подъ вліяніемъ физическихъ дѣятелей, одинаковыхъ по качеству и количеству. Вслѣдствіе различнаго отношенія веществъ къ теплу, свѣту, электричеству и прикосновенію съ посторонними веществами, отношеніе между веществами, необходимое для взаимодѣйствія ихъ, не существующее при однихъ физическихъ условіяхъ, является при другихъ <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> См. гл. V, 153; VII, 192; VIII, 233; IX, 241, 251.

<sup>2)</sup> Подобные взгляды на роль физическихъ дѣятелей въ реакціяхъ высказывали Бекетовъ и Шенбейнъ. Бекетовъ предполагалъ, что молекулярныя движенія веществъ при образованіи соединеній интерферируютъ, и что интерференція эта, возможная при одной температурѣ, невозможна при другой; отсюда вліяніе температуры на совершеніе реакцій. Шенбейнъ высказывалъ, что роль свѣта, тепла и электричества при возбужденіи ими реакцій основана на алотропическомъ превращеніи элементовъ, на превращеніи ихъ въ такія состоянія, въ которыхъ

*Течение реакцій.* Разъ начинающаяся реакція совершается затѣмъ съ различною *быстротою* и доходитъ до различнаго *предѣла*. Если присутствуютъ нѣсколько веществъ и по химическимъ отношеніямъ между ними возможны многія реакціи или если сложное вещество можетъ разлагаться нѣсколькими способами, то съ теченіемъ реакцій опредѣляется ихъ *направленіе*.

По отношенію ко времени, необходимому для совершенія реакцій, нужно отличать два случая: или вся масса реагирующихъ веществъ приводится одновременно или почти одновременно въ условія реакцій, или только часть ея приводится въ такія условія, и затѣмъ реакція, по совершеніи въ этой части, передается сама собою соеѣдинимъ частицамъ и т. д., пока не прореагируетъ вся масса, образующая непрерывное цѣлое.

Если мы представимъ себѣ, что вещества приведены въ физическія условія, необходимыя для начала реакцій, и что періодъ скрытаго дѣйствія, о которомъ говорилось выше, пройденъ, то затѣмъ проходитъ извѣстное время прежде, чѣмъ реакція совершится вполне, и вещества придутъ въ покой. Нужно, однимъ словомъ, нѣкоторое время для совершенія самихъ превращеній, составляющихъ реакцію. Въ химіи вообще различаютъ реакціи быстрыя и медленныя. Къ первымъ принадлежитъ большая часть реакцій между минеральными веществами, напр. различные случаи горѣнія, реакціи кислотъ съ основаніями въ водныхъ растворахъ, двойныя разложенія солей въ растворахъ и пр. Ко вторымъ принадлежатъ преимущественно реакціи между органическими, или углеродистыми веществами, напр. реакціи спиртовъ съ кислотами, различныя реакціи углеводородовъ, различныя виды броженій и пр. Первые реакціи происходятъ такъ быстро, что вообще время ихъ совершенія неизмѣримо; вторыя совершаются не только часы, но дни и мѣсяцы. Переходъ отъ быстрыхъ реакцій къ медленнымъ, конечно, постепенный; при измѣненіи условій, быстрыя могутъ дѣлаться медленными, и, не смотря на вышеуказанное преобладаніе тѣхъ или другихъ реакцій среди неорганическихъ и органическихъ веществъ, каждый изъ этихъ классовъ веществъ представляетъ случаи и реакцій ему несвойственныхъ.

Быстрота реакцій, т. е. количества веществъ, реагирующихъ въ единицу времени, кромѣ природы веществъ, опредѣляется затѣмъ всѣми тѣми условіями, отъ которыхъ зависитъ быстрота превращеній вообще. При возвышеніи температуры она вообще возрастаетъ; въ жидкомъ состояніи быстрота больше, чѣмъ въ твердомъ и газообразномъ; при разрѣженіи дѣйствующихъ

---

они дѣйствуютъ другъ на друга, или, напротивъ того, перестаютъ дѣйствовать другъ на друга, напр., на превращеніи кислорода въ озонъ и озона въ кислородъ. Такимъ образомъ Шенбейнъ применялъ свое объясненіе не только къ образованію соединеній, но и къ разложенію ихъ.

веществъ посредствомъ уменьшенія давленія въ газообразномъ состоянїи или разбавленіемъ индифферентнымъ веществомъ быстрота уменьшается; наконецъ по мѣрѣ приближенія къ предѣлу реакціи тоже замедляется. Относящїеся сюда приамѣры были уже приведены въ I гл.

Когда реакція происходитъ между двумя веществами, и она настолько медленна, что можно отсрочивать ее въ различные моменты и изслѣдовать состоянїе веществъ въ эти моменты, то оказывается, что сперва реакція ускоряется въ каждый слѣдующій моментъ, но затѣмъ она замедляется болѣе и болѣе, т. е. въ I времени реагируетъ все меньшее и меньшее количество вещества. Это показали Бертелло и Сентъ-Жиль <sup>1)</sup> для образованія сложныхъ эфировъ изъ спирта и кислоты, и то же самое слѣдуетъ изъ опытовъ Гаркурта и Ессона <sup>2)</sup> для реакціи между щавелевою кислотою и марганцово-кислымъ кали. Если не принимать въ расчетъ начального ускоренія, замѣчаемаго въ реакціяхъ (и, очевидно, находящагося въ связи съ періодомъ скрытаго дѣйствія), то связь между временемъ и долею веществъ, вошедшихъ въ реакцію, какъ показываетъ Бертелло <sup>3)</sup>, можетъ быть выражено довольно просто, именно уравненіемъ равносторонней гиперболы, отнесенной къ своимъ асимптотамъ.

Представимъ себѣ жидкую однородную среду, находящуюся при постоянной температурѣ и содержащую по 1 экв. двухъ веществъ, вступающихъ въ реакцію; напр. имѣется кислота, эквивалентъ которой =  $A$ , и спиртъ, эквивалентъ котораго =  $B$ ; чрезъ взаимодѣйствіе ихъ образуется сложный эфиръ и вода. Нижеслѣдующія разсужденія прилагаются, однако, не къ одному синтезу сложныхъ эфировъ, но и ко всякимъ другимъ реакціямъ вытѣсненія, двойнаго разложенія и соединенія, если только реакція совершается въ однородной средѣ и безъ нарушенія ея однородности, при постоянной температурѣ, между эквивалентными количествами двухъ веществъ и безъ какихъ либо побочныхъ реакцій.

Пусть  $Ay$  и  $Bx$  количества кислоты и спирта, прореагировавшїя по окончанїи времени  $x$ . Въ этотъ моментъ будутъ, слѣдовательно, находиться несоединенными количества обоихъ веществъ  $A(1-y)$  и  $B(1-x)$ . Реакція между спиртомъ и кислотою не идетъ до полного исчезанія ихъ, но до того, что превратятся количества  $Ax$  и  $By$ , если  $l$ —предѣлъ этеризаціи, выраженный въ процентахъ всей имѣющейся кислоты или спирта. Въ такомъ случаѣ

<sup>1)</sup> Berthelot et Péan de Saint-Giles, Ann. de Chim. Phys. [3] 66, 15; 1862.

<sup>2)</sup> Harcourt and Eason Philos. Transact. 156, 200 (табл. V, въ которой должно раздѣлять величины  $100-y$  на  $x$ , чтобы видѣть это измѣненіе скорости), 1866.

<sup>3)</sup> l. c., p. 110.

доля веществъ, входящая въ реакцію въ безконечно малый элементъ времени  $dx$ , будетъ:

$$dy = K\left(1 - \frac{y}{l}\right)^2 dx. \quad (1)$$

Здѣсь  $K$  постоянная, зависящая отъ природы жидкостей и температуры, при которой реакція совершается. Факторъ  $\left(1 - \frac{y}{l}\right)^2$  удовлетворяетъ всѣмъ условіямъ, представляемымъ процессомъ образования сложныхъ эфировъ. Онъ уменьшается, когда  $y$  увеличивается; это значитъ, что реакція замедляется болѣе и болѣе по мѣрѣ ея совершенія. Когда же  $y = l$ , то вся величина  $= 0$ ; т. е. процессъ по достиженіи предѣла оконченъ. Но этимъ двумъ условіямъ удовлетворило бы множество другихъ функций, кромѣ написанной. Слѣдующее соображеніе указываетъ на ея вѣроятность въ данномъ случаѣ. Равновѣсіе устанавливается, когда количество кислоты  $Al$  соединилось съ количествомъ спирта  $Bl$ . Значитъ, количество кислоты и спирта  $A(1-l)$  и  $B(1-l)$  въ присутствіи количества эфира и воды  $K(A+B)$  потеряли способность реагировать другъ съ другомъ. Процессъ этеризаціи можно, слѣдовательно, представлять себѣ протекющимъ такимъ образомъ. Въ каждый моментъ превращается извѣстное количество кислоты и спирта въ сложный эфиръ; но въ то же время другое количество кислоты и спирта дѣлается инертнымъ, неспособнымъ реагировать, и второе количество пропорціонально первому. Другими словами, тѣмъ большее количество смеси спирта и кислоты переходитъ въ инертное состояніе, тѣмъ больше эфира уже образовалось. Поэтому, если означимъ чрезъ  $Ax$  количество кислоты, а чрезъ  $Bx$  количество спирта, перешедшія въ инертное состояніе въ то время, когда количество кислоты  $Ay$  и количество спирта  $Bu$  превратилось въ эфиръ, то эти количества будутъ относиться между собою такъ:

$$Ay : Ax = Al : A(1-l).$$

Подобная же пропорція и для количества спирта; слѣдовательно

$$\frac{y}{z} = \frac{l}{1-l},$$

$$\text{откуда } z = y\left(\frac{1}{l} - 1\right).$$

Изъ этого видно, что когда количество этерифицированной кислоты равно  $Ay$ , въ инертное состояніе перешло количество  $Ay\left[\frac{1}{l} - 1\right]$ , и слѣдовательно количество ея, способное вступать въ реакцію (т. е. превращаться съ одной стороны въ эфиръ, а съ другой—въ индифферентное состояніе), будетъ

$$A\left[1 - y - y\left(\frac{1}{l} - 1\right)\right] = A\left(1 - \frac{y}{l}\right).$$

Соотвѣтственное количество спирта есть

$$B\left(1 - \frac{y}{l}\right).$$

Если сравнить два сейчас полученные выражения съ уравненіемъ (1), то легко видѣть, что это уравненіе предполагаетъ слѣдующее условіе: количество эфира, образованное въ каждое мгновеніе, пропорціонально произведенію количествъ веществъ, способныхъ вступить въ реакцію.

Вышенаписанное дифференціальное уравненіе (1) по интегрированіи получаетъ слѣдующій видъ, если константу интегрированія взять такимъ образомъ, что количество эфира, находящееся въ смѣси при началѣ реакціи равно 0 <sup>1)</sup>:

$$(2) \quad 1 = \left( \frac{Kx}{l} + 1 \right) \left( 1 - \frac{y}{l} \right)$$

$$\text{откуда } y = \frac{Klx}{Kx+l}$$

Это уравненіе представляетъ равностороннюю гиперболу, отнесенную къ осямъ, параллельнымъ ея асимптотамъ. Форма этой кривой согласуется съ ходомъ явленія, которое она выражаетъ. При паростаніи  $x$ 'овъ кривая приближается къ асимптотѣ, соответствующей  $y = l$ , т. е. къ предѣлу, который для уксусной кислоты и спирта = 66,5%. Но не только предѣлъ реакціи, но и весь ходъ ея хорошо выражается уравненіемъ (2), что видно изъ сравненій наблюденныхъ и вычисленныхъ величинъ для разныхъ эфировъ. Напримеръ этеризація уксусной кислоты обыкновеннымъ спиртомъ при 100° выражается уравненіемъ

$$(3) \quad 1 = (0,17x+1) (1-0,015y),$$

полученнымъ изъ уравненія (2) чрезъ принятіе  $l = 66,5$  и  $K = 11,305$ , что видно изъ слѣдующей таблицы

Величины $x$	Величины $y$	
	Числ.	Найдено
	Вычислено по форм. (3)	
4	27,0	25,8
5	30,6	31,0
9	40,3	41,2
15	47,8	47,4
32	56,3	55,7
60	60,7	59,0
83	62,3	60,6
150	64,1	65,0

Такимъ образомъ для полученія уравненій, выражающихъ ходъ этеризаціи при извѣстной температурѣ, достаточно бываетъ знать предѣлъ ея и имѣть одно наблюденіе надъ несовершеннымъ образованіемъ эфира, дающимъ  $y$  для извѣстнаго  $x$ 'а.

<sup>1)</sup> Для этого должна быть константа интегрированія  $c=l$ .

Коэффициенты при  $x$ , т. е. величины  $\frac{K}{T}$ , для одного и того же эфира изменяются съ температурою. Такъ для образованія уксуснаго эфира они получаютя слѣдующіе:

При 8° . . . . .	0,0004
» 85 . . . . .	0,074
» 100 . . . . .	0,17
около 170 . . . . .	8,5.

Слѣдовательно они быстро возрастаютъ съ температурою. Такъ какъ  $l$  въ этомъ интервалѣ температуръ остается приблизительно постояннымъ, то измѣненіе этихъ коэффициентовъ зависитъ главнымъ образомъ отъ  $K$ . Изъ выраженія же для  $y$  видно, что возрастаніе  $K$  производитъ возрастаніе  $y$  для того же самаго  $x$ . Такимъ образомъ возрастаніе коэффициентовъ при  $x$  при возрастаніи температуры вполне соответствуетъ увеличенію скорости образованія эфировъ при повышеиіи температуры.

Уравненіе, данное Бертело для реакціи, ограниченной предѣломъ, можетъ быть примѣнено и къ реакціямъ, до конца идущимъ. Для этого нужно только принять  $l = 100$ , если ходъ реакціи выражаютъ въ процентахъ взятаго вещества.

Послѣ Бертело Эссонъ (1. с.), исходя изъ положенія, лежащаго въ основаніи уравненія Бертело, а именно, что количество вещества, вступающаго въ реакцію въ каждый моментъ, пропорціонально всему количеству вещества, способному реагировать и находящемуся въ данное время, — пришелъ тоже къ выраженію гиперболическимъ уравненіемъ реакціи, происходящихъ между двумя веществами, взятыми въ эквивалентныхъ количествахъ, когда, слѣдовательно, ни то, ни другое вещество не находится въ избыткѣ. Если  $z$  число эквивалентовъ каждаго вещества, исчезающихъ во время  $x$ , а первоначальное число эквивалентовъ каждаго вещества, а  $n$  постоянная величина, то, по Эссону,

$$z = a \frac{nax}{nax + 1}. \quad (4)$$

Легко видѣть, что выраженіе Бертело для  $y$  превратится въ это выраженіе, если принять его константы  $l = a$  и  $K = na^2$ .

Попытка приложить уравненіе Эссона къ реакціи между щавелевою кислотою, марганцовокислымъ кали и сѣрною кислотою въ водномъ растворѣ не удалась. Но это не должно насъ удивлять, потому что процессъ въ этомъ случаѣ гораздо сложнѣе, чѣмъ взаимодѣйствіе между двумя веществами, какъ, напр., при образованіи сложныхъ эфировъ въ отсутствіи растворителей.

Время совершенія реакціи находится въ болѣе сложной зависности, когда существуетъ передача реакціи отъ одной доли веществъ къ другой. Такую передачу представляютъ только такія реакціи, которыя сопровождаются вы-

дѣленіемъ тепла. Горѣніе, поддерживающее само себя, представляетъ примѣръ подобной передачи. Передача основана здѣсь на двухъ обстоятельствахъ: 1) на выдѣленіи тепла при этой реакціи и 2) на томъ, что температура, развивающаяся въ реагирующихъ веществахъ вълѣдствіе этого выдѣленія тепла, достаточно высока, чтобы довести соедѣнія частицы до температуры, при которой онѣ вступаютъ въ реакцію, до *температуры воспламененія*, какъ говорится, если эта реакція сопровождается образованіемъ огня. Понятно, что въ этихъ случаяхъ время совершенія реакціи зависитъ не только отъ быстроты совершенія ея, когда вещества поставлены въ условія, необходимыя для начала ея, но также зависитъ отъ періода скрытаго дѣйствія и отъ температуры, развивающейся вълѣдствіе совершенія самой реакціи. Чѣмъ выше температура, тѣмъ скорѣе передается тепло, слѣдовательно тѣмъ скорѣе и до болѣе высокой температуры нагрѣваются соедѣнія частицы; а чѣмъ сильнѣе онѣ нагрѣты, тѣмъ короче періодъ скрытаго дѣйствія и тѣмъ короче періодъ самой реакціи.

Извѣстно, какъ быстро распространяется реакція въ различныхъ гремучихъ смѣсяхъ, какъ тѣхъ, гдѣ реакція есть соединеніе (напр. Н съ Cl, Н съ O), такъ и въ тѣхъ, гдѣ она разложеніе (напр.  $\text{NCl}_3$ ) или болѣе сложная реакція (напр. въ порохѣ, нитроглицеринѣ и пр.). Тѣмъ не менѣе процессъ передачи реакціи значительно замедляетъ превращеніе всей массы. Это хорошо видно на хлористомъ ангидридѣ ( $\text{Cl}_2\text{O}_3$ ), который взрываетъ разомъ, если его освѣтить солнцемъ, и взрываетъ тихо и съ видимымъ движеніемъ огня сквозь массу его, если поджечь это вещество въ одной точкѣ горящимъ тѣломъ. Во всѣхъ этихъ случаяхъ быстрота передачи уменьшается, если разбавляютъ гремучее вещество какимъ-нибудь индифферентнымъ веществомъ. Выдѣляемое тепло должно тогда тратиться не только на нагрѣваніе самой гремучей смѣси, но и на нагрѣваніе индифферентнаго вещества; слѣдовательно, дѣйствующее вещество нагрѣвается до болѣе низкой температуры, чѣмъ когда оно чистое; а пониженіе температуры, какъ мы видѣли, должно сильно уменьшать быстроту передачи. Такимъ образомъ водородо-кислородный газъ взрывающій въ эвдиометрахъ отъ электрической искры почти разомъ, будучи разбавленъ индифферентными газами, взрываетъ уже такъ медленно, что можно слѣдить глазомъ, какъ движется огненный шарикъ отъ проволоки, чрезъ которыя перескакиваетъ искра, внизъ къ ртути, запирающей эвдиометръ. Бунзенъ <sup>1)</sup> опредѣлялъ быстроту передачи взрыва въ гремучихъ газахъ и нашелъ ее въ чистомъ водородо-кислородномъ газѣ 34 метра въ секунду, а въ чистой смѣси окиси углерода съ кислородомъ 1 метръ въ секунду. Мейеръ (въ 1874 г.) въ смѣси 100 объемовъ этилена съ 60 об-

<sup>1)</sup> Bunsen, Pogg. Ann. 181, 161; 1867.



кислорода (представлявшими далеко не достаточное количество для сжигания всего этилена) нашелъ въ эвдиометрѣ въ 22 мм. въ діаметрѣ скорость распространения реакціи 400—500 мм. въ секунду; въ болѣе узкомъ эвдиометрѣ, въ 17 мм. въ діаметрѣ (слѣдовательно, гдѣ охлажденіе должно быть сильнѣе), скорость была 300—350 мм. въ секунду.

Исслѣдовалось тоже вліяніе давленія на быстроту горѣнія твердыхъ гремучихъ смѣсей. Франкландъ нашелъ, что быстрота горѣнія ихъ уменьшается въ разрѣженной атмосферѣ, и онъ объясняетъ это тѣмъ, что въ разрѣженной атмосферѣ газы, образующіеся при горѣніи, скорѣе удаляются отъ горящей смѣси, и потому она сильнѣе охлаждается, чѣмъ при затрудненномъ движеніи газовъ.

*Предѣлы реакцій.* Многія реакціи разъ начавшись продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока не войдетъ въ реакцію все количество реагирующихъ веществъ: реакція не ограничена предѣломъ. Другія же реакціи останавливаются раньше, чѣмъ превратится все количество присутствующихъ и реагирующихъ веществъ: реакція ограничена предѣломъ. Реакція, не ограниченная предѣломъ при однихъ температурахъ, можетъ показать явленіе предѣла при другихъ. Существованіе предѣла болѣею частію указываетъ, на то, что при той же температурѣ возможна и противоположная реакція, которая тоже, дойдя до того же самаго предѣла, останавливается. Все, что было говорено о предѣлѣ превращеній въ I гл., примѣняется и къ предѣлу реакцій.

*Направленіе реакцій.* Если дана смѣсь многихъ веществъ, способныхъ реагировать другъ на друга, то нелегко бываетъ, а во многихъ случаяхъ и вовсе невозможно опредѣлить à priori направленіе реакцій, т. е. предсказать, какія вещества и какъ между собою будутъ реагировать. Направленіе реакцій зависитъ прежде всего отъ химическихъ функций данныхъ веществъ. Но такъ какъ химическія функции или сродства измѣняются съ температурою и другими физическими условіями, то и нельзя бываетъ опредѣлить, какія вещества образуются, не принимая въ расчетъ физическихъ условій, которыя уже существуютъ, и тѣхъ, какія могутъ получиться влѣдствіе реакцій. Поэтому-то такъ часто реакціи, задуманныя теоретически на основаніи извѣстныхъ химическихъ функций веществъ, на самомъ дѣлѣ не осуществляются. Кромѣ того, что вещества, находящіеся въ подобной смѣси, должны удовлетворять условіямъ для непосредственнаго начала реакцій, нужно еще принимать въ расчетъ быстроту реакцій, предѣлы ихъ и—въ случаѣ существованія предѣла—удаленіе изъ сферы реакціи отгонкою или осажденіемъ котораго нибудь изъ продуктовъ реакціи; наконецъ во многихъ случаяхъ необходимо принимать въ соображеніе и относительныя массы веществъ. Различіе въ быстротѣ реакцій можетъ вызвать такой результатъ, что изъ двухъ возможныхъ реакцій одна совершится скорѣе другой, но медленное дѣйствіе

второй реакціи уничтожить результат первой. Этимъ отношеніемъ въ быстротѣ реакцій объясняются нѣкоторыя самопроизвольныя превращенія, совершающіяся въ образовавшихся уже веществахъ <sup>1)</sup>). Удаленіе образующихся веществъ изъ сферы дѣйствія имѣетъ результатомъ превращеніе предѣльной реакціи въ безпредѣльную, такъ какъ предѣлъ никогда не достигается.

Въ иныхъ случаяхъ теченіе реакцій между двумя жидкими веществами можетъ зависѣть оттого, какъ смѣшиваютъ эти жидкости: вливаютъ ли первую жидкость во вторую или наоборотъ. Очевидно, здѣсь различіе обусловливается тѣмъ, какое изъ двухъ веществъ находится въ избыткѣ при началѣ реакціи. Вліяніе этого обстоятельства можетъ оказываться какъ на быстротѣ реакціи, такъ и на ея направленіи. Такъ, если лить бромъ въ трехъ-хлористый фосфоръ, то реакція (выражающаяся въ соединеніи ихъ) происходитъ гораздо слабѣе, чѣмъ когда льютъ трехъ-хлористый фосфоръ въ бромъ. Вѣроятно, здѣсь это различіе основано частію на томъ, что  $PCl_3$  не можетъ присоединить менѣе  $Br_2$ , но можетъ присоединить  $Br_4$  и  $Br_8$  <sup>2)</sup>; частію на томъ, что  $PCl_3$  имѣетъ въ жидкомъ состояніи большую теплоемкость, чѣмъ жидкій бромъ. Точно также при реакціи соляной кислоты съ кремнекислымъ натромъ (въ водномъ растворѣ) получается растворимый въ водѣ гидратъ кремнезема, если быстро льютъ кремнекислый натръ въ соляную кислоту, и—нерастворимый гидратъ, если льютъ соляную кислоту въ кремнекислый натръ. Сюда же относится всеѣмъ извѣстный фактъ, что вливаніе воды въ сѣрную кислоту сопровождается болѣе бурной реакціей, чѣмъ вливаніе сѣрной кислоты въ воду. Въ этомъ случаѣ различіе объясняется тѣмъ, что теплота, выдѣляемая при образованіи гидратовъ сѣрной кислоты, способна нагрѣть избытокъ сѣрной кислоты, вслѣдствіе ея меньшей теплоемкости до болѣе высокой температуры, чѣмъ избытокъ воды, и вмѣстѣ съ тѣмъ точка кипѣнія воды, (вливаемой въ кислоту), какъ лежащая ниже, достигается скорѣе, чѣмъ точка кипѣнія кислоты (при вливаніи ея въ воду).

*Результатомъ реакціи* всегда бываетъ превращеніе веществъ, происходитъ измѣненіе объема и свойствъ веществъ, а также выдѣленіе энергій. Измѣненія объемовъ въ реакціяхъ, въ которыхъ изъ жидкихъ и твердыхъ веществъ образуются газы, бывають громадныя, въ особенности если къ этому присоединяется еще выдѣленіе тепла, увеличивающее значительно объемъ газовъ. Такія реакціи представляютъ важныя источники механической силы. При прочихъ равныхъ условіяхъ, та взрывчатая реакція, которая происходитъ быстрѣе, обнаруживаетъ болѣе разрушительное дѣйствіе на окружающіе предметы, чѣмъ та, которая происходитъ менѣе быстро. Независимо отъ

<sup>1)</sup> См. въ I гл., с. 25

<sup>2)</sup> Эти соединенія получаются въ кристаллахъ.

механическаго значенія болѣе быстраго развитія силы, быстрота реакціи имѣетъ еще то значеніе, что теплота въ быстрой реакціи послужитъ къ расширенію газовъ прежде, чѣмъ она успеетъ разсѣяться вслѣдствіе охлажденія окружающими тѣлами. По этой причинѣ, напр., хлористый азотъ обнаруживаетъ несравненно сильнѣйшее разрушительное дѣйствіе, чѣмъ порохъ, несмотря на то, что порохъ при своемъ разложеніи развиваетъ гораздо большій объемъ газовъ; но порохъ горитъ медленнѣе, чѣмъ взрываетъ хлористый азотъ.

Что же касается до выдѣленія энергіи и измѣненія свойствъ при образованіи и разложеніи химическихъ соединеній, то они будутъ рассмотрѣны въ особыхъ главахъ.

## ГЛАВА XIV.

### СТЕХИОМЕТРИЧЕСКІЕ ЗАКОНЫ.

Содержаніе этой главы, рассматривающей рядъ количественныхъ законовъ, образуетъ отдѣлъ химіи, называемый со временъ Іереміа Рихтера *стехиометрією*, т. е. наукою, измѣряющею элементы или простыя вещества. Этими законами, составляющими особенность химическихъ соединений, которою они отличаются отъ смѣсей и растворовъ, опредѣляются вѣсовые и объемныя количества веществъ, вступающія въ реакціи.

1) Съ первымъ изъ этихъ законовъ мы познакомились уже въ предыдущей главѣ. Это законъ *постоянства состава*, опредѣляющій, что количественный составъ химическаго соединения не измѣняется при измѣненіи условій до нѣкоторыхъ предѣловъ; когда же эти условія переходятъ за извѣстную границу, то составъ измѣняется разомъ на большую величину, такъ что получается уже совсѣмъ другое соединеніе или смѣсь. Съ постоянствомъ состава соединено и постоянство количествъ веществъ, производящихъ извѣстное дѣйствіе въ химическихъ реакціяхъ, потому что химическія реакціи основаны на образованіи и разложеніи соединеній.

Существованіе закона постоянныхъ пропорцій проще всего усматривается при наблюденіи явленій нейтрализованія кислотъ основаніями. На нихъ онъ и былъ впервые подмѣченъ въ XVIII столѣтіи: Гомбергу (въ 1699 г.) было извѣстно, что для нейтрализованія 1 унціи «вишпокаменной соли», т. е. углекислаго кали, требовались различныя количества извѣстныхъ въ то время кислотъ (сѣрной, азотной, соляной и уксуной), но постоянныя для каждой кислоты. Мы знаемъ, что для нейтразованія 47 вѣ. ч. окиси кали ( $\frac{1}{2} K_2O$ ) требуется при всякихъ температурахъ, лежащихъ ниже температуры разложенія, при всякихъ концентраціяхъ растворовъ, въ присутствіи какихъ угодно индифферентныхъ веществъ, и проч., слѣдующія количества кислотъ: 40 ч. сѣрнаго ангидрида или 36,5 ч. хлористаго водорода, или 54 ч. азотнаго ангидрида. Какъ уже замѣчено было выше, отсутствіе не-

объяснимыхъ противорѣчій въ количественныхъ анализахъ, производившихся во всѣхъ концахъ цивилизованнаго міра въ теченіе  $\frac{3}{4}$  вѣка, служить лучшимъ доказательствомъ закона постоянства состава.

2) Второй стехиометрической законъ есть законъ кратныхъ пропорцій. Онъ утверждаетъ, что если два вещества способны образовать между собою нѣсколько соединений, въ различныхъ пропорціяхъ, то количества одной изъ составныхъ частей, приходящіяся на одно и то же количество другой составной части, относятся между собою въ различныхъ соединенияхъ, какъ малыя цѣлыя числа. Такимъ образомъ количества одной составной части, вычисленные на одно и то же количество другой составной части, относятся между собою, какъ 1:2:3:4:5:6:7:8:9.... Напр. соединения азота съ кислородомъ содержатъ на 14 вѣсов. ч. азота 8, 16, 24, 32, 40 вѣс. ч. кислорода, а эти послѣднія числа относятся между собою, какъ 1:2:3:4:5. Въ окислахъ желѣза (закиси, закиси-окиси и окиси) на 56 ч. желѣза приходится 16,  $21\frac{1}{3}$  и 24 ч. кислорода, а эти числа относятся, какъ 6:8:9.

Законъ кратныхъ отношеній былъ открытъ Дальтономъ и опубликованъ въ 1807 г. Онъ замѣтилъ этотъ законъ первоначально на двухъ углеводородахъ, потомъ на окислахъ углерода, азота и другихъ соединенійхъ. Что вещества могутъ соединяться въ разныхъ пропорціяхъ, и что пропорціи эти измѣняются при переходѣ одна въ другую не постепенно, а скачками, знали и до Дальтона, напр. Прустъ, которому хорошо было извѣстно существованіе двухъ окисловъ жѣди и двухъ окисловъ олова; но никто до Дальтона не попробовалъ поискать эту правильность въ составѣ. Нужно еще замѣтить, что при обыкновенномъ способѣ выраженія состава сложныхъ веществъ, — способѣ, который всегда употреблялся предпочтительно предъ другими, — нельзя подмѣтить этотъ законъ. Именно составъ выражаютъ въ процентахъ, т. е. показываютъ, сколько каждой составной части приходится на 100 частей сложнаго вещества. Напр.

Закись азота	содержитъ	63,6 %N	и	36,4 %O
Окись азота	»	46,67%N	и	53,33%O.

Никакого простаго отношенія между этими двумя парами чиселъ нѣтъ. Но оно тотчасъ обнаруживается, если которое-нибудь изъ 4-хъ чиселъ принять за основаніе и вычислить, сколько пришлось бы другой составной части въ другомъ соединеніи на это количество первой составной части. Напр. принявъ 63,6 ч. азота въ закиси азота за основаніе, вычислимъ, сколько кислорода пришлось бы на то же количество азота въ окиси азота. Изъ пропорціи

$$x : 53,33 = 63,6 : 46,67$$

$$x = 72,67.$$

Раздѣляя это число на 36,4, представляющее количество О въ закнпн азота, получимъ 1,996; получилось бы точно 2, если бы процентный составъ былъ выраженъ сопзмѣримыми числами или если бы не откидывалась безконечная дробь.

Законъ кратныхъ отношеній не оправдывается во множествѣ органическихъ соединеній, составъ которыхъ изъ элементовъ далеко не всегда можетъ быть выраженъ малыми цѣлыми числами. Напр. если относить въ органическихъ соединеніяхъ водородъ къ одному и тому же количеству углерода, то количества водорода относятся между собою какъ 1 въ ацетиленѣ, 4 въ болотномъ газѣ, 1,6 въ терпенахъ,  $\frac{45}{9}$  въ стеаринѣ,  $\frac{27}{6}$  въ амигдалинѣ и пр. Берцелиусъ замѣчаетъ, что законъ кратныхъ отношеній дѣлается примѣнимымъ къ органическимъ соединеніямъ тогда, если: 1) принимать въ органическихъ веществахъ предсуществованіе сложныхъ веществъ, играющихъ роль простыхъ (сложные радикалы), и 2) признавать этотъ законъ только для ближайшихъ составныхъ частей, изъ которыхъ вещество образовано.

3) *Законъ павъ*. Его можно формулировать слѣдующимъ образомъ. Если составъ каждаго изъ соединеній, различныхъ между собою количественно и качественно, вычислить на одно и то же количество котораго-нибудь изъ веществъ, входящихъ въ нихъ, а въ тѣхъ соединеніяхъ, въ которыхъ этого вещества нѣтъ, — на такое количество какой-нибудь составной части, которое способно соединяться съ принятымъ за основаніе количествомъ перваго вещества, то количества каждаго изъ остальныхъ веществъ, входящихъ въ соединенія, будутъ относиться между собою, какъ малые цѣлыя числа. Числа, которыя, будучи помножены на эти простые коэффициенты, даютъ количества всѣхъ веществъ, дѣйствительно находящіяся въ соединеніяхъ и вычисленныя вышеуказаннымъ способомъ, называются *паями* тѣхъ веществъ, количества которыхъ они даютъ. Легко видѣть, что законъ кратныхъ отношеній заключается въ этомъ законѣ, какъ частный случай, когда качественный составъ разсматриваемыхъ соединеній одинаковъ. Значеніе этого закона сдѣлается яснѣе при разсмотрѣніи примѣра.

Возьмемъ закнпн и окисъ азота, аміакъ и воду. Пусть будетъ принято за основаніе вычисленія состава процентное содержаніе азота въ закнпн азота, т. е. 63,6 частей. На нихъ приходится:

въ закнпн азота	36,4	ч.	кислорода
» окиси азота	72,67	»	»
» аміакъ	13,63	»	водорода.

Въ водѣ азота нѣтъ, и потому, чтобы продолжать сравненіе состава, нужно вычислить составъ воды на такое количество водорода или кислорода, которое соединяется съ 63,6 ч. азота. Напр. возьмемъ за такое основаніе кислородъ. Его соединяется съ 63,6 ч. азота и 36,4 ч., и 72,67; все

равно, которое число взять. Если возьмемъ число 36,4, то на такое количество кислорода придется въ водѣ 4,54 ч. водорода. Сравнивая это число съ количествомъ водорода въ аміакѣ, приведеннымъ въ таблицѣ, т. е. съ 13,63, находимъ, что первое число относится ко второму, какъ 1:3,0002, т. е. почти совершенно точно, какъ 1:3. Такимъ образомъ количества водорода въ кислородномъ и азотистомъ соединеніяхъ его, выраженные указаннымъ здѣсь способомъ, относятся какъ простые цѣлыя числа. Если бы при вычисленіи состава воды было взято за основаніе вычисленія не 36,4 ч. кислорода, а 72,67 кислорода, то легко видѣть, что отношеніе между вычисленными количествами водорода въ водѣ и аміакѣ будетъ, какъ 2:3. Такимъ образомъ способъ вычисленія измѣняетъ только величину коэффициентовъ, не измѣняя сущности закона, состоящаго въ существованіи пропорціональности малымъ цѣлымъ числамъ.

Въ выбранномъ мною примѣрѣ наемъ водорода въ обоихъ способахъ вычисленія будетъ 4,54. Помножая эту величину на соответственные коэффициенты, получимъ содержаніе водорода въ водѣ и аміакѣ, составъ которыхъ выражаетъ вышеуказанными условными способами. Помножая найденный водорода на эти коэффициенты или другіе столь же простые, получимъ количества водорода, входящія во всѣ прочія соединенія его. Точно также и азотъ, и кислородъ будутъ входить во всѣ ихъ соединенія въ количествахъ  $n \times 63,6$  и  $n \times 36,4$ , гдѣ  $n$  малое цѣлое число, а 63,6 и 36,4 будутъ найденны азота и кислорода.

Одинъ частный случай закона наевъ былъ найденъ Іереміемъ Рихтеромъ раньше закона кратныхъ отношеній (въ самомъ концѣ прошлаго столѣтія), и можно сказать, что комбинація обобщеннаго закона Рихтера съ закономъ кратныхъ отношеній и составляетъ законъ наевъ. Законъ Рихтера, который можно было бы назвать *закономъ эквивалентности въ соляхъ*, заключается въ томъ, что количества оснований, нейтрализующія одно и то же количество какой-нибудь кислоты, пропорціональны количествамъ тѣхъ же оснований, нейтрализующимъ то же самое количество всякой другой кислоты. То же самое имѣетъ мѣсто, если сравниваются между собою количества кислотъ, способныя нейтрализовать одно и то же количество каждаго основанія. Напр.

	100 грам. соляной кислоты (HCl)	100 грам. сернаго ангидрида ( $\frac{1}{2}$ SO <sub>3</sub> )
	н е й т р а л и з у ю т ъ :	
Оксидъ калия . . . . .	84,9 гр.	77,5 гр.
Барита . . . . .	209,5 »	191,2 »

Легко видѣть, что числа эти образуютъ пропорцію:

$$209,5 : 84,9 = 191,2 : 77,5.$$

Существованіе этого закона Рихтеръ вывелъ изъ сохраненія нейтральности при двойномъ разложеніи солей въ растворахъ. Напр. если сливаютъ растворы двухъ нейтральныхъ солей, хлористаго барія и сѣрнокислаго кали, все равно въ какихъ количествахъ, получается осадокъ сѣрнокислаго барита; но жидкость и послѣ образованія осадка (а равно и самъ осадокъ) остается нейтральною. Легко показать, что дѣйствительно сохраненіе нейтральности необходимо предполагаетъ законъ Рихтера. Пусть количества одного основанія, напр., кали, нейтрализующія 100 гр. сѣрной кислоты и 100 гр. соляной кислоты, будутъ  $a_1$  и  $a_2$ ; количества другого основанія, напр. барита, нейтрализующія 100 гр. тѣхъ же двухъ кислотъ, будутъ  $b_1$  и  $b_2$ . Опытъ показываетъ, что вообще соляная кислота требуетъ для своего нейтрализованія большее количество основанія, чѣмъ сѣрная. Слѣдовательно  $a_2 > a_1$  и  $b_2 > b_1$ . Положимъ, сливаютъ сѣрнокислый кали и хлористый барій въ такихъ количествахъ, что во взятомъ сѣрнокисломъ кали ровно 100 гр. сѣрнаго ангидрида, а въ хлористомъ баріи ровно 100 гр. хлороводорода. Такъ какъ для нейтрализованія 100 гр. HCl требуется больше кали, чѣмъ имѣется его въ соединеніи съ сѣрною кислотою, то будутъ нейтрализованы окисью калия не все 100 гр., а часть ихъ, равная  $x$ . Она найдется изъ пропорціи

$$x : 100 = a_1 : a_2;$$

$$\text{слѣдовательно } x = 100 \frac{a_1}{a_2}.$$

Съ другой стороны  $b_1$  меньше  $b_2$ , и потому часть барита останется несоединенною съ сѣрною кислотою. На нейтрализованіе этой несоединенной части барита,  $y_1$ , останется соляной кислоты 100  $\left(1 - \frac{a_1}{a_2}\right)$ . Спрашивается, будутъ ли количества барита  $y_1$  и это количество соляной кислоты какъ разъ таковы, чтобы образовать нейтральную соль, и не останутся ли въ избыткѣ баритъ или кислота? Для этого вычислимъ, сколько барита ( $y_2$ ) можетъ соединиться съ этимъ количествомъ соляной кислоты, зная, что со 100 гр. HCl соединяются  $b_2$  гр. барита; это найдемъ изъ пропорціи

$$y_2 : b_2 = 100 \left(1 - \frac{a_1}{a_2}\right) : 100$$

$$\text{откуда } y_2 = b_2 - b_2 \frac{a_1}{a_2}.$$

Если состояніе нейтральности не нарушается послѣ двойнаго разложенія, то  $y_1$  должно быть равно  $y_2$ .

$$\text{А такъ какъ } y_1 = b_2 - b_1,$$

$$\text{то должно быть } b_2 - b_1 = b_2 - b_2 \frac{a_1}{a_2}.$$

Это же равенство можетъ обратиться въ тождество только въ томъ случаѣ, если

$$a_1 : b_1 = a_2 : b_2,$$



что и составляет законъ Рихтера. Итакъ, если бы не было этой пропорціональности, то не было бы и нейтральности послѣ двойнаго разложенія.

Рихтеръ, на основаніи своихъ опытовъ,—правда, очень неточныхъ, составилъ цѣлые ряды пропорціональныхъ чиселъ, показывающихъ количества различныхъ основаній, нейтрализующія 1000 частей каждой кислоты, и точно такіе же ряды пропорціональныхъ чиселъ, представляющіе количества разныхъ кислотъ, нейтрализующія 1000 ч. каждаго основанія. Существованіе закона пропорціональности позволяло по извѣстнымъ членамъ рядовъ вычислять многіе неизвѣстные. Фишеръ, въ первые года нынѣшняго столѣтія, а за нимъ и самъ Рихтеръ, соединилъ всѣ эти ряды чиселъ въ 2 ряда, и такимъ образомъ, въ сущности говоря, опредѣлилъ намъ всѣхъ извѣстныхъ тогда кислотъ и основаній. Дѣйствительно, для полученія этой общей таблицы стоитъ только, опредѣливъ количества всѣхъ основаній, нейтрализующія, напр., 1000 ч.  $\text{SO}_3$ , а также количества какого нибудь одного основанія, нейтрализующія 1000 ч. каждой кислоты, вычислить затѣмъ посредствомъ пропорцій количества всѣхъ остальныхъ кислотъ, соединяющихся съ тѣми же количествами основаній, которыя соединяются съ 1000 ч.  $\text{SO}_3$ . Напр. если съ 1000 ч.  $\text{SO}_3$  соединяется  $a_1$  частей кали, а съ 1000 ч.  $\text{HCl}$   $a_2$  частей кали, то количество  $\text{HCl}$ , соединяющееся съ  $a_1$ , найдется изъ пропорціи и

$$x : 1000 = a_1 : a_2.$$

Количества основаній, нейтрализующія одно и то же количество какой нибудь кислоты, или количества кислотъ, нейтрализующія одно и то же количество какого нибудь основанія, называются *эквивалентными количествами*, или *эквивалентами*, т. е. равностоящими, или производящими равное дѣйствіе. Фишеръ соединивъ пропорціональные ряды Рихтера въ два ряда далъ такимъ образомъ первую таблицу эквивалентовъ кислотъ и основаній.

Впослѣдствіи понятіе эквивалентовъ расширилось: его распространили на соединенія элементовъ между собою, напр. на соединеніе металовъ и горючихъ веществъ съ кислородомъ. Количества разныхъ элементовъ, соединившихся съ однимъ и тѣмъ же количествомъ кислорода, производили въ *этомъ* отношеніи равное дѣйствіе, и потому ихъ тоже называли эквивалентами. Напр., 1 ч. водорода, 14 ч. азота, 6 ч. углерода могли считаться эквивалентами, потому что эти количества способны соединиться съ 8 ч. кислорода; они какъ-бы нейтрализуютъ, уничтожаютъ свойства одного и того же количества кислорода. Эквиваленты металовъ измѣрялъ уже Рихтеръ, вытѣсняя ихъ другъ другомъ изъ растворовъ нейтральныхъ солей.

Слѣдующій шагъ впередъ въ этомъ вопросѣ былъ—открытіе закона кратныхъ отношеній Дальтономъ. Такъ какъ съ однимъ и тѣмъ же количествомъ кислорода могутъ соединяться разные количества азота, то азотъ имѣетъ какъ бы нѣсколько эквивалентовъ, для которыхъ характерно кратное отношеніе ихъ

другъ къ другу. Является такимъ образомъ, необходимость ввести новый терминъ, который выразилъ бы болѣе общее понятіе, чѣмъ эквивалентъ. Однимъ словомъ нужно обозначить какъ нибудь число, которое, будучи умножено на малые и простые множители 1, 2, 3...., давало бы количества вещества, пропорціонально которымъ оно входитъ въ соединенія. Это число и есть *пай*, и вещество можетъ входить въ соединеніе въ количествѣ нѣсколькихъ паевъ, такъ что пай, умноженный на разные цѣлые и малые множители, даетъ различные эквиваленты одного и того же вещества для разныхъ случаевъ дѣйствія его.

Числа, которыми выражаютъ пай, совершенно условныя. Въ вышеприведенномъ примѣрѣ <sup>1)</sup> окисловъ азота, аміака и воды я назвалъ, напр., паемъ водорода 4,54; но съ такимъ же правомъ можно было взять 13,63, т. е. величину въ 3 раза большую. Тогда измѣнились бы только всѣ коэффициенты, на которые помножается пай, чтобы показать количество Н, входящее въ соединеніе; именно эти коэффициенты уменьшились бы втрое. Паемъ кислорода въ томъ примѣрѣ можетъ быть 36,4 или 72,67; паемъ азота будетъ 63,6. Но понятно, что получились бы опять-таки совершенно различные числа для паевъ, если бы походили не изъ процентнаго состава закиси азота, а окиси азота, или брали бы за основаніе не 63,6 ч. азота, а 1 ч. азота или какое нибудь другое число. Однимъ словомъ, вариации тутъ могутъ быть до безконечности. Прежде чѣмъ излагать, какъ рѣшился на практикѣ вопросъ о выборѣ чиселъ для паевъ, т. е. какіе пай приняло окончательно большинство химиковъ, необходимо познакомиться съ остальными стехиометрическими законами, потому что старался по возможности примѣняться къ этимъ законамъ въ принятыхъ величинахъ паевъ.

Пайный составъ химическихъ соединеній выражаютъ обыкновенно формулами. Извѣстная буква служитъ для означенія условнаго пая простаго вещества (элемента), а число, стоящее возлѣ буквы, показываетъ, сколько разъ этотъ пай входитъ въ соединеніе. Изъ сказаннаго выше понятно, что численное значеніе буквъ и видъ формулъ совершенно измѣняются, если вмѣсто однихъ чиселъ для паевъ принимаютъ другія. Такимъ образомъ химическая формула, даже эмпирическая, т. е. выражающая только число паевъ каждаго элемента, входящаго въ соединеніе, не опредѣляетъ способа соединенія или группировки этихъ элементовъ,—даже и такая формула представляетъ нѣчто совершенно условное. Поэтому-то химическія формулы различныхъ соединеній и измѣнялись столько разъ въ теченіе вышнѣшняго столѣтія. Если въ изложенной выше комбинаціи 4 соединеній (воды, аміака, закиси и окиси азота) мы примемъ за пай азота 63,6 и обозначимъ это число буквою N,

<sup>1)</sup> См. с. 380.

за най кислорода  $36,4 = O$ , за най водорода  $4,54 = H$ ,—тогда формулы, выражающія ихъ составъ, будутъ:

вода $HO$	закись азота $NO$
аміакъ $NH_3$	окись азота $NO_2$ .

Если всё най, кромѣ наія водорода, будутъ тѣ же самыя, а для водорода  $H = 13,63$ , то получимъ:

вода $H^{1/3}O$ или $HO_3$ <sup>1)</sup>	закись азота $NO$
аміакъ $HN$	окись азота $NO_2$ .

Если, оставивъ всё най безъ перемѣны, измѣнимъ только най кислорода и вмѣсто  $36,4$  сдѣлаемъ  $O = 72,67$ , то получимъ:

вода $H^{1/3} O^{1/2}$ или $H_2O_3$	закись азота $N_2O$
аміакъ $HN$	окись азота $NO$ .

Такимъ образомъ, измѣняя только нѣкоторые изъ наевъ, мы необходимо измѣняемъ и формулы соединеній, въ которыя входитъ вещество съ измѣненнымъ наемъ. Совсѣмъ другое будетъ, если измѣняются най всѣхъ элементовъ въ одной и той же пропорціи. Понятно, что формулы останутся тогда тѣ же самыя, но численное значеніе всѣхъ буквъ измѣнится.

4) *Законъ найныхъ суммъ*: количества сложнаго вещества, вступающія въ соединенія съ найными количествами простыхъ веществъ, пропорціональны суммѣ всѣхъ наевъ элементовъ, образующихъ это сложное вещество. Напр. окись азота, сложное вещество, состоящее изъ кислорода и азота, можетъ соединяться съ двумя различными количествами кислорода и образоватъ: 1) азотистый ангидридъ и 2) азотноватую окись. Если мы условимся считать окись азота за соединеніе 1 наія кислорода съ 1 наемъ азота, и если затѣмъ примемъ най кислорода—какъ это дѣлается въ настоящее время—равнымъ 16, тогда най азота (на основаніи процентнаго состава окиси азота) будетъ 14. Если дѣйствовать на окись азота малымъ количествомъ кислорода, то образуется азотистый ангидридъ, на 100 ч. котораго приходится

окиси азота	78,9....
кислорода	21,0....

При избыткѣ кислорода образуется азотноватая окись, на 100 ч. которой приходится

окиси азота	65,2....
кислорода	34,7....

Если перечислимъ эти проценты на количества веществъ, соответствующія 16 ч., т. е. наю кислорода, то найдемъ, что въ азотистомъ ангидридѣ

<sup>1)</sup> Въ химическихъ формулахъ стараются избѣгать дробныхъ коэффиціентовъ. Это имѣетъ ту выгоду, что формулы дѣлаются проще, такъ какъ всѣ арифметическія дѣйствія надъ цѣлыми числами проще, чѣмъ надъ дробями.

на 16 ч. кислорода                      60 ч. окиси азота

а въ азотистой окиси

на 16 ч. кислорода                      30 ч. окиси азота.

Разсматривая же окись азота, какъ соединеніе 1 пая азота съ 1 паемъ кислорода, получимъ для нея сумму паявъ  $14 + 16 = 30$ , т. е. какъ разъ то число, пропорціонально которому окись азота вступаетъ въ соединеніе съ 1 паемъ кислорода. То же самое будетъ и въ томъ случаѣ, если сложное вещество соединяется съ элементомъ, не находящимся въ составѣ его. Напр. вода соединяется съ хлоромъ въ хлоргидратъ. Пай хлора, на основаніи сравненія его соединеній съ водородомъ, кислородомъ, металлами, принимаютъ 35,5. Это количество хлора соединяется съ 1 ч. водорода въ хлороводородъ. Въ гидратъ хлора на пайное количество хлора или 35,5 ч. приходится воды 90 частей. Если пай Н=1, а пай О=16, то процентный составъ воды долженъ быть выраженъ формулою  $H_2O$ , сумма паявъ которой  $= 2 + 16 = 18$ ; а  $90 = 18 \times 5$ . Такимъ образомъ, съ паемъ хлора соединяется какъ разъ пятая часть суммы паявъ элементовъ, входящихъ въ составъ воды. Должно замѣтить, что множители этой пайной суммы тоже представляютъ малыя цѣлыя числа или дроби простѣйшаго вида, какъ и при соединеніи элементовъ между собою. Если одно сложное вещество соединяется съ другимъ сложнымъ, то количества ихъ, входящія въ соединенія, тоже пропорціональны суммамъ паявъ элементовъ, заключающихся въ нихъ.

Законъ пайныхъ суммъ, очевидно, можно формулировать такъ: величина пая химическаго соединенія равна суммѣ паявъ элементовъ, входящихъ въ его составъ. Этотъ законъ тоже былъ найденъ Дальтономъ.

5) Законъ газобразныхъ объемовъ: при образованіи газобразнаго соединенія изъ газобразныхъ веществъ, соединяющіеся газы занимаютъ объемы, находящіеся между собою и съ объемомъ происходящаго соединенія въ простомъ кратномъ отношеніи. Это—законъ Гей-Люсака, открытый въ 1808. Напр.

2 об. водорода	+ 1 об. кислорода	образуютъ	2 об. водянаго пара
1 »	»	+ 1 » хлора	» 2 » хлороводорода
3 »	»	+ 1 » азота	» 2 » аміака
1 » кислорода	+ 2 »	»	» 2 » закиси азота
1 »	+ 1 »	»	» 2 » окиси азота
2 » окиси углерода	+ 1 » кислорода	»	» 2 » углекислоты
2 »	+ 2 » хлора	»	» 2 » фосгена
4 » окиси азота	+ 1 » кислорода	»	» 2 » азотистаго ангидр.
2 »	+ 1 »	»	» 2 » азотистой окиси

и проч.

Слѣдствіе закона Гей-Люсака представляетъ слѣдующее правило: вѣса равныхъ объемовъ элементовъ въ газобразномъ состояніи пропорціональны пайнымъ вѣсамъ ихъ или простѣйшимъ кратнымъ отъ пайныхъ вѣсовъ. А

такъ какъ отношенія вѣсовъ равныхъ объемовъ газовъ представляютъ плотности газовъ, то слѣдовательно, плотности газообразныхъ элементовъ пропорціональны ихъ наймъ или кратнымъ отъ наевъ. Если за 1 изотности газа принимаютъ плотность того элемента, най котораго принимается  $= 1$ , то плотности газообразныхъ элементовъ въ большинствѣ случаевъ выражаются тѣми же числами, какъ най.

6) *Законъ теплоемкости*: теплоемкости элементовъ въ твердомъ состоянн обратно пропорціональны наймъ или простымъ кратнымъ числамъ наевъ. Здѣсь подразумѣвается теплоемкость, отнесенная къ 1 вѣса, т. е. теплота, требуемая для нагрѣванія единицы вѣса на  $1^{\circ}$ . Законъ этотъ найденъ Дюлонгомъ и Петн въ 1819 г. Другая форма его: произведенія изъ теплоемкости на най или равны, или находятся между собою въ простыхъ кратныхъ отношеннхъ. Это произведенн называютъ обыкновенно *атомною теплоемкостью*.

Законъ теплоемкости примѣняется при среднихъ температурахъ только къ твердымъ элементамъ, и то не ко всѣмъ, и приблизительно. Но извѣстно, что теплоемкости твердыхъ веществъ обыкновенно возрастаютъ при возвышенн температуры, по мѣрѣ приближенн ихъ къ точкѣ плавленн. Можно было бы думать поэтому, что на одинаковыхъ разстояннхъ отъ температуръ плавленн законъ Дюлонга и Петн будетъ болѣе точенъ. Но это предположенн не оправдывается, ибо если углеродъ, кремннй, боръ, при среднихъ температурахъ вовсе не слѣдующнхъ закону, представляютъ самые тугоплавкнхъ элементы; то съ другой стороны, сѣра и фосфоръ (бѣлый) отступаютъ отъ закона болѣе, чѣмъ напр., платина и желѣзо. Физическая изомерн элементовъ тоже не объясняетъ отступленн отъ закона, потому что разнчнн въ теплоемкостяхъ одного и того же элемента, обуславливаемые физической изомернею, такъ малы, что не влнютъ замѣтнымъ образомъ на величнну произведенн изъ ная на теплоемкость.

Въ настоящее время принимаютъ изъ многихъ кратныхъ величнн для ная ту величнну, которая, будучи умножена на теплоемкость въ твердомъ состоянн, даетъ одно и то же произведенн для всѣхъ элементовъ, в съ дробью, отъ 6,0 до 6,9 <sup>1)</sup>. Произведенн менѣе 6,0 представляютъ:

Мѣдь	5,9 (Коппъ) <sup>2)</sup>	Сѣра (кряст.)	5,7 (Реньо)
Селенъ	5,9	„	5,2 (Коппъ) <sup>4)</sup>
Фосфоръ (бѣлый)	5,8 (Реньо) <sup>3)</sup>		

<sup>1)</sup> Най, дающнхъ равннхъ произведенн съ теплоемкостями, называются *термическими эквивалентами*.

<sup>2)</sup> По опредѣленню теплоемкости Реньо, произведенн  $= 6,0$ .

<sup>3)</sup> По Коппу 6,2.

<sup>4)</sup> Реньо опредѣлялъ теплоемкость въ предѣлахъ температуръ, изъ которыхъ одна была близка къ точкѣ плавленн сѣры; Коппъ измѣрялъ при болѣе низкой температурѣ.

Алюминій	5,8 (Реньо)	Кремній	4,6—4,9	} при среднихъ температурахъ
„	5,5 (Коппъ)	Углеродъ	1,7—3,4	
		Боръ (Крист.)	2,7	

Вообще можно замѣтить, что металлоиды представляютъ меньшія атомныя теплоемкости, чѣмъ металы. Атомную теплоемкость элементовъ въ твердомъ состояніи, т. е. произведеніе пая на теплоемкость въ твердомъ состояніи, можно находить непрямымъ путемъ изъ теплоемкости твердыхъ веществъ, въ составъ которыхъ входитъ данный элементъ. Коппъ показалъ, что если изображать составъ вѣхъ веществъ термическими эквивалентами, а для тѣхъ элементовъ, которые, какъ кислородъ, водородъ, азотъ, неизвѣстны въ твердомъ состояніи, принимать за пай количества ихъ, занимающія въ газообразномъ состояніи равные объемы, то атомныя теплоемкости химическихъ соединений, въ твердомъ состояніи, равны суммѣ атомныхъ теплоемкостей элементовъ, входящихъ въ составъ ихъ. Атомною теплоемкостью соединенія называютъ произведеніе изъ величины пая этого соединенія на его теплоемкость. Поэтому въ соединеніяхъ элементовъ, удовлетворяющихъ закону Дюлонга и Пети, если пай =  $P$ , теплоемкость =  $c$ , а число паявъ простыхъ веществъ, входящихъ въ соединеніе, равно  $n$ , то

$$\frac{Pc}{n} = \text{постоянному.}$$

Напр. сѣристое серебро имѣетъ теплоемкость 0,0746, его пай 248, составъ изображается  $\text{Ag}_2\text{S}$ , слѣдовательно въ немъ 3 пая. Атомная теплоемкость  $(Pc) = 0,0746 \times 248 = 18,5$ , а

$$\frac{0,0746 \times 248}{3} = 6,1.$$

Такимъ образомъ, законъ Дюлонга и Пети оказывается справедливымъ для элементовъ не только въ свободномъ состояніи ихъ, но и при нахожденіи ихъ въ соединеніяхъ. Законъ Коппа даетъ возможность опредѣлять теплоемкость элементовъ, для которыхъ она не опредѣлена прямымъ способомъ, даже для элементовъ не извѣстныхъ въ твердомъ состояніи. Въ тѣхъ же случаяхъ, когда теплоемкость элемента, вычисленная изъ теплоемкости его соединенія, могла быть также опредѣлена прямымъ путемъ, послѣдняя оказывалась близкою къ вычисленной. Но это бываетъ справедливо не во вѣхъ случаяхъ, и законъ Коппа, также какъ Дюлонга и Пети, представляетъ исключенія, не говоря уже о томъ, что оба эти закона только приближенные. Законъ Коппа требуетъ, чтобы для одного и того же элемента вычислялась одна и та же теплоемкость изъ различныхъ его соединеній—черезъ вычитаніе изъ атомныхъ теплоемкостей этихъ соединеній суммы атомныхъ теплоемкостей остальныхъ элементовъ, входящихъ въ ихъ составъ. Между тѣмъ это то-

1) Tollinger, Zeitschr. f. Ch. 1871, 32.

жество замѣчается не всегда. Такъ Толлигеръ <sup>1)</sup> вычисляетъ изъ своихъ опредѣлений теплоемкостей нашатыря и азотнокислаго аміака теплоемкость азота при помощи чиселъ Коппа для остальныхъ элементовъ, въ нихъ находящихся, и находитъ атомную теплоемкость его 4,73 изъ тепл. нашатыря и 6,6 изъ тепл. азотнокислаго аміака. Для твердыхъ кислорода и водорода Коппъ вычисляетъ атомныя теплоемкости 4 и 2,3, что согласно со сдѣланнымъ выше замѣчаніемъ, что металлоиды обладаютъ вообще малыми атомными теплоемкостями.

Теплоемкости углерода, бора и кремнія были въ послѣдніе года вновь предметомъ изслѣдованій, и оказалось, что онѣ значительно возрастаютъ съ температурою, гораздо быстрее, чѣмъ теплоемкости другихъ элементовъ. Для углерода нашли это независимо другъ отъ друга Веберъ и Дьюаръ, а для кремнія и бора Веберъ <sup>1)</sup>. Дьюаръ нашелъ теплоемкость газоваго угля при 2000° (температура пламени гремучаго газа) 0,5, такъ что при этой температурѣ атомная теплоемкость его 6,0. Веберъ въ своихъ опредѣленіяхъ теплоемкости алмаза доходилъ почти до 1000° и нашелъ для него теплоемкость 0,4589 при 985°. Изъ своихъ опредѣленій Веберъ находитъ, что возрастаніе теплоемкости углерода, бора и кремнія съ температурою, сначала очень быстрое, по мѣрѣ возвышенія температуры замедляется болѣе и болѣе, такъ что для бора и углерода около 600°, а для кремнія около 200° теплоемкость дѣлается мало измѣняемою при дальнѣйшемъ нагрѣваніи, или, вѣрнѣе сказать, измѣняемою не сильнѣе, чѣмъ теплоемкости другихъ элементовъ. Эти постоянныя теплоемкости суть: 0,46 для алмаза, 0,50 для бора, и 0,205 для кремнія, такъ что атомныя теплоемкости ихъ при высокихъ температурахъ 5,5; 5,5 и 5,8.

Теплоемкости газообразныхъ элементовъ представляютъ правильность, подобную закону Дюлонга и Пети. Для несгораемыхъ газовъ, водорода, кислорода и азота теплоемкости (отнесенныя къ 1 вѣса при постоянномъ давленіи) обратно пропорціональны ихъ наямъ или простѣйшимъ кратнымъ числамъ насвѣ. Атомныя теплоемкости хлора и паровъ брома близки между собою, но значительно отличаются отъ атомныхъ теплоемкостей 3-хъ предыдущихъ газообразныхъ элементовъ. Произведенія изъ теплоемкостей на общепринятыя напъ этихъ элементовъ слѣдующія:

для водорода	3,409
• кислорода	3,48
• азота	3,41
• хлора	4,29
• брома	4,43.

<sup>1)</sup> Dewar, Philos. Mag. [4], 44, 461; 1872. Weber, Pogg. Ann. 147, 311; 1872 (Jahresb. f. Ch. 1872, 53, 54); Jahresb. f. Ch. 1874, 63.

Изъ чиселъ для 3 первыхъ газовъ видно, что атомная теплоемкость газообразныхъ элементовъ имѣетъ величины другаго порядка, чѣмъ атомная теплоемкость твердыхъ элементовъ: первая почти вдвое меньше второй <sup>1)</sup>).

7) *Законъ изоморфизма*: химическія соединенія при замѣщеніи въ нихъ одного элемента другимъ, при сохраненіи всѣхъ прочихъ, часто не измѣняютъ своей кристаллической формы. Этотъ законъ найденъ Митчерлихомъ въ 1820 году. Онъ указалъ одинаковость кристаллической формы фосфорнокислыхъ съ формою мышьяковокислыхъ солей, а также одинаковость формъ различныхъ природныхъ углекислыхъ солей и между легкимъ и тяжелымъ шпатомъ. Митчерлихъ назвалъ это явленіе *изоморфизмомъ*, понимая подъ нимъ одинаковость кристаллической формы у сходныхъ, аналогично составленныхъ веществъ.

Съ тѣхъ поръ, какъ замѣчена эта правильность, стараются выбирать для наевъ тѣ величины, при которыхъ изоморфныя вещества являются составленными изъ одинаковаго числа наевъ. Напр. марганцовокислое кали имѣетъ одинаковую кристаллическую форму съ хлорнокислымъ кали; первое состоитъ изъ калия, марганца и кислорода, второе—изъ калия, хлора и кислорода; притомъ отношеніе количества кислорода къ количеству калия въ обѣихъ соляхъ одинаково. Слѣдовательно можно представлять себѣ, что первая соль произошла изъ второй чрезъ замѣщеніе хлора марганцемъ. Изъ существованія закона наевъ необходимо вытекаетъ, что замѣщеніе это должно быть пропорціонально наямъ или простѣйшимъ кратнымъ наевъ. Посмотримъ теперь, какъ выразится это замѣщеніе при принятіи разныхъ наевъ для участвующихъ здѣсь элементовъ.

1) Если  $K=39,1$ ,  $O=8$ ,  $Mn=27,5$ ,  $Cl=35,5$ , то  
 марганцовокислое кали будетъ  $KMn_2O_8$   
 хлорнокислое кали            "      $KClO_5$

2) Если  $K=39,1$ ,  $O=16$ ,  $Mn=27,5$ ,  $Cl=35,5$ , то  
 марганцовокислое кали            $KMn_2O_4$   
 хлорнокислое кали                  $KClO_4$

3) Если  $K=39,1$ ,  $O=16$ ,  $Mn=55$ ,  $Cl=35,5$ , то  
 марганцовокислое кали            $KMnO_4$   
 хлорнокислое кали                  $KClO_4$

Такимъ образомъ только при 3-ей системѣ наевъ эти два изоморфныя вещества получаютъ аналогичное выраженіе состава. 3-я система и есть та, которая теперь общепринята.

Въ самомъ формулированіи закона изоморфизма было уже выражено, что не всегда при замѣщеніи элементовъ въ соединеніяхъ кристаллическая форма

<sup>1)</sup> Объ атомной теплоемкости см. Regnault Jahresb. f. Ch. 1861, 26; ib. 1863, 83; Корр, ib. 1864, 37.



не мѣняется. Напр. окисъ желѣза кристаллизуется въ гексагональной системѣ, а окисъ сурьмы въ правильной или ромбической; изъ нихъ первая изображается формулою  $Fe_2O_3$ , а вторая  $Sb_2O_3$ . Закисъ мѣди,  $Cu_2O$ , кристаллизуется въ правильной системѣ, а вода,  $H_2O$ , въ гексагональной. Перекисъ марганца,  $MnO_2$ , ромбической системы, а гауеритъ, представляющій двуѣрнитый марганецъ,  $MnS_2$ , правильной системы. Мышьяковій колчеданъ,  $FeAsS$ , ромбической системы; никелевый блескъ,  $NiAsS$ , правильной системы. Муравьинокислый стронціанъ съ  $1/2$ -наемъ воды кристаллизуется въ ромбической системѣ; муравьинокислая окисъ кадмія, тоже съ  $1/2$ -наемъ воды, кристаллизуется въ одноклиномѣрной, и т. п. Митчерлихъ полагаеъ, что эти отступленія могутъ быть объясняемы существованіемъ диморфизма, и что, такимъ образомъ, часто мы знаемъ изъ двухъ формъ только одну, и именно ту, которая отлична отъ извѣстной формы аналогичнаго соединенія. Отчасти это объясненіе вѣрно, но общее значеніе его все-таки гипотетично.

8) *Электролитическій законъ*: при электролизѣ нѣсколькихъ химическихъ соединеній, разлагаемыхъ однимъ и тѣмъ же гальваническимъ токомъ, проходящимъ послѣдовательно черезъ нихъ, количества элементовъ, выдѣляемые на электродахъ, пропорціональны ихъ паямъ, или простѣйшимъ кратнымъ паявъ. Относительныя количества элементовъ, выдѣляемыя однимъ и тѣмъ же токомъ, называются *электрическими эквивалентами*. Законъ электрическихъ эквивалентовъ найденъ Фарадеемъ въ 1834 г.

Одинъ и тотъ же элементъ, какъ показалъ Бекерель и другіе, можетъ имѣть нѣсколько электрическихъ эквивалентовъ; но въ такихъ случаяхъ всегда одинъ есть простое кратное число другого. Такъ, ртуть въ соляхъ окиси имѣетъ электр. эквив. 100 (если электр. эквив. водорода=1), а въ соляхъ закиси 200; тоже для солей окиси и закиси желѣза, окиси и закиси мѣди, окиси и закиси олова и др.

Просматривая перечисленные здѣсь стехиометрическіе законы, мы замѣчаемъ, что во многихъ изъ нихъ упоминается о какихъ-нибудь *эквивалентахъ*—химическихъ, термическихъ, электрическихъ. Къ нимъ можно было бы присоединить еще объемные эквиваленты, т. е. вѣсовыя количества элементовъ, занимающія равныя объемы въ газообразномъ состояніи (см. законъ Гей-Люссака), и кристаллическіе эквиваленты, соответствующіе закону изоморфизма. Другими словами, если сравнивать между собою различные элементы по производимому ими химическому или физическому дѣйствию, то замѣчается, что для произведенія одного и того же эффекта требуются различныя вѣсовыя количества разныхъ элементовъ; эти относительныя количества и представляютъ эквиваленты по отношенію къ разсматриваемому дѣйствию. При формулированіи нѣкоторыхъ изъ этихъ законовъ упоминалось уже, что эквиваленты одного и того же элемента, но различнаго рода, напр. химическіе,

термическіе и пр., находятся въ простыхъ кратныхъ отношеніяхъ между собою, такъ какъ упоминалось обыкновенно, что извѣстнаго рода эквиваленты пропорціональны наямъ или ихъ кратнымъ числамъ. Многіе склонны думать, что эквиваленты разнаго рода не только пропорціональны другъ другу, но и равны. Полагаютъ, что вѣсовыя количества, соответствующія всѣмъ этимъ эквивалентамъ, пропорціональны въ то же время вѣсамъ тѣхъ мельчайшихъ частицъ, изъ собранія которыхъ, по атомистической теоріи, составлены всѣ тѣла. Такимъ образомъ, въ вѣсахъ атомовъ видятъ настоящую причину существованія и равенства разныхъ эквивалентовъ. Что касается причины существованія эквивалентовъ и причины кратности эквивалентовъ одного рода съ эквивалентами другаго, то положительная наука не можетъ дать въ настоящее время никакого удовлетворительнаго отвѣта. Мнѣніе же о тождествѣ эквивалентовъ разнаго рода (для одного и того же элемента) положительно невѣрно, какъ это показали еще въ тридцатыхъ годахъ Берцеліусъ, Митчеллихъ, Дюма. Полное тождество эквивалентовъ разнаго рода невѣроятно уже потому, что химическихъ эквивалентовъ можетъ быть нѣсколько для одного и того же вещества и не только при сравненіи соединеній его съ различными веществами, но даже и въ соединеніяхъ съ однимъ и тѣмъ же элементомъ. Это утверждается закономъ кратныхъ отношеній, а также существованіемъ двухъ электрическихъ эквивалентовъ для нѣкоторыхъ металловъ, и многіе химики даже прямо принимали по два эквивалента для одного и того же метала<sup>1)</sup>. Но, съ другой стороны, нельзя отрицать и того, что въ большинствѣ случаевъ изъ нѣсколькихъ химическихъ эквивалентовъ какаго-нибудь элемента можно выбрать такой, который будетъ въ то же время эквивалентомъ (а не кратнымъ отъ него) при всѣхъ физическихъ дѣйствіяхъ, для которыхъ извѣстно существованіе эквивалентовъ. Другими словами, если извѣстное вѣсовое количество  $a$  какаго-нибудь элемента производитъ равное химическое дѣйствіе съ нѣкоторымъ количествомъ  $b$  втораго элемента, то часто то же самое количество  $a$  перваго элемента выдѣляетъ то же количество тепла при своемъ охлажденіи на  $1^\circ$ , какъ и количество  $b$  втораго; въ газообразномъ состояніи занимаютъ эти вѣсовыя количества  $a$  и  $b$  равные объемы; тѣ же количества замѣщаютъ другъ друга въ кристаллахъ безъ измѣненія ихъ формы; тѣ же количества выдѣляются изъ соединеній однимъ и тѣмъ же электрическимъ токомъ въ одно и то же время.

Сравненіе элементовъ по отношенію къ ихъ эквивалентамъ не можетъ быть полнымъ уже потому, что только для немногихъ элементовъ (хлора, брома, іода, кислорода, кадмія) были опредѣлены эквиваленты всѣхъ перечисленныхъ родовъ. Большею же частію извѣстно только 4 или даже 3 раз-

<sup>1)</sup> Напр. жераровскіе *ferricum* и *ferosum*, *cupricum* и *cuprosum*, и т. п.

личныхъ эквивалента для одного и того же простаго вещества. Происходить это отъ разныхъ причинъ: многіе элементы испаряются при такихъ высокихъ температурахъ, что не могла быть определена ихъ плотность пара; другіе, представляя очень рѣдкія вещества, вообще были изучены сравнительно слабо; третьи не могли быть выдѣлены токомъ (напр. углеродъ), да и вообще изученіе электролитическаго закона значительно усложняется вслѣдствіе существованія вторичныхъ дѣйствій тока. Вслѣдствіе всего этого, въ настоящее время и невозможно разгруппировать всѣ элементы по отношенію ихъ разнородныхъ эквивалентовъ между собою. Одно только можно утверждать и теперь, какъ это было уже замѣчено выше, что отношеніе разнородныхъ эквивалентовъ 1:1 не представляютъ *всѣ* элементы. Это видно уже при сравненіи другъ съ другомъ тѣхъ немногихъ элементовъ, для которыхъ определены всѣ роды эквивалентовъ.

Напъ хлора, брома, іода, дающіе наиболѣе простыя формулы для выраженія состава ихъ различныхъ соединеній, если най водорода 1, будутъ 35,46:79,9:126,8. Пропорціонально этимъ количествамъ они замѣщаютъ другъ друга въ соединеніяхъ съ водородомъ, металлами и въ органическихъ соединеніяхъ. Эти же количества занимаютъ въ газообразномъ состояніи равные объемы; пропорціонально этимъ же количествамъ происходитъ изоморфное замѣщеніе другъ другомъ въ кристаллахъ; тѣ же числа представляютъ электрическіе эквиваленты; наконецъ эти же количества представляютъ вѣроятно ихъ термическіе эквиваленты, во всякомъ случаѣ для твердыхъ брома и іода. Атомная теплоемкость хлора (газообразнаго) хотя и несогласна съ атомною теплоемкостію Н, О и N, но одинакова съ атомною теплоемкостію паровъ брома. Такимъ образомъ эти 3 элемента, и пока только они, представляютъ полное согласіе въ величинахъ разныхъ эквивалентовъ: одно и то же количество элемента, равнодѣйствующее нѣкоторому количеству другаго элемента въ химическомъ отношеніи, равнодѣйствуетъ тому же количеству его и въ другихъ случаяхъ.

Цѣмъ кислорода (по отношенію къ Н=1) принимаютъ 16. 16 гр. его занимаютъ въ газообразномъ состояніи тотъ же объемъ, какъ напъ водорода, хлора, брома, іода; термическій эквивалентъ его тоже=16, потому что атомная теплоемкость тогда приблизительно та же, какъ у водорода. 16 ч. кислорода замѣщаютъ 19 ч. фтора съ сохраненіемъ кристаллической формы <sup>1)</sup> а 19 есть най фтора. Между тѣмъ въ большей части соединеній 35,46 ч. Cl, 79,9 ч. Br и 126,8 ч. I замѣщаются не 16-ю, а 8-ю частями кислорода. Электрическій эквивалентъ кислорода не 16, а тоже 8.

<sup>1)</sup> Мариньякъ получилъ изоморфныя соединенія  $\text{Cu WO}_2 \text{F}_4$  и  $\text{Cu TiF}_6$  (Jahresb. f. Ch. 1862).

Эквивалентныя отношенія кадмія представляютъ еще большія разногласія. Пай его 112 ( $H=1$ ), это въ то же время его термической эквивалентъ; изоморфное замѣщеніе его <sup>1)</sup> съ Zn, Mn, Mg и проч. происходитъ въ количествѣ 112 ч. кадмія на количества, соответствующія 1 паю каждаго изъ этихъ металовъ. При исключительно-химическомъ замѣщеніи 112 ч. кадмія могутъ замѣщать нѣкоторые металы по 1 паю ихъ, а другіе по 2 (K, Na, Li, Ag, Tl). По отношенію къ водороду химической эквивалентъ кадмія тоже не 112, а 56. Это же число представляетъ его электрической эквивалентъ. Наконецъ это же число есть его объемный эквивалентъ, потому что это въ-совое количество, а не 112, занимаютъ въ парахъ такой же объемъ, какъ 1 въсовая часть водорода.

Примѣры совпаденія разныхъ эквивалентовъ представляютъ и другіе элементы, менѣе полно изслѣдованные, чѣмъ только что упомянутые. Такъ ртуть подобно кадмію имѣетъ объемный эквивалентъ вдвое меньше общепринятаго пая, который совпадаетъ съ термическимъ эквивалентомъ. Химическихъ эквивалентовъ у ртути два, одинъ въ соляхъ окиси, другой въ соляхъ закиси; соответственно этому электрическихъ эквивалентовъ тоже два. Фосфоръ и мышьякъ имѣютъ, напротивъ того, объемные эквиваленты вдвое больше термическихъ. Изъ сомнѣній, что болѣе разнообразное изслѣдованіе физическихъ свойствъ различныхъ элементовъ откроетъ еще больше отступленій отъ правила, что эквиваленты разныхъ родовъ для одного и того же элемента одинаковы. Поэтому можно утверждать только, что эти *различные эквиваленты находятся въ простыхъ кратныхъ отношеніяхъ другъ къ другу*, и что очень часто это отношеніе 1:1. Кратность разнородныхъ эквивалентовъ между собою представляетъ болѣе широкій законъ, чѣмъ законъ кратныхъ отношеній въ составѣ; этотъ послѣдній законъ есть частный случай перваго. Кратность отношеній между разнородными эквивалентами устанавливаетъ тѣсную связь между химизмомъ и всякими другими физическими проявленіями вещества; она показываетъ, на сколько похожи химическія явленія на физическія.

*Выборъ чиселъ для паявъ.* Выборъ чиселъ для паявъ можетъ идти въ двухъ направленіяхъ: 1) требуется опредѣлить пай какого элемента принять за единицу, 2) какой эквивалентъ изъ кратныхъ другъ другу у одного и того же элемента выбрать за пай его.

Прежде принимали за 1 (или, точнѣе говоря, за 10 и за 100) пай кислорода, очевидно основываясь на томъ соображеніи, что кислородъ способенъ давать соединенія со всеми элементами, кромѣ фтора (элемента, представляющаго наибольшее сходство съ кислородомъ изъ всѣхъ извѣстныхъ).

<sup>1)</sup> Въ двойной сернокислой соли его съ сернокислымъ кали и  $6H_2O$ .

Въ настоящее время принимаютъ за единицу най водорода, обладающій наименьшимъ наемъ изъ всѣхъ элементовъ. Выгода здѣсь та, что всѣ най выражаются при этомъ болѣе простыми числами, часто не представляющими даже дробей. Кромѣ этой, чисто практической выгоды, доказывали необходимость принятія водороднаго нае за 1 еще такъ называемою гипотезою Прюта (Prout, англичанинъ). Онъ полагалъ, что най всѣхъ элементовъ въ точности кратны съ наемъ водорода, т. е. если  $H=1$ , то всѣ най выражаются совершенно точно цѣлыми числами, безъ дробей; онъ полагалъ затѣмъ, что водородъ есть первичная матерія, чрезъ постепенное сгущеніе которой (полимеризацію — какъ выразились бы теперь) произошли всѣ элементы. Что касается кратности наевъ съ наемъ водорода, то можно утверждать въ настоящее время, послѣ очень тщательныхъ опытовъ Мариньяка и Стасса, сдѣланныхъ независимо одинъ отъ другихъ и давшихъ согласныя числа, что всеобщей кратности не существуетъ, хотя нѣкоторые, можетъ быть даже, многіе элементы, дѣйствительно изъюгутъ най, кратные отъ нае водорода. Что най хлора не выражается цѣлымъ числомъ, признаетъ даже Дюма, защитникъ гипотезы Прюта, и выражаетъ его на основаніи своихъ опытовъ числомъ 35,5. И потому Дюма прибѣгаетъ къ такому объясненію: най кратны не отъ 1 водорода, но отъ 0,5. Но и это не вѣрно, потому что Мариньякъ нашелъ най хлора 35,455, а Стассъ въ 1860 г. 35,460, въ 1867 г. (другими способами) 35,458. Такимъ образомъ разногласіе между этими двумя точнѣйшими опредѣленіями почти въ 10 разъ меньше, чѣмъ разниця средняго изъ этихъ опредѣленій нае отъ теоретическаго 35,50. Най іода представляетъ, по опытамъ Стасса и Мариньяка, отступленіе въ—0,15 отъ цѣлаго числа (или 0,11%); калий по опытамъ Стасса отстаетъ на +0,13 (при величинѣ нае 39, слѣд. на 0,33%) и т. п. Но съ другой стороны Мариньякъ вѣрно замѣчаетъ, что все-таки числа, даваемые Стассомъ для наевъ, очень близки къ цѣлымъ числамъ. Дѣйствительно най 9 элементовъ, данные Стассомъ въ 1865 году <sup>1)</sup>, если исключить хлоръ, представляютъ первую десятичную цифру 0, 1, 9, и только іодъ представляетъ въ первой децималѣ 8. Такъ что слѣды какой-то правильности есть, но отступленія отъ цѣлыхъ чиселъ во всякомъ случаѣ значительно больше ошибокъ опыта.

Выше было указано, что выборъ нае изъ нѣсколькихъ кратныхъ между собою чиселъ основанъ на нѣкоторомъ произволѣ. Поэтому въ разное время давали перевѣсъ различнымъ соображеніямъ при выборѣ числа. Такъ Верцеліусъ старался выбирать такія числа, при которыхъ получаются наиболѣе простые формулы для выраженія состава. Если читатель взглянетъ на примѣры, приведенные на с. 384, то увидитъ на формулахъ воды, какъ вліяетъ

<sup>1)</sup> См. Jahresb. f. Ch. 1865, 16.

на сложность формулы выборъ того или другаго числа для пая. После того, когда были опредѣлены пай многихъ элементовъ на основаніи принципа простоты формулъ, для опредѣленія паявъ другихъ элементовъ часто руководствовались изоморфизмомъ ихъ соединеній съ соединеніями элементовъ, пай которыхъ уже установлены.

Въ основаніи системы паявъ, принимаемыхъ въ наше время, можно сказать, лежатъ термическіе эквиваленты. Стоитъ только взглянуть на прилагаемую ниже таблицу стехиометрическихъ величинъ, чтобы увидать, что ни одинъ элементъ не имѣетъ пая *кратнаго* отъ термическаго эквивалента, т. е. всегда пай отнесенъ къ термическому эквиваленту, какъ 1:1. Между тѣмъ какъ ни одинъ изъ прочихъ эквивалентовъ не бываетъ во всѣхъ случаяхъ равенъ паяу. Такъ химическій эквивалентъ кислорода болышею частію вдвое меньше пая, объемный эквивалентъ ртути и кадмія вдвое меньше ихъ паявъ и т. д.

Атомная теплоемкость представляетъ главное, но не единственное пособіе при установленіи пая. Объемными эквивалентами, несмотря на противорѣчіе ихъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ съ термическими эквивалентами, тоже пользуются. Сверхъ того пользуются, какъ и во времена Берцелиуса, изоморфизмомъ, и еще однимъ средствомъ, введеннымъ въ употребленіе Жераромъ и Лораномъ, и состоящимъ въ опредѣленіи наименьшаго количества вещества, входящаго въ молекулу, или химическую частицу. Ко всѣмъ этимъ способамъ прибѣгаютъ, если теплоемкость элемента въ твердомъ состояніи неизвѣстна, или не слѣдуетъ закону Дюлонга и Пети.

*Химическая частица, или молекула.* Молекулою, понятіе о которой введено въ науку въ 40-хъ годахъ, называютъ наименьшее, относительное количество вещества, существующее въ свободномъ состояніи и какъ входящее въ реакціи или выделяющееся при реакціяхъ. Наименьшее количество элемента, входящее въ молекулу называютъ *весомъ его атома*. Подобно тому какъ за 1 паявъ принимаютъ пай водорода, за 1 молекулу принимаютъ вѣсъ молекулы водорода, которая условно принята равною 2 паямъ или атомамъ водорода. Молекулу опредѣляютъ прежде всего на основаніи соображеній двоякаго рода: 1) принимаютъ, что молекулы всѣхъ веществъ занимаютъ въ парообразномъ состояніи равные объемы, другими словами, условилсь называть молекулами такія вѣсовыя количества веществъ, которые занимаютъ въ парахъ равные объемы; 2) выводятъ изъ сравненія реакцій, въ которыя вступаютъ данное соединеніе, или при которыхъ оно образуется изъ другихъ веществъ, наименьшее относительное количество вещества, эквивалентное двумъ вѣсовымъ частямъ водорода. Опытъ показываетъ, что чаще молекула, опредѣленная вторымъ способомъ, удовлетворяетъ первому условію. Тѣмъ не менѣе второй способъ допускаетъ порядочный произволъ, когда штъ возможности проверить его первымъ способомъ.

Для опредѣленія молекулярнаго вѣса пользуются и другими способами, болѣе второстепенными: аналогіей по составу, реакціямъ и физическимъ свойствамъ, съ другими соединеніями, молекулярный вѣсъ которыхъ извѣстенъ; закономъ *четныхъ суммъ*, о которомъ сейчасъ будетъ сказано; и наконецъ точками кипѣнія. Значеніе точекъ кипѣнія для опредѣленія вѣса молекулы, когда приходится выбирать изъ нѣсколькихъ кратныхъ между собою величинъ, видно изъ того, что съ возрастаніемъ молекулярнаго вѣса точка кипѣнія въ большинствѣ случаевъ повышается <sup>1)</sup>; и потому сравнительная высота и низкость точки кипѣнія, при сличеніи съ точками кипѣнія аналогичныхъ соединеній, указываетъ наиболѣе вѣроятный молекулярный вѣсъ. Законъ *четныхъ суммъ*, подмѣченный Лораномъ и Жераромъ, состоитъ въ томъ, что суммы чиселъ аевъ водорода, галогеновъ, азота, фосфора, калия, натрія, серебра, находящихся въ молекулѣ, всегда бывають четными. Напр.

Вѣсъ молекулы уксусной кислоты	$C_2H_4O_2$ ,	сумма числа аевъ Н	4
» » уксуснаго эфира	$C_4H_8O_2$ ,	» » » »	8
» » хлористаго ацетила	$C_2H_3OCl$ ,	» » » Н и Cl	4
» » ацетонитрила	$C_2H_3N$ ,	» » » Н и N	4

Такимъ образомъ, если вѣсъ молекулы не опредѣленъ другими способами, и простѣйшая формула, получаемая на основаніи анализа, представляетъ нечетную сумму аевъ названныхъ элементовъ, то для полученія молекулярнаго вѣса нужно по крайней мѣрѣ удвоить число вѣсхъ, входящихъ въ формулу. Если вѣса атомовъ какихъ нибудь элементовъ, заключающихся въ разсматриваемомъ соединеніи, уже опредѣлены, то они тоже могутъ служить къ опредѣленію вѣса молекулы этого соединенія; потому что принимается, что молекула не можетъ заключать дробные коэффициенты при аевхъ.

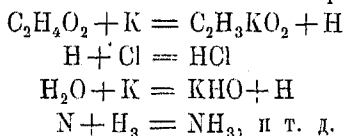
Вѣсь эти способы опредѣленія молекулярныхъ вѣсовъ оказываются въ согласіи между собою, когда идетъ рѣчь объ органическихъ соединеніяхъ. Менѣе полное согласіе представляютъ соединенія неорганическія, а также элементы при сравненіи ихъ молекулъ съ молекулами сложныхъ веществъ.

Величина молекулы какого нибудь сложнаго вещества болѣею частію та же самая, какъ и величина его аия <sup>2)</sup>; но для элементовъ болѣею частію бывають иначе. Молекулярный вѣсъ элемента обыкновенно превышаетъ вѣсъ его аия, вдвое, втрое, вчетверо, вшестеро. Принятіе двухъ аевъ въ одной

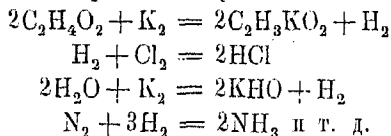
<sup>1)</sup> Противорѣчіе съ этимъ правиломъ представляютъ простые эфиры предѣльныхъ спиртовъ; такъ какъ эти эфиры, несмотря на болѣшую молекулу, кипятъ при болѣе низкихъ температурахъ, чѣмъ ихъ спирты.

<sup>2)</sup> Исключеніе представляютъ напр. діазъ, молекула котораго  $C_2N_2$ , вдвое болѣе аия; потому что плотность газа и реакціи ціна соответствуютъ количеству  $C_2N_2$ , между тѣмъ какъ въ соединеніяхъ, напр., въ ціаноуксусной кислотѣ  $C_2H_3(CN)O_2$ , онъ находится въ количествѣ CN.

молекулы для водорода, хлора, калия, азота, основано: 1) на томъ, что въ парахъ они занимаютъ объемы равные между собою и съ объемами паровъ молекулярныхъ вѣсовъ сложныхъ веществъ. 2) на томъ, что сумма атомъ Н, Cl, K, N и пр. въ молекулу четная. Такимъ образомъ, утверждаютъ, что вѣсовые количества  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $K_2$ ,  $N_2$  сравнимы съ количествами HCl,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$  и пр. А такъ какъ молекула есть наименьшее количество вещества, вступающее въ реакцію или образующееся въ реакціи, то должно принять, что элементы эти никогда не реагируютъ иначе, какъ въ видѣ двухъ атомъ. Дѣйствительно, если мы станемъ разсматривать реакціи ихъ съ органическими веществами, то увидимъ множество случаевъ, въ которыхъ участвуетъ не меньше 2 атомъ на 1 молекулу органическаго соединенія. Такъ при замѣщеніи водорода хлоромъ и бромомъ всегда 1 пай хлора или брома вступаетъ на мѣсто 1 пая Н въ органическое соединеніе (напр.  $CH_4$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_2H_4O_2$  и пр.), въ то время какъ другой пай Cl или Br соединяется съ выдѣлвшимся атомъ водорода, образуя HCl или HBr. Точно также никогда не присоединяется къ 1 мол. органическаго соединенія меньше  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ; при дѣйствіи жара на органическія вещества, если выдѣляется водородъ, то не иначе какъ  $H_2$ ,  $H_4$  и т. д. Нѣкоторыя неорганическія реакціи повидимому подтверждаютъ это, такъ  $H_2$  входитъ въ соединенія съ O, S, Se, образуя  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ;  $Cl_2$  даетъ  $Cl_2O$ ,  $N_2-N_2O$ ,  $K_2-K_2O$ . Но затѣмъ мы имѣемъ множество реакцій, въ которыхъ принятіе 2 атомъ названныхъ элементовъ не составляетъ необходимости. Напр.



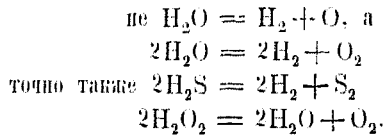
Чтобы быть послѣдовательными и принимать и въ этихъ реакціяхъ участіе не менѣе, какъ двухъ атомъ, химики принуждены удваивать члены этихъ уравненій. Такимъ образомъ пишутъ



Слѣдовательно послѣдовательное проведеніе понятія о молекулахъ требуетъ усложненія реакцій, которыя сами по себѣ очень просты, нѣкоторыми фикціями. Такъ напр. такая простая реакція, какъ соединеніе хлора съ водородомъ, изображается въ болѣе сложной формѣ подъ видомъ двойнаго разложенія. Говорятъ, что дѣйствіе хлора на водородъ подобно дѣйствію его напр. на болотный газъ; но второе дѣйствіе во всякомъ случаѣ сложнее перваго, потому что въ него входитъ образованіе хлороводорода только какъ

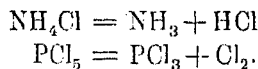


одна изъ частей всего процесса. Но фиктивное усложненіе реакцій этому не ограничивается. Молекула кислорода должна быть  $O_2$ , серы  $S_2$ , и пр., потому что только эти количества ихъ занимаютъ въ парахъ объемы, равные  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $HCl$ ,  $H_2O$  и вообще равные объему молекулъ. Въ такомъ случаѣ разложеніе воды дѣйствиельно жара и электрическаго тока будетъ



Если же главнѣйшія реакціи воды, ея синтезъ изъ элементовъ и ея разложеніе на элементы, требуютъ участія не менше  $2H_2O$ , то спрашивается, не должно ли считать ея молекулу не  $H_2O$ , а  $H_4O_2$ ? Но такая молекула противорѣчитъ плотности пара воды.

Другаго рода трудности молекулярной теоріи представляютъ нѣкоторыя соединенія, молекулярные вѣса которыхъ, основанные на опредѣленіи атомныхъ вѣсовъ элементовъ, въ нихъ содержащихся, занимаютъ въ парахъ вдвое большій объемъ, чѣмъ  $H_2$  и молекулы большинства другихъ веществъ. Таковы пятихлористый фосфоръ, нашатырь, циангетый амоній, и др. Такимъ образомъ если бы принять для этихъ соединеній за молекулы тѣ вѣса, которые занимаютъ объемы одинаковые съ прочими молекулами, то пришлось бы выражать ихъ составъ формулами  $P_{1/2}Cl_{2 1/2}$ ,  $N_{1/2}H_2Cl_{1/2}$ , и т. п., т. е. принимать въ нихъ дробные коэффициенты при пакахъ, что, какъ мы видѣли не допускается молекулярною теорією. Эту трудность господствующая теорія старается устранить тѣмъ, что предполагаетъ разложеніе этихъ соединеній въ моментъ испаренія.



Изъ протсходящихъ двухъ веществъ, каждое занимаетъ такой объемъ, какъ  $H_2$ ; а потому понятно, что смѣсь ихъ занимаетъ объемъ, какъ  $H_2$ . Слѣдовательно то, что принималось за плотность пара  $NH_4Cl$ , есть на самомъ дѣлѣ плотность смѣси газовъ  $NH_3$  и  $HCl$ . При охлажденіи же, въ моментъ перехода въ твердое состояніе, эти газы вновь соединяются, образуя первоначальное соединеніе; и такимъ образомъ, кажется, что какъ будто испареніе происходитъ безъ разложенія. Дѣйствительно удалось доказать посредствомъ диффузіи паровъ, и другими способами присутствіе продуктовъ разложенія въ парахъ  $NH_4Cl$ ,  $PCl_5$  и др. Для нашатыря, судя по теплотѣ испаренія его, опредѣленной Маришьякомъ, можно даже утверждать, что разложеніе его при испареніи полное или почти полное. Но нельзя считать такое объясненіе доказаннымъ для всѣхъ подобныхъ случаевъ, потому что диффузія можетъ открыть продукты разложенія пара даже и тогда, если ихъ очень

мало, т. е. когда паръ находится въ началѣ періода диссоціаціи, и слѣдовательно, когда наблюдаемая плотность его все-таки принадлежитъ самому соединенію, а не смѣси его продуктовъ разложенія.

Мы видѣли выше, что число атомъ нѣкоторыхъ элементовъ, и въ томъ числѣ азота, въ молекулахъ должно быть четное. Но и это правило встрѣчаетъ исключенія. Такъ окисъ азота и азотноватая окисъ (при высокихъ температурахъ) имѣютъ плотность газа, отвѣчающія формуламъ  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ .

Наконецъ множество веществъ не допускаютъ употребленія главнаго способа опредѣленія молекулярнаго вѣса, способа основаннаго на измѣреніи плотности пара; потому что не могутъ быть получены въ парахъ.

Все это вмѣстѣ взятое показываетъ, что молекулярные вѣса ни въ какомъ случаѣ нельзя принимать за нѣчто абсолютное. Условность молекулъ впрочемъ хорошо сознаютъ и защитники молекулярной теоріи. Напр. вотъ, что говоритъ одинъ изъ творцевъ этой теоріи Жераръ <sup>1)</sup>: «Я распространяюсь объ этихъ разногласіяхъ для того, чтобы показать, что химическія формулы [а слѣдовательно и молекулы, которыя выражаются химическими формулами] не имѣютъ никакого абсолютнаго значенія, слѣдовательно, позволяютъ ихъ измѣнять, смотря по тому, какія отношенія или аналоги хотятъ выставить на видъ. Такъ какъ слѣдуетъ во всякомъ случаѣ принимать то обозначеніе, которое выражаетъ за-разъ наиболѣе фактовъ, то я, нѣсколько лѣтъ тому назадъ, предложилъ принимать во вниманіе объемы и приводить къ одному и тому же объему формулы летучихъ соединений, именно органическихъ. Это обозначеніе, не имѣя притязанія быть совершеннымъ, менѣе неправильно, чѣмъ всѣ другія». Одинъ изъ послѣдователей Жерара и Лорана, Менделѣевъ высказывалъ также, что «понятіе о химической частицѣ есть понятіе отчасти условное» <sup>2)</sup>. Нужно замѣтить, что понятіе о молекулахъ приближается гораздо успѣшнѣе къ органическимъ соединеніямъ, чѣмъ неорганическимъ. Приближеніе молекулы къ органической химіи позволяло лучше сгруппировать и предвидѣть многіе факты. Но нельзя утверждать того же самого относительно неорганической химіи.

Молекула, какъ было упомянуто выше, даетъ также средство устанавливать величину ая. Опытъ показатъ, что наименьшее количество элемента, входящее въ составъ молекулъ, опредѣленныхъ по плотности паровъ, бываетъ обыкновенно не меньше термическаго эквивалента. Но эквиваленты другаго рода могутъ превышать ая, установленные по молекулярному вѣсу. Напр. для фосфора изъ его летучихъ соединеній  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PH}_3$  вычи-

<sup>1)</sup> Жераръ, Введеніе къ изученію химіи, въ пер. Алексѣева с. 28.

<sup>2)</sup> Менделѣевъ. Удельные объемы, С.-Петербургъ, 1856, с. 8; ср. тамъ же с. 187 и 189.

сляется пай 31, а между тѣмъ объемный эквивалентъ, находимый изъ плотности паровъ его въ чистомъ видѣ, равенъ 62. Кроме того всегда возможно, что данный элементъ входитъ въ молекулу въ количествѣ 2 павъ; напр. для  $Al_2Cl_6$ , наименьшее количество алюминія, входящее въ молекулу равно 2 термическимъ или кристаллическимъ эквивалентамъ его.

Положимъ какое нибудь летучее хлористое соединеніе  $MCl_x$  имѣть плотность пара относительно воздуха  $d$ , процентное содержаніе хлора =  $p$ ; значитъ, количество метала =  $100 - p$ . Такъ какъ молекулы занимаютъ въ парѣ равныя объемы, то относятся какъ плотности паровъ. Слѣдовательно молекула соединенія  $MCl_x$ , равная  $P$ , относится къ молекулѣ водорода, т. е. 2-мъ, какъ плотность ея относится къ плотности водорода (по отношенію къ воздуху):

$$P:2 = d:0,0692$$

$$P = d \frac{2}{0,0692} = d.28,90.$$

Такимъ образомъ нужно только помножить плотность (опредѣленную по отношенію къ воздуху) на число 28,9, чтобы имѣть приблизительный вѣсъ молекулы. Конечно при этомъ предполагается, что плотность пара определена при температурѣ на столько превышающей температуру кипѣнія, что паръ приблизительно слѣдуетъ законамъ Маріота и Гай-Люсака <sup>1)</sup>. Если неизвѣстный пай элемента  $M$  обозначимъ чрезъ  $y$ , а число павъ  $Cl$  въ соединеніи чрезъ  $x$ , то получимъ два уравненія съ двумя неизвѣстными:

$$p:100 - p = x.35,5:y$$

$$y + x.35,5 = P.$$

Рѣшая эти уравненія по отношенію къ  $y$ , узнаемъ величину пая элемента  $M$ .

Въ этомъ случаѣ однако предполагается, что элементъ  $M$  входитъ въ числѣ 1 пай въ молекулу, что конечно не всегда бываетъ; поэтому окончательнаго отвѣта не дастъ и плотность пара.

*Общепринятыя пай.* Общепринятыя въ настоящее время величины павъ вѣсхъ извѣстныхъ элементовъ, а также основанія, по которымъ они выбраны, представлены въ прилагаемой при семъ таблицѣ стехіометрическихъ величинъ. Послѣ всего сказаннаго о выборѣ чиселъ для павъ изъ нѣсколькихъ кратныхъ между собою величинъ, можно дать слѣдующее приблизительное опредѣленіе паямъ:

*Пай элементовъ суть такіа вѣсовыя количества ихъ, въ которыхъ они производятъ въ болѣеинство случаевъ одинаковое дѣйствіе физическое или химическое.*

<sup>1)</sup> См. с. 41.

Нан сложныхъ веществъ суть суммы цѣлыхъ частей элементовъ, входящихъ въ ихъ составъ. Наконецъ молекулы веществъ суть такія вѣсовыя количества ихъ, которыя занимаютъ въ парахъ равные объемы.

При выборѣ чиселъ для частей элементовъ останавливались такимъ образомъ на тѣхъ числахъ, которыя позволяли возможно проще резюмировать въ знакахъ и формулахъ вышеперечисленные стехиометрическіе законы. А потому общепринятія формулы ясно выражаютъ многія отношенія, которыя при иныхъ частяхъ, а также при отсутствіи молекулярнаго обозначенія, были бы скрыты. Такъ, напр., молекулярная формула воды  $H_2O$  и хлористаго водорода  $HCl$ , при условіи, что  $H = 1$ ,  $O = 16$ ,  $Cl = 35,5$  частей по вѣсу, выражаютъ, что вѣсовыя количества обоихъ веществъ, выраженные этими двумя формулами, занимаютъ въ парахъ равные объемы, что большею частью пропорціонально этимъ количествамъ они соединяются съ другими веществами, напр. съ углеводородами, окисью этилена, энихлоргидриномъ и пр. Затѣмъ формулы эти показываютъ, сколько объемовъ газовъ соединилось при ихъ образованіи.  $H_2O$ —значитъ 2 объема водорода соединились съ 1 объемомъ кислорода въ 2 объема воды;  $HCl$ —значитъ 1 об. хлора соединился съ 1 об. водорода въ 2 об. хлороводорода. Раздѣля молекулярный вѣсъ, соответствующій написанной формулѣ, на 28,9, получимъ плотность пара даннаго вещества по отношенію къ воздуху. А зная плотность газа, можно, какъ извѣстно, вычислить приблизительно нѣкоторыя изъ свойствъ газа, напр. относительную скорость диффузіи, быстроту распространенія звука и пр. Если вещество образовано изъ твердыхъ элементовъ, напр.  $AgI$ ,  $HgS$  и пр., то количество элементовъ, соответствующія знакамъ  $Ag$ ,  $Hg$ ,  $I$ ,  $S$ , покажутъ при помощи закона Дюлонга и Петіи приблизительно теплоемкости этихъ элементовъ въ твердомъ состояніи, а при помощи закона Коппа дадутъ приблизительно теплоемкости самихъ веществъ, изображенныхъ разсматриваемою формулою. Электрическія отношенія, а также многія химическія, какъ мы видѣли выше, выражаются этими формулами не всегда.

ТАБЛИЦА  
СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХЪ ВЕЛИЧИНЪ.

Названія элементовъ.	Общепринятый пай.	Теплоемкость элемента въ твердомъ или газообразномъ состояніи <sup>1)</sup> .	Произведеніе теплоемкости папай.	Плотность пара элемента относительно воздуха.	Изоморфныя соединенія, въ которыхъ кристал. эквивалентъ равенъ паю.	Соединенія, плотность пара которыхъ измерена и для которыхъ не мѣнялся элементъ въ мол. въ мол.	Электрическій эквивалентъ (приближенно).
Водородъ	1	3,4090* R.	3,409*	0,0692 K.			1
Фторъ	19					ВФ <sub>3</sub> <sup>2)</sup> SiF <sub>4</sub>	
Хлоръ	35,46 <sup>3)</sup>	0,1210* R.	4,29*	2,4807 при 20° 2,4502 > 200° (Лудвигъ) в. 2,4501 <sup>4)</sup>		HCl	35,5
Бромъ	79,9 <sup>3)</sup>	0,0843 R. отъ -78° до -20° 0,0555* R.	6,73 4,43*	5,54 Митчерл. в. 5,53	MBr съ MCl	HBr	80
Іодъ	126,8 <sup>3)</sup>	0,0541 R	6,86	8,716 при 300° Дюма 8,7 при 1040° Дениль и Тростъ; в. 8,77	MI съ MCl и MBr	HI	127
Кислородъ	16 <sup>5)</sup>	0,2175* R	3,48*	1,1056 (Реньо, Соссюръ, Девиль и Тростъ) в. 1,1072	Cu WO <sub>4</sub> F <sub>4</sub> съ CuTiF <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O	8

<sup>1)</sup> Теплоемкости газообразныхъ состояній обозначены звѣздочками; эти теплоемкости относятся къ 1 вѣса газа при постоянномъ давленіи. Числа для теплоемкостей вѣзты преимущественно изъ работъ Реньо (R), *Jahresb. f. Ch.* 1861, 26; 1863, 83, и Колпа (K), *ib.* 1864, 37.

<sup>2)</sup> Формулы этого столбца молекулярныя.

<sup>3)</sup> Стась, Мариньякъ, *Jahresb. f. Ch.* 1867, 18.

<sup>4)</sup> в—означаетъ вычислено на основаніи предположенія, что 2 пай элемента занимаютъ въ газообразномъ состояніи такой же объемъ, какъ Н<sub>2</sub>.

<sup>5)</sup> Стась нашель 15,96 (*Jahresb. f. Ch.* 1865, 16).

Названия элементов.	Общепринятый атомный вѣсъ.	Теплоемкость элемента въ твердомъ или газообразномъ состоянiи.	Произведенiе теплоемкости на атомъ.	Плотность пара элемента относителн къ воздуху.	Изоморфныя соединенiя, въ которыхъ кристал. эквивалентъ равенъ атому.	Соединенiя, плотность пара которыхъ измѣрена и въ которыхъ не менѣе 1 атомъ элемента и эквивалентъ мол.	Электрическiй эквивалентъ (приблизительно).
Сѣра	32	0,163 К. (прир.) 0,1776 К. (прир.)	5,21 К. 5,68 R.	6,51 при 506° Дюма 2,23 при 860— 1040° (Дев.)		SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	
Селенъ	79	0,0746 К. (крист.)	5,89	8,2 при 860° 6,37 > 1040 5,68 > 1420 (Дев. и Тр.) в. 5,68	Na <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> + 10H <sub>2</sub> O съ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 10H <sub>2</sub> O и др. соли SeO <sub>3</sub> съ сол. SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Se	
Телуръ	128 <sup>1)</sup>	0,0475 К.	6,08	9,00 при 1390° (Дев. и Тр.) в. 8,93	K <sub>2</sub> TeO <sub>4</sub> съ K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> Te	
Азотъ	14	0,2438* К.	3,41*	0,9717 Реньо в. 0,9688		NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> O, NO	
Фосфоръ	31	0,202 К. 0,1887 К. (бѣлый фосфоръ)	6,26 К. 5,85 R.	4,5 при 1040° Дев. и Тр. в. 2,147	PH <sub>3</sub> I съ NH <sub>3</sub> I	PH <sub>3</sub> , PCl <sub>3</sub> , POCl <sub>3</sub> , PF <sub>3</sub>	
Мышьякъ	75	0,0814 К.	6,10	10,6 при 564° 10,2 > 860° Дев. и Тр. в. 5,18	Соли As <sub>2</sub> O <sub>6</sub> съ солями P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	AsH <sub>3</sub> , AsCl <sub>3</sub>	
Сурьма	122	0,0523 К.	6,38		Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> изоморфна съ As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		81,3 (Sb Cl <sub>3</sub> ) 48,8 (Sb Cl <sub>5</sub> ) <sup>2)</sup>
Висмутъ	209 <sup>3)</sup>	0,0305 К.	6,37		Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> съ Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		
Боръ	11	0,250 К.	2,75			BoCl <sub>3</sub> , Bo(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	
Углеродъ	12	алм. 0,147 К. пр. граф. 0,202 древ. уголь: 0,32 отъ 18° + до 1040° 0,42 отъ 18° до 2000°, 0,5 при 2000° <sup>4)</sup>	1,76 ал. 2,42 гр. 3,84 др. уг. 5,04 6,0		CaCO <sub>3</sub> съ NaNO <sub>3</sub>	CO, CO <sub>2</sub> , COS, CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> Cl HCN и пр.	

<sup>1)</sup> Hauser, Jahresb. f. Ch. 1857, 216.

<sup>2)</sup> При электролизѣ водныхъ растворовъ и судя по выдѣленiю Cl, въ чистомъ состоянiи эти хлориды непроводники.

<sup>3)</sup> По Шнейдеру 208; по Дюма 210.

<sup>4)</sup> Дьюаръ.

НАЗВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВЪ.	Обще- приня- тый вѣс.	Теплоемкость элемента въ твер- домъ или газо- образномъ со- стояннн.	Пропзве- деніе теплоем- кости на вѣс.	Плотность пара элемента отпе- сонная къ воз- духу.	Изомерфныя соеди- ненія, въ которыхъ кристалл. эквивалентъ равенъ вѣсу.	Соединенія, плотность и вѣс. въ которыхъ измѣренъ и въ которыхъ не менше 1 на вѣс. элемента въ мол.	Электрическій эквивалентъ (приближи- тельно).
Кремній	28	0,1774 К. 0,165 К. (крист.)	4,96 R. 4,62 К.		Соединенія $\text{SiF}_4$ съ MF изомеро- ны съ соотв. со- единеніямъ $\text{SnF}_4$	$\text{SiCl}_4$ , $\text{SiHCl}_3$	
Цирконій	90 <sup>1)</sup>	0,0666 Микстеръ и Дана.	6,00		$\text{ZrO}_2$ съ $\text{SnO}_2$ и $\text{TiO}_2$ (рутил.); Изомерфн. за- мѣщ. $\text{ZrO}_2$ и $\text{SiO}_2$	$\text{ZrCl}_4$	
Торій	236? <sup>2)</sup>						
Титанъ	50				$\text{TiO}_2$ съ $\text{SnO}_2$ , двойныя соли $\text{TiF}_4$ , содержа- щія Cd, Sr, Mg, изом. съ соотв. солями $\text{SnF}_4$ и $\text{SiF}_4$	$\text{TiCl}_4$	
Олово	118	0,0548 К.	6,46			$\text{SnCl}_4$	59 ( $\text{SnCl}_2$ ), 29,5 ( $\text{SnCl}_4$ ) <sup>3)</sup>
Церій	138 <sup>4)</sup>	0,0448 (Гиле- брандтъ)	6,18				
Вацадій	51,3 <sup>5)</sup>				Na соль $\text{Vd}_2\text{O}_5$ , изом. съ Na солью $\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{VdOCl}_3$	
Ніобъ	94 <sup>6)</sup>				Изом. съ Ta, Ti, W	$\text{NbOCl}_3$	
Танталъ	182 <sup>7)</sup>				Изом. съ Nb	$\text{TaCl}_5$	
Молибденъ	96	0,0722 R.	6,93			$\text{MoCl}_5$	
Вольфрамъ	184 <sup>8)</sup>	0,0334 R.	6,14			$\text{WCl}_5$	
Уранъ	240						

<sup>1)</sup> Maignac, Jahresb. f. Ch. 1860, 137.

<sup>2)</sup> Chydenius, ib. 1863, 197.

<sup>3)</sup> Определено по количеству выдѣл. хлора;  $\text{SnCl}_4$  въ чистомъ видѣ непроводникъ.

<sup>4)</sup> Hillebrandt, Pogg. Ann. 158 (1876); окислы  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2$ .

<sup>5)</sup> Roscoe, Jahresb. f. Ch. 1867, 243.

<sup>6)</sup> Maignac, ib. 1865, 206.

<sup>7)</sup> Maignac, ib. 1866, 205.

<sup>8)</sup> Roscoe, Liebig's Annal. 162, 368; 1872.

Названія элементовъ.	Обще- приня- тый пай.	Теплоемкость элемента въ твер- домъ или газо- образномъ со- стояніи.	Произве- деніе теплоем- кости па- пай.	Плотность пара элемента огне- тепловая въ воз- духу.	Изоморфизмъ соеди- ненія, въ которыхъ кристал. эквивалентъ равенъ паю.	Соединенія, плотность па- ра которыхъ измѣрена и въ которыхъ по мѣрѣ 1 пая элемента въ мол.	Электрическій эквивалентъ (приблиз- тельно).
Хромъ	52,5				Соли $\text{CrO}_3$ изом. съ солями $\text{SO}_3$ ; изоморфизмъ квасцовъ	$\text{CrO}_2\text{Cl}_2$	
Марганецъ	55	0,1217 R.	6,69		$\text{MnSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ изом. съ соотв. солью $\text{Cu}$ ; двой- ный соли съ $\text{K}_2\text{SO}_4$ изом. съ соотв. двойн. сол. $\text{Mg}$ ; $\text{K}_2\text{MnO}_4$ изом. съ $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; $\text{KMnO}_4$ изом. съ $\text{KClO}_4$ , въ квас- цахъ изом. съ $\text{Cr}$ , $\text{Fe}$ , $\text{Al}$		
Железо	56	0,112 K. 0,1138 R.	6,27 K. 6,37 R.		$\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ $+ 6\text{H}_2\text{O}$ изом. съ соотв. солью $\text{Mn}$ или $\text{Mg}$ , $\text{K}_6\text{FeCy}_{12}$ изом. съ соотв. солью $\text{Mn}$ ; изом- морф. квасцевъ	$\text{Fe}_2\text{Cl}_6$	28 ( $\text{FeCl}_2$ ) 18,6 ( $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ) <sup>1)</sup>
Никкель	59 <sup>2)</sup>	0,1091 R.	6,43		$\text{NiSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ $+ 6\text{H}_2\text{O}$ изом. съ соотв. с. $\text{Mg}$ ; $\text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ изом. съ $\text{MgSO}_4$ $+ 7\text{H}_2\text{O}$		
Кобальтъ	59 <sup>2)</sup>	0,1067 R.	6,29		$\text{CoSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ $+ 6\text{H}_2\text{O}$ изом. съ соотв. с. $\text{Mg}$ и пр.; $\text{CoSO}_4 +$ $7\text{H}_2\text{O}$ изом. съ $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$		
Рутеній	104	0,0611 <sup>3)</sup>	6,35				

<sup>1)</sup> Судя по количеству выделяемаго  $\text{Cl}$  при электролизѣ.

<sup>2)</sup> Таковы пай  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  по опредѣленіямъ Ротгофа и Дюма, по которымъ оба эти метала имѣютъ одинаковые пай; напротивъ того Сумаруга и Шнейдеръ нашли пай  $\text{Ni}$  58, и пай  $\text{Co}$  60; числа Русселя, Винклера и Мариньяка тоже въ пользу равенства паявъ  $\text{Ni}$  и  $\text{Co}$ .

<sup>3)</sup> Bunsen, Jahrb. f. Ch. 1870, 83.



Названія элементовъ.	Обще- припи- тый най.	Теплоемкость элемента въ твер- домъ или газо- образномъ со- стояніи.	Произве- деніе теплоем- кости на най.	Плотность пара элемента отне- сенная къ воз- духу.	Изоморфныя соеди- ненія, въ которыхъ кристал. эквивалентъ равенъ най.	Соединенія, плотность па- ра которыхъ измѣрена и въ которыхъ не менѣе 1 иія элемента въ мол.	Электрическій эквивалентъ (приближи- тельно).
Родій	104,2 <sup>1)</sup>	0,0580 R.	6,04				
Паладій	106,5 <sup>1)</sup>	0,0593 R.	6,31				
Осмій	199,0 <sup>1)</sup>	0,0311 R.	6,19				
Придій	196,8 <sup>1)</sup>	0,0326 R.	6,41				
Платина	197,8	0,0325 K.	6,43				
Золото	196,7 <sup>1)</sup>	0,0324 R.	6,37				
Мѣдь	63,4	0,0930 K. 0,0951 R.	5,89 K. 6,03 R.		CuSO <sub>4</sub> даетъ изо- морфн. смѣсь съ FeSO <sub>4</sub> .		31,7 (CuSO <sub>4</sub> , CuCl <sub>2</sub> , CuN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) 63,4 (CuCl)
Серебро	107,9	0,0560 K.	6,04		Ag <sub>2</sub> S съ Cu <sub>2</sub> S		108
Ртуть	200	0,0319 R. между -78° и -40°	6,38	6,7 при 882° (Био) 6,976 (Люма) в. 13,840		HgI <sub>2</sub> , HgBr <sub>2</sub> , HgCl <sub>2</sub>	100 (HgCl <sub>2</sub> ) 200 (HgNO <sub>3</sub> ).
Талій	204	0,0336 R.	6,85		Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> съ K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .		
Свинець	206,9 <sup>2)</sup>	0,0315 K.	6,52		Pb изом. съ Ca, Ba, Sr въ углек. и сернокисл. с.		103,5 (PbCl <sub>2</sub> , PbN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) 207 (2PbO. N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O) 362,25 (7PbO. 2N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 3H <sub>2</sub> O) <sup>3)</sup>
Алюминій	27,5	0,202 K. 0,2122 R.	5,55 K. 5,83 K.		Изоморфныя квасцовъ съ Cr, Mn и Fe квасцами	Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> , Al <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> , Al <sub>2</sub> I <sub>6</sub>	

<sup>1)</sup> Berzelius и Watts, см. Zeitschr. f. analyt. Chemie 1870, 156.

<sup>2)</sup> Stass, Jahresb. f. Ch. 1867, 19.

<sup>3)</sup> Бекерель, при электролизѣ водныхъ растворовъ.

Названія элементовъ.	Обще- приня- тый наб.	Теплоемкость элемента въ твѣр- домъ или газо- образномъ со- стояніи.	Прокно- денте теплоем- кости на цѣи.	Плотность пара элемента отне- сенная къ по- духу.	Изоморфныя соеди- ненія, въ которыхъ кристал. эквивалентъ равенъ полу.	Соединенія, плотность па- ра которыхъ пемьрона и въ которыхъ по менѣе 1 пал элемента въ мол.	Электрическій эквивалентъ (прибли- тельно).
Индіій	113,4 <sup>1)</sup>	0,0569 (Бунзенъ)	6,45				
Лантанъ	139 <sup>2)</sup>	0,0448 (Гилебр.)	6,23				
Дицимъ	144,78 <sup>3)</sup>	0,0456 <sup>3)</sup>	6,60				
Эрбій	170,5 <sup>4)</sup>						
Итрій	89,5 <sup>4)</sup>						
Верилій	9,2 <sup>5)</sup>						
Магній	24	0,2499 R.	6,00		Изом. съ Fe, Mn (см. выше)		
Цинкъ	65	0,0955 R. 0,0932 K.	6,06		Изом. съ сол. Mg, Cd и др.	32,5(ZnCl <sub>2</sub> , ZnSO <sub>4</sub> )	
Кадмій	112	0,0542 K.	6,07	3,94 при 1040° Дев. и Тр. в. 7,75.			56
Кальцій	40	0,1704 (Бунзенъ)	6,81		CaCO <sub>3</sub> изом. съ PbCO <sub>3</sub> , FeCO <sub>3</sub> , MgCO <sub>3</sub> , MnCO <sub>3</sub> ,		
Стронцій	87,5				SrCO <sub>3</sub> изом. съ PbCO <sub>3</sub> и CaCO <sub>3</sub> , SrN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> изом. съ PbN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		
Барій	137				BaSO <sub>4</sub> съ CaSO <sub>4</sub> , BaCO <sub>3</sub> съ PbCO <sub>3</sub> , BaN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> съ PbN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		
Литій	7	0,9408 R.	6,58		LiNO <sub>3</sub> изом. съ NaNO <sub>3</sub>		

<sup>1)</sup> Bunsen, Zeitschr. f. anal. Ch. 1871, 257.

<sup>2)</sup> Cleve, Hillebrandt, Pogg. Ann. 158 (1876); составъ окиси La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>3)</sup> Hillebrandt ib., составъ окиси Di<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>4)</sup> Cleve, Jahresb. f. Ch. 1874, 260; составъ окисей Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>5)</sup> Klatze, Jahresb. f. Ch. 1869, 256.

Названія элементовъ.	Общеприплатый шій.	Теплоемкость элемента въ твердомъ или газообразномъ состоянїи.	Произведеніе теплоемкости на пай.	Плотность пара элемента отношенїи къ воздуху.	Изоморфныя соединенїя, въ которыхъ кристал. эквивалентъ равенъ пмю.	Соединенїя, плотность паръ которыхъ измѣрена и въ которыхъ не менше 1 пая элемент. въ мол.	Электрическій эквивалентъ (приблизительно).
Натрій	23	0,2934 R отъ -34° до +7°	6,75		Изом. съ Ag.		
Калїй	39,1	0,1655 R. отъ -87°	6,47	Не болѣе 3,11 при 1040° по Дьюару и Дитмару в. 2,70	KNO <sub>3</sub> пзодиморфно съ NaNO <sub>3</sub> ; K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> изом. съ (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
Рубидїй	85,7 <sup>1)</sup>				RbNO <sub>3</sub> изом. съ NaNO <sub>3</sub>		
Цезїй	133 <sup>2)</sup>				CsNO <sub>3</sub> съ NaNO <sub>3</sub>		

*Классификаціи элементовъ.* Всякая естественная классификація предполагаетъ группировку предметовъ не по одному какому нибудь признаку, а по ихъ наибольшему схожденію между собою, которое вытекаетъ изъ разносторонняго сравненїя классифицируемыхъ предметовъ. Повянно поэтому, что настоящее мѣсто вопроса о классификаціи элементовъ въ томъ отдѣлѣ науки, который описываетъ эти самые элементы. Если я принужденъ касаться классификаціи здѣсь, то только потому, что въ химїи существуютъ въ настоящее время двѣ классификаціи, изъ которыхъ каждая основывается на принципѣ, затрогивающемъ общїя отношенїя элементовъ. Эти два принципа: *атомность и величина пасогъ элементовъ.* Здѣсь мы встрѣчаемся опять съ тѣми ползуконами, какіе очешъ нерѣдки въ химїи и съ образчикомъ которыхъ мы познакомились уже въ гипотезѣ Проута. Извѣстная группа химическихъ явленїй представляетъ въкоторую, несомнѣнную правильность чисто эмпирическаго свойства, Но правильность эта затемнѣна множествомъ противорѣчїй, и лишь только мы захотимъ провести нашъ законъ послѣдовательно. приаѣннть его ко веѣмъ случаямъ, такъ тотчасъ замѣчаемъ, что приходится дѣлать натяжки, и законъ постепенно исчезаетъ. Что же касается классификацій, основанныхъ исключительно на такихъ законахъ, то онѣ бывають столь же естественны, какъ извѣстная система Линнея, характеризующая классы растений числомъ тычиногъ въ цвѣткѣ.

<sup>1)</sup> Bunsen, Piceard, Jahresb. f. Ch. 1862, 124.

<sup>2)</sup> Bunsen, ib. 1863, 188; Johnson и Allen, ib. 186.

Понятіе объ *атомности* состоитъ въ слѣдующемъ. Если мы примемъ для элементовъ тѣ пары, которые приведены выше въ таблицѣ и станемъ сравнивать соединенія, образуемые ими съ водородомъ или съ хлоромъ (смотря по тому, съ какимъ изъ нихъ данный элементъ соединяется), то увидимъ, что можно раздѣлить всѣ элементы на группы по наибольшему числу атомовъ Н или Cl, присоединяемыхъ однимъ атомомъ данного элемента. Эта способность элемента присоединять не болѣе известнаго числа атомовъ Cl или Н, сообразно той группѣ, въ которой онъ находится, называется его *атомностию*. Другими словами атомность есть наибольшее число атомовъ хлора или водорода, приходящееся на 1 атомъ элемента. По атомности элементы могутъ быть сгруппированы приблизительно слѣдующимъ образомъ.

*Одно-атомные элементы.*

Водородъ	Калій
Фторъ	Натрій
Хлоръ	Литій
Бромъ	Цезій
Іодъ	Рубидій
Серебро	

*Двухъ-атомные элементы.*

Кислородъ	Никкель
Сѣра <sup>1)</sup>	Кобальтъ
Селенъ <sup>1)</sup>	Марганецъ
Телуръ <sup>1)</sup>	Кадмій
Висмутъ	Цинкъ
Паладій	Магній
Ртуть	Кальцій
Мѣдь	Стронцій
Свинецъ <sup>2)</sup>	Барій

*Трехъ-атомные элементы.*

Висмутъ	Хромъ
Воръ	Индій
Ванадій	Алюминій
Золото	Церій
Талій	Лантанъ
Желѣзо	Дидимъ

*Четырехъ-атомные элементы.*

Углеродъ	Титанъ
Кремній	Олово
Цирконій	Уранъ

<sup>1)</sup> По водородистымъ соединеніямъ принадлежатъ къ двухъ-атомнымъ, а по хлористымъ, и, отчасти по соединеніямъ съ органическими радикалами, принадлежатъ къ 4-хъ-атомнымъ элементамъ.

<sup>2)</sup> Тоже можетъ быть отнесенъ къ 4-хъ-атомнымъ, напр.  $Pb(C_2H_5)_4$ .

Рутеній  
Родій  
Платина

Иридій  
Осмій

*Пяти-атомные элементы.*

Азотъ  
Фосфоръ  
Мышьякъ  
Сурьма

Ніобъ  
Танталъ  
Ванадій (?)  
Молибденъ

*Шести-атомные элементы.*

Молибденъ (?)

Вольфрамъ

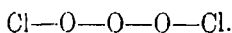
Если элементъ способенъ соединяться съ  $x$  алами Cl или H, то естественно заключать, что и другихъ одноатомныхъ элементовъ данный элементъ будетъ присоединять не болѣе  $x$  аевъ; что двухъ-атомныхъ элементовъ онъ будетъ присоединять не болѣе  $\frac{1}{2} x$ , трехъ-атомныхъ не болѣе  $\frac{1}{3} x$ , четырехъ-атомныхъ не болѣе  $\frac{1}{4} x$ , и т. д. Очень часто такъ и бываетъ, но далеко не всегда. Здѣсь оказываютъ вліяніе 3 главныхъ обстоятельства: 1) температура, 2) индивидуальность элемента помимо его атомности, 3) усложненіе состава, основанное на присутствіи многоатомныхъ элементовъ.

При возвышеніи температуры соединенія обнаруживаютъ стремленіе къ распаденію на составныя части. Понятно поэтому, что если два вещества могутъ соединяться въ нѣсколькихъ пропорціяхъ, то при высокой температурѣ, прежде полнаго распаденія на элементы можетъ оказаться способною къ существованію только одна пропорція, а не всѣвозможныя при низкой температурѣ. Такъ  $SbCl_5$  и  $PCl_5$  существуютъ только на холоду, при нагрѣваніи они разлагаются на  $SbCl_3 + Cl_2$  и  $PCl_3 + Cl_2$ , вслѣдствіе чего нѣкоторые химики не признаютъ эти элементы за пяти-атомные, а относятъ ихъ къ трехъ-атомнымъ.  $NH_4Cl$ ,  $N(CH_3)_4I$ , и т. п. при нагрѣваніи распадаются на  $NH_3 + HCl$ ,  $N(CH_3)_3 + CH_3I$ , и это тоже служитъ поводомъ считать азотъ трехъ-атомнымъ. При низкихъ температурахъ  $N(CH_3)_4I$  можетъ присоединить еще іодъ и образовать такъ-называемый гиперъ-іодидъ.  $N(CH_3)_4I_3$ ; въ немъ азотъ оказывается семи-атомнымъ.  $PtCl_4$  при нагрѣваніи даетъ  $PtCl_2$ , почему и платину слѣдовало бы отнести къ двухъ-атомнымъ, если фосфоръ и сурьму относить къ трехъ-атомнымъ. Тѣ соединенія, которыя образуются при низкихъ температурахъ, но легко разрушаются при нагрѣваніи, какъ напр.  $PCl_5$ , называютъ иногда *молекулярными присоединеніями*, отличая ихъ какъ какой-то особенный классъ химическихъ соединеній. Но если считать способность соединенія разлагаться при температурахъ немного выше  $100^\circ$  признакомъ молекулярнаго соединенія, то послѣдовательно требуетъ признать, что нѣкоторые элементы, напр. платина, вовсе неспособны образовать иныхъ соединеній кромѣ молекулярныхъ, такъ какъ при нагрѣваніи сравнительно слабо, всѣ ихъ соединенія выдѣляютъ

металл<sup>1)</sup>. Вышеприведенная группировка элементов по атомности имеет значение только для обыкновенной температуры. При возвышении температуры атомность большинства элементов понижается.

Влияние индивидуальности элементов еще значительнее. Со многими элементами данный элемент вовсе не дает химических соединений, напр. с водородом соединяется только меньшинство элементов. Следовательно, будут и промежуточные случаи, т. е. с известными элементами какой-нибудь элемент хотя и соединяется, но с меньшим числом атомов, чем с другим элементом. Напр. йод соединяется только с 1 атомом водорода в HI, но образует ICl<sub>3</sub>; свинец с хлором дает только PbCl<sub>2</sub>, а с этилом, который действует, как одно-атомный элемент, дает Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. Сурьма дает с водородом SbH<sub>3</sub>, а с хлором может образовывать SbCl<sub>3</sub>. Мышьяк дает AsCl<sub>3</sub>, а с хлором и метилом As(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, т. е. AsX<sub>3</sub>, и т. д.

Если многоатомный элемент соединить с одно-атомными, то дело еще сравнительно просто, потому что видно по крайней мере, к какому элементу нужно отнести число атомов, находящихся в соединении. Но дело значительно усложняется, если в соединение вступают два или более атомов многоатомных элементов, тождественных или различных. Напр. известно соединение Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (хлористый ангидрид), как его себе представлять? При соединении ли в нем каждый атом хлора 1½ атомов кислорода, и затем соединяется с другим хлором, так что является в нем четырех-атомным (если считать кислород 2-х атомным); или нужно представлять, что кислород соединяется два раза сам с собою, но так, что оставляет, как говорить, еще два *свободных средства*, посредством которых и присоединяет 2 атом Cl, что и выражают символически



Сера образует SO<sub>3</sub>, на основании которого можно было бы считать ее 6-ти атомною; марганец дает MnO<sub>2</sub> и MnS<sub>2</sub>, что дает повод считать его 4-х атомным, он образует также KMnO<sub>4</sub>, на основании которого его можно было бы признать 9-ти атомным.

<sup>1)</sup> То, что называют обыкновенно молекулярными присоединениями, напр. соединения с кристаллизационною водою, соединения углеводов с пикриною кислотою и пр., представляют просто случаи соединений, в которых можно отличать ближайшия и дальнейшия составныя части, как и во множестве соединений, не относимых к молекулярным. В соединениях, считаемых молекулярными, эти ближайшия составныя части могут быть только рывче обособлены, чем в немолекулярных соединениях. Но здесь конечно переход от одних к другим очень постепенный.

Все это показываетъ, какъ шатка группировка элементовъ по атомности. Но съ другой стороны нельзя не признать существованія и некоторой законности въ этомъ отношеніи. Кромѣ сличенія соединений, образуемыхъ какимъ-нибудь элементомъ, на существованіе законности указываетъ фактъ, открытый недавно Потылицынымъ <sup>1)</sup>. Онъ вытѣсняетъ хлоръ изъ хлористыхъ металловъ эквивалентнымъ количествомъ брома, нагревая ихъ до тѣхъ поръ, пока реакція не достигала предѣла. Тогда онъ опредѣляетъ, какой процентъ хлора вытѣсненъ изъ соединенія, и вычисляетъ частное отъ дѣленія величины на процентъ вытѣсненія пропорціональнымъ квадрату атомности. Эта пропорціональность хотя довольно неточная, но отступленія найденныхъ величинъ отъ вычисленныхъ напр. не больше отступленій атомныхъ теплосжестей отъ средней атомной теплосжестей у элементовъ, которые признаются слѣдующими закону Дюлонга и Пети. Это показываетъ, что въ извѣстныхъ предѣлахъ температуръ, для извѣстной группы одно-атомныхъ элементовъ, опредѣленная атомность какого-нибудь элемента не есть фикція, а что-то дѣйствительно существующее. Атомность превращается въ фикцію, лишь только принимаютъ ее для какого-нибудь элемента, постоянною при всѣхъ температурахъ и имѣющею значеніе по отношенію ко всѣмъ элементамъ, съ которыми онъ соединяется. Понятіе объ атомности играетъ большую роль въ органической химіи, гдѣ оно лежитъ въ основаніи такъ называемаго *строенія* углеродныхъ соединений, представляющаго сокращенный способъ выраженія реакцій и аналогій веществъ.

Если элементъ не соединился со всѣмъ количествомъ частей другихъ элементовъ, съ которыми онъ можетъ соединиться при данной температурѣ, то соединеніе называется *ненасыщеннымъ* или *недостигшимъ предѣла*. Предѣльными или насыщенными соединеніями отличаются отъ непредѣльныхъ главнымъ образомъ тѣмъ, что они неспособны соединяться съ другими предѣльными соединеніями или одно-атомными элементами, а также тѣмъ, что неспособны къ полимеризаціи, что можетъ быть разсматриваемо какъ частный случай неспособности къ реакціямъ соединенія. Напр. окисъ углерода,  $\text{CO}$ , есть непредѣльное соединеніе, а  $\text{CO}_2$  предѣльное. Первая способна соединяться не только съ кислородомъ, но и съ калиемъ, хлоромъ, серою, водою, прямо или косвенно; углекислота неспособна соединяться съ этими веществами. Но различіе предѣльныхъ и непредѣльныхъ соединеній, какъ и все понятіе объ атомности, только приближительное. Если углекислота неспособна давать соединеній съ  $\text{K}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , то она можетъ соединяться съ *вѣчными* щелочами и калий-этиломъ. Съ химической точки зрѣнія мы имѣемъ здѣсь настоящія реакціи соединенія, потому что изъ двухъ веществъ образуется

<sup>1)</sup> Журн. Хим. Общ. 1876, [1], 208.

одно. Различіе предѣльныхъ и непредѣльныхъ соединеній представляетъ интересъ преимущественно при изученіи углеродистыхъ соединеній.

Классификація элементовъ по периодическому измѣненію въ величинѣ най предложена Менделѣевымъ. Въ основаніи ея лежатъ факты, подмѣченные уже давно и состоящіе въ томъ, что между числами, выражающими най, замѣчаются нѣкоторыя простыя отношенія. Прoutersкая гипотеза сама представляетъ одну изъ подобныхъ правильностей между числами найвъ. Кроме кратности между найми разныхъ элементовъ съ наймъ водорода замѣчали, напр. кратность между найми сходныхъ другъ съ другомъ элементовъ, напр.  $O=16$ ,  $S=32$ ,  $Se=79$  (почти 80),  $Te=128$ , слѣдовательно относятся какъ 1 : 2 : 5 : 8. Най брома представляетъ арифметически среднюю величину между найми хлора и іода:

$$\frac{35,46 + 126,8}{2} = 81,1$$

Найдено 79,9.

Арифметически среднее изъ найвъ калия и литія  $= \frac{39,1 + 7}{2} = 23,0$ ;  
най натрія 23,0.

Арифметически среднее изъ найвъ калия и цезія  $= \frac{39,1 + 133}{2} = 86,0$ ;  
най рубидія  $= 85,4$ .

Най стронція близокъ къ арифметически среднему изъ найвъ кальція и барія.

Най нѣкоторыхъ элементовъ представляютъ величины немногимъ меньшія двойныхъ найвъ, сходныхъ съ ними элементовъ.

Такъ:

Двойной най ніоба	$= 2.94 = 188$	; най тантала	$= 182$
» » молибдена	$= 2.96 = 192$	; » вольфрама	$= 184$
» » стрія	$= 2.59,7 = 119,4$	; » врбія	$= 113,7$
» » серебра	$= 2.107,9 = 215,8$	; » свинца	$= 206,9$

Точно также най рутенія, родія и палладія, будучи помножены на 2, даютъ числа только немногимъ превышающія най осмія, ирдія и платины. Должно замѣтить, что элементы, най которыхъ представляютъ подобныя арифметическія правильности, вмѣстѣ съ тѣмъ имѣютъ много сходства по химическому характеру, напр. натрій къ калиемъ и литіемъ, бромъ съ хлоромъ и іодомъ, серебро со свинцомъ и пр.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ сходные элементы имѣютъ очень близкіе най наприрѣръ:

Bo	$= 11,$	C	$= 12$
Vd	$= 51,3,$	Cr	$= 52,5$
Mn	$= 55,$	Fe	$= 56$
Ni	$= 59,$	Co	$= 59$



Hg = 200,	Tl = 204,	Pb = 206,9
Ru = 104,	Rh = 104,5,	Pd = 106,5
Os = 199,	Ir = 196,8,	Pt = 197,8

Эту правильность въ числахъ можно соединить съ предъидущею въ одномъ выраженіи, если сказать, что пары сходныхъ элементовъ часто представляютъ или близкія числа, или кратныя отъ близкихъ чиселъ <sup>1)</sup>.

Менделѣевъ <sup>2)</sup> представилъ первую попытку сопоставить всѣ подобныя правильности въ одной системѣ и приложить ее ко всѣмъ элементамъ безъ исключенія. Онъ утверждаетъ, что при постепенномъ возрастаніи величинныя свойства измѣняются постепенно (оттого элементы съ близкими числами въ паряхъ представляютъ много сходства между собою) до известной величины пая, достигнувъ которой элементы вдругъ измѣняютъ свои свойства на значительную величину (напр. при переходѣ отъ  $Cl=35,46$  къ  $K=39,1$ ), при чемъ элементъ снова дѣлается сходнымъ съ какимъ-нибудь изъ предшествующихъ, а слѣдующіе за нимъ по величинѣ пая опять постепенно измѣняются въ свойствахъ, будучи въ тоже время сходными съ элементами предшествующаго періода. Такимъ образомъ измѣненія свойствъ элементовъ представляютъ какую-то періодическую функцію измѣненія въ величинѣ пая. Вълѣдствіе этого элементы могутъ быть расположены въ параллельные другъ другу ряды, въ которыхъ сходство элементовъ, или *атоманалогія*, какъ выражается Менделѣевъ, указывается какъ горизонтальнымъ, такъ и вертикальнымъ рядомъ. Это и составляетъ обобщеніе двухъ изъ замѣченныхъ выше правильностей въ числахъ: 1) что сходные элементы падаютъ часто близкіе пары, 2) что пары сходныхъ элементовъ часто образуютъ между собою арифметическую или геометрическую прогрессию. Напр. первые 2 ряда въ таблицѣ Менделѣева слѣдующіе:

Li = 7,	Be = 9,4,	B = 11,	C = 12,	N = 14,	O = 16,	F = 19
Na = 23,	Mg = 24,	Al = 27,3,	Si = 28,	P = 31,	S = 32,	Cl = 35,5.

Единственный общій признакъ, на основаніи котораго различаются между собою вертикальные столбцы таблицы, называемые *группами*, состоитъ въ числѣ пая кислорода, находящагося въ высшемъ окислѣ, на два пая элемента.

Для I гр. высшій окисель	$M_2O$	(напр. $Na_2O$ )
» II »	$M_2O_2 = MO$	(напр. $MgO$ )
» III »	$M_2O_3$	(напр. $B_2O_3$ )
» IV »	$M_2O_4 = MO_2$	(напр. $CO_2$ )
» V »	$M_2O_5$	(напр. $P_2O_5$ )
» VI »	$M_2O_6 = MO_3$	(напр. $SO_3$ )
» VII »	$M_2O_7$	(напр. $Cl_2O_7$ ).

<sup>1)</sup> Что пары сходныхъ элементовъ часто относятся между собою, какъ 1:1 или 1:2, или почти какъ эти числа, было высказано Дюма, см. *Jahresb. f. Ch.* 1857, 32-

<sup>2)</sup> Журн. Хим. Общ. 1871, 25; *Liebig's Ann. d. Ch., Supplementband. VIII,* 134, 1872.

Кромѣ того есть еще восьмая группа, которая не имѣетъ представителей въ первыхъ двухъ горизонтальныхъ рядахъ; для нея высшій окисель  $M_2O_3$ , напр.  $OsO_4$ .

Самъ Менделѣевъ придаетъ большое значеніе системѣ элементовъ, и показываетъ, что 1) она даетъ самую естественную классификацію элементовъ, 2) она позволяетъ предсказывать свойства не открытыхъ элементовъ, на которыхъ соответствуютъ пустымъ мѣстамъ въ таблицѣ, 3) она даетъ средство исправлять невѣрно установленныя наи элементовъ (какъ это доказалъ онъ, предложивъ измѣненіе наи индія, подтвердившееся потомъ опредѣленіемъ его теплоты), наконецъ 4) она указываетъ на истиныя аналогии нѣкоторыхъ элементовъ (какъ напр.  $Bo$ ), для которыхъ до того не находили мѣста при классификаціи элементовъ. П вслѣдствіе всего этого онъ считаетъ доказаннымъ существованіе закона періодичности свойствъ элементовъ въ зависимости отъ наи.

Распределеніе всѣхъ элементовъ въ таблицу, составленную на основаніи извѣстныхъ правилъ, конечно позволяетъ: классифицировать элементы по ихъ сходству, на сколько сходство это выражается въ томъ правилѣ, которое взято за основаніе; позволяетъ дѣлать нѣкоторыя общія предсказанія на счетъ элементовъ, на которыхъ соответствуютъ пустымъ мѣстамъ въ таблицѣ<sup>1)</sup>, и съ другой стороны, на основаніи извѣстныхъ сходствъ элемента съ другими позволяетъ исправлять невѣрно установленный наи. Наконецъ вслѣдствіе всѣхъ новыхъ принциповъ классификаціи ведетъ къ установленію новыхъ аналогій; все равно какъ перестановка буквъ въ сложной алгебраической формулѣ, можетъ открыть способность ея къ такимъ превращеніямъ, которая до того была незамѣтна. Но все это еще не доказываетъ, чтобы кака-либо другая группировка элементовъ не имѣла бы этихъ достоинствъ въ той же степени; и если не имѣла бы ихъ никакая другая система возможная нынѣ, то не доказано, что кака-нибудь система, составить которую возможно будетъ черезъ 20—30 лѣтъ, не превзойдетъ эту систему въ тѣхъ же достоинствахъ. А если это не доказано, то не доказано и существованіе

<sup>1)</sup> Дюкок-де-Буабодранъ (Ann. de Chim. Phys. [5], 10, 138; 1877) замѣчаетъ, что еслибы до открытія галія, считаемаго Менделѣевымъ за предсказанный имъ раньше *экалюминій*, онъ былъ знакомъ съ системою элементовъ Менделѣева, то вѣроятно она не облегчила бы, а затруднила ему выдѣленіе этого металла; потому что, несмотря на удѣльный вѣсъ галія, оказавшійся въ точности такимъ, какой предсказывалъ Менделѣевъ для экалюминія, химическія свойства галія (отношенія его солей къ  $NH_3$  и  $Nb_2CO_3$ ) не занимаютъ средняго положенія между свойствами алюминія и индія, между которыми находится экалюминій въ періодической системѣ элементовъ. Равно и низкая точка плавленія ( $+30,1^\circ$ ) галія несогласна съ ожидавшимися свойствами экалюминія по положенію его въ системѣ.

закона периодическаго измѣненія свойствъ всѣхъ элементовъ при постепенномъ измѣненіи величины пая.

Но посмотримъ, не представляетъ ли сама система эта нѣкоторыхъ противорѣчій и несообразностей.

Въ сущности говоря, система Менделѣева комбинируетъ два рода правильностей: 1) вышериведенныя арифметическія правильности (близость чиселъ, арифметическія прогрессіи) между паями сходныхъ элементовъ; 2) атомность элементовъ, при чемъ за 1 атомности берется не водородъ, а кислородъ, считая, что 16 ч. О эквивалентны 2 ч. Н; ибо элементы одинаковой атомности то же до нѣкоторой степени сходны между собою. Такимъ образомъ на основаніи этихъ двухъ родовъ правильностей и оказывается, что элементы могутъ быть сгруппированы въ таблицу по ихъ сходству. Но стоитъ только внимательнѣе посмотреть на таблицу Менделѣева, чтобы замѣтить, что 1) не всегда группировка по высшимъ окисламъ отвѣчаетъ дѣйствительному сходству элементовъ, 2) что не всегда даже высшій окисель гармонируетъ съ паями, удовлетворяющимъ арифметическимъ отношеніямъ, лежащимъ въ основаніи системы. Система Менделѣева принуждена такимъ образомъ группировать вмѣстѣ элементы, не имѣющіе ничего общаго между собою, и раздѣлять другъ отъ друга дѣйствительно близкіе элементы.

Калій и натрій входятъ въ первую группу (1-й столбецъ таблицы), для которой характеренъ составъ высшего окисла  $M_2O$ . Между тѣмъ для обоихъ металловъ извѣстны перекиси, составъ которыхъ по Гаркурту <sup>1)</sup>: бѣлой перекиси калія  $K_2O_2$ , желтой перекиси калія  $K_2O_4$ , бѣлой перекиси натрія  $Na_2O_2$ . По Шене по всей вѣроятности существуетъ тоже желтая перекись натрія  $Na_2O_4$  <sup>2)</sup>. Если Менделѣевъ скажетъ, что это непостоянныя соединенія, перекиси, то вѣдь не мѣшаетъ же ему непостоянство перекиси свинца относить свинецъ въ IV группу, для которой характерны окислы  $MO_2$  (углеродъ, кремній, олово и т. д.). Въ VIII гр. мы встрѣчаемся съ другимъ явленіемъ: несмотря на то, что высшій окисель для нея характерный  $MO_4$ , такого состава окислы образуютъ только осмій и рутеній, остальные высшіе окислы:  $FeO_3$  (въ соединеніи съ  $K_2O$ ),  $Co_2O_5$ ,  $Ni_2O_3$ ,  $PtO_2$ ,  $PdO_2$ ,  $IrO_2$ ,  $RhO_2$ . Такимъ образомъ изъ 9 металловъ, принадлежащихъ къ VIII группѣ, характерный окисель имѣютъ только 2. Мѣдь, серебро и золото помѣщены разомъ въ группы I и VIII, но высшіе окислы ихъ не отвѣчаютъ ни той, ни другой. Слѣдовательно даже составъ высшего окисла, представляющій, по мнѣнію Менделѣева, наиболѣе доступное измѣренію химическое свойство элементовъ, не гармонируетъ съ закономъ периодичности.

<sup>1)</sup> Harcourt, J. of. Chem. Soc. 14, 274; 1862 (Шене, о перекиси водорода, 115; 1875).

<sup>2)</sup> Шене, l. c. 126, 131.

Сходные элементы иногда распределяются по разным группамъ, напр- ртуть (во II), свинецъ (въ IV), серебро (въ I и VIII), первые два въ 11 горизонтальномъ ряду, а послѣдній въ 6 и 7. Съ другой стороны об- жаются такіе несходные элементы, какъ хромъ съ кислородомъ, марганецъ съ фторомъ, серебро съ платиновыми металамъ (или со щелочными), сви- нецъ съ углеродомъ, кремніемъ и цирконіемъ, талій съ пидіемъ и алюми- ніемъ и т. п. Этихъ примѣровъ достаточно, чтобы показать, что система Менделѣева не можетъ называться «естественною» системою.

Въ концѣ же концовъ мы видимъ, что законъ періодичности есть только грубо-приближенный законъ, совершенно въ такой же мѣрѣ какъ гипотеза Прюта. Въ первыхъ горизонтальныхъ рядахъ онъ еще нѣсколько проглядыва- ваетъ, но затѣмъ ступевывается больше и больше, по мѣрѣ возрастанія наевъ.

*Пайныя отношенія при одновременномъ образованіи веществъ, не- соединяющихся другъ съ другомъ.* Явленія этого рода впервые замѣчены Буизепомъ въ 1853 г. Они состоятъ въ томъ, что нѣкоторыя вещества, образуясь одновременно въ какой нибудь средѣ, являются въ пайныхъ отно- шеніяхъ другъ къ другу, или въ количествахъ, пропорціональныхъ кратнымъ числамъ пайныхъ отношеній, несмотря на то, что они, въ условіяхъ опыта, не образуютъ между собою никакихъ химическихъ соединеній. Если пзмѣ- няются условія среды—относительныя колпчества веществъ, температура, давленіе—такъ что они дѣлаются болѣе благопріятными для образованія одного вещества, чѣмъ для другаго, то пайныя колпчества образующихся веществъ или вовсе не пзмѣняются, или пзмѣняются скачками, а не варьируютъ по- степенно. Пайныя отношенія между одновременно образующимися веществами и ступенчатая пзмѣненія въ ихъ относительныхъ колпчествахъ, при посте- пенномъ пзмѣненіи условій, не составляютъ явленія общаго, и пзвѣстны многіе случаи, гдѣ одновременно образующіяся вещества не находятся между собою въ какихъ либо простыхъ отношеніяхъ, и отношенія эти пзмѣняются поепенно, если условія реакціи пзмѣняются постепенно.

Буизепъ наблюдалъ <sup>1)</sup>, что если смѣси окиси углерода и водорода сжигать съ колпчествомъ кислорода, недостаточнымъ для полнаго сожженія обонхъ газовъ, то отношенія между объемами образующихся  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  всегда простыя. А такъ какъ пач углекислоты и воды занимаютъ въ парахъ равныя объемы, то слѣдовательно углекислота и вода образуются здѣсь въ колпче- ствахъ, относящихся между собою, какъ пач или простыя кратныя числа наевъ. Буизепъ бралъ смѣсп слѣдующихъ составовъ:

<sup>1)</sup> Bunsen, Gasometr. Methoden, 268.

	1 опытъ	2 оп.	3 оп.	4 оп.	5 оп.	6 оп.	7 оп.	8 оп.	9 оп.
Объемъ О	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Н	200	200	200	200	200	200	200	370,3	200
СО	793,8	575,0	448,6	294,7	174	119,3	80,7	315,1	74

Эти смѣси подвергались взрыву посредствомъ электрической искры и затѣмъ анализировались. Отношенія между объемами образовавшихся  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  были:

	1-й опытъ.	2 оп.	3 оп.	4 оп.	5 оп.	6 оп.	7 оп.	8 оп.	9 оп.
$\text{CO}_2$	67	50	51	34	25	24	19	20	17
$\text{H}_2\text{O}$	33	50	49	66	75	76	81	80	83

Для простѣйшихъ пайныхъ отношеній между  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  вычисляются слѣдующіе объемы:

	$\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$4\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$5\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
Углекислота	67	50	33	25	20	17
Вода	33	50	67	75	80	83

Эти опыты показываютъ, что углекислота и вода въ условіяхъ, допускающихъ образованіе переменныхъ количествъ той и другой, образуются въ простыхъ пайныхъ отношеніяхъ между собою; и при измѣненіи одного изъ условій—состава горючей смѣси—относительныя количества образующихся газовъ въ известныхъ предѣлахъ этого измѣненія вовсе не измѣняются или измѣняются скачками.

Наблюденія Бунзена надъ распредѣленіемъ кислорода между водородомъ и окисью углерода были подтверждены съ одной стороны Бертело, съ другой Е. Мейеромъ; при чемъ всѣ трое употребляли разные приемы. Бертело <sup>1)</sup> дѣйствовалъ токомъ электрическихъ искръ на смѣсь водорода, окиси углерода и углекислоты и нашелъ, что реакція останавливается, когда отношеніе между  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  пайное. Въ одномъ опытѣ было взято:

Водорода	20,0 об.
Углекислоты	20,0 »
Окиси углерода	40,8 »

въ другомъ опытѣ:

Водорода	20,0 об.
Углекислоты	20,0 »
Окиси углерода	21,5 »

Послѣ дѣйствія электрическихъ искръ и въ томъ, и въ другомъ случаѣ, разложилось какъ разъ  $\frac{1}{2}$  всего количества  $\text{CO}_2$  и количество образовавшейся воды отнеслось къ количеству неразложившейся углекислоты, какъ 1 : 1. Е. Мейеръ <sup>2)</sup> дѣйствовалъ платиновою черпью на смѣси окиси углерода, водо-

<sup>1)</sup> Berthelot, Ann. de Chim. Phys. [4], 18, 187; 1869.

<sup>2)</sup> E. Meyer, Journ. f. pract. Chem. [2], 18, 121; рефер. въ Ж. Х. О. 1876, [2], 290. Ср. также Journ. f. pr. Ch. [2], 10, 273 (рефер. въ Ж. Х. О. 1875, [2]).

рода и кислорода на холоду. При низкихъ температурахъ получались только другіе коэффициенты, но пайныя отношенія тоже наблюдались. Существованіе пайныхъ отношеній замѣчено еще въ слѣдующихъ реакціяхъ.

Бунзенъ <sup>1)</sup> опредѣлялъ количества соединяющихся окиси углерода съ кислородомъ и водорода съ кислородомъ при разныхъ температурахъ. Для этого онъ примѣнявалъ индифферентные газы къ гремучимъ смѣсямъ, вслѣдствіе чего температура горѣнія понижалась (такъ какъ тоже количество тепла распределялось на большую массу газа). При этомъ оказалось, согласно съ наблюденіями Девиля надъ диссоціаціею водянаго пара и углекислоты, что при высокихъ температурахъ не соединяется съ кислородомъ все количество горючаго газа, находящагося въ смѣси, а только извѣстная доля его. Если смѣсь  $\text{CO}$  съ  $\text{O}$  или  $\text{H}$  съ  $\text{O}$  чистая, то температура горѣнія отъ  $2833$  до  $3172^\circ$ , и при этомъ только  $\frac{1}{3}$  гремучаго газа реагируетъ. Такимъ образомъ  $\frac{2}{3}$  всего находящагося количества  $\text{CO} + \text{O}$  или  $\text{H}_2 + \text{O}$  при этой температурѣ не могутъ соединиться. Когда къ 1 объему смѣси  $\text{CO} + \text{O}$  было прибавлено 0,1079 об. кислорода, то температура горѣнія была  $2558^\circ$ , но соединилась опять только  $\frac{1}{3}$  газовъ. Прибавляя еще большія количества кислорода, или азота, или окиси углерода, Бунзенъ получалъ еще болѣе низкія температуры. При этомъ оказалось, что при всѣхъ температурахъ между  $1146^\circ$  и  $2471^\circ$  соединяется  $\frac{1}{2}$  всего количества газа. Такимъ образомъ, когда температура варіировала отъ  $3172^\circ$  до  $2558^\circ$ , отношеніе количества соединившихся газовъ къ количеству несоединившихся оставалось постояннымъ и было 1:3. Затѣмъ при сравнительно незначительномъ измѣненіи температуры отъ  $2558^\circ$  до  $2471^\circ$  (меньше чѣмъ на  $100^\circ$ ) отношеніе вдругъ измѣнилось съ 1:3 на 1:2 и оставалось безъ перемѣны при дальнѣйшемъ пониженіи температуры до  $1146^\circ$ , слѣдовательно въ предѣлахъ  $1300^\circ$ . Изъ этого видно, что въ интервалѣ  $2500^\circ$ — $3000^\circ$  при зажиганіи смѣси окиси углерода съ кислородомъ устанавливается равновѣсіе между 1 наемъ  $\text{CO}_2$ , 2 паями  $\text{CO}$  и 2 паями  $\text{O}$ ; въ интервалѣ  $1000^\circ$ — $2500^\circ$  равновѣсіе устанавливается между 1 наемъ  $\text{CO}_2$ , 1 наемъ  $\text{CO}$  и 1 наемъ  $\text{O}$ , т. е. присутствіе  $\text{CO}_2$  какимъ то образомъ препятствуетъ дальнѣйшему соединенію окиси углерода съ кислородомъ. Этотъ случай входитъ слѣдовательно въ предѣлы диссоціаціи. Разница только въ томъ, что тамъ пайныя отношенія устанавли-

249), гдѣ Е. Мойеръ сообщаетъ о горѣніи при высокой температурѣ, т. е. въ условіяхъ опытовъ Бунзона, при чемъ вполне ихъ подтверждаетъ. Черная (Исслѣдованія явленій воспламененія и распредѣленія кислорода при неполномъ сгораніи газовыхъ смѣсей, Харьковъ, 1876) отрицаетъ существованіе кратныхъ отношеній между продуктами неполнаго горѣнія. Отчего произошло у него разногласіе со всѣми другими изслѣдователями этого вопроса, неизвѣстно.

<sup>1)</sup> Bunsen, Pogg. Ann. 181, 161; 1867.

ваются между двумя одновременно образующимися соединеніями, здѣсь же пайныя отношенія существуютъ между веществомъ, образующимся п тѣмъ, изъ котораго оно образуется. Здѣсь, какъ и въ первомъ случаѣ, количественное отношеніе между продуктами реакціи измѣняется скачками, когда одно изъ условій реакціи измѣняется мало по малу. Въ первомъ случаѣ такимъ переменнымъ условіемъ былъ составъ горючей смѣси, во второмъ—температура горѣнія.

Бертелло <sup>1)</sup> изслѣдовалъ измѣненіе третьяго общаго условія реакцій—давленія. Онъ подвергалъ дѣйствию тока электрическихъ искръ ацетиленъ и нашель, что онъ разлагается на водородъ и уголь. Но разложеніе это не идетъ до конца, потому что уголь подъ вліяніемъ сильнаго электрическаго тока соединяется съ водородомъ въ ацетиленъ. При обыкновенномъ атмосферномъ давленіи, 0,76 м., равновѣсіе устанавливается, когда объемъ уцѣлѣвшаго ацетилена относится къ объему разложеннаго, или, что тоже самое, къ объему выдѣленнаго водорода, какъ 1 : 7. При измѣненіи давленія, подъ которымъ находится ацетиленъ во время дѣйствія на него электрическихъ искръ (а слѣдовательно и температуры, потому что съ измѣненіемъ давленія газа измѣняется его проводимость для электричества), въ извѣстныхъ предѣлахъ процентъ разложеннаго ацетилена не измѣняется, или измѣняется скачками, какъ это видно изъ слѣдующей таблицы:

Давленія.	Прѣдѣльное колич. уцѣлѣвшаго $C_2H_2$ въ объемныхъ процентахъ.
3,46 метр.	11,9
0,76 „	12,0—12,5
0,42 „	11,9
0,41 „	12,0
0,31 „	6,5
0,23 „	3,5
0,18 „	3,1
0,10 „	3,1

Последній приведенный здѣсь предѣлъ разложенія ацетилена сохраняется и при давленіяхъ въ нѣсколько миллиметровъ; потому что смѣсь ацетилена съ водородомъ, въ которой было 3,4%  $C_2H_2$ , будучи введена въ Гейслерову трубку, подъ давленіемъ въ нѣсколько миллиметровъ, не осаждала угля при пропусканіи электрическаго тока. Приведенная сейчасъ таблица показываетъ, что предѣлъ разложенія ацетилена не измѣняется при измѣненіи давленія отъ 3,46 до 0,41 метра; при дальнѣйшемъ уменьшеніи давленія предѣлъ уменьшается вдвое, а при 0,23 м. вчетверо и остается затѣмъ постояннымъ до давленія въ нѣсколько миллиметровъ, употребляемаго въ Гейслеровыхъ трубкахъ.

<sup>1)</sup> Berthelot, Ann. de Chim. Phys. [4], 18, 196; 1869.

Всѣ эти факты относились къ газообразной, однородной средѣ. Гораздо менѣе наблюденій этого рода сдѣлано для реакцій, происходящихъ въ жидкой средѣ. Въ этомъ отношеніи можно указать на опыты Ландрюна <sup>1)</sup>, менѣе полные однако, чѣмъ вышеприведенные опыты надъ газами. Изъ нашего, что если обрабатывать азотною кислотою смѣсь равныхъ количествъ двухъ металлическихъ окисей или ихъ углекислыхъ солей, то количество азотной кислоты недостаточно для растворенія всего количества обѣихъ окисей, то отношеніе между количествами ихъ, перешедшими въ растворъ, пайное. Такъ.

Изъ смѣси углекислыхъ солей

свинца и цинка	переходятъ въ растворъ на 1 пай	PbO	4 пай	ZnO
цинка и барита	»	»	1	ZnO 2 » BaO
цинка и мѣди	»	»	1	CuO 3 » ZnO
цинка и известк.	»	»	1	ZnO 1 » CaO
свинца и мѣди	»	»	1	PbO 4 » CuO

Но онъ не варіировалъ условий реакціи.

Факты этого рода очень замѣчательны. Они показываютъ, что пай элементовъ и ихъ соединеній играютъ роль не только при взаимномъ соединеніи ихъ, но и при одновременномъ образованіи веществъ, несоединяющихся другъ съ другомъ. Это служитъ новымъ доказательствомъ того, что химическое вліяніе веществъ другъ на друга можетъ происходить даже и тогда, когда не образуется между ними никакихъ соединеній. Напр. когда окись углерода и водородъ реагируютъ съ кислородомъ выше 1000°, слѣдовательно при такой температурѣ, когда немыслимо образованіе какихъ либо гидратовъ углекислоты, явленія происходятъ такъ, какъ будто бы эти гидраты образовались; потому что  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  образуются въ количествахъ, соответствующихъ простѣйшимъ гидратамъ  $\text{CO}_2$ . Такимъ образомъ мы получаемъ здѣсь новый способъ проявленія контактныхъ химическихъ дѣйствій.

Пайныя отношенія между количествами одновременно образующихся и несоединяющихся другъ съ другомъ веществъ, какъ уже замѣчено выше, бываютъ не всегда. Такъ предѣлы при образованіи сложныхъ эфировъ изъ спирта и кислоты обыкновенно не представляютъ пайныхъ отношеній, и при постепенномъ измѣненіи количества одного изъ участвующихъ веществъ, или въ парахъ при постепенномъ измѣненіи давленія, оны измѣняются тоже постепенно, а не скачками (Бертелло и Сентъ-Жиль). При диссоціаціи углекислой извести, соединеній солей съ водою и аміакомъ, карбамповоюкислаго аміака и многихъ другихъ, предѣлы или упругость диссоціаціи тоже возрастаетъ съ температурою постепенно, а не ступенчато.

<sup>1)</sup> Landrin, Jahresb. f. Ch. 1870, 298.



## ГЛАВА XV.

# ХИМИЧЕСКІЯ СОЕДИНЕНІЯ.

Въ главѣ XIII дано было понятіе о химическихъ соединеніяхъ и показано, что они, отличаясь отъ смѣсей уже своею однородностію, отличаются отъ смѣсей и растворовъ главнымъ образомъ постоянствомъ состава при измѣненіи различныхъ физическихъ условій въ извѣстныхъ предѣлахъ, а также существованіемъ пачиныхъ отношеній, кромѣ другихъ болѣе второстепенныхъ особенностей. Затѣмъ, говоря въ той же главѣ о реакціяхъ, я излагалъ уже тѣмъ самымъ условія образованія химическихъ соединеній, такъ какъ образованіе соединеній есть только частный случай реакцій. Тѣмъ не менѣе необходимо снова остановиться на болѣе подробномъ разсмотрѣніи этого рода реакцій; другіе роды реакцій, разложенія и двойныя разложенія, будутъ тоже предметомъ болѣе подробнаго разсмотрѣнія въ позднѣйшихъ главахъ.

Полученіе химическаго соединенія, или индивидуализація его, предполагаетъ два, болшею частію независимые другъ отъ друга, процесса: образованіе соединенія и выдѣленіе его изъ смѣси или раствора. До тѣхъ поръ пока вещество не выдѣлено въ чистомъ видѣ, образованіе его часто остается не строго доказаннымъ. Поэтому при всякомъ химическомъ изслѣдованіи, имѣющемъ цѣлью доказать гдѣ либо нахожденіе какого нибудь вещества или образованіе его при какой нибудь реакціи, прежде всего стремятся получить въ чистомъ видѣ предполагаемаго вещества; и только убѣдившись въ невозможности выдѣлать вещество, прибѣгаютъ къ различнымъ косвеннымъ доказательствамъ его существованія. Но иногда мы не имѣемъ никакихъ положительныхъ доказательствъ существованія въ растворѣ подозрѣваемыхъ веществъ. Такъ напр., анализируя какую нибудь минеральную воду, можно бываетъ показать, что въ ней существуетъ столько-то хлора, сѣрнаго ангидрида, углекислоты, окиси калия, окиси натрія, извести, магнезія. Затѣмъ мы знаемъ, что эти вещества, представляющія съ одной стороны кислоты, а съ другой—основанія, не могутъ существовать въ растворѣ, не соединившись другъ съ

другомъ въ соли. Но мы лишены всякихъ положительныхъ средствъ опредѣлить, какія именно соли находятся въ подобномъ растворѣ, т. е. какаѣ кислота, въ какомъ количествѣ, съ какимъ основаніемъ соединена. И такъ необходимо рассмотретьъ отдѣльно образованіе соединений и выдѣленіе образовавшихся соединений. Иногда, впрочемъ, оба процесса соединяются въ одинъ, т. е. соединеніе выдѣляется въ моментъ образованія.

**Образованіе химическихъ соединений.** Сложное вещество можетъ образоваться не однимъ только соединеніемъ своихъ составныхъ частей, но также вслѣдствіе разложенія другаго, болѣе сложнаго вещества, а также вслѣдствіе мѣны нѣкоторыхъ составныхъ частей съ другимъ веществомъ. Образованіе вещества посредствомъ реакціи соединенія называютъ *прямымъ способомъ образованія* его, всѣ же остальные—*косвенные способы*. Образованіе химическихъ соединений изъ болѣе простыхъ веществъ, а слѣдовательно всѣ реакціи соединенія, называютъ *синтезомъ* веществъ.

Долгое время умѣли производить синтезъ только неорганическихъ веществъ, тогда какъ синтезъ органическихъ веществъ (если не считать простѣйшихъ соединений углерода  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ) оставался невозможнымъ для химиковъ. Вслѣдствіе этого считали, что синтезъ органическихъ соединений происходитъ только въ организмахъ и главнымъ образомъ въ растеніяхъ, и что выѣ организмовъ онъ невозможенъ; почему и видѣли въ этомъ доказательство существованія особой жизненной силы. Но въ 1828 году Велеръ приготовилъ органическое вещество косвеннымъ синтетическимъ путемъ, получивъ мочевины двойнымъ разложеніемъ сѣрнокислаго аміака съ циановокислымъ кали, такъ какъ оба эти вещества могутъ быть получены изъ элементовъ, взятыхъ изъ минеральнаго міра. Въ послѣдствіи цѣлый рядъ болѣе прямыхъ синтезовъ былъ выполненъ сперва Бертелло, а потомъ и другими. Теперь уже многія, хотя далеко еще не всѣ, органическія вещества могутъ быть воспроизведены путемъ болѣе или менѣе сложнаго синтеза, и слѣдовательно въ настоящее время уже нѣтъ основанія полагать границу между органическими и неорганическими веществами въ томъ, что одни могутъ, а другія не могутъ быть воспроизведены синтезомъ выѣ организмовъ.

Такимъ образомъ Бертелло соединилъ окись углерода съ ѣдкимъ кали въ муравьинокислое кали, соединилъ уголь съ водородомъ въ ацетиленъ ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), ацетиленъ съ водородомъ въ этиленъ ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), этиленъ съ водородомъ въ этанъ ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), ацетиленъ съ кислородомъ въ щавелевую кислоту ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ), этиленъ съ водою чрезъ посредство сѣрновинной кислоты въ спиртъ ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ), съ кислородомъ въ уксусную кислоту ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ); ацетиленъ съ самимъ собою въ бензолъ и стироль ( $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_8\text{H}_8$ ), ацетиленъ съ азотомъ въ синильную кислоту ( $\text{HCN}$ ), и т. д. Всѣ эти вещества при помощи болѣе или менѣе сложныхъ реакцій дѣлаются исходными пунктами новыхъ синтезовъ. Изъ

этихъ болѣе отдаленныхъ синтезовъ прослѣжу напр. синтезъ вишней кислоты изъ этилена, завершанный Юнгфлейшемъ. Этиленъ соединяется съ бромомъ, бромистый этиленъ ( $C_2H_4Br_2$ ) путемъ двойнаго разложенія превращается въ ціанистый этиленъ ( $C_2H_4C_2N_2$ ), ціанистый этиленъ путемъ двойнаго разложенія въ янтарную кислоту ( $C_4H_4O_4$ ), въ ней 2 атома водорода замѣнены бромомъ, дубромоянтарная кислота ( $C_4H_4Br_2O_4$ ) путемъ двойнаго разложенія съ водою превращена въ винную кислоту ( $C_4H_6O_6$ ). При этомъ получается такъ называемая оптически недѣйствующая вишняя кислота, т. е. изомеръ ея, не вращающій плоскости поляризаціи. Этотъ изомеръ посредствомъ извѣстнаго вещества, называющагося цитратомъ, превращеніемъ въ извѣстныя двойныя соли и новымъ выдѣленіемъ изъ нихъ, былъ превращенъ въ то самое состояніе, съ тѣми же оптическими свойствами, съ какими образуется вишняя кислота въ растеніяхъ изъ углекислоты и воды. Въ настоящее время уже многія органическія вещества могутъ быть получены синтезомъ; кромѣ упомянутыхъ выше, слѣдующія: метиловый спиртъ, низшіе гомологи этилового спирта и уксусной кислоты, глицеринъ и низшіе жиры, фенолъ, многіе гомологи этилена, тербенъ, гомологи бензола, нафталинъ, антраценъ, горько-миндальное масло, бензойная кислота, гликолевая, молочная, яблочная, фумаровая, фталевая, терефталевая, салициловая, альдегидъ салициловой кислоты, кумаринъ, аллизаринъ; изъ азотистыхъ органическихъ веществъ: триметиламинъ, амиламинъ, авилянъ, никотинъ, кокаинъ, нейринъ, тауринъ, горчичное масло и аналогичныя ему масла, гликоколь, аланинъ, лейцинъ, креатинъ, и многіе другіе. Болѣе подробное разсмотрѣніе синтеза углеродистыхъ соединеній принадлежитъ органической химіи.

Соединеніе двухъ веществъ въ одно происходитъ въ извѣстныхъ предѣлахъ температуръ и разрѣженія веществъ. Разрѣженіе вещества можетъ быть производимо или уменьшеніемъ давленія въ газообразномъ состояніи или разбавленіемъ индифферентнымъ веществомъ. Соединеніе можетъ быть вызвано и въ этихъ предѣлахъ или измѣнено въ своемъ ходѣ (въ быстротѣ или въ полнотѣ) внутри этихъ предѣловъ подъ вліяніемъ разныхъ специфическихъ дѣятелей, т. е. свойственныхъ извѣстной части реакціи соединенія, а не всѣмъ вообще реакціямъ соединенія. Этими специфическими дѣятелями бываютъ свѣтъ (при томъ опредѣленнаго цвѣта), электричество въ видѣ искръ или тихаго разряда, присутствіе третьяго вещества, совершеніе другой реакціи, индуцирующей данное соединеніе.

Выше упоминалось, что неизвѣстны нижшіе предѣлы *температуръ* для существованія химическихъ соединеній, тогда какъ извѣстны *вышшіе* предѣлы. Разъ образованное вещество обыкновенно не разлагается охлажденіемъ; исключенія изъ этого, представляемыя нѣкоторыми веществами (напр., окисъ серебра), немногочисленны. Правда, разлагаются еще растворы охлаж-

деніемъ, но они къ настоящимъ химическимъ соединеніямъ не принадлежатъ. Совсѣмъ другое бываетъ при образованіи химическихъ соединеній. На многихъ реакціяхъ соединенія доказано, что онѣ начинаютъ происходить (если удалены всякіе посторонніе возбудители реакцій, перечисленные выше) только съ известной температуры, ниже которой вещества относятся совершенно индифферентно другъ къ другу. Такъ фосфоръ не соединяется съ кислородомъ, если кислородъ чистый и давленіе не менѣе 0,76 м., ниже  $+24^{\circ}$  (Шенбейнъ); водородъ не соединяется съ кислородомъ не только при обыкновенной температурѣ, но, какъ убѣдился Бертелло особыми опытами, не образуетъ ни слѣдовъ воды даже при  $200^{\circ}$ ; жидкій аміакъ при  $-65^{\circ}$  можетъ лежать слоемъ на жидкой сѣрной кислотѣ, вовсе не реагируя съ нею (Луаръ и Дріонъ). Этихъ примѣровъ достаточно, чтобы видѣть, что отсутствіе реакціи соединенія на холоду отнюдь не происходитъ оттого, чтобы вещества переходили въ твердое состояніе, характеризующееся неподвижностью частицъ и большімъ сѣпленіемъ, такъ какъ подобная индифферентность доказана даже въ газообразномъ состояніи.

Съ другой стороны реакціи соединенія должны необходимо имѣть высшіе предѣлы температуръ, при которыхъ онѣ возможны; ибо достаточно высокая температура разлагаетъ всѣ соединенія. Но прежде, чѣмъ наступаетъ высшая температура, при которой способность къ соединенію прекращается, большею частію наблюдается періодъ температуръ, въ которомъ какъ соединеніе, такъ и разложеніе, невозможны. Это такъ называемый періодъ *диссоціаціи*. Въ періодѣ диссоціаціи измѣненіе способности веществъ къ соединенію при измѣненіи температуры слѣдуетъ различнымъ законамъ, какъ это подробнѣе будетъ рассмотрѣно въ гл. XVIII.

Такъ какъ многія вещества, неспособныя соединяться другъ съ другомъ при обыкновенной температурѣ, соединяются при высокой, то весьма возможно, что во многихъ случаяхъ не удавалось соединить два вещества только потому, что не удавалось нагревать эти вещества до температуры ихъ соединенія, или потому, что они разлагаются сами раньше достиженія этихъ температуръ, или потому наконецъ, что соединенія, которые имѣютъ въ виду вызвать, разлагаются при такихъ высокихъ температурахъ и даже при болѣе низкихъ. Что касается послѣдняго обстоятельства, то значеніе его въ прямомъ сенсѣ соединеній доказано опытомъ. Известно напр., какъ легко разлагается отъ жара окись серебра, а между тѣмъ Девиль и Дебре наблюдали образованіе ея въ пламени гремучаго газа. Сюда же относится образованіе азотной кислоты при горѣніи водорода въ кислородѣ въ присутствіи азота, а также образованіе перекиси водорода при горѣніи водорода въ кислородѣ (Бетгеръ, Мейснеръ, Струве), несмотря на то, что азотная кислота, и въ особенности перекись водорода разрушаются температурами несравненно болѣе

низкими, чѣмъ тѣ какія разнятся при горѣніи водорода. Вліяніе высокой температуры особенно замѣтно на образованіи азотной кислоты, потому что образованіе ея совершенно устраняется, когда прибавляемъ слишкомъ большой массы азота понижаютъ температуру горѣнія. Образованіе при высокихъ температурахъ веществъ, разлагающихся при болѣе низкихъ, объясняется условіями опыта, при которыхъ существуетъ возможность быстрого охлажденія. Охлажденіе въ этихъ случаяхъ болѣе быстро, чѣмъ разложеніе образовавшихся веществъ; ибо разложенія, какъ и другія превращенія, требуютъ вообще болѣе большого времени для своего совершенія, чѣмъ простыя измѣненія температуры.

Повидимому температуры, при которыхъ вещества получаютъ способность вступать въ соединеніе другъ съ другомъ, отвѣчаютъ до нѣкоторой степени понятію о сродствѣ веществъ, такъ что температуры соединенія бываютъ тѣмъ выше, чѣмъ сродство меньше. Напр. серебро обладаетъ меньшимъ сродствомъ къ кислороду, чѣмъ цинкъ или желѣзо, которые не требуютъ такихъ высокихъ температуръ для соединенія съ кислородомъ. Водородъ, соединяющійся съ кислородомъ выше  $200^{\circ}$ , обладаетъ меньшимъ сродствомъ, чѣмъ калий, который соединяется съ кислородомъ при обыкновенной температурѣ.

Мы уже знаемъ, что съ возвышеніемъ температуры увеличивается скорость совершенія реакцій. При образованіи соединеній это конечно тоже наблюдается. Такъ фосфоръ соединяется съ кислородомъ медленно ниже  $63^{\circ}$ , и это сопровождается свѣченіемъ его; при  $63^{\circ}$  онъ всыхиваетъ и горитъ яркимъ пламенемъ. Точно также мышьякъ во мнѣгихъ отношеніяхъ аналогичный фосфору, при высокихъ температурахъ горитъ пламенемъ, а при  $180$ — $200^{\circ}$  обнаруживаетъ медленное горѣніе. Такимъ образомъ, въ тѣхъ случаяхъ, когда соединеніе двухъ веществъ происходитъ съ образованіемъ огня, т. е. съ такимъ значительнымъ выдѣленіемъ тепла, что происходитъ накаливаніе <sup>1)</sup>, это явленіе начинается только при совершенно опредѣленной температурѣ, носитель названіе *температуры воспламененія*. Одно и тоже вещество въ различныхъ изомерныхъ состояніяхъ имѣетъ различныя температуры воспламененія; напр. въ то время, какъ бѣлый фосфоръ воспламеняется, соединяясь съ кислородомъ, при  $63^{\circ}$ , красный фосфоръ воспламеняется около  $260^{\circ}$ , при чемъ, какъ полагаютъ, предварительно превращается въ бѣлый.

Съ вліяніемъ температуры на реакціи соединенія тѣсно связано вліяніе главныхъ физическихъ состояній. Но этотъ вопросъ не былъ предметомъ

<sup>1)</sup> Съ выдѣленіемъ свѣта вслѣдствіе накаливанія не должно смѣшивать свѣченіе при низкихъ температурахъ, такъ сказать холодное свѣченіе, соответствующее фосфоресценціи въ простыхъ физическихъ процессахъ.

изученія со стороны химиковъ. Выше мы видѣли, что твердое состояніе не представляетъ абсолютнаго препятствія для реакцій между двумя веществами; хотя безспорно въ этомъ состояніи всякое химическое взаимодействіе должно происходить труднѣе, чѣмъ въ жидкомъ или газообразномъ состояніи, вслѣдствіе сравнительной неподвижности частицъ и невозможности диффузіи.

Вліяніе *разрѣженія* на реакціи соединенія извѣстно сколько нибудь только для газовъ. По наблюденіямъ Жюбера <sup>1)</sup> въ чистомъ кислородѣ свѣченіе фосфора, соответствующее образованію соединенія его съ кислородомъ, происходитъ при извѣстной температурѣ только въ извѣстныхъ предѣлахъ давленія. Низшій предѣлъ, представляющій очень ничтожную упругость газа, не былъ измѣренъ, а высшій оказался измѣнчивымъ съ температурою. Употребляя разные образчики бѣлаго фосфора и кислородъ различныхъ приготовленій, Жюберъ не могъ получить вполне согласныхъ чиселъ, показывающихъ зависимость высшаго предѣла давленія отъ температуры. Но оба ряда опытовъ дали согласный результатъ въ томъ отношеніи, что показали характеръ этой зависимости, представляющей уравненія прямой линіи. Если  $t$  температура, а  $y$  наибольшій предѣлъ давленія въ миллиметрахъ ртутнаго столба, при которомъ свѣченіе происходитъ, то въ одномъ рядѣ опытовъ числа удовлетворяли формулѣ.

$$y = 320 + 23,19 t,$$

а въ другомъ рядѣ

$$y = 270 + 19,57 t.$$

Температура появленія свѣченія фосфора понижается не только при разрѣженіи кислорода уменьшеніемъ давленія, но и при разрѣженіи его смѣшиваніемъ съ индиферентнымъ газомъ, напр. съ азотомъ. При разрѣженіи кислорода индиферентнымъ газомъ получается другой высшій предѣлъ для свѣченія, чѣмъ при разрѣженіи его уменьшеніемъ давленія. Парціальное давленіе кислорода въ газовой смѣси, отвѣчающее высшему предѣлу давленія, всегда меньше, чѣмъ высшій предѣлъ давленія чистаго кислорода при той же температурѣ.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда реакція соединенія, происходящая только при возвышенной температурѣ, начавшись въ одной точкѣ, продолжается сама собою чрезъ всю массу смѣси, разрѣженіе дѣйствующихъ веществъ индиферентными имѣетъ большое значеніе. Въ такихъ реакціяхъ передача основана на томъ, что соединеніе происходитъ съ выдѣленіемъ тепла, достаточнымъ, чтобы нагрѣть сосѣднія частицы до температуры воспламененія. А потому понятно, что если смѣсь разбавлена индиферентными веществами, которыя сами не участвуютъ въ выдѣленіи тепла, но участвуютъ въ поглощеніи

<sup>1)</sup> Журн. Хим. Общ. 1874, [2], 206.

тепла для своего сжигания, то тоже количество тепла тратится на сжигание большей массы, и следовательно температура получается низшая. Отъ примѣсъ индиферентныхъ газовъ, напр. воздуха, къ гремучему газу, уменьшается быстрота распространения реакціи соединенія, или послѣдняя дѣлается вовсе невозможною. Смѣсь тогда не зажигается; но она вовсе не потеряла способности производить реакцію соединенія, если вся смѣсь разомъ или по частямъ будетъ приведена къ температурѣ воспламененія какимъ либо способомъ. Напр. по наблюденіямъ Дальтона (подтвержденнымъ Бертелло) смѣсь окиси углерода съ кислородомъ не взрываетъ, если количество окиси углерода составляетъ менѣе  $\frac{1}{5}$  или болѣе  $\frac{14}{15}$  всего объема смѣси. Но такія невзрывающія смѣси, какъ показалъ Бертелло<sup>1)</sup>, будучи подвергнуты продолжительному току электрическихъ искръ, все-таки образуютъ углекислоту, и образованіе это идетъ до конца. Такъ смѣсь 13 об. СО и 87 об. О послѣ 5 минутъ пропусканія искръ образовала все 13 об. СО<sub>2</sub>. Точно также окись углерода содержащая отъ 1 до 3% кислорода, при болѣе долгомъ пропусканіи искръ показала исчезновеніе всего кислорода. Соединеніе происходитъ здѣсь только вблизи того мѣста, гдѣ проходятъ искры; но затѣмъ, посредствомъ дифузіи постепенно переносятся сюда несоединившіяся частицы смѣси, и такимъ образомъ достигается полное соединеніе.

*Свѣтъ* вызываетъ при обыкновенной температурѣ соединеніе многихъ веществъ (хотя далеко не всѣхъ), которые соединяются въ темнотѣ не раньше довольно высокой температуры. Шенбейнъ называетъ этого рода реакціи *фотосинтезомъ*. Извѣстно, что хлоръ съ водородомъ, соединяющіеся въ темнотѣ не иначе какъ посредствомъ зажиганія накаленнымъ тѣломъ, т. е. посредствомъ нагреванія части смѣси, или подъ влияніемъ третьяго вещества, напр. угля, платины, соединяются при обыкновенной температурѣ при освѣщеніи смѣси; причемъ соединеніе совершается болѣе или менѣе быстро, смотря по силѣ свѣта. Прямой солнечный свѣтъ, а при извѣстныхъ условіяхъ и непрямой, также свѣтъ горящаго магнія, электрической свѣтъ и нѣкоторые другіе источники свѣта, вызываютъ даже взрывъ. Но извѣстны и другіе случаи, въ которыхъ соединеніе вызывается свѣтомъ. По Шенбейну мелко раздробленный мышьякъ, получаемый въ видѣ пятакъ на фарфорѣ посредствомъ аппарата Марша, окисляется на свѣту, а въ темнотѣ не изменяется. По Никлесу<sup>2)</sup> эфирный растворъ іода растворяетъ золото при обыкновенной температурѣ, если подвергнуть его прямому солнечному свѣту. Въ предъидущихъ случаяхъ соединеніе происходило между элементами, но извѣстны тоже такіе, въ которыхъ одно изъ соединяющихся веществъ слож-

<sup>1)</sup> Berthelot, Ann. de Chim. Phys. [4], 18. 181; 1869.

<sup>2)</sup> Nikles, Jahresb. f. Cl. 1866. 264.

ное, а другое простое. На воздухъ слѣдующія окисленія ускорятся или даже вызываются свѣтомъ при обыкновенной температурѣ: окиси свинца въ перекись (Бекерель), сѣрнистаго свинца въ сѣрнокислый, воднаго раствора сѣрнистой кислоты въ сѣрную (Шенбейнъ), бензойнаго альдегида въ бензойную кислоту (Либихъ и Велеръ), водно-сѣрнокислаго раствора индиго въ азтиль, при чемъ жидкость обезцвѣчивается (Шенбейнъ). Шенбейнъ полагаетъ, что во всѣхъ этихъ случаяхъ свѣтъ вызываетъ образованіе озона, который обладаетъ способностію окислять всѣ эти вещества независимо отъ дѣйствія свѣта. Въ бензойномъ альдегидѣ во время окисленія его посредствомъ свѣта онъ дѣйствительно доказалъ присутствіе озона; тѣмъ не менѣе объясненіе Шенбейна нельзя еще считать вполне доказаннымъ для всѣхъ этихъ случаевъ, возможно что образованіе озона происходитъ одновременно съ окисленіемъ, но не предшествуетъ ему. Присоединеніе галондовъ къ сложнымъ веществамъ во многихъ случаяхъ ускоряется дѣйствіемъ свѣта. Это наблюдалось при соединеніи хлора и брома съ бензоломъ, брома съ тетра-хлоръ—этиленомъ (Малагүти). Соединеніе сѣрнистой кислоты съ хлоромъ, при отсутствіи контактныхъ вліяній (напр. угля) происходитъ только при дѣйствіи яркаго солнечнаго свѣта; но Реньо даже сентябрьское солнце уже не вызываетъ соединенія. Соединеніе хлора съ окисью углерода тоже совершается не иначе, какъ при дѣйствіи примаго солнечнаго свѣта.

Законы дѣйствія свѣта при образованіи химическихъ соединеній были тщательно изучены на одномъ частномъ случаѣ, соединеніи водорода съ хлоромъ, Бунзеномъ и Роско<sup>1)</sup>. Нѣкоторые факты сюда относящіеся были однако подмѣнены еще Дрэперомъ въ сороковыхъ годахъ<sup>2)</sup>. Уже Дрэперъ замѣтилъ, что соединеніе водорода съ хлоромъ наступаетъ не тотчасъ за началомъ дѣйствія свѣта; но онъ далъ этому факту невѣрное толкованіе, высказавъ предположеніе, что это скрытое дѣйствіе соотвѣтствуетъ изомерному превращенію хлора подъ вліяніемъ свѣта, образованію активнаго состоянія, подобнаго озону. Дрэперъ показалъ также, что свѣтъ потребляется во время дѣйствія его на смѣсь хлора съ водородомъ. Онъ вывелъ это изъ того, что свѣтъ, прошедшій чрезъ смѣсь хлора съ водородомъ, въ которой онъ вызывалъ химическое дѣйствіе, терялъ вмѣстѣ съ тѣмъ способность дѣйствовать химически на другую смѣсь этихъ двухъ газовъ<sup>3)</sup>. Фактъ этотъ подтвердили Бунзенъ и Роско.

<sup>1)</sup> Bunsen и Roscoe, Poggend. Ann. 100, 43, 481; 101, 235; 1857. Кроме того ср. Jahresb. f. Ch. 1855 и 1856 г.

<sup>2)</sup> Draper, Philos. Magaz. 1843.

<sup>3)</sup> Draper, Jahresb. f. Ch. 1851.



Бунзенъ и Роско употребляли для своихъ опытовъ смѣсь хлора съ водородомъ въ точности состоящую изъ 1 об. перваго газа на 1 об. втораго. Такую смѣсь получали они, подвергая въ темнотѣ электролизу крѣпкую соляную кислоту и отбрасывая первыя порціи выдѣлявшейся газовой смѣси. Это удаленіе первыхъ порцій должно производиться очень долго, чтобы вытѣснить изъ аппарата весь воздухъ и вполне насытить газамъ все жидкости, входящія въ составъ его; иначе не получаются постоянные результаты. Въ опытахъ Бунзена и Роско непрерывное пропусканіе электролитической смѣси газовъ продолжалось отъ 3 до 6 дней, иногда же еще дольше. Полученный тогда газъ обладалъ наибольшею чувствительностью къ свѣту, потому что незначительныя примѣси различныхъ газовъ, даже избытокъ хлора, замедляютъ дѣйствіе свѣта на него. Сущность метода, служившей для измѣренія дѣйствія свѣта на смѣсь хлора съ водородомъ, состояла въ слѣдующемъ. Нѣкоторый объемъ газа заперся въ трубчатомъ стеклинномъ сосудѣ на двухъ концахъ водою такимъ образомъ, что при раствореніи въ ней хлороводорода, по мѣрѣ образованія его въ смѣси, одна изъ запирающихъ жидкостей оставалась неподвижною, тогда какъ другая могла сдвигаться за сокращеніемъ объема газовъ, происходящимъ послѣдствіемъ растворенія хлороводорода, и при этомъ входила въ сосудъ съ иолирируемымъ газомъ по длинной горизонтальной трубкѣ съ дѣленіями. Все сводилось здѣсь на измѣреніе быстроты реакціи, при чемъ быстрота эта опредѣлялась числомъ дѣленій, проходимыхъ водою по горизонтальной трубкѣ въ 1 минуту. Затѣмъ изучалось вліяніе разныхъ условій на эту быстроту.

Прежде всего Бунзенъ и Роско показали, что соединеніе въ чистой смѣси, подъ вліяніемъ угрѣннаго свѣта не начинается тотчасъ по удаленіи ширны, скрывающей сосудъ съ газомъ отъ источника свѣта, но что проходитъ 1 и болѣе минутъ, въ теченіе которыхъ никакого дѣйствія нѣтъ. Затѣмъ, когда дѣйствіе начнется, опять-таки не сразу достигаетъ оно наибольшей быстроты. Быстрота соединенія водорода съ хлоромъ возрастаетъ въ теченіе нѣсколькихъ минутъ, сначала быстро, но потомъ все медленнѣе, и наконецъ достигаетъ максимума, на которомъ и остается при дальнѣйшемъ дѣйствіи свѣта, пока обстоятельства остаются тѣ же самыя. Такимъ образомъ вначалѣ происходитъ скрытое дѣйствіе, заключающееся въ смѣси газовъ. Бунзенъ и Роско представляютъ его себѣ, какъ устраненіе нѣкоторыхъ препятствій къ соединенію, устраненіе, производимое какъ работа свѣта, и называютъ эту работу свѣта *фотохимическою индукціею*. Но коль скоро этотъ періодъ пройденъ количества соединившихся газовъ дѣлаются пропорціональными временамъ.

Предположеніе Дрэнера, что предварительное дѣйствіе свѣта состоитъ въ атогоническомъ превращеніи хлора, Бунзенъ и Роско опровергаютъ такъ:

Въ темнотѣ это измѣненное состояніе исчезаетъ само собою, т. е. смѣсь хлора съ водородомъ, подвергавшаяся дѣйствию свѣта, будучи перенесена затѣмъ на нѣкоторое время въ темноту, при новомъ выставленіи на свѣтъ требуетъ опять извѣстнаго времени дѣйствія его, въ теченіе котораго быстрота превращенія постепенно нарастаетъ, какъ и при первомъ выставленіи на свѣтъ. 2) Если подвергать хлоръ и водородъ дѣйствию сильнѣйшаго солнечнаго свѣта отдѣльно другъ отъ друга, и потомъ тотчасъ смѣшивать ихъ, то при дальнѣйшемъ дѣйствии свѣта (умѣренного) требуется совершенно такой же періодъ скрытаго дѣйствія, какъ и при сохраненіи этихъ газовъ до опыта въ темнотѣ. Независимо отъ Буизена и Роско Бекерель и Фреми тоже нашли, что совершенно сухой хлоръ послѣ предварительнаго инсолированія не получаетъ способности соединяться быстрѣе съ водородомъ, чѣмъ неинсолированный хлоръ <sup>1)</sup>. Такимъ образомъ свѣтъ дѣйствуетъ только на смѣшанные другъ съ другомъ водородъ и хлоръ, измѣняя ихъ такъ, что они дѣлаются способными соединиться другъ съ другомъ при обыкновенной температурѣ. Особые опыты показали, что это дѣйствіе свѣта вовсе не зависитъ отъ нагревательной способности лучей, потому что въ условіяхъ опытовъ Буизена и Роско не было ни малѣйшаго возвышенія температуры въ инсолируемомъ приборѣ, когда вмѣсто смѣси хлора съ водородомъ брали какой-нибудь газъ, химически индифферентный къ свѣту.

Періодъ фотохимической индукціи оканчивается тѣмъ скорѣе, чѣмъ меньше инсолируемая масса газа. Время, протекающее отъ начала дѣйствія свѣта до момента появленія первыхъ признаковъ соединенія, тѣмъ меньше, чѣмъ сильнѣе свѣтъ. Точно также съ возрастаніемъ силы свѣта убываетъ время, протекающее до наступанія максимума быстроты соединенія. Если свѣтъ очень силенъ, то періодъ предварительнаго дѣйствія укорачивается до того, что оно дѣлается мгновеннымъ, и происходитъ взрывъ.

Періодъ нарастанія скорости соединенія укорачивается, если электролитическая смѣсь хлора съ водородомъ содержитъ ничтожныя примѣси другихъ газовъ. Достаточно примѣси 0,3% водорода, 0,5% кислорода, 1% хлора, чтобы оказать замѣтное дѣйствіе на длину предварительнаго періода, а также на быстроту соединенія, которая всегда уменьшается. Только примѣсь 0,13% хлороводорода не оказываетъ никакого вліянія. Если въ смѣси хлора съ водородомъ, находившейся подъ вліяніемъ свѣта и достигшей уже наибольшей

<sup>1)</sup> Весqueurel, La lumière II, 48; 1868. Что влажный хлоръ получаетъ подвліяніемъ свѣта иные свойства, чѣмъ неинсолированный, объясняется вѣроятно образованіемъ окисловъ хлора. Фавръ и Зильберманъ нашли, что хлоръ подвергавшійся дѣйствию свѣта, выдѣляетъ при соединеніи съ калиемъ больше тепла, чѣмъ хлоръ бывшій въ темнотѣ. Но многія изъ термохимическихъ чиселъ Фавра и Зильбермана оказались впоследствии ошибочными.

быстроты соединения, прибавить 0.62% такой же смѣси, сохранившейся въ темнотѣ, т. е. неподвергавшейся фотохимической индукціи, то быстрота соединения тотчасъ значительно падаетъ, и требуется очень нѣсколько минутъ дѣйствія свѣта, чтобы поднять ее на прежнюю высоту.

Постоянная, или наибольшая, быстрота соединения, которой достигаетъ смѣсь хлора съ водородомъ, зависитъ отъ силы свѣта; съ возрастаніемъ силы свѣта она тоже возрастаетъ, напр.

Сила свѣта	1	1,78	2,45	4,17
Быстрота соединенія, измѣренная по числу дѣленій, проходимыхъ водою въ 1 минуту.	31	53,7	76,4	128
Вычисленные скорости, въ предположеніи, что онѣ пропорціональны силѣ свѣта.				
	31	55,2	75,9	129,3

Случая въ этой таблицѣ найденныя скорости съ вычисленными, видимы, что онѣ пропорціональны силѣ свѣта, измѣренной оптическимъ путемъ. Съ этимъ согласуется другое наблюденіе Бунзена и Роско, а именно, что скорость соединенія обратно пропорціональна квадрату разстоянія реагирующей смѣси отъ источника свѣта.

Быстрота соединенія значительно убываетъ отъ ничтожныхъ примѣсей постороннихъ газовъ, или ничтожнаго избытка хлора или водорода. Количества примѣсей могутъ быть такъ малы, что ослабленіе реакціи не можетъ быть объяснено разбавленіемъ дѣйствующаго газа инертнымъ. Напр. отъ примѣси 0.3% водорода быстрота реакціи упала съ 43,47 до 16,4; отъ примѣси 0.5% кислорода быстрота упала со 100 на 9,7; отъ примѣси 1.3% кислорода со 100 на 2,7; отъ примѣси 1% хлора со 100 на 60,2; отъ примѣси 7.5% хлора со 100 на 50,3 и отъ примѣси 18% хлора со 100 на 41,2. Примѣсь 0,13% хлористаго водорода не вліяла на быстроту. Прибавленіе 0,3% водорода къ электрической смѣси хлора съ водородомъ увеличило бы объемъ ея на величину, которая немного меньше паростанія объема той же смѣси отъ нагрѣванія на 1°. Между тѣмъ Бунзень и Роско нашли, что измѣненіе температуры окружающаго воздуха даже на 8°, не имѣетъ замѣтнаго вліянія на скорость соединенія. Они вѣрно замѣчаютъ поэтому, что значительное уменьшеніе скорости отъ примѣсей различныхъ газовъ не объясняется разрѣженіемъ дѣйствующей смѣси, а специфическимъ вліяніемъ этихъ газовъ <sup>1)</sup>.

Бунзень и Роско, кромѣ дѣйствія свѣта на смѣсь хлора съ водородомъ, изслѣдовали также измѣненія химической способности самого свѣта отъ раз-

<sup>1)</sup> Можетъ быть въ присутствіи этихъ примѣсей чисто физическая способность поглощать лучи, видимые и невидимые, пнал. чѣмъ въ чистомъ электролитическомъ газѣ.

ныхъ вліяній, что представляеть уже болѣе физическій, чѣмъ химическій интересъ. Такъ они показали, что химическіе лучи, т. е. лучи вызывающіе соединеніе хлора съ водородомъ могутъ быть поглощены различными цвѣтными прозрачными веществами, и притомъ въ различной степени. Поэтому за краснымъ стекломъ соединеніе хлора съ водородомъ совершается гораздо медленнѣе, чѣмъ за синимъ. Тоже самое еще раньше показалъ Дрэперъ. Свѣтъ, прошедшій сквозь слой хлора, значительно слабѣе дѣйствуетъ на смѣсь хлора и водорода, чѣмъ первоначальный свѣтъ. Еще больше поглощаетъ химическихъ лучей (погашаетъ ихъ) смѣсь хлора съ водородомъ. Законы поглощенія химическихъ лучей тѣ же самыя, какъ и всякихъ другихъ. Буизенъ и Роско доказали опытомъ, что поглощеніе пропорціонально силѣ падающаго свѣта. Если сила падающаго свѣта  $I_0$ , а прошедшаго сквозь цвѣтную среду иѣкоторой постоянной толщины  $I$ , то

$$\frac{I_0}{I} = a,$$

гдѣ  $a$  постоянная величина. Исходя изъ этого факта, примѣняя его къ слоямъ безконечно малой толщины и поступая по правиламъ инфинитезимальнаго вычисленія, они нашли слѣдующую зависимость между толщиной конечнаго слоя и силою прошедшаго сквозь него свѣта:

$$I = I_0 \cdot 10^{-h\alpha}$$

гдѣ  $h$  толщина слоя;  $\frac{1}{\alpha}$  представляеть толщину слоя (зависящую отъ природы вещества и свѣта), по прохожденіи сквозь который сила свѣта падаетъ до  $\frac{1}{10}$ . Величину  $\alpha$  Буизенъ и Роско называютъ *коэффициентомъ погашенія* (Extinctions-coefficient); она равна.

$$\alpha = \frac{1}{h} \log \left( \frac{I_0}{I} \right).$$

Напр. для хлора при  $0^\circ$  и 760 мм. и свѣта газовой горѣлки, по опытамъ Б. и Р.,  $\alpha = 0,00577$ , при чемъ толщина слоя  $\left(\frac{1}{\alpha}\right)$  дана въ миллиметрахъ. Затѣмъ Буизенъ и Роско доказали опытомъ, что поглощеніе химическихъ лучей цвѣтными растворами пропорціонально содержанію цвѣтнаго вещества. По рѣшеніи всѣхъ этихъ вопросовъ они опредѣляли поглощеніе свѣта въ соединяющейся смѣси хлора съ водородомъ. Для этого измѣрили быстроту соединенія хлора съ водородомъ подъ вліяніемъ одного и того же свѣта въ двухъ слояхъ различной толщины, и изъ полученныхъ такимъ образомъ данныхъ при помощи формулы, выведенной ими и о которой здѣсь не распространяюсь, опредѣлили коэффициентъ погашенія для соединяющейся смѣси хлора съ водородомъ. Оказалось

$$\alpha = 0,00427.$$

Между тѣмъ для хлора той же концентрации, какъ въ смѣси его съ равнымъ объемомъ водорода,  $\alpha = 0,00289$ . Такимъ образомъ при прохож-

деніи свѣта сквозь соединяющуюся смѣсь хлора съ водородомъ поглощается больше химическихъ лучей, чѣмъ при прохожденіи сквозь слой одного хлора половиной толщины. Изъ чего слѣдуетъ, что свѣтъ въ этой реакціи дѣйствительно потребляется, тратится на нѣкоторую работу; не смотря на то, что само соединеніе сопровождается выдѣленіемъ тепла.

Если изслѣдовать дѣйствіе различныхъ частей спектра на смѣсь хлора съ водородомъ, то оказывается слѣдующее. Ультра-красные и красные лучи не вызываютъ соединенія, желтые и зеленые дѣйствуютъ очень слабо; дѣйствіе быстро возрастаетъ на границѣ зеленыхъ и голубыхъ, достигаетъ максимума въ концѣ синяго цвѣта. Тотчасъ за фіолетовымъ цвѣтомъ находится второй максимумъ, но меньше перваго. Въ ультра-фіолетовой части спектра химическая сила (по отношенію къ образованію хлороводорода) постепенно убываетъ къ концу спектра. Дрэнперъ замѣчаетъ, что наибольшее дѣйствіе при соединеніи хлора съ водородомъ замѣчается въ той части спектра, въ которой находится одна изъ спектральныхъ линій водорода и двѣ спектральныхъ линій хлора. И такъ какъ свѣтящіяся линіи спектра являются въ тоже время какъ мѣста наибольшаго поглощенія въ спектрѣ при другихъ условіяхъ (напр. абсорбціонныя линіи растворовъ солей эрбія занимаютъ въ спектрѣ то же мѣсто, какъ свѣтящіяся линіи, получаемыя при высокой температурѣ отъ окиси эрбія), то Дрэнперъ и заключаетъ, что химическое дѣйствіе свѣта на смѣсь хлора съ водородомъ находится въ тѣсной связи съ такимъ поглощеніемъ.

Химическая сила различныхъ источниковъ свѣта по отношенію къ смѣси хлора съ водородомъ очень различна. Химическая сила солнечнаго свѣта измѣняется съ поднятіемъ его надъ горизонтомъ, въ zenithъ она бываетъ наибольшая. Химическое дѣйствіе дневнаго свѣта начинается только послѣ появленія солнца надъ горизонтомъ и исчезаетъ раньше заката. Подъ экваторомъ химическое напряженіе дневнаго свѣта больше, чѣмъ въ высшихъ широтахъ.

Многія прямыя реакціи соединенія, не происходящія при простомъ нагрѣваніи, удаются, если на смѣсь дѣйствовать *электричествомъ*, т. е. производить чрезъ нихъ электрической разрядъ. Но такъ какъ всякій электрической разрядъ сопровождается нагрѣваніемъ веществъ, чрезъ которое разрядъ совершается, и иногда очень значительнымъ, то дѣйствіе электричества при образованіи соединеній можетъ быть объяснено нагрѣваніемъ при специальныхъ условіяхъ. Говоря о вліяніи температуры на соединенія, я упомянулъ, что нѣкоторыя вещества соединяются при очень высокихъ температурахъ, превышающихъ температуры разложенія соединеній которыя должны образоваться. Образованіе такихъ соединеній и мыслимо при дѣйствіи электрическаго разряда, такъ какъ тутъ соединятся мгновенное нагрѣваніе до очень высокой температуры со столь же быстрымъ охлажденіемъ. Возможность этого

объясненія не доказываетъ однако его необходимость, и потому остается неизвѣстнымъ, не играетъ ли какую нибудь роль въ этихъ реакціяхъ электризація помимо нагрѣванія.

Наиболѣе раннее наблюденіе надъ возбужденіемъ соединенія посредствомъ электрическаго разряда принадлежитъ Кавендишу, который показалъ, что азотъ съ кислородомъ въ присутствіи воды соединяются при дѣйствіи тока электрическихъ искръ въ азотную кислоту. Кроме того давно уже извѣстно, что соединеніе водорода съ кислородомъ, водорода съ хлоромъ и т. п. можетъ быть вызвано электрическою искрою. Эти послѣднія реакціи вызываются и всякимъ другимъ способомъ нагрѣванія въ одной точкѣ смѣси, а потому онѣ не представляютъ особаго интереса. Другое дѣло реакціи которыя нельзя вызвать простымъ нагрѣваніемъ. Всѣ *электро-синтезы* совершались до сихъ поръ или между двумя газами, или при участіи по крайней мѣрѣ одного газа въ реакціи. Примѣнялись здѣсь всѣ 3 извѣстныя формы электрическихъ разрядовъ въ газахъ: искры, тихій разрядъ, вольтова дуга. Такъ какъ электрическій разрядъ тоже разлагаетъ соединенія, то обыкновенно при дѣйствіи его устанавливается извѣстный предѣлъ соединенія. Въ газообразной средѣ образуется извѣстный процентъ соединенія, дальше котораго при болѣе продолжительномъ дѣйствіи разряда соединеніе не идетъ. Замѣчается, что одна и та же смѣсь при дѣйствіи тихаго разряда даетъ иной предѣлъ, чѣмъ при дѣйствіи искръ. Напр. водородъ съ азотомъ при дѣйствіи электрическихъ искръ образуютъ только десятыя доли процента аміака, а при дѣйствіи тихаго разряда до 3% (Бертело). При дѣйствіи того же самого разряда на соединеніе, образованное такимъ образомъ, разложеніе происходитъ до того же самого предѣла, какъ и при дѣйствіи на смѣсь вовсе несоединившихся газовъ; т. е. въ смѣси остается подъ конецъ, и не измѣняется при дальнѣйшемъ пропусканіи электричества, тотъ же самый процентъ соединенія, какъ и при электросинтезѣ его, — что и доказалъ Бертело на разложеніи аміака.

Различіе въ предѣлѣ соединенія, получаемомъ посредствомъ тока электрическихъ искръ и посредствомъ тихаго разряда, соответствуетъ различному характеру этихъ двухъ формъ разряда. Фарадей показалъ, что если разрядъ проходитъ чрезъ газъ, то при постепенномъ разрѣженіи его искра переходитъ въ свѣтовую кисть (тихій разрядъ); при дальнѣйшемъ разрѣженіи газа постепенно расширяются отдѣльныя вѣтви кисти и переходятъ въ широкую полосу постояннаго свѣта <sup>1)</sup>. Съ другой стороны Гарриесъ (Harris, 1834)

<sup>1)</sup> Свѣтовая кисть, также какъ и постоянная полоса свѣта, на самомъ дѣлѣ состоитъ изъ отдѣльно быстро слѣдующихъ другъ за другомъ разрядовъ, что доказывается изслѣдованіемъ ихъ посредствомъ быстро-вращающихся зеркалъ (Уитстонъ, Видеманъ).

нашелъ, что для полученія искры между двумя проводниками, при постоянномъ разстоянн между ними, напряженіе электричества, находящагося на нихъ (измѣренное напр. мѣрительною банкою Лана), должно быть пропорціонально плотности газа, въ которомъ разрядъ происходитъ. Изъ этого видно, что чѣмъ менѣе плотенъ газъ, тѣмъ меньшаго напряженія должно достигнуть электричество на электродахъ, чтобы произвести разрядъ. Значитъ въ тихомъ разрядѣ теченіе того же количества электричества распределяется на большее время. А такъ какъ выдѣленіе тепла при разрядѣ пропорціонально квадрату количества электричества, переходящаго въ разрядъ, то понятно, что при тихомъ разрядѣ нагрѣваніе частицъ газа должно быть гораздо слабѣе, чѣмъ въ искрѣ. Но этимъ не ограничиваются причины, понижающія температуру въ тихомъ разрядѣ. Искра проходитъ чрезъ гораздо болѣе узкій слой частицъ газа, чѣмъ свѣтовая кисть; поэтому въ первомъ случаѣ нагрѣвается заразъ меньшее число частицъ, чѣмъ во второмъ; а потому и температура въ послѣднемъ случаѣ должна быть ниже. Такимъ образомъ обыкновенно и принимаютъ, что въ тихомъ разрядѣ частицы газа, лежащія на пути его, нагрѣваются до гораздо болѣе низкой температуры, чѣмъ въ искрѣ. Это подтверждается различными наблюденіями. Такъ Сале замѣтилъ, что газы сложныхъ веществъ нерѣдко даютъ въ тихомъ разрядѣ спектры, соответствующіе самимъ сложнымъ веществамъ, между тѣмъ какъ тѣ же газы при дѣйствіи искры показываютъ спектры элементовъ, входящихъ въ ихъ составъ <sup>1)</sup>. Бертелло заключаетъ о болѣе низкой температурѣ тихаго разряда изъ того, что въ то время какъ электрическія искры при дѣйствіи на пары различныхъ органическихъ веществъ образуютъ ацетиленъ, тихій разрядъ на даетъ въ этихъ условіяхъ ацетилена. Такимъ образомъ низшая температура тихаго разряда въ сравненіи съ искрою можетъ объяснить различіе предѣловъ соединенія въ обоихъ случаяхъ.

Если образующееся соединеніе удаляется изъ газообразной среды по мѣрѣ его образованія, то соединеніе можно довести до конца, несмотря на существованіе предѣла. Такъ напр. азотъ соединяется съ ацетиленомъ въ синильную кислоту подъ вліяніемъ электрическихъ искръ, и соединеніе это можетъ быть произведено до полнаго исчезанія одного изъ двухъ газовъ, если синильная кислота, по мѣрѣ своего образованія, поглощается ѣдкимъ кали; между тѣмъ какъ въ отсутствіи ѣдкаго кали реакція останавливается задолго до соединенія всего количества двухъ газовъ.

Послѣ этихъ общихъ замѣчаній о дѣйствіи разныхъ формъ электриче-

<sup>1)</sup> Шимковъ (Jahresb. f. Ch. 1866) наблюдалъ, что спектръ тихаго разряда происходящаго въ азотѣ, есть Плюкеровскій спектръ азота перваго рода, а искра даетъ спектръ азота втораго рода.

скаго разряда на соединенія газовъ, приведу тѣ случаи, въ которыхъ дѣйствительно наблюдалось такое участіе электричества въ реакціяхъ.

Азотъ съ кислородомъ соединяются посредствомъ электрическихъ искръ не только въ присутствіи воды или щелочи, но и совершенно сухіе, безъ помощи постороннихъ веществъ, какъ показалъ Веттеръ; при этомъ образуются бурые пары азотиватой окиси или азотистаго ангидрида. Количество кислорода и азота, соединяющихся въ 1 времени, возрастаетъ по мѣрѣ удлиненія искры. При этомъ конечно большее количество вещества подвергается разомъ электрическому разряду, чѣмъ при короткихъ искрахъ; но кромѣ того и температура длинныхъ искръ должна быть выше, потому что чѣмъ больше разстояніе между электродами, тѣмъ большей величины должно достигнуть напряженіе электричества на электродахъ, чтобы произвести разрядъ. Весьма вѣроятно, что при синтезѣ окисловъ азота посредствомъ электрическихъ искръ главную роль играетъ высокая температура. Это слѣдуетъ изъ того, что азотная кислота и бурые пары образуются, какъ упоминалось выше, при горѣніи подорода въ воздухѣ или при взрывѣ гремучаго газа, содержащаго примѣсь азота. Для избѣжанія образованія окисловъ азота въ послѣднемъ случаѣ, какъ извѣстно, стараются понизить температуру взрыва, примѣнивая къ газу въ едіометрѣ большой объемъ воздуха. Шенбейнъ объясняетъ синтезъ азотной кислоты подъ вліяніемъ электричества тѣмъ, что кислородъ при этомъ переходитъ въ озонъ, который соединяется прямо съ азотомъ, и основывается при этомъ: 1) на томъ, что чистый кислородъ при дѣйствіи электрическихъ искръ переходитъ въ озонъ, и 2) на томъ, что ему удалось получить азотнокислую известь, взбалтывая смѣсь озона и азота съ известковою водою, при чемъ озонъ исчезалъ послѣ взбалтыванія <sup>1)</sup>. Но Каріусъ <sup>2)</sup> показалъ, что озонъ въ присутствіи воды не превращаетъ азота въ окислы азота и азотную кислоту. Послѣ Каріуса Вертело <sup>3)</sup> повторялъ опытъ Шенбейна и убѣдился, что при дѣйствіи озона на азотъ въ присутствіи баритовой воды не образуется ни слѣда азотной кислоты; въ наблюденіяхъ же Шенбейна вѣроятно произошла ошибка или отъ присутствія азотной кислоты въ извести, которая обыкновенно ее содержитъ, или отъ присутствія слѣдовъ окисловъ азота въ озонѣ.

Азотъ съ водородомъ, какъ уже было упомянуто выше, соединяются въ аміакъ при дѣйствіи электрическаго разряда; при томъ въ тихомъ разрядѣ образуется гораздо больше аміака, чѣмъ въ искрѣ. Въ послѣднемъ случаѣ количество образующагося аміака очень ничтожно, но все-таки можетъ быть доказано образованіемъ паровъ при введеніи капли соляной кислоты.

<sup>1)</sup> Schönbein, Journ. f. pr. Ch. 65, 129; 1855.

<sup>2)</sup> Carius, Liebig's Ann. 174, 1; 1874.

<sup>3)</sup> Berthelot, Comptes Rendus, 84, 64; 1877.



Водородъ съ кислородомъ соединяются при дѣйствии одной электрической искры. Тихій разрядъ тоже можетъ вызвать воспламенение. Если громчій газъ разбавленъ и находится подъ малымъ давлениемъ, то тихій разрядъ можетъ вовсе не вызвать воспламененія, а искра вызоветъ неполное воспламенение <sup>1)</sup>. Въ этихъ условіяхъ подъ вліяніемъ тихаго разряда происходитъ медленное соединеніе водорода съ кислородомъ безъ образованія огня. Реакція происходитъ тогда исключительно на пути разряда, и воды образуется тѣмъ болѣе, чѣмъ длинше промежутокъ между электродами. Вліяніе давления и разбавленія гремучаго газа на способность его воспламениться отъ тихаго разряда видно изъ слѣдующихъ чиселъ.

Смѣсь		Давленіе
3,1 об. воздуха	и 5,9 об. грем. газа	60 мм. не взрываетъ.
13,6	" 5,9 "	130 " взрываетъ.
32,2	" 4 "	335 " не взрываетъ.
32,2	" 9 "	304 " взрываетъ.

При неполныхъ взрывахъ, производимыхъ искрою, замѣчается образованіе огня только въ части евідометра, напр., въ половинѣ или одной трети его, иногда только на оси (путь разряда въ этихъ опытахъ шель тоже по оси евідометра); при этомъ иногда замѣчается, какъ воспламененная часть вдается огнешными языками въ невоспламененную. При возрастаніи напряженія на электродахъ, при сохраненіи прочихъ условій безъ переменъ, замѣчается переходъ тихаго соединенія газовъ въ воспламененіе ихъ. Вообще, какъ видно изъ этихъ опытовъ, водородъ съ кислородомъ могутъ соединиться при болѣе низкихъ температурахъ безъ взрыва, если замедлена передача реакціи.

Водородъ соединяется съ углеродомъ въ ацетиленъ,  $C_2H_2$ , какъ доказалъ Бертелло, производя вольтову дугу между заостренными углями (или графитомъ) въ атмосферѣ водорода. Реакція ограничена предѣломъ. Тихій разрядъ не производитъ этого соединенія.

Азотъ соединяется съ ацетиленомъ при дѣйствии электрическихъ искръ, образуя синильную кислоту (Бертелло). Реакція ограничена предѣломъ. При дѣйствии тихаго разряда синильной кислоты не образуется, но получается смѣсь нѣсколькихъ продуктовъ, частью содержащихъ азотъ.

Азотъ соединяется при обыкновенной температурѣ подъ вліяніемъ тихаго разряда съ различными органическими веществами, съ бензоломъ, терпентинымъ масломъ, бумагою и пр. Съ бензоломъ реакція происходитъ лучше всего въ парахъ. Во всѣхъ случаяхъ получаютъ конденсированныи органи-

<sup>1)</sup> Herwig, Pogg. Ann. 148, 44; 1873.

ческія вещества, частью смолистаго, частью гумусоваго характера, выдѣляющія при нагреваніи съ нагретою известью азіакъ (Бертело).

Точно также подъ вліяніемъ тихаго разряда можно присоединить при обыкновенной температурѣ водородъ къ различнымъ углеродистымъ веществамъ, къ которымъ онъ прямо не присоединяется. Бертело соединилъ такимъ образомъ водородъ съ бензоломъ и терпентинымъ масломъ, при чемъ получились смолистые продукты. Ацетиленъ при дѣйствіи тихаго разряда, кромѣ своихъ полимеровъ, между которыми находится стироль,  $C_8H_8$ , образуетъ этиленъ  $C_2H_4$ , кротониленъ  $C_4H_6$ , этанъ  $C_2H_6$  <sup>1)</sup>.

Сѣрный ангидридъ (сухой),  $SO_2$ , при дѣйствіи электрическихъ искръ соединяется съ кислородомъ въ сѣрный ангидридъ, и пр.

Бертело замѣчаетъ, что посредствомъ электрическаго разряда образуются преимущественно такія вещества, прямой синтезъ которыхъ отвѣчаетъ поглощенію тепла, напр.  $C_2H_2$ , окислы азота, HCN. Съ другой стороны можно замѣтить, что электрическимъ разрядомъ достигается преимущественно присоединеніе элементовъ, отличающихся большою индифферентностью при обыкновенной температурѣ, каковы углеродъ, азотъ, водородъ.

*Вліянія третьяго вещества* на образованіе соединенийъ бывають очень разнообразны, и классификаціи ихъ, а слѣдовательно и объясненіе роли въ процессы, часто очень сомнительна. Всѣ вліянія третьяго вещества могутъ быть раздѣлены: 1) на такія, въ которыхъ третье вещество, по окончаніи реакціи является въ томъ самомъ видѣ, въ какомъ оно было до реакціи, и слѣдовательно можетъ вновь служить для возбужденія той же самой реакціи, если какимъ нибудь образомъ удаляются продукты соединенія и замѣняются новымъ количествомъ несоединившихся веществъ; 2) на такія, въ которыхъ само третье вещество является по окончаніи реакціи химически измѣненнымъ, т. е. либо соединеннымъ съ какимъ нибудь изъ присутствующихъ веществъ, либо разложеннымъ. Дальѣйшее раздѣленіе разныхъ способовъ дѣйствія третьяго вещества уже менѣе точно.

Если третье вещество не измѣняется въ составѣ по окончаніи реакціи, то оно можетъ производить чисто контактное дѣйствіе, не образуя даже однороднаго цѣлаго, т. е. раствора, съ соединяющимися веществамъ. Въ другихъ случаяхъ контактное дѣйствіе усложнено образованіемъ раствора. Въ такихъ случаяхъ, а также въ случаѣ контактнаго дѣйствія твердыхъ веществъ на газы, поглощаемые ими, контактное дѣйствіе болышею частью не можетъ быть различено отъ другихъ дѣйствій, которыя тоже могутъ быть условіями вызывающими реакціи, именно отъ акта растворенія и отъ сгущенія газовъ. Я хочу сказать, что во многихъ случаяхъ мы не можемъ рѣшить, произошла

<sup>1)</sup> Berthelot, C. R. 82, 1283, 1357; 1876.

ли реакціи отъ специфическаго дѣйствія растворяющаго или поглощающаго вещества, или *всякій* растворитель и *всякое* поглощающее вещество произвели бы то же самое дѣйствіе, независимо отъ индивидуальныхъ свойствъ. Такъ какъ, раздѣленіе растворовъ отъ смѣсей очень несовершенное, и такъ какъ иногда (напр. въ сплавахъ) мы до сихъ поръ не знаемъ, имѣемъ ли однородное или неоднородное вещество, то разсмотрѣніе вліянія контактныхъ дѣйствій на соединенія въ смѣсяхъ не можетъ быть отдѣлено отъ разсмотрѣнія тѣхъ же дѣйствій въ растворахъ. Наконецъ къ вліяніямъ 3-го вещества, въ которыхъ оно является неизмѣненнымъ по окончаніи реакціи, принадлежитъ случай, составляющій переходъ ко второй группѣ дѣйствій 3-го вещества, — это послѣдовательныя реакціи соединенія и разложенія. Напр. вещество *A* при данной температурѣ не соединяется съ веществомъ *B*, но если ввести въ смѣсь ихъ вещество *C*, то *A* соединяется съ *C* и въ этомъ соединеніи оказывается болѣе способнымъ реагировать съ *B*, чѣмъ въ свободномъ состояніи. Тогда происходитъ рядъ чередующихся реакцій: соединеніе *A* съ *C*, реакція *AC* съ *B* съ выдѣленіемъ *C*, опять соединеніе *A* съ *C*, и т. д. Понятно, что въ результатъ, несмотря на множество послѣдовательныхъ превращеній, по окончаніи реакціи *C* получится въ томъ же самомъ видѣ какъ до реакціи, между тѣмъ какъ *A* и *B* окажутся соединенными <sup>1)</sup>. Если третье вещество является послѣ реакціи неизмѣненнымъ, то замѣчательно, какъ мало его иногда бываетъ чуждо, чтобы вызвать и поддерживать реакцію. Какъ примѣры соединеній, вызываемыхъ третьимъ веществомъ, остающимся безъ измѣненія, приведу слѣдующіе.

Сѣрнокислое кали никогда не кристаллизуется изъ чистыхъ водныхъ растворовъ въ соединеніи съ водою, но въ присутствіи менѣе 1% сульфобензолсоловаго кали выдѣляется оно въ соединеніи съ  $\frac{1}{2}$  паемъ кристаллизаціонной воды, при чемъ форма кристалловъ получается совершенно иная, чѣмъ въ свободномъ состояніи (Оже).

Водородъ и кислородъ, водородъ и хлоръ, окись углерода и кислородъ и проч., соединяются при обыкновенной температурѣ подъ вліяніемъ платиновыхъ металловъ въ губчатомъ или поропиковатомъ видѣ. Нѣкоторые другіе твердые элементы, золото, уголь, если не соединяютъ водородъ съ кислородомъ при обыкновенной температурѣ, то всетаки значительно понижаютъ температуру воспламененія ихъ смѣси; сплошная платина то же понижаетъ температуру воспламененія. Губчатые металлы дѣйствуютъ менѣе энергично, чѣмъ порошковатые. Хлоръ съ водородомъ даютъ взрывъ при обыкновенной температурѣ, если приходитъ въ прикосновеніе съ чистымъ углемъ. Происходитъ ли въ этихъ случаяхъ соединеніе частью вслѣдствіе сгущенія газовъ

<sup>1)</sup> Ср. с. 155.

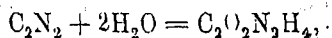
или вследствие одного специфического действия этих твердых элементов, нельзя сказать съ положительностью. Во всякомъ случаѣ соединеніе водорода съ кислородомъ не вызывается простымъ сжатіемъ ихъ при отсутствіи этихъ твердыхъ элементовъ <sup>1)</sup>. Въ опытахъ этого рода нужно еще имѣть въ виду значительное выдѣленіе тепла при поглощеніи нѣкоторыхъ газовъ твердыми веществами. Вследствие этого выдѣленія тепла возвышеніе температуры можетъ быть иногда такъ значительно, что достигается температура воспламененія. Вообще этотъ вопросъ нуждается еще въ экспериментальной обработкѣ. Изъ постороннихъ вліяній на способность твердыхъ элементовъ вызывать соединенія между газами извѣстно только вліяніе припѣсей въ твердомъ веществѣ. Вообще платина и уголь дѣйствуютъ тѣмъ сильнѣе, чѣмъ они чище. Способность производить взрывъ электрической смѣси хлора съ водородомъ замѣчена, напр. на углѣ (изъ газовыхъ ретортъ), тщательно очищенномъ пагрѣваніемъ съ царской водкой и прокаливаніемъ до бѣла въ струѣ хлора. Платина губчатая, поглотивъ незначительное количество аміака, сѣроводорода, мышьяковистаго водорода, теряетъ способность зажигать водородъ, какъ это показалъ еще Деберейнеръ, открывшій это дѣйствіе платины на смѣси газовъ. Присутствіе ничтожнаго количества твердыхъ солей въ платинѣ и другихъ веществъ, пропеходящихъ изъ атмосферной пыли, достаточно чтобы сдѣлать ее негодною для возбужденія реакцій соединенія. Моръ рекомендуетъ очищать такую платину кипяченіемъ съ крѣпкою сѣрною кислотою и затѣмъ съ перемѣняемыми порціями дистиллированной воды до тѣхъ поръ, пока не исчезнетъ кислая реакція.

Сѣрнистый ангидридъ при пропусканіи чрезъ накаленную трубку вмѣстѣ съ кислородомъ не соединяется съ нимъ, но соединеніе происходитъ, если въ трубкѣ находится окисъ желѣза (Мала, Шереръ-Вестперъ). Платина тоже способна соединять сѣрнистую кислоту съ кислородомъ.

Сѣрнистый ангидридъ въ присутствіи влажности окисляется мало по малу свободнымъ кислородомъ даже при обыкновенной температурѣ при отсутствіи другихъ контактныхъ дѣятелей. Здѣсь вода можетъ дѣйствовать двояко: или какъ растворитель, или тоже какъ контактное вещество, дѣйствіе котораго можетъ быть находится въ связи съ большою способностью сѣрнаго ангидрида соединяться съ водою.

Сѣрнистая кислота соединяется съ хлоромъ, если поглощать ихъ очищеннымъ древеснымъ углемъ (Мельсайль).

Ціанъ не соединяется прямо съ водою для образованія оксамида по реакціи

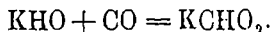


<sup>1)</sup> См. с. 234.

по соединеніе происходитъ въ присутствіи альдегида (Либихъ), или хлористоводородной или іодистоводородной кислоты (Гауцъ).

Въ связи съ веществами, которые способны вызывать соединеніе двухъ веществъ, не измѣняясь сами, должно поставить тѣ случаи, гдѣ ничтожное количество примѣси, не входя въ химическую реакцію, препятствуетъ образованію соединенія въ условіяхъ, въ которыхъ оно могло бы образоваться. Вышеупомянутое вліяніе примѣсей на соединяющую роль платины и угля можно бы отнести сюда же, кромѣ того извѣстны слѣдующіе случаи, уже приведенные выше. Соединеніе фосфора съ кислородомъ въ фосфористый ангидридъ не можетъ происходить ниже  $30^{\circ}$  въ воздухѣ, если онъ содержитъ незначительную примѣсь этилена, паровъ терпентиннаго масла и другихъ углеводородовъ, а также паровъ эфира. Этотъ фактъ стоитъ сопоставить съ наблюденіемъ Тиндала, по которому ничтожныя количества паровъ эфирныхъ маселъ, этилена, аміака, отнимаютъ у воздуха прозрачность его для темныхъ тепловыхъ лучей. Оба факта показываютъ, что газы, подобно твердымъ и жидкимъ веществамъ, могутъ замѣтно измѣнять свои физическія и химическія свойства отъ ничтожныхъ примѣсей. Незначительная примѣсь водорода, хлора и особенно кислорода къ электролитической смѣси хлора съ водородомъ, какъ показано было выше въ этой главѣ, значительно замедляетъ соединеніе ихъ подъ вліяніемъ свѣта. Примѣси (сравнительно значительныя) кислорода, углекислоты, водорода къ кислородо-водородному гремучему газу, значительно измѣняютъ температуру воспламененія ихъ, и притомъ несоотвѣтственно способности этихъ газовъ поглощать тепло, выделяющееся при взрывѣ (Бунзенъ).

Вліяніе растворителя, какъ растворителя, на соединеніе хорошо видно изъ опытовъ Бертело надъ синтезомъ муравьиной кислоты изъ окиси углерода и ѣдкаго кали:



Поглощеніе окиси углерода происходитъ скорѣе въ присутствіи довольно большаго количества воды, чѣмъ въ томъ случаѣ, когда ѣдкое кали лишь смочено. Если вмѣсто воды ѣдкое кали смочено спиртомъ, то поглощеніе газа происходитъ въ 10—15 разъ скорѣе, очевидно въ связи съ тѣмъ, что растворимость окиси углерода въ спиртѣ въ 7—8 разъ больше, чѣмъ въ водѣ. Если ѣдкое кали смочено эфиромъ, то поглощеніе газа идетъ еще скорѣе. Напротивъ, амилъный спиртъ, и въ особенности глицеринъ, будучи употреблены какъ растворители, вызываютъ гораздо болѣе медленное соединеніе окиси углерода съ ѣдкимъ кали. Глицеринъ дѣйствуетъ даже хуже воды. Бертело объясняетъ это меньшею подвижностью этихъ жидкостей.

Вліяніе третьяго вещества на реакціи соединенія, сопровождающееся превращеніемъ самого вліяющаго вещества, бываетъ при индуцированіи реакцій соединенія другими реакціями. А именно, какое нибудь вещество *A* не сое-

дпняется прямо съ веществомъ *C*, но соединяется съ нимъ, если смѣшано съ веществомъ *B*, которое обладаетъ способностью прямо соединяться съ *C*. Множество примѣровъ сюда относящихся было приведено въ гл. XIII, гдѣ говорилось объ индуцированіи реакцій вообще. Индуцированіе реакцій соединенія составляетъ уже переходъ къ непрямымъ способамъ образованія соединенийъ. Въ самомъ дѣлѣ, одинъ изъ такихъ непрямыхъ способовъ, называемый дѣйствіемъ вещества въ моментъ образованія, (напр. дѣйствіе водорода въ моментъ выдѣленія его изъ воды и амальгамы натрія), можетъ быть основанъ на такомъ же индуцированіи реакціи <sup>1)</sup>.

Многія вещества, и въ томъ числѣ элементы, могутъ существовать въ двухъ (или болѣе) изомерныхъ состояніяхъ, изъ которыхъ одно отличается болѣею химическою активностью, т. е. болѣею способностью къ химическимъ превращеніямъ, чѣмъ другое. Слѣдовательно и въ реакціи соединенія одно изъ изомерныхъ видоизмѣненій вещества будетъ входить легче другаго. Для подтвержденія этого стоитъ только вспомнить кислородъ и озонъ, или красный фосфоръ и бѣлый, циановую кислоту и циануровую, альдегидъ и паральдегидъ, и пр. Такъ какъ превращенія одного изомернаго состоянія въ другое достигаются, какъ и всякія другія превращенія, при помощи свѣта, тепла, электричества, контактныхъ дѣйствій, совмѣстныхъ экзотермическихъ превращеній, то является вопросъ, не основано ли дѣйствіе всѣхъ вышеперечисленныхъ дѣятелей, способствующихъ образованію соединенийъ, на такомъ изомерномъ превращеніи менѣе активныхъ состояній въ болѣе активныя, напр. кислорода въ озонъ? Шенбейнъ такъ и думаетъ, и объясняетъ дѣятельность тепла, свѣта, электричества, способностью ихъ вызывать образованіе активныхъ изомеровъ. Такое объясненіе оправдывается во многихъ случаяхъ. Такъ если температура возсаламененія красного фосфора лежитъ при 260°, то это дѣйствительно основано на превращеніи его посредствомъ нагрѣванія въ бѣлый. Ибо доказано опытомъ, что красный фосфоръ, нагрѣваемый въ отсутствіи кислорода, при этой температурѣ уже образуетъ бѣлый фосфоръ, а бѣлый фосфоръ не можетъ существовать при этой температурѣ въ прикосновеніи съ кислородомъ безъ того, чтобы не загорѣться.

Извѣстно тоже, что многіе элементы очень недѣятельные при обыкновенной температурѣ, оказываются способными входить въ соединенія при высокой температурѣ, и вслѣдствіе съ тѣмъ эти же элементы при высокихъ температурахъ являются какъ бы изомерами своихъ состояній при низкихъ температурахъ, т. е. и въ физическихъ свойствахъ этихъ элементовъ замѣ-

<sup>1)</sup> Но можетъ быть и на существованіи чередующихся соединенийъ и двойныхъ разложеній, напр. органическое соединеніе соединяется съ натріемъ, и этотъ продуктъ входить въ двойное разложеніе съ водою, образуя ядкій натръ и соединеніе органическаго вещества съ водородомъ.

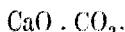
чаются измѣненія, гораздо болѣе глубокія, чѣмъ обычныя измѣненія веществъ при нагреваніи, другими словами, происходятъ перемѣны физическихъ состояній, подобныя плавленію и испаренію. Такъ напр. сѣра, селенъ, углеродъ, кремній, боръ, азотъ очень индифферентны при низкихъ температурахъ, могутъ входить въ соединенія при высокихъ. Не говоря уже о томъ, что сѣра и селенъ, существующіе при обыкновенной температурѣ въ твердомъ состояніи, являются напр. при  $1000^{\circ}$  въ видѣ паровъ, извѣстно также, что плотность пара ихъ измѣняется при высокихъ температурахъ, переходя изъ полимернаго состоянія въ мономерное. Уголь, по мнѣнію Вертело и другихъ, то же существуетъ при обыкновенной температурѣ въ полимерномъ состояніи и при очень высокой температурѣ переходитъ въ мономерное состояніе. Эта догадка подтвердилась изслѣдованіемъ Дьюара и Вебера, которые нашли, что теплоемкость всѣхъ трехъ видоизмѣненій углерода быстро возрастаетъ съ температурою, гораздо сильнѣе, чѣмъ обычное возрастаніе теплоемкости твердыхъ веществъ при нагреваніи. Тоже самое оказалось по Веберу для кремнія и бора. Если азотъ не представляетъ ни уменьшенія плотности, ни возрастанія теплоемкости при возвышеніи температуры, то онъ представляетъ другое измѣненіе, аналогичное этимъ двумъ: при не слишкомъ высокой температурѣ спектръ его, по изслѣдованіямъ Вюльшера, Сале и другихъ, есть спектръ 1-го рода, а при болѣе высокихъ температурахъ азотъ даетъ спектръ 2-го рода. Первый, полосатый, свойственъ соединеніямъ, а второй, линейный, элементаръ. Слѣдовательно при болѣе высокихъ температурахъ азотъ находится въ болѣе простомъ состояніи, чѣмъ при низкихъ. Потому то можетъ быть онъ и способенъ соединяться съ водородомъ или кислородомъ при дѣйствіи электрическихъ искръ. Сѣра, селенъ, телуръ, фосфоръ и іодъ то же представляютъ по наблюденіямъ Сале, два спектра, соответственно температурамъ при которыхъ они находятся.

Но все это не доказываетъ необходимости изомерныхъ превращеній во всѣхъ случаяхъ образованія соединеній подъ вліяніемъ разныхъ физическихъ дѣятелей, потому что, какъ мы видѣли, доказано опытомъ, что свѣтъ, вызывая соединеніе хлора съ водородомъ, вовсе не приводитъ ихъ въ активныя состоянія, когда каждый изъ нихъ подвергается изолированію порознь.

**Порядки химическихъ соединеній.** Подъ различными степенями или порядками соединеній понимается здѣсь тотъ фактъ, что соединяться могутъ не только элементы между собою, но и соединенія ихъ, и что въ полученныхъ такимъ образомъ *соединеніяхъ втораго порядка* играютъ роль элементовъ *соединенія перваго порядка*. Соединенія втораго порядка, или вторичныя, соединяются въ свою очередь или съ соединеніями перваго порядка, или съ другими соединеніями втораго порядка, и образуютъ *соединенія третьаго порядка* и т. д. Различеніе соединеній перваго порядка, или первичныхъ,

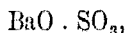
как образованных элементами непосредственно, от соединений высших порядков, как образованных чрез соединение других соединений, принадлежащих къ низкимъ порядкамъ, имѣть реальное основаніе въ образованіи и разложеніи соединений, но и то съ ограниченіями.

Въ статическомъ же отношеніи различіе порядковъ соединений возможно гораздо рѣже. Если напр. углекислая известь по своему образованію и разложенію является какъ соединеніе втораго порядка, образованное изъ известки и углекислоты, т. е. какъ



то въ статическомъ отношеніи, т. е. по тѣмъ свойствамъ своимъ, которыя не основаны на образованіи и разложеніи этого вещества, она не отличается ничѣмъ особеннымъ отъ соединений перваго порядка.

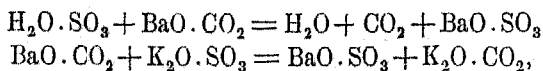
Но различіе порядковъ соединенія при образованіи и разложеніи сложныхъ веществъ точно также неясно въ высшей степени. Все это различіе основано на слѣдующемъ положеніи: сложные вещества могутъ относиться въ химическихъ реакціяхъ, какъ элементы, т. е. могутъ соединяться между собою, выделяться цѣликомъ изъ соединений и замѣщаться въ соединеніяхъ или другими соединеніями или даже элементами. Но легко видѣть, что самое это опредѣленіе заключаетъ въ себѣ указаніе на невозможность рѣзкаго различія соединений разныхъ порядковъ. Стоитъ только принять въ соображеніе, что сложное вещество можетъ въ свою очередь разлагаться на элементы, изъ которыхъ оно образовано, или мѣняться своими составными частями съ другими соединеніями, чтобы понять, что соединеніе втораго порядка можетъ относиться во многихъ случаяхъ образованія и разложенія своего какъ образованное элементами непосредственно. Напр. сѣрнокислый баритъ можно разсматривать, какъ соединеніе втораго порядка



потому что оно можетъ быть образовано: 1) прямымъ соединеніемъ сѣрнаго ангидрида съ безводнымъ баритомъ, 2) замѣщеніемъ воды баритомъ въ сѣрной кислотѣ, которая, по своему образованію и разложенію, можетъ быть разсматриваема, какъ соединеніе втораго порядка:



3) потому что сѣрнокислый баритъ можетъ быть полученъ двойными разложеніями соединений, которыя, на основаніи соображеній, независимыхъ отъ принятія сѣрнокислаго барита за соединеніе втораго порядка, могутъ быть разсматриваемы сами, какъ соединенія втораго порядка, напр.



4) потому что сѣрнокислый баритъ можетъ входить въ двойныя разложенія

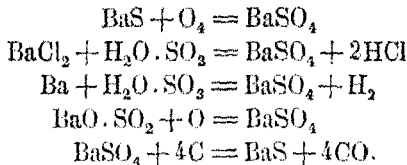


съ веществами, которые сами, а также 2 происходящих при этомъ продукта, могутъ быть разсматриваемы, какъ соединенія вторичныя; такъ



Но рядомъ съ этими реакціями мы имеемъ такія, въ которыхъ группы, принимаемыя какъ предсуществовавшія въ сѣрнокисломъ баритѣ (въ предположеніи, что это—вторичное соединеніе), вполнѣ или частію оказываются несуществовавшими, или въ веществахъ изъ которыхъ сѣрнокислый баритъ образуется, или въ веществахъ изъ него происходящихъ.

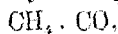
Таковы реакціи:



Правда, что приведенныя сейчасъ реакціи могли бы безъ всякихъ натяжекъ объясняться при раздѣльномъ существованіи въ сѣрнокисломъ баритѣ сѣрнаго ангидрида и окиси барія, если принимать въ этихъ реакціяхъ частныя измѣненія въ составѣ группъ, входящихъ во вторичныя соединенія, участвующія въ реакціяхъ. Измѣненія, которые требуются въ этомъ случаѣ, наблюдаются на самомъ дѣлѣ, когда реагируютъ эти первичныя соединенія отдѣльно другъ отъ друга. А именно:

- 1) Барій при нагреваніи соединяется съ кислородомъ, также и сѣра.
- 2) Барій можетъ вытѣснить водородъ изъ воды при обыкновенной температурѣ.
- 3) Сѣрнистая кислота даже въ присутствіи воды при обыкновенной температурѣ, окисляется свободнымъ кислородомъ.
- 4) Уголь при высокой температурѣ восстанавливаетъ сѣрный ангидридъ, и весьма вѣроятно, что при содѣйствіи трезяго вещества (какимъ здѣсь является сѣра) онъ можетъ восстанавливать и окись барія.
- 5) Даже реакція хлористаго барія на сѣрную кислоту можетъ быть объяснена дѣйствіемъ хлора на воду, заключенную въ сѣрной кислотѣ, потому что хлоръ способенъ, подъ вліяніемъ свѣта, нагреванія, или присутствія окисляющихся веществъ (какимъ является здѣсь барій) дѣйствовать на воду съ образованіемъ хлороводорода.

Но не всегда такъ просто можно объяснить всѣ реакціи вещества, разсматриваемаго какъ соединеніе втораго порядка. Въ особенности это видно на органическихъ веществахъ. Напр. альдегиды можно было бы разсматривать, какъ соединенія окиси углерода съ углеводородами, напр. уксусный альдегидъ:

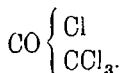


и хотя реакція разложенія альдегида отъ тепла, а также переходъ его въ

укусную кислоту объясняется при такомъ предположеніи, но многое не объясняется. Напр. альдегидамъ свойственно легко соединяться съ амиакомъ или входить въ сочетанія съ нимъ, а ни окись углерода, ни болотный газъ не представляютъ ничего подобнаго. Хлоръ можетъ замѣщать всѣ 4 пая водорода въ альдегидѣ, но полученное соединеніе не имѣетъ свойствъ производнаго тетрахлорформена, пбо въ тетрахлорформентѣ хлоръ не обнаруживаетъ способности легко входить въ реакціи двойнаго разложенія и не показываетъ особенныхъ свойствъ одного пая хлора въ сравненіи съ тремя другими; между тѣмъ какъ сполна охлоренный альдегидъ показываетъ способность 1 пая хлора легко замѣщаться при двойныхъ разложеніяхъ, чего не представляютъ 3 остальные пая хлора. По своимъ главнымъ свойствамъ это вещество похоже скорѣе на фосгенъ



въ которомъ, какъ будто 1 пай хлора замѣщенъ группою  $\text{CCl}_3$  (трихлоръ-метиль)



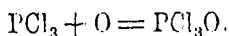
А эта группа, трихлоръ-метиль, имѣетъ въ охлоренномъ альдегидѣ опять всѣмъ другія свойства, чѣмъ въ свободномъ состояніи, т. е. въ видѣ гексахлоръ-этана,



Но и не приводя многочисленныхъ примѣровъ, можно показать а priori, что группы низшаго порядка, предполагаемыя на основаніи нѣкоторыхъ синтезовъ и разложеній, какъ предшествующія въ соединеніи высшаго порядка, могутъ представлять такія реакціи (внутри этого соединенія), къ которымъ неспособны онѣ въ свободномъ состояніи. Въ самомъ дѣлѣ образованіе всякаго соединенія, сопровождается глубокимъ измѣненіемъ различныхъ свойствъ. Мы видѣли, что даже въ растворахъ вещества обнаруживаютъ измѣненіе многихъ свойствъ. Наконецъ присутствіе другой группы должно вліять уже помимо этихъ измѣненій, потому что даже въ смѣсяхъ присутствующее вещество перѣдко измѣняетъ способность къ реакціямъ остальныхъ. Все это показываетъ, что и нельзя ожидать, чтобы группы даже дѣйствительно предшествующія въ соединеніяхъ, относились бы во всѣхъ случаяхъ тождественно съ тѣми же группами въ свободномъ состояніи. Эти превращенія сложнаго вещества, входящаго въ соединеніе, превращенія, составляющія результатъ: 1) самого акта соединенія и 2) присутствія другаго вещества, могутъ не ограничиваться однимъ измѣненіемъ способности къ реакціямъ. Возможно и болѣе глубокое измѣненіе, выражающееся въ разложеніи входящей группы, такъ что въ образовавшемся веществѣ уже нѣтъ той группы, которая вступала въ реакцію.

Все это вмѣстѣ взятое показываетъ, какъ шатко различіе соединеній различныхъ порядковъ и что вопросъ о группировкѣ часто носитъ совершенно неопредѣленный характеръ. Но съ другой стороны мы имѣемъ множество соединеній, въ которыхъ мало вѣроятенъ унитарный способъ соединенія элементовъ. Таковы соединенія солей съ кристаллизационною водою, различные цитросоединенія, и т. п. Къ тому же заключенію приводитъ существованіе метамеріи, примѣненіе закона кратныхъ отношеній къ органическимъ соединеніямъ, такъ называемыя внутръ-частичныя реакціи (или молекулярныя перемѣщенія) и другіе факты. Поэтому невозможно отказаться отъ принятія нѣкоторыхъ послѣдовательныхъ группировокъ въ соединеніяхъ, хотя въ большинствѣ случаевъ и нельзя бываетъ указать точныхъ границъ такимъ предсуществующимъ группамъ.

Но мѣрѣ усложненія соединеній способность ихъ входить въ новыя соединенія изчерпывается все больше и больше. Большая часть элементовъ соединяются другъ съ другомъ, но для многихъ паръ элементовъ соединеній неизвѣстно, такъ фторъ не соединяется съ кислородомъ, хлоромъ; съ водородомъ соединяется только меньшинство элементовъ; ртуть не соединяется съ углеродомъ и кремніемъ, и т. п. Соединенія перваго порядка могутъ соединяться между собою болѣе частію въ томъ случаѣ, когда имѣютъ одну составную часть общую. Такъ окиси металловъ съ ангидридами кислотъ образуютъ соли, сѣрнистые металы и сѣрнистые металлоиды соединяются въ сульфосоли, хлористыя соединенія электроположительныхъ элементовъ соединяются съ хлористыми соединеніями электроотрицательныхъ элементовъ, также фтористыя соединенія другъ съ другомъ, и т. п. Если и извѣстны соединенія втораго порядка, образованныя двумя веществами, неизмѣняющими въ своемъ составѣ общаго элемента, какъ напр.  $\text{HCl} \cdot \text{SO}_3$ ,  $\text{KCl} \cdot \text{CrO}_3$ ,  $\text{AgCl} \cdot 3\text{HN}_3$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , то такія соединенія болѣе рѣдки, чѣмъ соединенія 2-го порядка образованныя только тремя элементами. Въ соединеніяхъ перваго порядка однако еще довольно сильно стремленіе къ образованію соединеній, хотя во обще гораздо слабѣе, чѣмъ въ элементахъ. Соединенія перваго порядка могутъ соединяться также прямо съ элементами, напр. хлоръ-гидратъ,  $\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ ; фосгенъ,  $\text{CO} \cdot \text{Cl}_2$ ; хлор-ангидридъ сѣрной кислоты,  $\text{SO}_2 \cdot \text{Cl}_2$ ; бромистый этиленъ,  $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{Br}_2$ , спиртовая кислота  $\text{CH} \cdot \text{N}$  <sup>1)</sup>. Въ иныхъ случаяхъ нѣтъ никакого основанія принимать сохраненіе группы вошедшей въ соединеніе, въ другихъ же оно вѣроятно. Исчезаніе въ соединеніи первоначально-вошедшей группы видно напр. въ хлорокиси фосфора, которая можетъ образоваться присоединеніемъ кислорода къ трехъ-хлористому фосфору

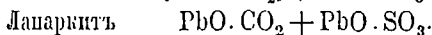
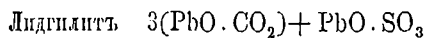


<sup>1)</sup> CH относится къ ацетилену, какъ  $\text{CH}_4$  къ этану.

Въ этомъ соединеніи, судя по его реакціямъ, болѣе вѣроятно видѣть  $\text{PO} \cdot \text{Cl}_2$ , чѣмъ  $\text{PCl}_2 \cdot \text{O}$ . Такое превращеніе въ моментъ дѣйствія кислорода весьма правдоподобно, потому что фосфоръ несомнѣнно обнаруживаетъ болѣе стремленіе соединяться съ кислородомъ, чѣмъ съ хлоромъ. И потому весьма возможно, что реакція соединенія является здѣсь на самомъ дѣлѣ болѣе сложнымъ процессомъ: реакціе вытѣсненія и соединенія.

Если къ соединенію перваго порядка присоединяется элементъ тождественный съ однимъ изъ элементовъ, уже находящихся въ соединеніи; то группировка элементовъ гораздо болѣе ступенчата, чѣмъ при вхожденіи элемента отличнаго отъ двухъ другихъ.

Соединенія втораго порядка обнаруживаютъ еще менѣе стремленія къ соединенію, чѣмъ первичныя соединенія. Примѣрами соединеній 3-го порядка можно считать двойныя соли кислородныхъ кислотъ, напр. сѣрнокислое галл въ соединеніи съ сѣрнокислою магnezіею. Здѣсь опять замѣчается болѣею частію существованіе общихъ составныхъ частей у двухъ соединяющихся веществъ 2-го порядка, напр. одного кислотнаго ангидрида или одного основанія. Напр. извѣстно много двойныхъ сѣрнокислыхъ солей. Въ природѣ встрѣчаются въ видѣ кристаллизованныхъ минераловъ соединенія сѣрнокислаго свинца съ углекислымъ:



Извѣстны также соединенія вторичныхъ съ первичными, таковъ апатитъ, представляющій соединеніе фосфорнокислой извести съ фтористымъ кальціемъ; таковы гидраты окиселей. Замѣчательно, что при образованіи соединеній первичныхъ со вторичными, также какъ и при образованіи соединеній первичныхъ соединеній съ элементами, болѣею частію мы видимъ участіе галондовъ. Другими словами галонды и въ этомъ отношеніи, какъ и во многихъ другихъ, относятся какъ сложные вещества.

**Выдѣленіе соединеній изъ смѣсей и растворовъ.** Въ началѣ этой главы было показано, что образованіе химическаго соединенія нужно отличать отъ выдѣленія его. Эти два процесса являются иногда совершенно раздѣленными во времени; иногда же вовсе нельзя выдѣлить образовавшееся соединеніе.

Что касается способовъ выдѣленія веществъ изъ растворовъ и смѣсей и полученія ихъ въ чистомъ видѣ, то все эти способы суть въ то же время и способы разложенія смѣсей и растворовъ. И потому они были уже рассмотрѣны въ прежнихъ главахъ, на сколько вообще эти способы могутъ быть разсматриваемы безъ спеціальнаго описанія всевозможныхъ веществъ <sup>1)</sup>. Къ

<sup>1)</sup> См. главы VI—XII.

тому, что было изложено въ тѣхъ главахъ, мнѣ остается только прибавить нѣкоторыя замѣчанія, относящіяся къ тому случаю, когда разложеніе раствора или смѣси производится съ цѣлью выдѣлить какое нибудь вещество, въ немъ находящееся.

Понятно, что общіе способы разложенія смѣсей и растворовъ въ приложеніи къ выдѣленію химическихъ соединенийъ получаютъ важное ограниченіе въ томъ отношеніи, что не должны вызывать разложенія тѣхъ самыхъ веществъ, которыя хотятъ выдѣлить. Напр. невозможно прибѣгнуть къ перегонкѣ при возвышенной температурѣ, если есть основаніе полагать, что при нагрѣваніи выдѣляемое вещество разлагается. Понятно также, какъ ограничиваются вслѣдствіе этого средства раздѣленія сложныхъ веществъ.

Другое общее замѣчаніе касается того, что извѣстный способъ выдѣленія (напр. кристаллизація, перегонка) можетъ вызвать образованіе вещества, котораго въ разсматриваемой смѣси или вовсе не было, или оно было только въ незначительномъ количествѣ. Существованіе предѣльныхъ реакцій необходимо влечетъ за собою такой фактъ, что если одинъ изъ продуктовъ этой реакціи по мѣрѣ его образованія удаляется какимъ нибудь способомъ изъ сферы дѣйствія—осажденіемъ изъ раствора, отгонкою, кристаллизаціею, транспираціею чрезъ пористое тѣло въ газообразномъ состояніи, діализомъ,—то образованіе его должно постоянно возобновляться, пока не превратится все вещество, образующее этотъ продуктъ. На этомъ основаніи кристаллизація при испареніи или охлажденіи растворовъ, содержащихъ смѣсь солей, могущихъ входить въ двойныя разложенія между собою, не можетъ служить средствомъ для опредѣленія количества каждой изъ такихъ солей въ растворѣ. Выдѣлившееся количество соли въ такомъ случаѣ можетъ значительно превышать дѣйствительно находившееся количество въ растворѣ. Съ другой стороны кристаллизація можетъ иногда выдѣлить только часть дѣйствительнаго количества вещества, находящагося въ растворѣ. Такимъ образомъ выдѣленіе веществъ можетъ быть двойное: *количественное* и *качественное*. Количественное—когда выдѣляется все количество вещества, находящееся въ смѣси, ни больше, ни меньше; качественное—когда количество выдѣленнаго вещества либо больше, либо меньше того, которое дѣйствительно было въ смѣси.

Одинъ изъ наиболѣе общихъ способовъ выдѣленія веществъ состоитъ въ переведеніи ихъ въ такія соединенія, которыя вслѣдствіе своихъ физическихъ свойствъ, растворимости, большаго постоянства по отношенію къ разнымъ разлагающимъ дѣятелямъ, могутъ быть легче выдѣлены изъ данной смѣси или раствора. Сюда принадлежитъ осажденіе основанийъ изъ водныхъ растворовъ въ видѣ нерастворимыхъ углекислыхъ, сернокислыхъ, хромовокислыхъ, и др. солей, въ видѣ хлористыхъ, іодистыхъ, сѣрнистыхъ, фтористыхъ и другихъ соединений, осажденіе кислотъ изъ водныхъ растворовъ посредствомъ

образованіи нерастворимыхъ солей свинца, серебра, мѣди, ртути, извести, барита; осажденіе алколоидовъ въ видѣ хлороплатинатовъ, соединеній съ сулемою, хлористымъ золотомъ, то же въ видѣ нерастворимыхъ солей, напр. инкриновой, фосфорномолибденовой, фосфорновольфрамовой и др. кислотъ. Изъ спиртовыхъ растворовъ кислоты осаждаются черъдко въ видѣ щелочныхъ солей. Основанія изъ эфирныхъ растворовъ осаждаются иногда хлористоводороднымъ газомъ, и пр. Многія индифферентныя вещества, т. е. не имѣющія ни кислаго, ни щелочнаго характера, осаждаются на основаніи способности ихъ образовывать нерастворимыя соединенія съ разными веществами, для чего употребляются часто соли тяжелыхъ металовъ. Углеродороды могутъ выдѣляться (изъ спиртовыхъ и бензолныхъ растворовъ) въ видѣ соединеній съ инкриновою кислотою и нитро-аурахинономъ, и т. п.

Иногда переведеніе въ другое соединеніе дѣлается не въ виду полной нерастворимости его, а въ виду болѣе легкой способности кристаллизоваться изъ данной жидкости. Напр. крестипицъ выдѣляются въ видѣ кристаллическаго соединенія съ хлористымъ цинкомъ; многія кислоты съ тою же цѣлью превращаютъ въ соли.

Кристаллизація вещества, или соединенія изъ него происходящаго, возможная въ чистомъ растворѣ, часто значительно затрудняется отъ присутствія въ томъ же растворѣ другихъ веществъ. Вообще чѣмъ сложнѣе составленъ растворъ, тѣмъ труднѣе кристаллизуются изъ него разныя вещества. Подобные плохо кристаллизующіеся растворы по сгущеніи ихъ принимаютъ обыкновенно сиропообразный видъ. Въ такихъ случаяхъ слѣдуетъ упростить составъ раствора, или раздѣленіемъ растворенныхъ веществъ на группы посредствомъ какихъ нибудь осаждающихъ средствъ (напр. спирта, эфира, малыхъ количествъ солей и пр.) или удаленіемъ какимъ либо способомъ тѣхъ веществъ, которыя мѣшаютъ кристаллизаціи искомаго вещества. Для этой послѣдней цѣли служатъ обработка животнымъ углемъ, сѣринетымъ свинцомъ и т. п., которые осаждаютъ механически изъ растворовъ многія сложныя органическія, часто окрашенные, вещества; вслѣдствіе этого буроокрашенные растворы органическихъ веществъ послѣ обработки этими реактивами, обезцвѣчиваются. Затѣмъ для удаленія веществъ, мѣшающихъ кристалзаціи, прибѣгаютъ иногда къ разрушенію ихъ дѣйствіемъ высокой температуры или сильныхъ окисляющихъ средствъ въ родѣ азотной кислоты, минеральнаго хамелеона и пр.

Такое же разрушеніе примѣсей употребляется и при выдѣленіи какого нибудь жидкаго вещества изъ раствора, когда его нельзя выдѣлить перегонкою, дѣйствіемъ растворителей и т. п.

Если всѣ вещества, находящіяся въ растворѣ, способны выдѣляться при выпариваніи или охлажденіи, а также при дѣйствіи осаждающихъ реактивовъ

то употребляютъ фракціонированную или дробную кристаллизацию или осаждение. Выше мы познакомились съ дробнымъ плавленіемъ (см. сплавы), дробнымъ отмучиваніемъ (см. смѣси); дробною перегонкою (см. растворы жидкостей въ жидкостяхъ). Общая метода при дробныхъ кристаллизациі и осажденіи таже самая, какъ и въ этихъ дробныхъ операціяхъ: т. е. собираютъ послѣдовательно выдѣляющіяся фракціи и затѣмъ каждую фракцію вновь переводятъ въ растворъ и опять получаютъ изъ этого раствора дробныя выдѣленія, продолжая эту операцію до тѣхъ поръ, пока не получаютъ отдѣльныя фракціи постоянного состава или съ постоянными физическими свойствами (напр. точка плавленія, вращательная способность, удѣльный вѣсъ). Конечно изъ физическихъ свойствъ, служащихъ указателемъ тяжести двухъ фракцій, должно выбирать такія, которыя наиболѣе измѣняются по своей величинѣ у разныхъ веществъ и которыя могутъ быть съ точностью измерены. Понятно также, что всѣ дробные способы раздѣленія выполнимы только тогда, если имѣется большое количество первоначальной смѣси. Въ этомъ послѣднемъ обстоятельстве встрѣчается второе важное затрудненіе для выдѣленія веществъ изъ смѣсей; первое, какъ мы видѣли заключается въ непостоянствѣ многихъ соединеній. Эти два обстоятельства болшею частію соединяются вмѣстѣ, когда приходится изслѣдовать смѣси, входящія въ составъ различныхъ частей организмовъ; и, съ прибавленіемъ несовершенства аналитическихъ пріемовъ вообще для органическихъ веществъ, служатъ причиною, отчего химическіе процессы, происходящіе въ организамахъ, такъ мало еще извѣстны.

Иногда выдѣленіе удастся только послѣ комбинированія нѣсколькихъ методовъ отдѣленія. Уже а priori должно заключить, что чѣмъ сложнѣе смѣсь, тѣмъ сложнѣе должна быть метода ея раздѣленія.

**Косвенные способы опредѣленія сложныхъ веществъ въ смѣсяхъ и растворахъ.** Невозможность всегда достигнуть количественнаго или даже качественного выдѣленія сложныхъ веществъ изъ смѣсей заставляла искать косвенныхъ доказательствъ существованія веществъ въ растворахъ и смѣсяхъ. Опредѣленіе сложныхъ веществъ, дѣйствительно находящихся въ растворахъ, называется *опредѣленіемъ конституціи растворовъ*.

Косвенные методы изслѣдованія конституціи растворовъ могутъ быть раздѣлены на двѣ группы: одни основаны на изученіи физическихъ свойствъ растворовъ и смѣсей, притомъ такихъ свойствъ, которыя не заключаютъ въ себѣ измѣненія состава растворовъ и смѣсей; другіе основаны на измѣненіи состава раствора или смѣси.

1) Безъ измѣненія состава раствора или смѣси можно открыть существованіе въ немъ опредѣленнаго соединенія, если смѣшано не болѣе двухъ веществъ, по существованію максимума въ измѣненіи свойствъ составныхъ

частей. Мы видѣли при изученіи растворовъ жидкостей въ жидкостяхъ, а также металлическихъ сплавовъ, что тамъ наибольшее измѣненіе свойствъ составныхъ частей смѣси или раствора отвѣчаетъ очень часто простому найному отношенію между составными частями. Но въ гл. XIII было показано, что въ этихъ случаяхъ можно утверждать только, что образуется опредѣленное химическое соединеніе, но нельзя принимать весь растворъ за химическій индивиду; ибо на самомъ дѣлѣ это соединеніе можетъ находиться въ періодѣ диссоціаціи, и потому смѣшано со своими продуктами разложенія. Изъ свойствъ, для которыхъ наблюдалось это явленіе максимума, слѣдуетъ назвать удѣльный вѣсъ, капиллярность, быстроту транспираціи <sup>1)</sup>, точку кипѣнія, точку плавленія.

Затѣмъ другія физическія свойства позволяютъ судить о нахожденіи въ растворѣ извѣстныхъ сложныхъ веществъ независимо отъ отысканія максимума. Къ такимъ принадлежатъ оптическія свойства ихъ: цвѣтъ, абсорбціонный спектръ, вращательная способность. Существованіе постоянныхъ точекъ кипѣнія, напр. водныхъ растворовъ галоидоводородныхъ кислотъ и азотной кислоты, тоже указываетъ на существованіе опредѣленнаго гидрата, хотя онъ можетъ находиться въ состояніи диссоціаціи <sup>2)</sup>. Составъ перегоняющагося раствора соляной кислоты отъ  $\text{HCl} + 6,7\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{HCl} + 9,3\text{H}_2\text{O}$  (смотря по давленію во время кипѣнія); для бромистаго водорода отъ  $\text{HBr} + 4,2\text{H}_2\text{O}$  кип. при  $+16^\circ$  до  $\text{HBr} + 5\text{H}_2\text{O}$  (кип.  $153^\circ$ ); для іодистаго водорода отъ  $\text{HI} + 4,7\text{H}_2\text{O}$  (кип.  $15^\circ$ ) до  $\text{HI} + 5,5\text{H}_2\text{O}$  (кип.  $127^\circ$ ). По Видеману <sup>3)</sup> магнетизмъ желѣзныхъ растворовъ тоже можетъ служить мѣриломъ степени разложенія ихъ водою въ растворѣ.

Цвѣтъ воднаго раствора можетъ указывать на существованіе въ немъ растворенной соли въ видѣ гидрата. Такъ безводная сѣрникоислая мѣдь безцвѣтна, и 5-водная синяго цвѣта; растворъ мѣднаго купороса въ подѣ синяго цвѣта; и потому въ растворѣ по всей вѣроятности находится соединеніе сѣрникоислой мѣди съ кристаллизаціонною водою. Двухлористая мѣдь,  $\text{CuCl}_2$ , въ безводномъ состояніи бураго цвѣта, а кристаллическое соединеніе ея  $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  темнозеленаго цвѣта. Крѣпкіе растворы ея тоже зелены, слѣдовательно должно полагать, что въ нихъ она растворена въ видѣ двуводной соли. Слабые растворы ея напротивъ того голубаго цвѣта. Это измѣненіе цвѣта даетъ поводъ думать, что при разбавленіи раствора хлористая мѣдь соединяется съ новымъ количествомъ воды, тѣмъ болѣе, что возрастаніе

<sup>1)</sup> Напр. у водныхъ растворовъ одного и того же вещества наименьшая быстрота испаренія замѣчается для слѣдующихъ количественныхъ составовъ:  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ , и пр.

<sup>2)</sup> См. с. 261.

<sup>3)</sup> Ж. Х. О. 1874, [2], 219.



массы какого нибудь вещества содѣйствуетъ присоединенію бѣльшаго числа паевъ его. Дѣйствительно, наблюденія Рюдорфа надъ точкою замерзанія слабыхъ растворовъ двухлористой мѣди подтверждаютъ это заключеніе. И онъ находитъ, что въ слабыхъ растворахъ должно содержаться соединеніе  $\text{CuCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ , которое слѣдовательно синяго цвѣта. Такъ какъ при разбавленіи раствора зеленый цвѣтъ переходитъ постепенно въ синий, то значитъ образованіе этого гидрата при постепенномъ возрастаніи количества воды происходитъ тоже постепенно; т. е. растворы промежуточныхъ отгѣнковъ должны заключать смѣсь обоихъ гидратовъ. При нагрѣваніи слабые растворы изъ голубыхъ дѣлаются зелеными (Гладстонъ); что конечно совершенно согласуется съ переходомъ изъ большей гидратации къ меньшей, такъ какъ и кристаллическія водныя соли нерѣдко при нагрѣваніи переходятъ въ соли съ меньшимъ содержаніемъ воды. Измѣненія цвѣта растворовъ хлористаго кобальта,  $\text{CoCl}_2$ , даютъ подобныя же указанія для сужденія о конститущіи его водныхъ растворовъ. Безводная соль синяго цвѣта, кристаллы воднаго хлористаго кобальта краснаго цвѣта. Растворяется хлористый кобальтъ въ водѣ тоже съ краснымъ цвѣтомъ. Но если нагрѣвать эти растворы (до различной температуры смотря по крѣпости ихъ <sup>1)</sup>), то они дѣлаются синими; тоже самое если прибавлять къ нимъ на холоду вещества, имѣющія большое сродство къ водѣ, напр. спиртъ или крѣпкій растворъ хлористаго кальція (Бабо), которые тоже образуютъ съ водою гидраты. Красный цвѣтъ нагрѣтыхъ растворовъ хлорнаго желѣза указываетъ на разложеніе его водою и образованіе основной соли, потому что основное хлорное желѣзо краснаго цвѣта и тѣмъ темнѣе, чѣмъ больше  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  содержитъ; при нагрѣваніи раствора  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  цвѣтъ его тоже тѣмъ темнѣе, чѣмъ выше температура. Красная жидкость, получаемая при смѣшеніи растворовъ хлорнаго желѣза и роданистаго калия при нагрѣваніи свѣтлѣетъ и принимаетъ такой же цвѣтъ, какъ хлорное желѣзо одно при той же концентраціи и температурѣ (Шифъ). Это указываетъ, что роданистое желѣзо и хлористый калий существуютъ только въ холодной жидкости, а въ нагрѣтой имѣются хлорное желѣзо и роданистый калий.

На сравненіи абсорпціонныхъ спектровъ растворовъ, а также на слѣбъ вращенія плоскости поляризаціи растворами оптически-дѣйствующихъ веществъ, какъ извѣстно, основываются нѣкоторые способы количественнаго и качественного опредѣленія веществъ въ растворахъ. Абсорпціонные спектры употребляются, напр. для опредѣленія дидима и гемоглобина, а круговая поляризаціи при анализѣ сахаристыхъ веществъ. Наблюденіе вращательной способности въ связи съ шверсіей сахара даетъ даже возможность опредѣлять

<sup>1)</sup> Чѣмъ слабѣе растворъ, тѣмъ до бѣлье высокой температуры слѣдуетъ его нагрѣвать (Тичборнъ).

два сахаристыя вещества, находящіяся одновременно въ растворѣ глюкозу и сахарозу.

2) Методы, основанные на разложеніи растворовъ, извѣстны слѣдующіе: измѣреніе упругости пара и опредѣленіе точки замерзанія раствора въ зависимости отъ концентрации, измѣненіе коэффициента растворимости съ температурою, опредѣленіе выдѣленія тепла при разбавленіи растворовъ, электролизъ, титрованіе растворенныхъ веществъ, цвѣтныя реакціи, которыми открываются многія вещества безъ выдѣленія ихъ изъ раствора.

При разсмотрѣніи растворовъ твердыхъ веществъ въ жидкостяхъ <sup>1)</sup> было упоминаемо о законахъ Вюльнера и Рюдорфа, по которымъ большею частію уменьшеніе упругости пара и пониженіе точки замерзанія (т. е. выдѣленія льда) водныхъ растворовъ пропорціонально процентному содержанию въ нихъ растворенныхъ веществъ, при чемъ одни вещества удовлетворяютъ этимъ законамъ, если принимать ихъ растворенными, какъ безводныя, тогда какъ другія должны быть принимаемы какъ опредѣленные гидраты. Въ большинствѣ случаевъ заключенія, сдѣланныя на этомъ основаніи о конституціи растворовъ, оказывались согласными и съ другими данными, но есть и исключенія.

По упругости пара соли существуютъ въ водномъ растворѣ въ слѣдующемъ видѣ:

Соль	Промежутокъ температуръ	Соль	Промеж. темп.
NaCl	20—100°	KHO+2H <sub>2</sub> O	11—99
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	27—100	NaHO+1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	14—99
NaNO <sub>3</sub>	23—100	CaCl <sub>2</sub> +6H <sub>2</sub> O	16—99
KCl	23—100	NiSO <sub>4</sub>	48—99
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	28—100	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	25—81
KNO <sub>3</sub>	38—100	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	25—81
CuSO <sub>4</sub>	—		

На основаніи же точекъ замерзанія, Рюдорфъ принимаетъ въ водныхъ растворахъ соли въ такомъ видѣ:

NaCl (въ слаб. раств.)	NaNO <sub>3</sub>
KCl	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
NH <sub>4</sub> Cl	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
KBr	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
KI	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>3)</sup>
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KHO+2H <sub>2</sub> O
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	NaHO+1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub> +1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sup>4)</sup>
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>2)</sup>	HCl+6H <sub>2</sub> O
KNO <sub>3</sub>	HI+4H <sub>2</sub> O

<sup>1)</sup> С. 291, 296.

<sup>2)</sup> По Коппету Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> не слѣдуетъ закону Рюдорфа.

<sup>3)</sup> По Коппету K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+6H<sub>2</sub>O.

<sup>4)</sup> По Коппету NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O.

$\text{H}_2\text{SO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$
$\text{HNO}_3 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$
$\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (въ слаб. раств.) <sup>1)</sup>	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$
$\text{SrCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ <sup>1)</sup>	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$
$\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>1)</sup>	$\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$
$\text{MnCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$
$\text{CoCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$
$\text{NiCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$
$\text{CdI}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnSO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$
$\text{CuCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>2)</sup>	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$
$\text{CuCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ <sup>3)</sup>	$\text{CuCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Просматривая эту таблицу, видимъ, что нѣкоторыя соли, показанныя несогласно съ таблицею Вюльнера, все-таки показаны здѣсь какъ имѣющія болѣе вѣроятный составъ. Но и въ этой таблицѣ попадаются соли, состояніе которыхъ въ растворѣ, на основаніи другихъ соображеній, должно бы быть иное, чѣмъ показанное здѣсь. Напр. сѣрнокислый натръ, на основаніи явленій растворимости его принимается какъ существующій ниже  $+33^\circ$  въ видѣ 10-ти водной соли, въ видѣ которой онъ получается обыкновенно въ кристаллахъ, а здѣсь, какъ и у Вюльнера, онъ показанъ безводнымъ. Но съ показаніями Рюдорфа несогласны показанія Коппета, который нашелъ, что сѣрнокислый натръ не слѣдуетъ закону Рюдорфа, о чемъ ниже. Точно также и другая аномалія, встрѣчающаяся въ таблицѣ Рюдорфа, — безводное состояніе углекислаго кали, устранена наблюденіями Коппета, по которому эта соль по точкѣ замерзанія, чтобы удовлетворять закону Рюдорфа, должна содержать 6 частей воды. Это ближе къ истинѣ, потому что углекислое кали при низкихъ температурахъ можетъ быть получено въ кристаллахъ, содержащихъ воду ( $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ), и потому что не только безводный поташъ обнаруживаетъ большое средство къ водѣ и растворяется въ ней съ выдѣленіемъ тепла, но даже и крѣпкіе растворы его при разбавленіи выдѣляютъ тепло. Но какъ таблица Рюдорфа, такъ и таблица Коппета, принимаютъ въ растворахъ для нѣкоторыхъ солей существованіе гидратовъ, которые въ твердомъ видѣ неизвѣстны съ такимъ большимъ содержаніемъ воды, напр. хлористоводородный, азотнокислыя соли.

Противорѣчіе между формулами, принимаемыми Вюльнеромъ, и тѣми, которыя принимаетъ Рюдорфъ, можетъ быть происходить оттого, что гидраты нѣкоторыхъ солей въ водныхъ растворахъ находятся въ состояніи диссоціа-

<sup>1)</sup> Эти 3 соли, по Коппету, находятся въ растворѣ съ 15 частями воды.

<sup>2)</sup> Въ растворахъ, содержащихъ болѣе 20 ч.  $\text{CuCl}_2$  на 100 ч. воды.

<sup>3)</sup> Въ растворахъ, содержащихъ менѣе 20 ч.  $\text{CuCl}_2$  на 100 ч. воды.

цин, и что упругость водяного пара преимущественно подчиняется влиянію безводной соли, а замерзание—водной соли; по крайней мѣрѣ для слабыхъ растворовъ такое объясненіе было бы достаточно. Сѣрникоислый и углекислый натръ, азотнокислыя соли натра, аміака, барита, стронціана и свинца, по Кошоту, представляютъ при замерзаніи такое явленіе, что отношеніе  $\frac{E}{M}$  <sup>1)</sup> при возрастаніи  $M$  уменьшается, т. е. чѣмъ крѣпче растворъ, тѣмъ сравнительно меньше понижена точка замерзанія. По всей вѣроятности въ нѣкоторыхъ изъ этихъ случаевъ гидратъ соли находится въ состояніи диссоціаціи, и чѣмъ крѣпче растворъ, тѣмъ меньше въ растворѣ гидрата, пропорціонально которому понижается точка замерзанія, а потому и самое пониженіе меньше. Но для азотнокислыхъ солей свинца, натра и аміака гидраты неизвѣстны.

Измѣненіе коэффициента растворимости съ температурою можетъ служить двояко для опредѣленія конституціи растворовъ. Извѣстно, что большинство солей правильно увеличиваютъ свою растворимость при возвышеніи температуры. Между тѣмъ сѣрникоислый натръ показываетъ это постепенное увеличеніе растворимости только до  $+33^\circ$ , у этой температуры кривая растворимости дѣлаетъ перегибъ и затѣмъ медленно приближается къ оси абсциссъ, т. е. растворимость при дальнѣйшемъ возвышеніи температуры не увеличивается, а медленно уменьшается. Такимъ же образомъ относится селеновокислый натръ и нѣкоторыя другія соли натра. Такъ какъ ниже  $33^\circ$  сѣрникоислый натръ выделяется при вышариваніи въ видѣ 10-ти водной соли, а выше  $33^\circ$  въ безводномъ состояніи, то и считаютъ вѣроятнымъ, что до  $33^\circ$  эта соль растворена, какъ 10-ти водная, а выше какъ безводная. Пересыщенность гидратныхъ солей въ нѣкоторыхъ случаяхъ сопровождается выдѣленіемъ при осторожномъ испареніи или охлажденіи кристаловъ соли съ другимъ содержаніемъ воды, чѣмъ изъ нормальныхъ растворовъ. Такъ сѣрникоислый натръ изъ обыкновенныхъ растворовъ выделяется ниже  $33^\circ$  въ видѣ кристаловъ 10-ти водной соли,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ , но изъ пересыщенного раствора той же соли при достаточномъ охлажденіи выдѣляется 7-ми водная соль,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому принимаютъ, что въ обыкновенныхъ растворахъ содержится 10-ти водная соль, а въ пересыщенныхъ 7-ми водная<sup>2)</sup>. Относительно вѣхъ этихъ доводовъ въ пользу извѣстной конституціи растворовъ, основанныхъ на выдѣленіи гидратовъ извѣстнаго состава, должно замѣтить, что они не могутъ быть вполнѣ удовлетворительны, потому что, какъ замѣчено было выше, выдѣляющееся изъ раствора вещество не всегда бываетъ тоже самое, по составу, какъ растворенное. Другими словами, какой

<sup>1)</sup>  $E$  пониженіе точки замерзанія,  $M$  содержаніе безводной соли въ 100 ч. воды.

<sup>2)</sup> Впрочемъ, этия фактажъ даютъ также другое объясненіе.

либудь гидратъ, существующій въ растворѣ только въ небольшомъ количествѣ, можетъ образоваться по мѣрѣ выдѣленія его въ кристаллахъ.

Выдѣленіе тепла при раствореніи солей, могущихъ выдѣляться въ водныхъ кристаллахъ, а также тепловыя явленія при разбавленіи растворовъ водою, даютъ новыя данныя для сужденія о конституціи растворовъ. Замѣчено, что соли, соединившыяся съ кристаллизаціонною водою, обыкновенно растворяются съ поглощеніемъ тепла, тогда какъ тѣ же соли обезводженныя растворяются или съ выдѣленіемъ тепла, а если съ поглощеніемъ, то всегда меньшимъ, чѣмъ тѣ же соли водныя. Поэтому и полагаютъ, что если растворяется безводная соль, то она сперва соединяется съ необходимымъ количествомъ воды, чтобы образовать свой обыкновенный гидратъ, который уже затѣмъ растворяется въ водѣ, какъ таковой. Напр. при раствореніи въ большомъ количествѣ воды выдѣляютъ (на 1 пай соли):

$\text{SrCl}_2$	+ 10,96 кал.,	$\text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	— 7,3 кал.
$\text{BaCl}_2$	+ 1,64 »	$\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	— 5,22 »
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	+ 4,23 »	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	— 4,58 »
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	+ 0,76 »	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$	— 18,1

и т. п.

Но эти различія въ тепловыхъ эффектахъ могутъ зависѣть и оттого, что въ водныхъ соляхъ содержится твердая вода, которая при раствореніи дѣлается жидкою, и потому поглощаетъ скрытый теплородъ плавленія. Что въ кристаллическихъ гидратахъ нужно принимать твердую воду, видно изъ того, что молекулярная теплоемкость (теплоемкость 1 вѣса умноженная на пай) ихъ равна суммѣ молекулярныхъ теплоемкостей льда и безводной соли.

Bертелло <sup>1)</sup> измѣрялъ количества тепла, выдѣляемые при разбавленіи водою водныхъ растворовъ кислотъ и основанийъ различныхъ концентрацій и нашелъ, что измѣненія количествъ выдѣляемаго тепла, по мѣрѣ разбавленія, могутъ изображаться кривыми линіями, если число паевъ воды, содержащейся въ растворѣ до разбавленія, отлагать по оси абсциссъ, а количества выдѣляемаго тепла при разбавленіи очень большимъ количествомъ воды принимать за ординаты. Такія кривыя представляютъ поворотныя точки. Для каждаго изъ изслѣдованныхъ веществъ существуетъ такой составъ раствора, при которомъ кривая, изображающая измѣненіе выдѣляемаго тепла при измѣненіи концентраціи, представляетъ выдающуюся точку. У соляной кислоты точка сгиба соответствуетъ составу  $\text{HCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ , у бромистаго водорода составу  $\text{HBr} + 4\text{H}_2\text{O}$ , у іодистаго водорода составу  $\text{HI} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Для растворовъ ѣдкаго кали около состава  $\text{KHO} + 7\text{H}_2\text{O}$  замѣчается быстрое измѣненіе кривизны кривой линіи, изображающей измѣненіи выдѣляемаго тепла съ разбавленіемъ; у растворовъ ѣдкаго патра кривая пересѣкаетъ ось абсциссъ при

<sup>1)</sup> Berthelot, Ann. de Chim. Phys. [5] 4; 1875.

$\text{NaHO} + 6\text{H}_2\text{O}$ . Эти измѣненія въ ходѣ кривыхъ показываютъ, что вблизи этого состава происходитъ какое то измѣненіе въ конституціи растворовъ. Самое вѣроятное объясненіе этому то, что всѣ эти кислоты и основанія, растворяясь въ водѣ, образуютъ гидраты очень нестойкіе и находящіеся въ состояніи диссоціаціи, такъ что по мѣрѣ разбавленія образованіе гидратовъ дѣлается все полнѣе. Въ растворахъ же болѣе крѣпкихъ, чѣмъ составы, соответствующіе поворотнымъ точкамъ кривыхъ, часть раствореннаго вещества находится въ безводномъ состояніи. Существованіе галонводородовъ и другихъ веществъ въ безводномъ состояніи согласуется съ тѣмъ, что всѣ эти растворы обнаруживаютъ нерѣдко прямо противоположныя химическія свойства, смотря по тому, берутся ли они по сю или по ту сторону поворотной точки. Такъ напр. сѣрнистая сурьма разлагается только соляною кислотою не слабѣе  $\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ , болѣе слабыя растворы хлористаго водорода не разлагаютъ сѣрнистую сурьму. Напротивъ того, въ присутствіи болѣе слабой соляной кислоты сѣрководородъ осаждаетъ изъ раствора сѣрнистую сурьму. Съ температурою составъ предѣльнаго раствора конечно измѣняется, но тогда измѣняется также и состояніе диссоціаціи гидратовъ, подобно тому какъ мы видѣли это на растворахъ хлористаго кобальта и хлористой мѣди. Перемена въ конституціи растворовъ галонводородовъ при разбавленіи составовъ около  $\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HBr} + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HI} + 4\text{H}_2\text{O}$ , подтверждается также тѣмъ, что приблизительно тѣже составы получаютъ для перегоняющихся растворовъ ихъ, а также они же удовлетворяютъ закону Рудорфа. При этихъ количествахъ воды заканчивается образованіе первыхъ гидратовъ галонводородовъ, но гидраты эти можетъ быть содержать меньше воды, т. е. для полнаго образованія ихъ требуется избытокъ воды. Во всякомъ случаѣ эти косвенные способы, какъ видно изъ сказаннаго, позволяютъ дѣлать только приблизительныя заключенія о составѣ растворенныхъ гидратовъ галонводородныхъ кислотъ и многихъ аналогичныхъ имъ гидратовъ.

Нѣкоторыя явленія при электролизѣ растворовъ кислотъ, по мнѣнію Бурруана, тоже могутъ быть объяснены существованіемъ гидратовъ въ растворахъ <sup>1)</sup>.

Изъ трехъ главнѣйшихъ методовъ титрованія, для изученія растворовъ безъ выдѣленія изъ нихъ веществъ имѣютъ значеніе только анализы по насыщенію (ацидиметрія и алкадиметрія) и анализы по окисленію. Такъ напр. пользуясь ацидиметрическимъ способомъ, Вертелло и Сень-Жиль опредѣляли количества свободной кислоты въ жидкостяхъ, получаемыхъ при синтетическихъ изслѣдованіяхъ надъ образованіемъ сложныхъ эфировъ. Вислиценусъ пользовался ацидиметрическимъ титрованіемъ, чтобы доказать разложеніе мо-

<sup>1)</sup> Bourgoin, Jahresb. f. Ch. 1872, 109.

лочной кислоты при обыкновенной температурѣ съ выдѣленіемъ воды. Пользуясь тѣмъ, что молочная кислота нейтрализуетъ сразу 1 эквивалентъ, а 1-й ангидридъ ея  $C_6H_{10}O_5$ , нейтрализуетъ сразу только  $1/2$  эквивалента ѣдкаго натра (на 3 ая углерода), но при кипяченіи нейтрализуетъ еще  $1/2$  эквивалента, онъ могъ доказать, что нельзя получить чистой молочной кислоты, стояніемъ ея въ эксикаторѣ при обыкновенной температурѣ. Титрованіе въ этомъ случаѣ показывало, что не смотря на полное соотвѣтствіе элементарнаго состава чистой молочной кислотѣ,  $C_3H_6O_3$ , вещество было смѣсью воды, молочной кислоты и перваго ангидрида. Точно также пользуются и другими способами титрованія при изслѣдованіи веществъ въ растворѣ, выдѣленіе которыхъ не всегда возможно, такъ напр. перекись водорода титруютъ минеральнымъ хамелеономъ и т. п.

Что касается цвѣтныхъ реакцій, которыми узнается присутствіе многихъ веществъ въ растворахъ, то онѣ основываются частью на реакціяхъ окисленія, частью на образованіи конденсированныхъ продуктовъ и на другихъ реакціяхъ, которыя было бы неумѣстно здѣсь перечислять.

---

## ГЛАВА XVI.

# ВЫДѢЛЕНІЕ ЭНЕРГІИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ХИМИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЙ.

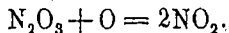
Образованіе химическаго соединенія всегда сопровождается выдѣленіемъ энергіи въ какой нибудь формѣ: въ видѣ механической работы, сопровождающей измѣненіе объема и представляющей преодоленіе давленій, въ видѣ тепла, свѣта, электричества, а также въ видѣ какой нибудь потенціальной, т. е. скрытой энергіи, потребляемой какимы нибудь побочнымъ превращеніемъ, сопровождающимъ реакцію, какъ-то: плавленіемъ, испареніемъ, изомернымъ превращеніемъ, образованіемъ растворовъ, другихъ химическихъ соединеній. Понятно, что одно и тоже соединеніе, образуясь изъ своихъ составныхъ частей при разныхъ условіяхъ, можетъ освобождать при этомъ энергію различнаго качества. Такъ напр. цинкъ, растворяясь въ разбавленной сѣрной кислотѣ и превращаясь при этомъ въ сѣрно-кислый цинкъ, выдѣляетъ энергію частію въ видѣ тепла, частію какъ потенціальную энергію, соответствующую образованію раствора цинковаго купороса, частію какъ потенціальную энергію, соответствующую испаренію водорода. Тотъ же цинкъ, растворяясь въ слабой сѣрной кислотѣ въ присутствіи небольшого количества азотной, затрачиваетъ часть выдѣляемой энергіи на совершеніе побочной реакціи, состоящей въ возстановленіи азотной кислоты въ аміакъ. Если же цинкъ растворяется въ сѣрной кислотѣ въ то время, какъ въ ту же жидкость погружена мѣдь, находящаяся другимъ концемъ въ металлическомъ прикосновеніи съ цинкомъ, то кромѣ тепла, движенія и потенціальной энергіи въ видѣ теплоты растворенія и испаренія, прибавляется еще образованіе потенціальной энергіи, называемой электричествомъ, и которая можетъ обнаруживаться какъ движеніе, какъ теплота, свѣтъ и пр., и притомъ въ среды самой реакціи. Такъ какъ всѣ способы обнаруженія энергіи находятся въ постоянныхъ эквивалентныхъ отношеніяхъ между собою, то является возможность переводить всѣ виды выдѣляемой



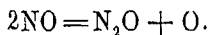
энергіи при образованіи соединеній на одинъ видъ ея, обыкновенно на теплоту. Тогда оказывается, что несмотря на различный качественный характеръ выделяемой энергіи при образованіи одного и того же соединенія въ разныхъ условіяхъ, количество энергіи, соответствующее одной и той же массѣ соединяющихся веществъ, остается тоже самое. Такимъ образомъ, если мы видимъ, что напр. цинкъ въ гальваническомъ элементѣ при раствореніи въ сѣрной кислотѣ обнаруживаетъ кромѣ выдѣленія тепла электричество, то не должно думать, что въ этомъ случаѣ 1 граммъ цинка выдѣляетъ все то количество тепла, какое онъ выдѣлялъ бы при той же реакціи въ гальваническаго элемента, + известное количество электричества. Опытъ показываетъ, что въ гальваническомъ элементѣ однимъ граммомъ цинка выдѣляется ровно на столько меньше тепла, сколько его эквивалентно обнаруживающемуся при этомъ электричеству (Фавръ).

До сихъ поръ изучалось преимущественно количество выделяемой энергіи. Относительно качества ея свѣдѣнія наши болѣе отрывочны.

*Механическія дѣйствія.* Огромное большинство реакцій сопровождается измѣненіемъ объемовъ, а слѣдовательно должны происходить давленія и движенія; но измѣненія объемовъ часто очень незначительны, такъ что при расчетѣ всей суммы выделяемой энергіи ими даже пренебрегаютъ. Образование соединеній отвѣчаетъ обыкновенно сжатію; но такъ какъ въ тоже время выдѣляется тепло, т. е. повышается температура въ моментъ реакціи, то въ началѣ можетъ произойти расширеніе, которое уже потомъ перейдетъ въ сжатіе. На основаніи известныхъ въ настоящее время термохимическихъ данныхъ, Бертелло показываетъ, что всякая прямая реакція между газообразными веществами, дающими газообразные продукты, должна сопровождаться расширеніемъ, если она совершается въ короткое время и все выделяемое тепло тратится на нагрѣваніе самихъ веществъ, образующихся при реакціи. Реакціи соединенія, сопровождающіяся расширеніемъ независимо отъ нагрѣванія выделяемымъ тепломъ, однако тоже возможны. Такъ переходъ азотистаго ангидрида,  $N_2O_3$ , чрезъ соединеніе съ кислородомъ въ азотоватую окись,  $NO_2$ , долженъ сопровождаться расширеніемъ 3 объемовъ въ 4 (Бертелло), какъ это видно изъ слѣдующаго уравненія:



Существованіе этой реакціи возможно, когда азотистый ангидридъ образуется въ присутствіи избытка кислорода; хотя непосредственно превращеніе азотистаго ангидрида въ азотоватую окись не наблюдалось. Но за то наблюдался противоположный случай: реакція разложенія, сопровождающаяся сжатіемъ. При  $520^\circ$  (темнокрасный жаръ) окись азота частію разлагается на азотъ и кислородъ, при чемъ изъ 4 объемовъ получается 3:



При этомъ освобождающійся кислородъ окисляетъ другую часть окиси азота.

*Светъ* рѣдко бываетъ самостоятельнымъ спутникомъ образованія соединений. Если мы видимъ выдѣленіе свѣта при взрывахъ и вообще въ реакціяхъ, сопровождающихся явлениями накаливанія, то мы можемъ приписывать въ этихъ случаяхъ свѣченіе высокой температурѣ, развивающейся вълѣдствіе значительнаго выдѣленія тепла. Тѣ, сравнительно скудныя, свѣдѣнія, какія имѣются относительно этого свѣченія при высокой температурѣ будутъ приведены ниже, при разсмотрѣніи пламени. Но извѣстны также случаи выдѣленія свѣта при низкой температурѣ, случаи, которые можно разсматривать какъ болѣе самостоятельные источники свѣта.

Всѣмъ извѣстно, что фосфоръ, соединяясь медленно при обыкновенной температурѣ съ кислородомъ, свѣтится, образуя фосфористый ангидридъ. Въ последнее время это явленіе было вновь предметомъ тщательныхъ изслѣдованій Жюбера <sup>1)</sup>. Онъ показалъ, что въ отсутствіи кислорода свѣченія не происходитъ; оно не происходитъ также (и не образуется фосфористой кислоты), если фосфоръ и кислородъ встрѣчаются въ водномъ растворѣ <sup>2)</sup>, такъ что соединеніе ихъ вообще происходитъ только въ парахъ. При этомъ оказывается необходимымъ, чтобы въ газообразной средѣ отношеніе упругости паровъ фосфора къ парціальному давленію кислорода не выходило бы изъ нѣкоторыхъ предѣловъ, т. е. при слишкомъ маломъ и при слишкомъ большомъ давленіи кислорода свѣченія нѣтъ. При извѣстномъ же отношеніи обѣихъ упругостей яркость свѣта бываетъ наибольшею. Такъ при пропусканіи азота съ кислородомъ чрезъ воду, содержащую въ растворѣ фосфоръ, наибольшая яркость получается при содержаніи 4—5% кислорода въ смѣси. Въ этой реакціи выдѣленіе энергіи не ограничивается однимъ свѣтомъ; употребляя чувствительные термомультипликаторы, можно доказать, что каждая свѣтящаяся палочка фосфора служитъ также источникомъ тепла. Способность выдѣлять слабый свѣтъ при окисленіи, происходящемъ при невысокихъ температурахъ, принадлежитъ не одному фосфору. Но Шенбейну, мышьякъ свѣтится при 180—200°. Пары сѣры, нагрѣтые въ присутствіи воздуха до 200°, тоже свѣтятся (Жюберъ). Радзисевскій недавно наблюдалъ <sup>3)</sup> свѣченіе при дѣйствіи кислорода или воздуха на слабо нагрѣтый растворъ лопина въ спиртовомъ калі; такимъ же образомъ относятся къ кислороду въ присутствіи ѣдкаго каліи многія другія вещества, производныя альдегидовъ, какъ-то: триоксиметиленъ, паральдегидъ, метальдегидъ, альдегидъ-аміакъ, гидробензамидъ, амаринъ, фурфуринъ и др.; въ слабой степени это явленіе наблюдается и на глюкозѣ. Свѣченіе въ этихъ случаяхъ сопровождается реакціею

<sup>1)</sup> См. Ж. Х. О. 1874 [2], 326.

<sup>2)</sup> Фосфоръ, хотя очень трудно, но растворяется въ водѣ.

<sup>3)</sup> Radziszewski, Berl. Ber. 1877, 70, 321.

окисленія, изъ лѣшина образуется напр. только аміакъ и бензойная кислота, изъ тріоксиметиленя получается муравьиная кислота. Существенное условіе для свѣченія въ этихъ реакціяхъ составляетъ ихъ большая медленность. Тѣ окисленія въ присутствіи ѣдкаго кали, которыя происходятъ быстро, напр. окисленіе пирогаллина, не производятъ свѣченія. Известно, что многіе организмы обладаютъ способностью испускать фосфорическій свѣтъ. Сколько известно, въ этихъ случаяхъ тоже происходитъ окисленіе, и въ атмосферѣ лишней кислорода свѣченіе прекращается.

*Освобожденіе электричества* при образованіи химическихъ соединеній пока остается плохо изученнымъ. Прежнія показанія Пулье, что при горѣніи угля или водорода горящее вещество заряжается противоположнымъ электричествомъ по отношенію къ газообразному продукту горѣнія, поднимающемуся вверхъ, были опровергнуты впоследствии Буффомъ. Буффъ показалъ, что хотя самый фактъ выдѣленія электричества вѣрнъ, но что оно есть слѣдствіе термоэлектрическаго тока между горящимъ веществомъ и воздухомъ, которые имѣютъ два мѣста соприкосновенія, одно горячее (гдѣ происходитъ горѣніе) и другое холодное. Нѣкоторые факты, относящіеся къ освобожденію электричества при образованіи химическихъ соединеній, уже упоминались въ гл. V<sup>1)</sup>.

*Выдѣленіе тепла*, какъ видно изъ предыдущаго, бываетъ тѣмъ больше, чѣмъ больше устраняются всякія побочныя эндотермическія превращенія и всякія нынѣ затраты энергіи.

*Измѣреніе количества выдѣляемой энергіи.* Чтобы можно было сравнивать различныя соединенія по количеству энергіи, выдѣляющейся при ихъ образованіи, необходимо было приводить все формы ея проявленія къ какой нибудь одной. За такую форму выбрали теплоту, выдѣленіе которой представляетъ наиболѣе общее, замѣтное и легче всего измѣримое проявленіе силы въ химическихъ реакціяхъ. Зная наибольшее количество тепла, могущее выдѣлиться въ какой нибудь реакціи, легко вычислить механическую работу, какой эквивалентно это тепло, помноживъ его на механической эквивалентъ тепла, 423,55 килограма-метровъ. Подобныя вычисленія хотя иногда и производились, но они не употребляются при сравненіи реакцій и соединеній между собою. Обыкновенно для подобныхъ сравненій служитъ выраженіе выдѣляемой энергіи въ видѣ тепла, измѣряемой числомъ калорій<sup>2)</sup>. Перечисленіе выдѣляемой энергіи на механическую работу имѣетъ интересъ

<sup>1)</sup> Ср. также электролизъ, излож. въ гл. XVIII.

<sup>2)</sup> Большая калорія—количество тепла, нагревающее 1 килограммъ воды на 1°. Въ нижеслѣдующемъ всздѣ, гдѣ не сдѣлано особаго замѣчанія, выдѣленіе тепла выражено въ большихъ калоріяхъ.

въ томъ отношеніи, что показываетъ, какія громадныя величины этой работы способны развить нѣкоторыя реакціи. По вычисленію Джоуля, при горѣніи 1 грама водорода, занимающаго объемъ 11 метровъ съ небольшимъ при 760 мм. и 0°, получается сила, способная произвести работу равную 15031 килограмметровъ.

Самые способы измѣренія раздѣляются на прямыя и непрямые. Прямое непосредственное опредѣленіе количества тепла въ какойнибудь реакціи употребляется всякій разъ, если реакція происходитъ чисто, безъ побочныхъ превращеній, недопускающихъ поправки, и во вторыхъ, достаточно быстро. Въ противномъ случаѣ прибѣгаютъ къ непрямымъ способамъ, основаннымъ на вычисленіи тепла для какойнибудь реакціи при помощи двухъ основныхъ законовъ превращеній, которые были изложены въ гл. I, изъ дѣйствительно наблюдаемаго выдѣленія тепла при другой реакціи, съ которою первая находится въ точно опредѣляемой химической связи. Эти законы, дающіе возможность опредѣлять косвеннымъ путемъ выдѣленіе энергіи при образованіи соединений, слѣдующіе:

Выдѣленіе энергіи при образованіи соединений равно и противоположно по знаку выдѣленію энергіи при разложеніи того же соединения.

Если механическая работа при совершеніи реакцій такъ мала, что можетъ быть пренебрегаема, то количество выдѣляемаго тепла при переходѣ веществъ изъ одного состоянія въ другое опредѣляется только начальнымъ и конечнымъ состояніемъ и не зависитъ отъ промежуточныхъ состояній.

Существованіе этихъ двухъ законовъ въ свою очередь доказывается согласіемъ опредѣленій тепла, сдѣланныхъ для одной и той же реакціи по прямому и непрямому способу <sup>1)</sup>.

Различіе между прямымъ и косвеннымъ способомъ опредѣленія выдѣляемой энергіи при образованіи соединений, видно будетъ изъ слѣдующаго примѣра. Выдѣленіе тепла при соединеніи водорода или углерода съ кислородомъ, т. е. при горѣніи ихъ, опредѣлялось прямымъ способомъ: сжигали ихъ въ калориметрѣ и опредѣляли возвышеніе температуры въ калориметрѣ, откуда, зная массу и теплоемкость веществъ, входящихъ въ составъ калориметра, узнавали сколько единицъ тепла, калорій, передавалось калориметру при горѣніи опредѣленнаго количества водорода или углерода. Съ другой стороны, опредѣленіе количества тепла при соединеніи водорода съ углеродомъ въ этиленъ,  $C_2H_4$ , прямымъ способомъ невозможно уже потому, что сама реакція образованія этилена прямо изъ элементовъ фиктивная, т. е. на самомъ дѣлѣ невыполненная и можетъ быть невозможная. Но вычислить выдѣленіе тепла въ

<sup>1)</sup> См. напр. Andrews, Pogg. Ann. 66, 50; 1845. Woods, Jahresb. f. Cl. 1851, 23.

этой фиктивной реакціи можно, если исходить изъ такой реакціи этилена, продукты которой могутъ быть тоже получены прямо изъ элементовъ, входящихъ въ составъ этилена. Такая реакція есть полное сгораніе этилена въ углекислоту и воду. Такимъ образомъ измѣривъ тепло, выдѣленное при горѣніи этилена въ калориметръ, напр. *a*, и вычти его изъ суммы выдѣлений тепла при горѣніи находящихся въ немъ количествъ водорода и углерода въ чистомъ видѣ, *b* и *c*, получимъ *d* количество тепла, выдѣляемое при соединеніи углерода съ водородомъ въ этиленъ:

$$d = b + c - a.$$

Въ самомъ дѣлѣ мы имѣемъ одну и ту же начальную систему веществъ: уголь, водородъ и кислородъ, и одну и ту же конечную систему: углекислоту и воду. Но путь, которымъ достигается эта вторая система изъ первой, можетъ быть двойкій. Или уголь и водородъ сгораютъ въ кислородъ каждый отдѣльно, выдѣляя количества тепла *c* и *b*. Или сначала уголь съ водородомъ соединяются въ этиленъ, выдѣляя количество тепла *d*, а потомъ этиленъ сгораетъ въ углекислоту и воду, и выдѣляетъ количество тепла *a*. Такимъ образомъ:

1) При совершеніи превращеній 1-мъ способомъ все выдѣленіе тепла . . . . . *b + c*

2) при совершеніи превращеній 2-мъ способомъ все выдѣленіе тепла . . . . . *d + a*

Эти два количества должны быть по 4-му закону превращеній равны между собою

$$b + c = d + a,$$

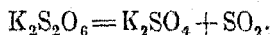
откуда и находимъ величину *a*, такъ какъ прочія три извѣстны.

Въ приведенномъ примѣрѣ была взята фиктивная реакція, но къ непрямому способу приходится прибѣгать и въ нѣкоторыхъ реальныхъ реакціяхъ, если онѣ совершаются при условіяхъ неудобныхъ для калориметрическихъ измѣреній, напр. при слишкомъ высокой температурѣ или слишкомъ долго. При всякихъ работахъ съ калориметромъ нужно принимать въ разсчетъ, что онъ находится въ тепловомъ общеніи съ окружающими предметами, нагревается отъ нихъ, когда имѣетъ болѣе низкую температуру, или напротивъ того отдаетъ часть тепла имъ, если его температура выше. Если такой общеніи происходить, то термометръ калориметра уже не дастъ понятія о всемъ количествѣ тепла, ему сообщенномъ посредствомъ химическаго процесса, происходящаго внутри. Часть тепла потеряется напр. наружу раньше, чѣмъ термометръ дойдетъ до своей высшей точки, и потому этотъ максимумъ будетъ уже меньше того, какой былъ бы при совершенномъ устраненіи потерь. Чтобы избѣжать этой погрѣшности стараются окружить калориметръ дурными проводниками. Съ этою цѣлью напр. ставятъ калориметръ

въ большой сосудъ съ двойными стѣнками, между которыми помѣщается большая масса воды. При этомъ приспособленіи, если реакція совершается быстро и максимумъ температуры калориметра достигается въ 1—2 минуты, погрѣбность отъ мѣны тепла съ окружающими тѣлами такъ мала, что ея пренебрегаютъ. При нѣсколько болѣе долгомъ продолженіи опыта необходимо ввести поправку на охлажденіе, въ дѣйствиіе чего самое опредѣленіе усложняется, ибо приходится слѣдить посредствомъ частыхъ наблюденій за ходомъ охлажденія или нагреванія калориметра. Эта поправка будетъ тѣмъ больше, чѣмъ болѣе время, въ теченіе котораго достигается максимумъ температуры; а такъ какъ она основана на нѣкоторыхъ приблизительныхъ соображеніяхъ, то опредѣлимая величина должна получаться все болѣе и болѣе сомнительною, по мѣрѣ того, какъ удлиняется опытъ. Съ этою же цѣлью берутъ такія количества реагирующихъ веществъ и воды въ калориметръ, чтобы возвышеніе температуры послѣдняго было небольшое, что въ свою очередь требуетъ очень чувствительныхъ и точныхъ термометровъ. Въ дальнѣйшія экспериментальныя подробности я не пускаюсь, такъ какъ экспериментальныя методы изслѣдованія не лежатъ въ цѣли этого сочиненія, и потому отсылаю читателя къ источникамъ, въ которыхъ онъ можетъ познакомиться ближе съ этимъ предметомъ <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Favre et Silbermann, *Ann. de Chim. Phys.* [3], 34, 36 (1852), 37 (1853). Hess, *Pogg. Ann.* 47 (1839), 50, 52 (1841). Andrews, *ib.* 54, 59, 66 (1845), *Journal f. pr. Chemie*, 50 (1850). Jul. Thomsen, *Grundzüge einer thermochemischen System* въ *Pogg. Ann.* 88, 91, 92 (1853—1854). Въ новѣйшее время Томсенъ опубликовалъ длинный рядъ мемуаровъ, начиная съ 1869 года, которые продолжаются и до сихъ поръ; они печатались частію въ *Pogg. Ann.*, частію въ *Journ. f. pr. Ch.* (см. по *Jahresbericht*); калориметръ онъ описалъ въ 188 т. *Poggend. Ann.* (1869). Berthelot, *Ann. de Chim. Phys.* [4], 29 (описаны калориметръ и манипуляціи), 30 (1873); [5], 4, 5, 6 (1875); 9 (1876); 10 (1877). 2 почти исключительно теоретическіе мемуара напечаталъ Бертелло въ *Ann. de Chim. Phys.* [4], 6 (1865) и [4], 18 (1869). Кроме того много статей сюда относящихся было опубликовано въ послѣдніе года Бертелло въ *Comptes Rendus* Парижской Академіи, а Томсеномъ въ *Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch.*, рефераты объ этихъ статьяхъ (содержаніе послѣднихъ болѣею частію вошло потомъ въ подробные мемуары) были въ *Jahresb. f. Chemie*, начиная съ 1869 г. и въ *Журн. Хим. Общ.*, начиная съ 1873 г. *Magnac, Liebig's Annalen* 155 (1870), содержитъ описаніе калориметра. Favre, опредѣленіе калорій въ ртутномъ калориметрѣ его, *Ann. de Chim. Phys.* [4], 26 (1872) и [5], 1 (1874). Возможность полученія точныхъ чиселъ посредствомъ ртутнаго калориметра была оспариваема Томсеномъ и Бертелло. Ледяной калориметръ Буизена, очень сходный по устройству съ ртутнымъ калориметромъ Фавра (но проще и дешевле послѣдняго), можетъ тоже служить для термохимическихъ опредѣленій. Онъ описанъ въ *Pogg. Ann.* 141 (1870). Изображеніе и описаніе калориметровъ Фавра и Зильбермана можно найти въ учебникахъ физики. Здѣсь далеко не перечислена вся литература по

Непосредственнымъ опытомъ опредѣляется теплота, выделяемая въ некоторой реакціи, при некоторыхъ специальныхъ условияхъ, представляемыхъ температурою, иногда также присутствіемъ растворителя, и пр. Сама реакція можетъ быть процессомъ сложнымъ, т. е. состоящимъ изъ нѣсколькихъ соединений и разложеній. Къ этому могутъ еще присоединяться различныя простыя превращенія, происходящія вълѣтвіе реакціи—плавленіе, испареніе, изомерное превращеніе, раствореніе. Размѣры всѣхъ этихъ превращеній могутъ въ свою очередь измѣниться вълѣтвіе измѣненія тѣхъ специальныхъ условий (напр. температуры), при которыхъ реакція совершается. Понятно поэтому, что для открытія какихъ либо общихъ термохимическихъ законовъ, управляющихъ реакціями, недостаточно производить только измѣренія тепла въ каждой изъ нихъ. Необходимо еще, какимъ либо образомъ анализировать эти сложные процессы, которые въ дѣйствительности совершаются, и затѣмъ сравнивать между собою простѣйшіе элементы ихъ. Необходимость этого вида между прочимъ и изъ того, что есть реакціи, которыя совершаются безъ какого либо тепловаго эффекта. Такъ разложеніе нагрѣваніемъ сухаго дитіоновокислаго кали на сѣрниокислосе кали и сѣрнистый ангидридъ, по вычисленію Томсена, не должно сопровождаться ни выдѣленіемъ, ни поглощеніемъ тепла:



Мы имѣемъ здѣсь парадоксальное явленіе: глубокое превращеніе вещества не сопровождается повидимому никакими выдѣленіями энергіи. Но эта кажущаяся аномалія исчезаетъ, если мы замѣтимъ, что здѣсь происходитъ не простое превращеніе, а сложное, т. е. сумма нѣсколькихъ простыхъ, и что положительное выдѣленіе въ одномъ изъ превращеній соотвѣтствуетъ отрицательному выдѣленію въ другомъ. Такъ разложеніе дитіоновокислаго кали нагрѣваніемъ мы можемъ мысленно раздѣлить на два превращенія: 1) разложеніе твердаго дитіоновокислаго кали на твердое сѣрниокислосе кали и твердый сѣрнистый ангидридъ, что сопровождается вѣроятно выдѣленіемъ тепла, и 2) переходъ твердаго сѣрнистаго ангидрида въ газъ, что должно сопровождаться поглощеніемъ тепла. Въ сущности говоря, энергія въ этой реакціи выделяется не въ явной, а въ скрытой формѣ, подобно тому, какъ выделяется она въ видѣ электричества, когда раствореніе металловъ происходитъ не на свободѣ, а внутри гальваннческихъ элементовъ. Такимъ образомъ къ измѣренію тепла въ непосредственно происходящихъ реакціяхъ неизбежно должна присоединиться теоретическая работа—анализъ этихъ реакцій. Только

термохимии; интересующіеся ею найдутъ дальнѣйшія указанія или въ приведенныхъ здѣсь мемуарахъ или въ ежегодникахъ. Изъ дѣятелей по этому вопросу можно привести еще Лавуазье и Лапласа, Грама, Абріа, Дюлонга, Девиля, Готейля, Поаундлера, Лугинина.

въ тѣхъ случаяхъ можно довольствоваться прямыми результатами опытовъ, гдѣ сравниваются реакціи, очень сходныя съ химической стороны и происходящія при физическихъ условіяхъ, почти одинаковыхъ. Я говорю *почти*, а не *точно* одинаковыхъ, потому что последнее невозможно: ибо съ употребленіемъ другихъ, даже сходныхъ веществъ мы вводимъ нѣсколько другія теплоемкости, теплопроводности, удѣльные вѣса, скорости диффузіи, точки кипѣнія и пр.

Вообще говоря, перечисленіе результатовъ калориметрическихъ измѣреній производится въ двухъ направленіяхъ: 1) изъ наблюдаемой реакціи часто требуется вывести выдѣленіе тепла, соответствующее болѣе простой реакціи. Это ничто иное, какъ косвенный способъ опредѣленія выдѣляемаго тепла, о которомъ было говорено выше; 2) выдѣляемое тепло приводится къ сравнимымъ состояніямъ веществъ.

Изъ всѣхъ реакцій, на которыя могутъ быть перечисляемы калориметрическія опредѣленія, наибольшее значеніе имѣютъ реакціи соединенія. Во первыхъ, если извѣстно тепло выдѣляемое при реакціи соединенія, то извѣстно и тепло соответствующее реакціи разложенія, потому что послѣднее равно и противоположно первому. Во вторыхъ, всякую сложную реакцію всегда можно разложить на реакціи соединенія и разложенія, а, слѣдовательно, зная теплоту образованія всѣхъ соединений, входящихъ въ составъ сложной реакціи, опредѣлимъ теплоту послѣдней, взявъ алгебраическую сумму выдѣленийъ тепла, соответствующихъ простымъ реакціямъ. Втретьихъ, показаніе тепла, выдѣляемаго при образованіи соединенія, служить однимъ изъ важныхъ признаковъ для характеристики его. Ибо, какъ мы видѣли въ I гл., знакъ и количество выдѣляемой энергіи при образованіи веществъ оказываетъ значительное вліяніе на его свойства. Къ сожалѣнію въ настоящее время имѣется еще недостаточно данныхъ, чтобы можно было перечислять наблюдаемое тепло въ разныхъ реакціяхъ на реакціи соединенія. Такъ напр. опредѣлено выдѣленіе тепла при образованіи многихъ солей въ растворахъ; но мы не можемъ перечислять эти величины на реакціи соединенія, напр. на соединенія ангидридовъ кислотъ съ безводными основаніями, потому что мы не имѣемъ термохимическихъ данныхъ для соединенія многихъ ангидридовъ съ водою. Точно также напр. теплота, выдѣляемая при дѣйствіи воды на безводныя окиси калия и натрія, вовсе неизвѣстна, и потому для всѣхъ щелочныхъ солей, даже когда извѣстно тепло, выдѣляемое при соединеніи ангидрида кислоты съ водою, нельзя перечислить теплоту образованія въ растворѣ на реакціи соединенія. Перечисленіе выдѣленийъ тепла на реакціи другихъ родовъ, напр. на двойныя разложенія, и даже сравненія выдѣляемаго тепла въ реакціяхъ, при совершенно специальныхъ условіяхъ, (напр. при нейтрализованіи кислотъ основаніями въ слабыхъ растворахъ) тоже имѣетъ свое значеніе,



хотя и болѣе частное; поэтому и на нихъ необходимо будетъ обратить вниманіе.

Необходимость брать вещества въ сравнимыхъ состояніяхъ, даже если разсматриваются аналогичныя простѣйшія реакціи, видна сама собою, если вспомнить нѣсколько реакцій. Такъ синтезъ ацетиленъ изъ твердаго углерода и газообразнаго водорода съ образованіемъ газообразнаго же продукта нельзя прямо сравнивать съ синтезомъ жидкой воды изъ двухъ газовъ, или газообразнаго хлористаго водорода изъ двухъ газовъ, или съ синтезомъ водороднаго палладія изъ газообразнаго водорода и твердаго палладія, и т. п. При образованіи ацетиленъ къ теплотѣ, выдѣляемой въ дѣйствиіе соединенія углерода съ водородомъ, присоединяется теплота испаренія и изомернаго превращенія углерода (та и другая отрицательная). Напротивъ того, при образованіи жидкой воды изъ тепла, выдѣляющагося при соединеніи водорода съ кислородомъ, должна быть вычтена теплота послѣдующаго превращенія, вовсе несоставляющая неотъемлемой принадлежности главнаго превращенія, теплота сжиженія воды. Такимъ образомъ, чтобы сравнивать реакціи по ихъ выдѣленію тепла, необходимо разсматривать ихъ при какихъ нибудь одинаковыхъ условіяхъ. Во всякомъ случаѣ выдѣленіе тепла при образованіи одного и того же соединенія не есть величина постоянная; она измѣняется съ измѣненіемъ изомерныхъ состояній, изъ которыхъ исходятъ, и даже просто съ измѣненіемъ температуры. И потому признаки того или другаго количества тепла, какъ представляющее теплоту образованія какого нибудь вещества, есть дѣло чисто условное, т. е. основанное на принятіи нѣкоторыхъ условій за нормальныя или общія для всехъ случаевъ. Вопросъ теперь въ томъ, какое состояніе веществъ наиболее удобно для сравненія ихъ въ термохимическомъ отношеніи. Томсенъ, и другіе предлагали сравнивать реакціи, происходящія въ слабыхъ водныхъ растворахъ. Но Бертелю показалъ, что такой способъ сравненія не можетъ считаться самымъ рациональнымъ. Во первыхъ, различныя вещества выдѣляютъ при своемъ раствореніи различныя количества тепла, и теплота растворенія, если для пронеходящихъ веществъ она иная, чѣмъ для дѣйствующихъ, можетъ вліять на общій тепловой эффектъ. Во вторыхъ, различныя вещества обладаютъ различною способностью соединяться съ водою въ гидраты, что значительно вліяетъ на ходъ реакцій и выдѣленіе тепла. Въ третьихъ, въ жидкомъ состояніи теплоемкости сильно измѣняются съ температурою, а измѣненіе теплоемкостей съ температурою имѣетъ своимъ результатомъ измѣненіе количества тепла, выдѣляемаго въ самой реакціи при разныхъ температурахъ<sup>1)</sup>. Вліяніе всехъ этихъ невыгодныхъ условій видно на слѣдующемъ примѣрѣ (Бертелю).

<sup>1)</sup> См. с. 17.

Разбавленная соляная кислота ( $\text{HCl} + 100\text{H}_2\text{O}$ ) выделяет:

	съ $\text{NaHO} + 100\text{H}_2\text{O}$	съ $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O} + 100\text{H}_2\text{O}$
при $0^\circ$	+11,7 к.	+12,5 к.
» +50	+12,6 »	+12,6 »
» 100	+10,5 »	+12,7 »

Такимъ образомъ натръ при нейтрализации соляной кислоты при  $50^\circ$  выделяетъ тоже количество тепла, какъ аміакъ, а при  $0^\circ$  больше чѣмъ аміакъ, при  $100^\circ$  меньше чѣмъ аміакъ. Между тѣмъ нашатырь въ водномъ растворѣ при  $100^\circ$  обнаруживаетъ уже несомнѣнные признаки разложенія, чего нельзя сказать про хлористый натрій: такимъ образомъ, несмотря на большее выдѣленіе тепла, нашатырь при  $100^\circ$  оказывается менѣе постояннымъ, чѣмъ хлористый натрій, что противорѣчитъ большинству фактовъ. Другой подобный примѣръ представилъ Фавръ <sup>1)</sup>, который прямымъ опытомъ нашелъ, что хлористый барій (въ растворѣ) при двойномъ разложеніи съ сѣрноюкислымъ натромъ (въ растворѣ) выделяетъ различныя количества тепла при различныхъ температурахъ. А именно:

Температура	Выдѣленіе тепла
+ $8,7^\circ$	+6,578 к.
19,85	5,120 »
24,65	4,648 »

Поэтому лучше сравнивать выдѣленія тепла въ отсутствіи растворителей и притомъ въ газообразномъ или твердомъ состояніи веществъ. Теплоемкость въ этихъ двухъ состояніяхъ хотя иногда тоже измѣняется съ температурою (напр. уголь, углекислота), но вообще эти измѣненія менѣе значительны, чѣмъ въ жидкомъ состояніи. Твердое состояніе имѣетъ преимущество предъ газообразнымъ: 1) потому что мы можемъ получить въ твердомъ состояніи несравненно большее число веществъ, чѣмъ въ газообразномъ, 2) потому что переходъ въ твердое состояніе несуществимъ для некоторыхъ газовъ и жидкостей лишь потому, что мы не имѣли еще достаточно низкихъ температуръ, тогда какъ переведеніе въ газообразное состояніе огромнаго количества веществъ вовсе невозможно, потому что они разлагаются, т. е. перестаютъ существовать, наконецъ 3) преимущество твердаго состоянія основано на существованіи законовъ Дюлонга-Пэти и Коппа. Вслѣдствіе существованія этихъ законовъ теплота, выдѣляемая при реакціи твердыхъ веществъ, продукты которыхъ тоже тверды, не должна, измѣняться съ температурою, какъ это видно изъ общей формулы, выражающей измѣненіе выдѣляемаго тепла съ температурою. Эта формула

$$Q_t = Q_T + U - V$$

<sup>1)</sup> Журн. Хим. Общ. 1874 [2], 10.

показываетъ, что  $Q_t = Q_T$ , если  $U = V$ .  $U$  есть количество тепла, затрачиваемое на переведеніе веществъ до реакціи отъ температуры  $t$  до  $T$ : оно равно суммѣ произведеній пзъ  $(T-t)$  на теплоемкости и количества веществъ, участвующихъ въ реакціи, или  $(T-t)\Sigma cm$ . Точно также  $V$  представляетъ тепло, отдаваемое при охлажденіи продуктовъ реакціи отъ  $T$  до  $t$ : оно тоже состоитъ изъ суммы произведеній теплоемкостей на массы и на промежутокъ температуръ:  $(T-t)\Sigma c'm$ . Слѣдовательно выраженіе приметъ такой видъ

$$Q_t = Q_T + (\Sigma cm - \Sigma c'm) (T-t).$$

Если выдѣляемое тепло отнесено не къ 1 вѣсу, а къ вѣсу пропорціональному паю, т. е. паю выраженному въ грамахъ, когда най водорода = 1 гр., и если реакція представляется какъ происходящая въ твердомъ состояніи,  $\Sigma cm$  есть ли что иное какъ сумма молекулярныхъ теплоемкостей веществъ, участвующихъ въ реакціи, а  $\Sigma c'm$ —сумма молекулярныхъ теплоемкостей происходящихъ веществъ <sup>1)</sup>. А такъ какъ, по закону Коппа, въ твердомъ состояніи молекулярная теплоемкость соединенія приблизительно равна суммѣ атомныхъ теплоемкостей элементовъ, входящихъ въ его составъ, и такъ какъ всѣ элементы, входящіе въ составъ соединеній до реакціи, войдутъ въ томъ же числѣ пасвъ въ соединеніи послѣ реакціи, то, понятно, что  $\Sigma cm = \Sigma c'm$ , и слѣдовательно  $Q$  съ температурою не измѣняется.

На основаніи всѣхъ этихъ соображеній Бертелю и считаетъ наиболѣе рациональнымъ перечислять теплоту реакцій по возможности на твердое состояніе веществъ. Для того чтобы сдѣлать это перечисленіе, когда реакція наблюдалась между жидкими веществами или въ растворахъ, необходимо знать теплоту плавленія и растворенія всѣхъ участвующихъ веществъ. Такъ какъ для многихъ веществъ и въ томъ числѣ для наиболѣе важныхъ въ химическомъ отношеніи элементовъ, кислорода, хлора, водорода, азота, мы не знаемъ этихъ величинъ, то мы не можемъ и перечислять всѣ реакціи на твердое состояніе. Можно даже сказать, что въ настоящее время только сравнительно малая часть реакцій допускаетъ это перечисленіе. Самое перечисленіе производится такимъ образомъ. Обозначимъ чрезъ

$S$  тепло, выдѣляемое въ реакціи нѣсколькихъ твердыхъ веществъ, превращающихся вълѣдствіе реакціи тоже въ твердыя вещества,

$q_t$  тепло, выдѣляемое при реакціи тѣхъ же веществъ предварительно растворенныхъ (или расплавленныхъ) и потомъ смѣшанныхъ при температурѣ  $t$ .

<sup>1)</sup> Молекулярная теплоемкость есть количество тепла, потребное для нагреванія 1 молекулы вещества, выраженной въ грамахъ, на 1°.

$D_t, D'_t, \dots$  теплота, выделяемая при раствореніи (или плавленіи) каждаго изъ участвующихъ въ реакціи твердыхъ веществъ при температурѣ  $t$ .

$\Delta_t, \Delta'_t, \dots$  теплота растворенія (или плавленія) при температурѣ  $t$  каждаго изъ происходящихъ твердыхъ веществъ.

Тогда

$$S = \Sigma D_t + q_t - \Sigma \Delta_t.$$

Доказательство этого уравненія тоже, какъ и уравненія (10) въ I гл.; оно составляетъ необходимое слѣдствіе того закона, что теплота, выделяемая при переходѣ изъ одного состоянія въ другое, опредѣляется только начальнымъ и конечнымъ состояніемъ и не зависитъ отъ пути, которымъ переходъ совершается, если только при этомъ не совершалось значительной механической работы. Теплота  $S$ , какъ показано выше, отъ температуры не зависитъ. Такимъ образомъ совершеніе реакціи представляется слѣдующимъ образомъ. Берутся твердые вещества, ихъ плавятъ или растворяютъ, производятъ реакцію между ними, и затѣмъ снова выделяютъ изъ раствора или жидкаго состоянія происшедшія при реакціи вещества, и при каждомъ изъ этихъ послѣдовательныхъ превращеній измѣряется развивающееся тепло. Алгебраическая сумма этихъ количествъ тепла и дастъ величину  $S$ .

Въ слѣдующихъ далѣе таблицахъ будутъ приведены количества тепла, выделяемая при образованіи главнѣйшихъ соединений. Я не намѣренъ приводить въ нихъ всѣ извѣстныя опредѣленія тепла. Полное перечисленіе этого рода данныхъ не должно входить въ физическую химию, которая не изучаетъ отдѣльныхъ веществъ; между тѣмъ выдѣленіе тепла служатъ однимъ изъ важныхъ способовъ характеристики веществъ. И если до сихъ поръ они не приводились въ учебникахъ при описаніи отдѣльныхъ веществъ, то вѣроятно въ слѣдствіе малочисленности данныхъ и шаткости большей части ихъ, бывшей до недавняго времени, когда предприняты были обширныя и точныя работы Бертелло, Томсена и др. И нѣтъ сомнѣній, что въ будущемъ количества выделяемаго тепла при образованіи веществъ будутъ такъ же приводиться при описаніи ихъ, какъ теперь приводятся удѣльные вѣса, точки плавленія, растворимости и пр.

Какъ неточны были термохимическія данныя, считавшіяся лучшими еще очень недавно, видно напр. изъ сравненія чиселъ Фавра и Зильбермана съ числами Томсена и Бертелло. Числа Томсена и Бертелло почти всегда совпадаютъ другъ съ другомъ, несмотря на то, что оба изслѣдователя работали независимо одинъ отъ другаго съ аппаратами различнаго устройства и съ употребленіемъ различныхъ приемовъ. Но и у нихъ являються иногда порядочныя разногласія. Такъ напр. Томсенъ употреблялъ во многихъ случаяхъ способъ окисленія хлорною водою, измѣрялъ выделяющееся при этомъ тепло и вычислялъ изъ него теплоту, которая выдѣлилась бы при окисленіи вмѣсто

хлорной воды чистымъ кислородомъ. Но Бертело показалъ, что хлорная вода вовсе не годится для калориметрическихъ опредѣленій, потому что даетъ противорѣчивые результаты при условіяхъ повидимому одинаковыхъ <sup>1)</sup>). Несмотря на эти и другіе источники ошибокъ, всетаки большая часть данныхъ Бертело и Томсена очень согласны между собою, какъ это видно изъ приведенныхъ ниже таблицъ, гдѣ числа Бертело и Томсена приведены парочно отдѣльно одинъ отъ другихъ, такъ какъ въ этомъ согласіи заключается одно изъ доказательствъ истинности термохимическихъ данныхъ <sup>2)</sup>). Нужно замѣтить еще что кромѣ согласія между собою опредѣленій, произведенныхъ разными изслѣдователями, вѣрность чиселъ можетъ имѣть другую гарантію — согласіе чиселъ для одной и той же реакціи, опредѣленныхъ прямымъ и косвеннымъ путемъ, или нѣсколькими косвенными путями.

При взглядѣ на многочисленную термохимическую литературу и на множество чиселъ добытыхъ, въ особенности въ последнее время, можно бы подумать, что уже большая часть реакцій опредѣлена термохимически. Но при ближайшемъ знакомствѣ съ этими числами оказывается, что эта масса чиселъ составляетъ только малую долю того, что предстоитъ сдѣлать. Не говоря уже о томъ, что для множества реакцій, въ особенности въ органической химіи, нѣтъ никакихъ чиселъ, но и тѣмъ, которыя уже имѣются, не достаетъ еще очень многого. Во первыхъ, многимъ числамъ нельзя довѣрять. Во вторыхъ, какъ упоминалось уже выше, для перечисленія многихъ реакцій на твердое состояніе не достаетъ опредѣленій теплоты растворенія, сжиженія и отвердѣванія. Въ третьихъ для перечисленія на реакціи соединенія часто не достаетъ опредѣленій теплоты образованія гидратовъ и т. п. Наконецъ нужно прибавить, что желательна еще большая точность въ опредѣленіяхъ, чѣмъ та которая достигнута; ибо различія въ числахъ Бертело и Томсена очень часто составляютъ нѣсколько десятыхъ большой калоріи, и Бертело считаетъ иногда бесполезнымъ приводить вторую десятичную. Нѣкоторая грубость теперешнихъ термохимическихъ чиселъ видна также и изъ того, что принимаютъ въ расчетъ только выделяющееся тепло, но не обращаютъ вниманія на положительную или отрицательную работу, происходящую вслѣдствіе малыхъ, но измѣримыхъ измѣненій объемовъ въ реакціяхъ. Не-

<sup>1)</sup> Если хлоръ дѣйствуетъ на растворъ фдкаго кали, то результаты получаются постоянные, и растворъ этотъ въ свою очередь даетъ постоянные результаты при дѣйствіи его на восстанавливающія вещества. Поэтому опособъ окисленія хлоромъ, основанный на предварительномъ раствореніи его въ фдкоиъ кали, не влечетъ за собою ошибокъ въ опредѣленіяхъ. Подробности объ этомъ см. рефератъ въ Ж. Х. О. 1873, [2], 338.

<sup>2)</sup> Для сравненія приведены въ нѣкоторыхъ таблицахъ тоже числа Фивра и Зильбермана. Иногда впрочемъ числа ихъ составляютъ единственные данные для теплоты образованія соединеній.

достаточной чувствительности современных калориметрических определений должно впрочем приписать также то обстоятельство, что изомеры иногда почти не различаются въ количества тепла, выделяемаго въ одной и той же реакціи.

ТАБЛИЦА I.

### Выделение тепла при образовании соединений элементовъ съ кислородомъ.

Составъ и молекула соединенія.	Выделяемое тепло въ большихъ калорияхъ <sup>1)</sup> .	Изъ какомъ состояніи были элементы до образов. соединенія.	Состоянію полученаго продукта.	Имя наблюдателя.	Теплота выделяемая при образованіи 1 грамма соединенія.
H <sub>2</sub> O	+68,64	Газы	Жидкость	Среднее изъ чиселъ Фавра и Зильбермана и Томсена	+3,81
	+58,98		Газъ		+3,27
HO <sup>2)</sup>	+23,34	»	Жидкость	тоже	+1,36
	-18,04		Газъ		Томсень
Cl <sub>2</sub> O	-24,18	»	»	Фавръ и Зильберманъ	-0,27
	-8,6		Газы въ прис. воды		Водн. растворъ
I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-5,8	тоже	тоже	Бертело	—
	+41,96		—		Томсень
SO <sub>2</sub>	+27,92	—	—	Дитъ	+0,08
	+71,07		тверд. S, O газъ		Газъ
SO <sub>3</sub>	+77,6	тоже	»	Среднее изъ чиселъ Дюлонга, Гесса, Андрияса, Фавра и Зильбермана.	+1,21
	+103,26		—		—
SeO <sub>2</sub>	+128,22	—	—	Фавръ и Зильб. <sup>3)</sup>	+1,60
	+57,71		тверд. Se, O газъ		тверд.
N <sub>2</sub> O	-17,88	газы	газъ	Среднее изъ чиселъ Томсена и Фавра и Зильбермана.	-0,40
	—		газы		газъ
NO	-43,3	»	»	»	-0,85
N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-65,6	»	»	»	-0,53
NO <sub>2</sub>	-24,3	»	»	»	-0,53
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-44,8	»	»	»	-0,41

<sup>1)</sup> Выделяемое тепло отнесено къ пайному, или молекулярному вѣсу соединенія, выраженному въ граммахъ, напр. +68,64 для образованія воды значить 2 гр. водорода при горѣніи съ 16 гр. кислорода выделяютъ столько тепла, что могутъ нагрѣть 68,64 килограмма воды на 1°.

<sup>2)</sup> Образованіе 2HO изъ H<sub>2</sub>O+O отвѣчаетъ поглощенію тепла -23,07 к. (Томсень).

<sup>3)</sup> Фавръ и Зильберманъ нашли это число изъ опредѣленія тепла, выделяемаго при окисленіи свры хлорноватистой кислотой; разногласіе ихъ опредѣленія съ опредѣленіемъ Томсена вѣроятно произошло отъ того, что для теплоты образованія хлорноватистой кислоты они нашли слишкомъ большую величину.

Составъ и молекула соединенія.	Выдѣляемое тепло въ большихъ калоріяхъ.	Въ какомъ состояніи были элементы до образов. соединенія.	Состояніе полученнаго продукта.	Имя наблюдателя.	Теплота выдѣляемая при образованіи 1 грамма соединенія.
$P_2O_5$	+380,98	бѣл. тверд. Р и газообр. О	тверд.	Фавръ и Зильберманъ <sup>1)</sup>	+2,68
	+324,44	красн. тв. Р и газообр. О	»		+2,28
$As_2O_3$	+150,73	тверд. As, О газъ	тв. фарф.	Фавръ и Зильберманъ <sup>2)</sup>	+0,76
	+153,39	тоже	тв. стекла.		+0,77
	+154,59	—	—	Томсенъ	+0,78
$As_2O_5$	+221,57	—	—	Фавръ и Зильберманъ	+0,96
	+219,40	—	—	Томсенъ	+0,95
CO	+29,91	древ. С, газ. О	газъ	Фавръ и Зильб.	+1,06
$CO_2$	+96,96 <sup>3)</sup>	тоже	»	Томсенъ, среднее	+2,20
$ZnO$	+84,03	тв. Zn, газ. О	тверд.	Фавръ и Зильберманъ	+1,03
	+85,4	тоже	»	Томсенъ	—
$Ag_2O$	+12,22	тв. Ag, газ. О	»	Фавръ и Зильберманъ	+0,05
	+5,90	»	»	Томсенъ	+0,02
$PbO$	+55,06	тв. Pb, газ. О	»	Фавръ и Зильберманъ	+0,24
	+50,3	»	»	Томсенъ	+0,22
$Hg_2O$	+42,2	—	»	»	+0,10
$HgO$	+30,66	—	»	»	+0,14
$Cu_2O$	+40,81	тв. Cu, газ. О	»	»	+0,28
$CuO$	+37,16	»	»	»	+0,46
$SnO$	+73,8	тв. Sn, газ. О	»	Дюлонгъ	+0,55
$SnO_2$	+145,4	»	»	»	+0,97
$SiO_2$	+219,24	аморфн. Si	»	Троостъ и Готфрейль	+3,65
$Bo_3O_3$	+317,2	аморфн. Bo	»	»	+4,53
$KNO_3$	+104,3 <sup>4)</sup>	—	»	Томсенъ	+1,85
$NaHO$	+102,3 <sup>4)</sup>	—	»	»	+2,55
$MgH_2O_2$	+218 <sup>4)</sup>	—	»	»	+3,41

<sup>1)</sup> Фосфоръ окислялся хлорноватистой кислотою, потому числа вѣроятно слишкомъ велики.

<sup>2)</sup> As окислялся хлорноватистой кислотою.

<sup>3)</sup> По Андрьёсу при образованіи  $CO_2$  выдѣляется изъ древеснаго угля +94,80 (+2,10 на 1 гр.  $CO_2$ ), изъ графита +93,33 (+2,12 на 1 гр.  $CO_2$ ), изъ алмаза +93,89 (+2,13 на 1 гр.).

<sup>4)</sup> Эти числа относятся къ образованію гидратовъ изъ М, Н и О.

ТАБЛИЦА II.  
Соединения элементов съ галоидами.

Составъ и молекула соединенія.	Выдѣляемое тепло при образованіи соединенія.	Состояніе элементовъ при образованіи соединенія.	Состояніе полученнаго продукта.	Имя наблюдателя.	Тепло, выдѣляемое на 1 гр. соединенія.
HCl	+ 22,0	Газы.	газь	Томсенъ	+ 0,60
HBr	+ 8,4	»	»	»	+ 0,10
HI	- 3,60	тврд. I, газ. H	»	Фавръ и Зильберн.	- 0,02
	- 6,04	тоже	»	Томсенъ	- 0,04
	- 0,4	газообр. I, газ. H	»	»	- 0,00 3
KCl	+ 105,6	тврд. K, газ. Cl	тврд.	»	+ 1,41
KBr	+ 95,0	—	»	»	+ 0,79
KI	+ 79,8	—	»	»	+ 0,48
NaCl	+ 97,7	тв. Na, газ. Cl	»	»	+ 1,67
LiCl	+ 93,8	тв. Li, газ. Cl	»	»	+ 2,20
MgCl <sub>2</sub>	+ 151,0	тв. Mg, газ. Cl	»	»	+ 1,59
Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	+ 321,8	тв. Al, газ. Cl	»	»	+ 1,20
CuCl	+ 32,87	тв. Cu, газ. Cl	»	»	+ 0,33
CuBr	+ 24,98	—	»	»	+ 0,17
CuI	+ 16,26	—	»	»	+ 0,08
CuCl <sub>2</sub>	+ 51,6	тв. Cu, газ. Cl	»	»	+ 0,38
AgCl	+ 34,80	тв. Ag, газ. Cl	»	Фавръ и Зильберн.	+ 0,24
	+ 29,38	»	»	Томсенъ	+ 0,20
AgBr	+ 25,62	—	»	Фавръ и Зильберн.	+ 0,13
	+ 22,70	—	»	Томсенъ	+ 0,12
AgI	+ 18,65	тв. Ag, тв. I	»	Фавръ и Зильберн.	+ 0,08
	+ 13,80	»	»	Томсенъ	+ 0,05
PbCl <sub>2</sub>	+ 89,46	тв. Pb, газ. Cl	»	Фавръ и Зильберн.	+ 0,32
	+ 82,77	»	»	Томсенъ	+ 0,29
PbBr <sub>2</sub>	+ 65,60	—	»	Фавръ и Зильберн.	+ 0,17
	+ 64,45	—	»	Томсенъ	+ 0,17
PbI <sub>2</sub>	+ 46,41	—	»	Фавръ и Зильберн.	+ 0,10
	+ 39,67	—	»	Томсенъ	+ 0,08
TlCl	+ 48,58	тв. Tl, газ. Cl	»	»	+ 0,20
TlBr	+ 41,29	—	»	»	+ 0,14
TlI	+ 30,18	—	»	»	+ 0,09
HgCl <sub>2</sub>	+ 63,16	—	»	»	+ 0,23
HgBr <sub>2</sub>	+ 50,55	—	»	»	+ 0,14
HgI <sub>2</sub>	+ 34,31	—	»	»	+ 0,07
AuCl	+ 5,81	—	»	»	+ 0,02
AuBr	- 0,08	—	»	»	- 0,0003
AuI	- 5,52	—	»	»	- 0,01
AuCl <sub>3</sub>	+ 22,82	—	»	»	+ 0,07



Составъ и меле- кула соединенія.	Выдѣляемо тепло при образованіи соединенія.	Состояніе элементовъ при образованіи соединенія.	Состояніе полученнаго продукта.	Имя наблюдателя.	Тепло, выдѣляемое на 1 гр. соеди- ненія.
$AuBr_3$	+ 8,85	—	тверд.	Томсенъ	+ 0,02
$FeCl_2$	+ 82,0	—	»	»	+ 0,64
$Fe_2Cl_6$	+192,0	—	»	»	+ 0,59
$MnCl_2$	+112,0	—	»	»	+ 0,88
$ZnCl_2$	+ 97,2	—	»	»	+ 0,71
$CdCl_2$	+ 93,2	—	»	»	+ 0,51
$BoCl_3$	+104,0	—	газъ	Троостъ и Готъ.	+ 0,88
$SiCl_4$	+157,6	аморфн. Si, газ. Cl	жидк.	»	+ 0,92
	+165,7	крист. Si, газ. Cl	»	»	+ 0,97
$PCl_3$	+ 68,9 <sup>1)</sup>	—	газъ	Бертело и Дуглиннъ	+ 0,50
$PCl_5$	+107,8 <sup>2)</sup>	—	тверд.		+ 0,51
$PBr_3$	+ 42,6	—	жидкость		+ 0,15
$AsCl_3$	+ 74,6	—	жидк.	Андрюсъ	+ 0,41
$SbCl_3$	+ 86,3	—	тверд.	»	+ 0,37
$NCl_3$	— 38,1	—	жидк.	Дюлонгъ, Готфейль, среднее	— 0,31

<sup>1)</sup> Если  $PCl_3$  жидкость, то выдѣленіе тепла +75,8.

<sup>2)</sup> При соединеніи  $PCl_3$  съ  $Cl_2$  выдѣлится тепла +32,0 ( $PCl_5$  твердый).

## ТАБЛИЦА III.

## Соединенія элементовъ съ водородомъ.

Составъ и молекула соединения.	Выделяемое тепло при образованіи соединения.	Состояніе элементовъ при образованіи соединения.	Состояніе продукта реакціи.	Имя наблюдателя.	Тепло, выделяемое при образованіи 1 гр. соединения.
H <sub>2</sub> O	} См. табл. I и II.				
HCl					
HBr					
HI					
H <sub>2</sub> S		+ 2,74	—	газъ	Фавръ и Зильберм.
	+ 4,51	—	»	Томсень	+ 0,13
H <sub>2</sub> Se	— 5,4	красн. Se, газ. H (при обык. темп.)	»	Готъейль	— 0,06
NH <sub>3</sub>	+ 22,73	газы	»	Фавръ и Зильберм.	+ 1,33
	+ 26,71	»	»	Томсень	+ 1,53
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	— 64	алмазъ, газ. H	»	Бертело	— 2,46
	— 58	древ. C, газ. H	»	»	— 2,23
	— 48,27	—	»	Томсень	— 1,85
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	— 8	алмазъ, газ. H	»	Фавръ и Зильберм.	— 0,28
	— 4,16	—	»	Томсень	— 0,14
C <sub>2</sub> H <sub>10</sub>	+ 5,4	алм. газообр. H	»	вычисл. Бертело	+ 0,07
CH <sub>4</sub>	+ 22,0	при 0°	»	} изъ теплоты горѣнія, опредѣл. Фавромъ и Зильберм.	+ 1,37
	+ 23,2	при 200°	»		+ 1,45
	+ 24,0	» 600°	»		+ 1,50
	+ 23,76	—	»		Томсень
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	+ 14	—	»	Бертело <sup>1)</sup>	+ 0,47
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0	—	жидк.	Бертело <sup>1)</sup>	0
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	+ 68,69	—	теревенъ	} Фавръ и Зильберманъ	+ 0,50
	+ 42,85	—	терп. масло		+ 0,31
	+ 30,30	—	лимонное м.		+ 0,22
Pd <sub>2</sub> H	+ 4,15	тв. Pd, газ. H	тврд.	Фавръ	+ 0,02
	+ 4,14	тоже. при 20°	»	} вычислено Мутье на основаніи диссоціаци, изслѣд. Трост. и Готъ. <sup>2)</sup>	—
K <sub>2</sub> H	+ 9,30	тв. K, газ. H при 330°	»		+ 0,11
Na <sub>2</sub> H	+ 13,00	тв. Na, газ. H при 330°	»		+ 0,27

<sup>1)</sup> Вычислено, основываясь на аналогіяхъ.<sup>2)</sup> См. с. 15.

ТАБЛИЦА IV.

Соединенія углерода съ элементами <sup>1)</sup>.

Составъ и молекула соединенія.	Выдѣляемое тепло при образованіи соединенія на 1 мол.	Состояніе продукта реакціи.	Тепло, выдѣляемое при образованіи 1 гр. соединенія.	Составъ и молекула соединенія.	Выдѣляемое тепло при образованіи соединенія на 1 мол.	Состояніе продукта реакціи.	Тепло, выдѣляемое при образованіи 1 гр. соединенія.
CO	см.			C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> O	+ 53	жидк.	+ 0,71
CO <sub>2</sub>	I табл.			(эфиръ об.)			
Углеводороды	см.			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	+ 46	»	+ 1,04
	III табл.			(альдегидъ)	+ 40	газъ	—
CS <sub>2</sub>	— 15,6 <sup>2)</sup>	газъ	— 0,20	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	+ 65	жидк.	+ 1,12
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	— 9,2	жидк.	—	(анетонъ)			
C <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	— 82	газъ	— 1,57	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	+ 69	»	+ 1,19
C <sub>2</sub> NH	— 14,1	»	— 0,52	пропалад.)			
	— 8,4	жидк.	—				
CNCl	— 21,5	газъ	— 0,34	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	{ 87,4	газъ	—
	— 13,2	жидк.	—		{ 93	жидк.	+ 2,02
	— 23,1	тверд.	— 0,15		{ 95,5	тверд.	—
CNI	— 23,1				{ 109,9	газъ	—
KCN	+ 45,7	»	+ 0,70	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	{ 116	жидк.	+ 1,93
NH <sub>4</sub> CN	+ 32,7	»	+ 0,74	(укс. кисл.)	{ 118,4	тверд.	—
HgC <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	— 20,4	»	— 0,08	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+ 197	»	+ 2,18
AgCN	— 18,6	»	— 0,13	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> OSl	{ 63,5	жидк.	+ 0,80
KCNO	+ 116,5	»	+ 1,43	(дл. анет.)			
KCHO <sub>2</sub>	+ 155,1	»	+ 1,84	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> OBг	+ 53,6	»	+ 0,43
KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	+ 174,2	»	+ 1,77	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> OI	+ 39	»	+ 0,22
K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	+ 323,6	»	+ 1,94	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	+ 150	»	+ 1,47
CH <sub>2</sub> O	+ 62	жидк.	+ 1,93	(укс. анг.)			
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	+ 74	»	+ 1,60	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	+ 155	»	+ 1,76
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	+ 34	—	+ 0,36	(яса. в.)			
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	+ 265 <sup>3)</sup>	тверд	+ 1,47	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+ 169	тверд.	+ 1,92
(глюкоза)				(оксамидъ)			

<sup>1)</sup> Въ этой таблицѣ приведено тепло образованія углеродистыхъ соединеній изъ элементовъ, напр. для KCN въ реакціи соединенія C съ K и N. При этомъ C предполагается въ видѣ алмаза, а H, O, Cl газообразные. Самые числа вычислены Бертелло преимущественно на основаніи теплоты горѣнія, опредѣленной Фавромъ и Зильберманомъ, самимъ Бертелло и другими. Числа этой таблицы взяты (кроме чиселъ выражающихъ теплоту образованія 1 гр. вещества) изъ таблицъ Бертелло, помѣщенныхъ въ *Annaire pour l'an 1877 publié par le Bureau des Longitudes*.

<sup>2)</sup> Если при вычисленіи пользоваться числомъ Фавра и Зильбермана для тепл. горѣнія S, то поглощеніе тепла при образованіи CS<sub>2</sub> — 19,3 в.

<sup>3)</sup> Вычислено на основаніи аналогій.

Эти таблицы дают повод остановиться на слѣдующихъ вопросахъ: на раздѣленіи реакцій на *экзотермическія* и *эндотермическія*, на выдѣленіи тепла при *соединеніи* двухъ элементовъ въ *разныхъ пропорціяхъ* и на связи между количествами выдѣляемаго тепла и *постоянствомъ соединенія*.

Изъ приведенныхъ таблицъ, показывающихъ выдѣленіе тепла при образованіи простѣйшихъ соединеній изъ элементовъ, видно, что не всегда образованіе ихъ отвѣчаетъ положительному выдѣленію тепла, но иногда выдѣленіе тепла отрицательное, т. е. происходитъ поглощеніе тепла. Реакціи перваго рода называются *экзотермическими*, реакціи втораго—*эндотермическими*. Образованіе соединеній съ поглощеніемъ тепла замѣчается не только въ соединеніяхъ перваго порядка, но и въ соединеніяхъ втораго порядка, т. е. образованныхъ чрезъ соединеніе сложныхъ веществъ. Соединенія, образованныя изъ элементовъ экзотермическою реакціею, заключаютъ менѣе потенциальной энергіи, чѣмъ элементы, изъ которыхъ они произошли. Напротивъ того соединенія, образованныя эндотермическою реакціею, содержатъ больше скрытой энергіи, чѣмъ ихъ составныя части. Это возрастаніе скрытой энергіи выражается въ ихъ бѣльшей способности къ химическимъ реакціямъ. Сверхъ того фактъ поглощенія энергіи оказываетъ большое вліяніе на способы образованія эндотермическихъ соединеній. Изъ этого видно, что различіе между эндо и экзо-термическими соединеніями очень существенно, что конечно не исключаетъ переходныхъ случаевъ.

Химическая активность эндотермическихъ соединеній выражается различно. Нѣкоторые изъ нихъ отличаются взрывчатостью, очень легкою разлагаемостью, при чемъ разложеніе, начавшееся вслѣдствіе какой-либо причины въ одной точкѣ, быстро распространяется съ выдѣленіемъ тепла, а часто и свѣта чрезъ всю массу. Къ такимъ взрывчатымъ соединеніямъ 1-го порядка принадлежатъ хлористый азотъ,  $\text{NCl}_3$ , хлорноватистый ангидридъ,  $\text{Cl}_2\text{O}$ , а также вѣроятно и остальные окислы хлора  $\text{Cl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ClO}_2$ . Другая категория эндотермическихъ соединеній, хотя и не имѣетъ взрывчатой разлагаемости, но зато представляетъ очень большую способность къ другимъ превращеніямъ: къ реакціямъ соединенія и полимеріи. Вѣрно замѣчено, что вслѣдствіе такой способности къ реакціямъ соединенія эти вещества дѣлаются похожими на элементы. Къ такимъ принадлежатъ: ацетиленъ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , этиленъ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , цианъ,  $\text{C}_2\text{N}_2$ . Наконецъ третья группа эндотермическихъ соединеній не способна ни къ взрывчатому разложенію, ни къ особенно легкому вхожденію въ реакціи соединенія. Но и въ нихъ видна нѣкоторая особенная активность: такъ кислородъ окисловъ азота легче окисляетъ многія вещества, чѣмъ свободный кислородъ; воспламеняемость на воздухѣ сѣрнистаго углерода несравненно сильнѣе, чѣмъ воспламеняемость угля и сѣры; водородъ йодистаго водорода легче вступаетъ въ реакціи, чѣмъ свободный, вслѣдствіе чего и

производить посредствомъ водорода многія реакціи возстановленія, неудающіяся другими способами.

По отношенію къ образованію своему эндотермическія соединенія 1-го порядка имѣютъ ту общую черту, что никогда не образуются они при простомъ соприкосновеніи элементовъ при обыкновенной температурѣ. Всегда для образованія ихъ или нужна очень высокая температура или одновременное совершеніе какой нибудь экзотермической реакціи. Но мы не знаемъ еще, не слѣдуетъ ли и этотъ второй способъ образованія ихъ сводить на первый. Можно представить себѣ, что внутри массы веществъ, находящихся въ экзотермической реакціи, на мгновеніе получаютъ высокія температуры, достаточныя для нагреванія соедѣнныхъ частицъ до той степени, при которой онѣ дѣлаются способными образовать извѣстное эндотермическое соединеніе. Чтобы это произошло нужно: 1) чтобы выдѣленіе тепла въ экзотермической реакціи было таково, чтобы при исключительномъ потребленіи его на нагреваніе происходящаго въ экзотермической реакціи соединенія получалась очень высокая температура, 2) чтобы частицы веществъ, способныхъ войти въ эндотермическую реакцію и находящихся въ тѣсной смѣси или растворѣ съ веществами, реагирующими съ выдѣленіемъ тепла, — нагревались бы ранѣе, чѣмъ какое нибудь тѣло, погруженное въ реагирующую смѣсь, 3) чтобы эндотермическая реакція совершалась быстрѣе, чѣмъ охлажденіе нагрѣтыхъ частицъ. Два способа образованія эндотермическихъ соединеній, помощью очень высокой температуры и посредствомъ одновременной экзотермической реакціи, видны изъ слѣдующихъ примѣровъ. Азотъ съ кислородомъ соединяются при дѣйствіи электрическихъ искръ, уголь съ водородомъ соединяются при дѣйствіи вольтовой дуги; съ другой стороны хлоръ соединяется съ кислородомъ въ хлорноватистый ангидридъ при дѣйствіи хлора на окись ртути, когда совершается экзотермическая реакція соединенія ртути съ хлоромъ; хлоръ соединяется съ азотомъ при дѣйствіи хлора на аміакъ, слѣдовательно, когда совершаются двѣ экзотермическія реакціи, соединеніе водорода съ хлоромъ и аміака съ хлороводородомъ.

Эти способы образованія эндотермическихъ соединеній свойственны однако не исключительно имъ, потому что и многія экзотермическія соединенія также чаще не образуются изъ элементовъ, какъ при высокихъ температурахъ или при содѣйствіи какой нибудь посторонней энергіи. Такъ водородъ не соединяется съ азотомъ прямо, несмотря на то, что образованіе аміака сопровождается выдѣленіемъ тепла; точно также ни водородъ, ни углеродъ, ни сѣра не соединяются съ кислородомъ при обыкновенной температурѣ, и т. п. Я уже упоминалъ въ предыдущей главѣ, что образованію соединеній часто должна предшествовать подготовка веществъ, дѣлающая ихъ способными къ соединенію. Такая предварительная переработка можетъ требоваться, какъ въ

экзотермическихъ, такъ и въ эндотермическихъ соединеніяхъ. Разница только въ томъ, что первыя иногда происходятъ и безъ нея, тогда какъ вторыя, насколько это извѣстно для соединеній 1-го порядка, никогда не образуются непосредственно.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда эндотермическое соединеніе бываетъ способно образоваться при высокой температурѣ, возможно, что при возвышеніи температуры мѣняется знакъ выделяемой энергіи. Такъ уголь, при возвышеніи температуры сильно увеличиваетъ свою теплоемкость, и все показываетъ, что онъ переходитъ въ болѣе активное состояніе, въ которомъ можетъ быть его соединеніе съ водородомъ сопровождается выдѣленіемъ тепла.

Если мы обратимъ вниманіе на соединенія, образованныя одинаковыми элементами, но въ *разныхъ пропорціяхъ*, то увидимъ, что выдѣленія тепла при образованіи ихъ всегда бываютъ различны; и различіе замѣчается какъ при сравненіи тепла, выделяемаго на пайные вѣса различныхъ соединеній, такъ и при сравненіи тепла выделяемаго на равные вѣса соединеній. Изъ различныхъ степеней окисленія иногда высшая степень, иногда низшая образуется съ наибольшимъ выдѣленіемъ тепла. Такъ напр. низшая степень окисленія водорода при своемъ образованіи выделяетъ на 1 гр. больше тепла, чѣмъ высшая: при образованіи  $H_2O$  на 1 гр. выдѣляется + 3,81, при образованіи же  $HO$  на 1 гр. выдѣляется + 1,36. При образованіи окисловъ азота наибольшее поглощеніе тепла соответствуетъ окиси азота,  $NO$ , именно — 1,44 на 1 гр.; отъ этого окисла при измѣненіи состава въ обѣ стороны, количество поглощеннаго тепла постепенно уменьшается. При образованіи же прочихъ окисловъ, на сколько они изслѣдованы, высшіе образуются съ большимъ выдѣленіемъ тепла, чѣмъ низшіе (на 1 гр. соединенія). Такъ:

{ $SO_2$ + 1,21	{ $Hg_2O$ + 0,10	{ $CO$ + 1,06
{ $SO_3$ + 1,29	{ $HgO$ + 0,14	{ $CO_2$ + 2,20
{ $As_2O_3$ + 0,78	{ $Cu_2O$ + 0,28	{ $SnO$ + 0,55
{ $As_2O_5$ + 0,95	{ $CuO$ + 0,46	{ $SnO_2$ + 0,97

Различныя степени охлажденія:

{ $PCl_3$ + 0,50	{ $CuCl$ + 0,33	{ $AuCl$ + 0,02	{ $FeCl_2$ + 0,64
{ $PCl_5$ + 0,51	{ $CuCl_2$ + 0,38	{ $AuCl_3$ + 0,07	{ $Fe_2Cl_6$ + 0,59

Изъ водородныхъ соединеній кислорода и углерода, высшія степени отвѣчаютъ наибольшему выдѣленію тепла.

Для сравненія количества выделяемаго тепла при образованіи соединеній можно брать различныя количества этихъ соединеній. Самый простой способъ сравненія основанъ на отнесеніи къ равнымъ вѣсамъ происходящихъ соединеній. Этотъ способъ приведетъ въ послѣднемъ столбцѣ первыхъ 3 таблицъ, гдѣ выделяемое тепло отнесено къ 1 гр. соединенія. Прежде очень часто употреблялось обозначеніе по отношенію къ равнымъ количествамъ эле-

мента, общаго сравнимымъ между собою соединеніямъ, напр. показывалось выдѣленіе тепла при соединеніи съ 1 граммомъ кислорода. Въ настоящее время наиболѣе употребителенъ способъ сравненія по *калорическимъ эквивалентамъ*. Калорическій эквивалентъ получается чрезъ множеніе количества тепла, выдѣляемаго 1 гр. соединенія на молекулярный вѣсъ соединенія; онъ слѣдовательно показываетъ, сколько тепла выдѣляется при образованіи 1 молекулы соединенія, выраженной въ грамахъ. Трудно сказать, который способъ сравненія представляетъ преимущество, посредствомъ ли калорическихъ эквивалентовъ или по выдѣленію тепла равными вѣсами. Во всякомъ случаѣ результаты сравненія болѣею частію согласны въ обѣихъ способахъ, иногда же расходятся, какъ это видно изъ сличенія слѣдующихъ двухъ рядовъ, въ которыхъ различныя окислы расположены по количеству выдѣляемаго тепла при ихъ образованіи, начиная съ самаго большаго.

Выдѣляемое тепло отнесено къ молекулярнымъ вѣсамъ.

$P_2O_5$   
 $Bo_2O_3$   
 $As_2O_5$   
 $SiO_2$   
 $As_2O_3$   
 $SnO_2$   
 $SO_3$   
 $CO_2$   
 $ZnO$   
 $SO_2$   
 $SnO$   
 $H_2O$   
 $SeO_2$   
 $PbO$   
 $I_2O_5$   
 $Hg_2O$   
 $Cu_2O$   
 $CuO$   
 $HgO$   
 $CO$   
 $HO$   
 $Ag_2O$   
 $N_2O$   
 $Cl_2O$   
 $NO_2$   
 $NO$   
 $N_2O_5$   
 $N_2O_3$

Выдѣляемое тепло отнесено къ равнымъ вѣсамъ.

$Bo_2O_3$   
 $SiO_2$   
 $H_2O$   
 $P_2O_5$   
 $CO_2$   
 $HO$   
 $SO_3$   
 $SO_2$   
 $CO$   
 $ZnO$   
 $SnO_2$   
 $As_2O_5$   
 $As_2O_3$   
 $SnO$   
 $SeO_2$   
 $CuO$   
 $Cu_2O$   
 $PbO$   
 $HgO$   
 $I_2O_5$   
 $Hg_2O$   
 $Ag_2O$   
 $Cl_2O$   
 $N_2O$   
 $N_2O_5$   
 $NO_2$   
 $N_2O_3$   
 $NO$

Въ обѣихъ рядахъ проглядываетъ одна и таже правильность: чѣмъ больше тепла выдѣлилось при образованіи какого нибудь соединенія, тѣмъ оно по-

стояннѣе, т. е. требуетъ или болѣе высокой температуры или болѣе сильныхъ химическихъ дѣятелей для своего разложенія. Но совпаденіе ряда по количеству выделяемаго тепла съ рядомъ по постоянству не абсолютное, все равно берется ли при этомъ первый или второй рядъ выдѣлений тепла. Такъ напр. въ 1-мъ ряду окислы мышьяка, которые безспорно менѣе постоянны чѣмъ вода или окислы углерода, стоятъ выше послѣднихъ окисловъ. Точно также окисъ углерода постояннѣе окиси свинца, іоднаго ангидрида, окисловъ мѣди и ртути, а стоитъ ниже ихъ всѣхъ. Но и во второмъ ряду есть подобныя противорѣчія: такъ окисъ углерода стоитъ ниже окисловъ сѣры, несмотря на то, что послѣдніе разлагаются легче ея; вода стоитъ выше фосфорнаго ангидрида и окиси цинка; сѣрный и сѣрнистый ангидридъ стоятъ тоже выше окиси цинка. И трудно сказать, который изъ двухъ рядовъ представляетъ меньше подобныхъ противорѣчій. Возможно, впрочемъ, что многія изъ этихъ противорѣчій объясняются усложненіемъ реакцій изомерными превращеніями, но крайней мѣрѣ для окиси углерода это можно считать доказаннымъ. Къ вопросу о постоянствѣ соединений я долженъ буду вернуться въ дальнѣйшихъ главахъ. Здѣсь же приведу еще два ряда, хлористыхъ и водородистыхъ соединений. Въ этихъ рядахъ соединенія расположены въ убывающемъ порядкѣ по количеству выделяемаго тепла 1 граммомъ соединенія.

LiCl	FeCl <sub>2</sub>	CuCl
NaCl	HCl	PbCl <sub>2</sub>
MgCl <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	AgCl
KCl	PCl <sub>5</sub>	HgCl <sub>2</sub>
Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	CaCl <sub>2</sub>	TiCl
SiCl <sub>4</sub>	PCl <sub>3</sub>	AuCl <sub>3</sub>
BoCl <sub>3</sub>	AsCl <sub>3</sub>	AuCl
MnCl <sub>2</sub>	CuCl <sub>2</sub>	NCl <sub>3</sub>
ZnCl <sub>2</sub>	SbCl <sub>3</sub>	
ОН <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
CH <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> H	IH
OH	SH <sub>2</sub>	SeH <sub>2</sub>
NH <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
HCl	BrH	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Pd <sub>2</sub> H	

Въ слѣдующей таблицѣ произведено сравненіе между количествами тепла, выделяемыми при образованіи 1 грама хлористыхъ, бромистыхъ и іодистыхъ соединений:

	Хлористые	Бромистые	Іодистые
H	+ 0,60	+ 0,10	— 0,003
K	+ 1,41	+ 0,79	+ 0,48
Cu (закисн.)	+ 0,33	+ 0,17	+ 0,08
Ag	+ 0,20	+ 0,12	+ 0,05
Pb	+ 0,29	+ 0,17	+ 0,08

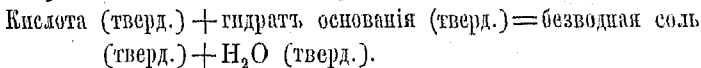


	Хлористые	Бромистые	Іодистые
Tl	+ 0,20	+ 0,14	+ 0,09
Hg (окисная)	+ 0,23	+ 0,14	+ 0,07
Au (записн.)	- 0,02	- 0,0003	- 0,01

Такимъ образомъ всегда при образованіи бромистыхъ металовъ выдѣляется больше тепла, чѣмъ при образованіи іодистыхъ, а при образованіи хлористыхъ еще больше. Ихъ относительное постоянство идетъ въ томъ же порядкѣ. Сравненіе калорическихкихъ эквивалентовъ приводитъ къ тому же результату.

Изъ соединений *второго порядка* изучались по отношенію къ выдѣленію тепла при ихъ образованіи *окиселы*, какъ происходящія чрезъ соединеніе ангидрида кислотъ съ безводными металлическими окислами, различныя *гидраты*, а также нѣкоторыя *органическія соединенія*. Въ тѣсной связи съ этими опредѣленіями стоитъ измѣреніе тепла, выдѣляемаго при нейтрализованіи кислотъ и оснований въ слабыхъ водныхъ растворахъ, хотя непосредственно это тепло и не представляетъ энергіи, выдѣляемой въ реакціи соединенія ангидрида съ окисью метала, потому что происходитъ реакція не соединенія, а двойнаго разложенія, и кромѣ того при образованіи соли въ растворѣ возможно участіе различныхъ гидратовъ. Связь этихъ реакцій съ прямымъ синтезомъ солей изъ ангидридовъ заключается въ томъ, что изъ тепла, выдѣляемаго при нейтразованіи въ растворѣ, можно вычислить теплоту образованія солей изъ ангидридовъ въ отсутствіи воды. Для этого нужно только знать тепло, выдѣляемое при раствореніи ангидрида и безводной окиси въ водѣ. Но такъ какъ эти послѣднія величины неизвѣстны еще для многихъ ангидридовъ (въ томъ числѣ для  $K_2O$  и  $Na_2O$ ), то и теплота образованія большинства солей прямымъ синтезомъ неизвѣстна.

Въ слѣдующихъ таблицахъ приведены количества выдѣляемаго тепла при образованіи солей въ слабыхъ растворахъ, посредствомъ нейтрализованія кислотъ основаниями. Затѣмъ приводятся вычисления отсюда Бертелло количества тепла, выдѣляемаго при образованіи солей изъ кислотъ и гидратовъ оснований въ отсутствіи воды, когда кислота, гидратъ основанія, соль и вода проходятъ при двойномъ разложеніи кислоты съ основаніемъ, предполагаются твердыми. Слѣдовательно въ реакціи:



Для полученія этихъ величинъ необходимо знать теплоту растворенія кислотъ, оснований и солей. Тогда изъ теплоты нейтрализованія въ растворѣ вычисляють теплоту пейтрализованія въ твердомъ видѣ по формулѣ приведенной на с. 474. Такъ какъ теплота растворенія для многихъ изъ участвующихъ здѣсь веществъ неизвѣстна, то и нѣтъ возможности перечислять теплоту пейтрализованія на твердое состояніе во всехъ случаяхъ. Еще въ меньшемъ числѣ случаевъ (только для сѣрноокислыхъ и азотнокислыхъ солей)

приведена въ нижеслѣдующихъ таблицахъ теплота образованія солей синтезомъ изъ ангидридовъ въ отсутствіи воды.

ТАБЛИЦА V.

Теплота образованія сѣриокислыхъ солей изъ кислоты и основанія.

Составъ и молекула соединенія.	Выдѣленіе тепла при образованіи 1 мол. соли.	Состояніе веществъ до реакціи.	Состояніе продуктовъ реакціи.	Имя наблюдателя.
$K_2O.SO_3$	32,16	слабые растворы	растворъ	Фавръ и Зильберн.
	31,29	„	„	Томсенъ
	31,42	„	„	Вертело
$KNO_3.SO_3$	81,4	твердые $KNO$ и $H_2SO_4$	оба твердые	„
	14,6	слабые растворы	растворъ	„
	48,2	твердые $KNO$ и $H_2SO_4$	оба твердые	„
$Na_2O.SO_3$	31,62	слабые растворы	растворъ	Фавръ и Зильберн.
	31,38	„	„	Томсенъ
	31,74	„	„	Вертело
$NaHO.SO_3$	69,4	твердые $NaHO$ и $H_2SO_4$	оба твердые	„
	14,7	слабые растворы	растворъ	„
	42,7	твердые $H_2O$ и $NaHO$	оба твердые	„
$Li_2O.SO_3$	31,29	слабые растворы	растворъ	Томсенъ
$Tl_2O.SO_3$	31,13	„	„	„
$[N(C_2H_5)_2]_2O.SO_3$	31,01	„	„	„
$BaO.SO_3$	41,38	„	осадокъ	Фавръ и Зильберн
	36,90	„	„	Томсенъ
	36,8	„	„	Вертело
	66,0	тв. $Ba(OH)_2$ и $H_2SO_4$	оба твердые	„
$SrO.SO_3$	102	тверд. $SO_3$ , тв. $BaO$	тверд. $BaSO_4$	„
	30,71	слабые растворы	растворъ	Томсенъ
	59,0	тверд. $Sr(OH)_2$ и $H_2SO_4$	оба твердые	Вертело
	95,6	тверд. $SO_3$ и $SrO$	тверд. $SrSO_4$	„
$CaO.SO_3$	37,50	слабые растворы	осадокъ	Фавръ и Зильберн.
	31,14	„	растворъ	Томсенъ
	49,4	тв. $H_2SO_4$ и $Ca(OH)_2$	оба твердые	Вертело
	84	тверд. $SO_3$ и $CaO$	тверд. $CaSO_4$	„
$MgO.SO_3$	28,87	—	растворъ	Фавръ и Зильберн.
	31,22	$Mg(OH)_2$ тверд., $SO_3$ въ растворѣ	„	Томсенъ
	29,38	слабые растворы	„	Фавръ и Зильберн.
$(NH_4)_2O.SO_3$	28,15	„	„	Томсенъ
	29,0	„	„	Вертело
	67,6	тверд. $H_2SO_4$ и газообр. $NH_3$	твердый	„
	24,15	—	растворъ	Фавръ и Зильберн.
$MnO.SO_3$	26,48	$Mn(OH)_2$ осад., $SO_3$ въ раств.	„	Томсенъ
	27,0	тоже	„	Вертело
	31,2	твердые $H_2SO_4$ и $Mn(OH)_2$	оба твердые	„

Составъ и molecула соединенія.	Выдѣленіе тепла при образованіи 1 мол. соли.	Состояніе веществъ до реакціи.	Состояніе продуктовъ реакціи.	Имя наблюдателя.
NiO.SO <sub>3</sub>	23,86	—	растворъ	Фавръ и Зильберм. Томсень
	26,11	{ Ni(HO) <sub>2</sub> осад., SO <sub>3</sub> въ раств.	„	
CoO.SO <sub>3</sub>	23,56	—	„	Фавръ и Зильберм. Томсень
	24,67	{ Co(HO) <sub>2</sub> осад., SO <sub>3</sub> въ раств.	„	
FeO.SO <sub>3</sub>	21,74	—	„	Фавръ и Зильберм. Томсень
	24,92	{ Fe(HO) <sub>2</sub> осад., SO <sub>3</sub> въ раств.	„	
CdO.SO <sub>3</sub>	25,0	тоже	„	Бертело Фавръ и Зильберм. Томсень
	20,48	—	„	
	23,82	{ Cd(HO) <sub>2</sub> осад., SO <sub>3</sub> въ раств.	„	
ZnO.SO <sub>3</sub>	20,91	—	„	Фавръ и Зильберм. Томсень
	23,41	{ Zn(HO) <sub>2</sub> осад., SO <sub>3</sub> въ раств.	„	
	23,4	тоже	„	
CuO.SO <sub>3</sub>	23,8	тврд. ZnO и H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	оба твердые	Фавръ и Зильберм. Томсень
	45	тврд. ZnO и SO <sub>3</sub>	тврд. ZnSO <sub>4</sub>	
	15,44	—	растворъ	
	18,44	{ Cu(HO) <sub>2</sub> осад., SO <sub>3</sub> въ раств.	„	
	18,4	тоже	„	
PbO.SO <sub>3</sub>	21,0	тврд. Cu(HO) <sub>2</sub> и H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	оба твердые	Фавръ и Зильберм. Томсень
	42,6	твердые CuO и SO <sub>3</sub>	тврд. CuSO <sub>4</sub>	
	22,71	—	осадокъ	
	21,06	{ Pb(HO) <sub>2</sub> осад., SO <sub>3</sub> въ раств.	„	
	21,4	тоже	„	
	23,5	PbO безводн.	„	
Ag <sub>2</sub> O.SO <sub>3</sub>	39,8	тв. Pb(HO) <sub>2</sub> и H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	оба твердые	Фавръ и Зильберм. Томсень
	60,8	тврд. PbO и SO <sub>3</sub>	тврд. PbSO <sub>4</sub>	
	20,65	—	осадокъ	
	14,49	Ag <sub>2</sub> O безв. и тврд.	растворъ	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3SO <sub>3</sub>	35,8	тврд. AgHO и H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	оба твердые	Бертело
	56	тврд. Ag <sub>2</sub> O и SO <sub>3</sub>	тврд. Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	66,33	—	растворъ	
FeO.SO <sub>3</sub>	62,97	—	„	Фавръ и Зильберм. Томсень
	16,10	—	„	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3SO <sub>3</sub>	49,32	—	„	Фавръ и Зильберм. Томсень
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3SO <sub>3</sub>	39,92	—	„	
	33,75	—	„	

ТАБЛИЦА VI.

## Образование галогенных солей из кислоты и основания.

Состав и молекула соли	Выделяемое тепло при образовании соли.	Состояние веществ до реакции.	Состояние продуктов реакции.	Имя наблюдателя.
LiCl	13,85	слабые растворы	растворъ	Томсенъ
NaCl	13,74	»	»	»
	13,7	»	»	Бертело
	32,3	газообр. HCl, твердый NaHO	газообр. H <sub>2</sub> O, тверд. NaCl	»
KCl	13,75	слаб. раств.	растворъ	Томсенъ
	13,6	»	»	Бертело
	38,0	газообр. HCl, твердое KHO	газообр. H <sub>2</sub> O, тверд. KCl	»
TlCl	22,17	слаб. раств.	осадокъ	Томсенъ
NH <sub>4</sub> Cl	12,27	»	растворъ	»
	12,4	»	»	Бертело
BaCl <sub>2</sub>	27,78	»	»	Томсенъ
	27,8 = 2 × 13,9	»	»	Бертело
	51,8	газообр. HCl, тверд. Ba(HO) <sub>2</sub>	газ. H <sub>2</sub> O, тверд. BaCl <sub>2</sub>	»
SrCl <sub>2</sub>	27,63	слаб. раств.	растворъ	Томсенъ
	28 = 2 × 14	»	»	Бертело
	42	газообр. HCl, тверд. Sr(HO) <sub>2</sub>	газ. H <sub>2</sub> O, тв. SrCl <sub>2</sub>	»
CaCl <sub>2</sub>	27,9 = 2 × 13,9	раств.	раств.	Томсенъ
MgCl <sub>2</sub>	27,69 = 2 × 13,84	HCl въ раств., Mg(HO) осад.	»	»
MnCl <sub>2</sub>	22,95 = 2 × 11,47	HCl въ раств. Mn(HO) въ ос.	»	»
NiCl <sub>2</sub>	22,58 = 2 × 11,29	тоже	»	»
CoCl <sub>2</sub>	21,14 = 2 × 10,57	тоже	»	»
FeCl <sub>2</sub>	21,39 = 2 × 10,69	HCl въ раств. основаніе въ в. гидрата въ ос.	»	»
CdCl <sub>2</sub>	20,29 = 2 × 10,14	тоже	»	»
ZnCl <sub>2</sub>	19,88 = 2 × 9,94	тоже	»	»
CuCl <sub>2</sub>	14,91 = 2 × 7,45	тоже	»	»
	15,27	CuO въ безводн. видѣ	»	»
PbCl <sub>2</sub>	14,36 = 2 × 7,18	HCl въ раств., Pb(HO) въ осадкѣ	осадокъ	»
	16,79	PbO безводн.	осадокъ	»
HgCl <sub>2</sub>	19,42 = 2 × 9,71	HCl въ раств., безв. HgO въ ос.	растворъ	»
	19,0	тоже	»	Бертело

Составъ и молекула соли.	Выдѣляемое тепло при образованіи соли.	Состояніе вещества до реакціи.	Состояніе продуктовъ реакціи.	Имя наблюдателя.
AgCl	21,19	Тоже	осадокъ	Томсенъ
BeCl <sub>2</sub>	13,64 = 2 × 6,82	—	растворъ	»
Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	55,92 = 6 × 9,32	—	»	»
Cr <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	41,19 = 6 × 6,86	—	»	»
AuCl <sub>3</sub>	20,52 = 3 × 6,84	—	»	»
Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	33,45 = 6 × 5,57	—	»	»
KBr	13,5	растворъ	»	Бертело
	41,7	HBr газъ, KNO тверд.	H <sub>2</sub> O газъ, KBr тверд.	»
NaBr	13,6	растворъ	растворъ	»
	34,0	HBr газъ, NaNO тверд.	H <sub>2</sub> O газъ, NaBr тверд.	»
KI	13,6	раств.	растворъ	»
	41,3	HI газъ, KNO тверд.	H <sub>2</sub> O газъ, KI тверд.	»
NaI	13,6	раств.	растворъ	»
	32,0	HI газъ, NaNO тверд.	H <sub>2</sub> O газъ, NaI тверд.	»

ТАБЛИЦА VII.

Образованіе азотнокислыхъ солей изъ кислоты и основанія.

Составъ и молекула соединенія.	Тепло, выдѣляемое при образованіи соли <sup>1)</sup> .	Составъ и молекула соединенія.	Тепло, выдѣляемое при образованіи соли <sup>1)</sup> .	Составъ и молекула соединенія.	Тепло, выдѣляемое при образованіи соли <sup>1)</sup> .
K <sub>2</sub> O.N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27,54 Т	SrO.N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27,8 Б	PbO.N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15,34 Т
	27,6 Б		76,2* Б		17,77 Т <sup>2)</sup>
Na <sub>2</sub> O.N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27,36 Т	CaO.N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27,8 Б		15,4 Б
	27,4 Б		59,2* Б		40,2* Б
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O.N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24,64 Т	MgO.N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27,52 Т	Ag <sub>2</sub> O.N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10,88 Т
	25,0 Б	MnO.N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	23,4 Б		10,4 Б
BaO.N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	28,26 Т	CdO.N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20,32 Т		38,4* Б
	28,0 Б	ZnO.N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	19,6 Б	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33,60 Т
	81,4* Б	CuO.N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15,25 Т		35,4 Б

<sup>1)</sup> Буква Т при числѣ означаетъ, что число дано Томсеномъ, буква Б означаетъ, что число дано Бертело. Знакъ \* при числѣ означаетъ, что оно относится къ образованію твердой соли изъ твердыхъ гидридовъ (MO + N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = MO.N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Числа неизмѣющія послѣдняго знака относятся къ образованію соли изъ HNO<sub>3</sub> въ слабомъ растворѣ и основанія тоже въ растворѣ или въ осадкѣ въ видѣ гидрата, если оно нерастворимо; причемъ полученная соль тоже въ растворѣ.

<sup>2)</sup> PbO безводная.

ТАБЛИЦА VIII.

Образование ефринетыхъ металовъ изъ ефродорода (въ раств.) и основанія, раствореннаго или въ осадкѣ<sup>1)</sup>.

Составъ и молекула соединенія.	Выдѣляемое тепло при образованіи 1 мол. соединенія.	Состояніе продуктовъ реакціи.	Составъ и молекула соединенія.	Выдѣляемое тепло при образованіи 1 мол. соединенія.	Состояніе продуктовъ реакціи
NaS	7,7	растворъ	ZnS	19,2	осадокъ
K <sub>2</sub> S	7,7	»	PbS	26,6	»
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	8,2	»	CuS	31,6	»
CaS	7,8	»	HgS	48,7	»
MnS	10,2	осадокъ	Ag <sub>2</sub> S	55,8	»
FeS	14,6	»			

ТАБЛИЦА IX.

Образование уксуснокислыхъ солей изъ уксусной кислоты и основаній<sup>1)</sup>.

Составъ и молекула соли.	Тепло, выдѣляемое при образованіи 1 мол. соли въ слаб. раств. <sup>2)</sup> .	Тепло, выдѣляемое при образованіи 1 мол. соли въ тверд. видѣ <sup>3)</sup> .	Составъ и молекула соли.	Тепло, выдѣляемое при образованіи 1 мол. соли въ слаб. раствортъ <sup>2)</sup> .	Тепло, выдѣл. при образованіи 1 мол. соли въ тверд. видѣ <sup>3)</sup> .
KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	13,3	21,9	Mn(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	22,6	9,0
NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	13,3	18,3	Zn(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	17,8	6,6
NH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	12,0	18,5	Fe(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	19,8	—
Ca(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	26,8	21,2	Cu(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	12,4	8,6
Sr(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	26,6	29,4	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	13,0	10,2
Ba(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	26,8	30,4	AgC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	4,7	7,6
			Fe <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	27,0	—

<sup>1)</sup> Взято изъ таблицы Бертелло въ Annuaire du Bureau des Longitudes.

<sup>2)</sup> Кислота въ слабомъ раствортъ, основаніе въ раствортъ или въ осадитъ если нерастворимо; соль въ раствортъ.

<sup>3)</sup> Кислота и гидратъ основанія твердые даютъ воду и соль тоже твердые. NH<sub>3</sub> въ газообразномъ видѣ соединяется безъ выдѣленія воды въ твердую соль.

ТАБЛИЦА X.

**Образование щавелевокислых солей из кислоты и оснований<sup>1)</sup>.**

Состав и моле- кула соли.	Выделение тепла при образовании 1 мол. соли в раствор <sup>2)</sup> .	Выделение тепла при образовании 1 мол. соли в тв. вид <sup>3)</sup> .	Состав и моле- кула соли.	Выделение тепла при образовании 1 мол. соли в раствор <sup>2)</sup> .	Выделение тепла при образовании 1 мол. соли в тв. вид <sup>3)</sup> .
$K_2C_2O_4$	28,6	58,8	$BaC_2O_4 + H_2O$	33,4	41,6
$Na_2C_2O_4$	28,6	53,0	$MnC_2O_4 +$		
$NaHC_2O_4$	13,8	28,4	$2H_2O$	28,6	26,4
$(NH_4)_2C_2O_4$	25,4	48,8 <sup>4)</sup>	$ZnC_2O_4 +$		
$CaC_2O_4 + H_2O$	37,0	37,8	$2H_2O$	25,0	23,0
$SrC_2O_4 +$			$PbC_2O_4$	25,6	26,2
$2\frac{1}{2}H_2O$	35,2	42,6	$Ag_2C_2O_4$	25,8	25,0

ТАБЛИЦА XI.

**Образование углекислых солей из кислоты и оснований<sup>5)</sup>.**

Состав и моле- кула соли.	Выделение тепла при образовании 1 мол. соли.	Состав и моле- кула соли.	Выделение тепла при образовании 1 мол. соли.	Состав и моле- кула соли.	Выделение тепла при образовании 1 мол. соли.
$K_2CO_3$	20,2	$CaCO_3$	19,6	$FeCO_3$	10,0
$Na_2CO_3$	20,4	$BaCO_3$	22,2	$ZnCO_3$	10,0
$KHCO_3$	11,0	$SrCO_3$	21,0	$PbCO_3$	13,4
$NaHCO_3$	11,1	$MgCO_3$	18,0	$CuCO_3$	4,8
$(NH_4)_2CO_3$	отъ 10,6 до 12,4	$MnCO_3$	13,6	$Ag_2CO_3$	13,8
$(NH_4)HCO_3$	9,7				

<sup>1)</sup> Взято изъ таблицы Бертелло въ Annuaire.

<sup>2)</sup> Кислота въ слабomъ раствoрѣ, основанiе въ раствoрѣ или въ осадкѣ, если нерастворимо; первыя 4 соли въ раствoрѣ, остальныя въ осадкѣ.

<sup>3)</sup> Твердая кислота ( $C_2H_2O_4$ ) реагируетъ съ твердымъ гидратомъ основанiя, образуя соль и воду твердыя.

<sup>4)</sup> Газообразный  $NH_3$  реагируетъ на твердую  $C_2H_2O_4$ , образуя твердую соль.

<sup>5)</sup> Взято изъ статей Бертелло. Углекислота въ водномъ раствoрѣ, основанiе и соль въ раствoрѣ если растворимы, или въ осадкѣ.  $BaO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$  въ раствoрѣ.

ТАБЛИЦА XII.

Теплота образованія натровыхъ солей изъ кислоты и ѣдкаго натра въ слабыхъ растворахъ<sup>1)</sup>).

СОСТАВЪ И МОЛЕКУЛА КИСЛОТЫ.	Выдѣленіе тепла на 1 мол. кислоты съ эквив. колич. NaHO.	СОСТАВЪ И МОЛЕКУЛА КИСЛОТЫ.	Выдѣленіе тепла на 1 мол. кислоты съ эквив. колич. NaHO.
Фтороводородъ, HF	16,27	Сѣрновинная кисл., H(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )SO <sub>4</sub>	13,46
Сѣрная к., H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31,38=2×15,69	Муравьиная кисл., CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Селеновая кисл., H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	30,39=2×15,19	Уксусная к., C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	13,20
Фосфорноватистая кисл., H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	15,16	Пирофосфорная кис- лота, H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	13,15
Сѣрнистая к., SO <sub>2</sub>	28,97=2×14,48	Фосфорная кисл., H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2)</sup>	52,74=4×13,18
Фосфористая кисл., H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	28,37=2×14,18	Мышьяковая кисл., H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>2)</sup>	27,08=2×13,54
Цвѣденая кисл., H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	28,28=2×14,14	Лимонная к., C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	27,58=2×13,79
Соляная к., HCl	13,74	Винная к., C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	38,20=3×12,73
Бромоводородъ, HBr	13,75	Янтарная к., C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	25,31=2×12,65
Иодоводородъ, HI	13,67	Хромовая к., CrO <sub>3</sub>	24,16=2×12,08
Хлорная к., HClO <sub>3</sub>	13,76	Углекислота, CO <sub>2</sub>	24,72=2×12,36
Азотная к., HNO <sub>3</sub>	13,68	Ванная к., H <sub>2</sub> VO <sub>4</sub>	20,18=2×10,09
Дитионовая кисл., H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	27,07=2×13,53	Хлорноватистая к., HClO	20,01=2×10
Селенистая к., SeO <sub>2</sub>	27,02=2×13,51	Сѣроводородъ, H <sub>2</sub> S <sup>3)</sup>	9,68
Платино-хлороводо- родная к., H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	27,22=2×13,61	Синильная к., HCN	7,74
Кремне-фтороводо- родная кислота	26,62=2×13,31	Оловянная кисл., H <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> <sup>4)</sup>	2,76
		Кремневая кисл., H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>4)</sup>	9,56=4×2,39
			5,42=4×1,35

<sup>1)</sup> J. Thomsen, Jahresb. f. Ch. 1871, 106.

<sup>2)</sup> Съ 2NaHO. <sup>3)</sup> Съ 1NaHO. <sup>4)</sup> Съ 4NaHO.



Посредствомъ послѣдней таблицы (XII) можно приблизительно вычислять теплоту образованія солей другихъ металловъ (въ растворѣ) и перечисленныхъ здѣсь кислотъ. Ибо Гессъ нашелъ, а Фавръ и Зильберманъ, и въ послѣдствіи Томсенъ подтвердили, что существуютъ постоянныя (приблизительно) разности между количествами тепла, выделяемыми при нейтрализованіи различныхъ кислотъ двумя различными основаніями. Поэтому, если извѣстна разность въ теплотѣ нейтрализованія какой нибудь кислоты ѣдкимъ натромъ и даннымъ основаніемъ, то прибавляя (съ надлежащимъ знакомъ) эту разность къ теплотѣ нейтрализованія ѣдкаго натра какою нибудь другою кислотою, находящеюся въ этой таблицѣ, получимъ теплоту нейтрализованія этой кислоты даннымъ основаніемъ. Напр. 1 пай  $\text{NaHO}$  выделяетъ съ  $\text{HCl}$  13,74 к., 1 пай  $\text{ZnO}$  съ 2 паями  $\text{HCl}$  выделяетъ 19,88, или  $\frac{1}{2}$  пая  $\text{ZnO}$  съ 1 паемъ  $\text{HCl}$  выд. 10,14 к., слѣдовательно разность между теплотою нейтрализованія соляной кислоты окисью цинка и натра — 3.6 к. Если эту разность прибавить къ теплотѣ нейтразованія 1 пая  $\text{NaHO}$   $\frac{1}{2}$  паемъ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (15,69), то получимъ 12,09; это число, будучи помножено на 2, даетъ 24,18, на самомъ же дѣлѣ теплота нейтразованія 1 пая  $\text{ZnO}$  1 паемъ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  наблюдалась 23,4. слѣдовательно разногласіе между вычисленною и найденною величиною сравнительно невелико, и этимъ способомъ вычисленія можно пользоваться въ нѣкоторыхъ случаяхъ, гдѣ не расчитываютъ на большую точность чиселъ.

Разсмотрѣніе таблицъ V и VII показываетъ, что выдѣленія тепла при образованіи солей въ растворахъ не только отличны отъ выдѣленій тепла при образованіи тѣхъ же солей изъ ангидридовъ въ отсутствіи воды, но что сравненіе каждаго изъ этихъ рядовъ чиселъ въ отдѣльности приводитъ къ различнымъ результатамъ. Въ то время какъ выделяемое тепло при образованіи многихъ солей въ слабомъ растворѣ оказывается почти одинаковымъ, при образованіи изъ ангидридовъ тѣже соли выделяютъ очень различныя количества тепла, что именно замѣтно на азотнокислыхъ соляхъ. Это различіе понятно изъ того, что говорено было выше о реакціяхъ въ растворахъ <sup>1)</sup>.

Несмотря на сложность процесса при образованіи солей въ слабыхъ растворахъ, выделяемые количества тепла представляютъ извѣстныя правильности. Пржеіне изслѣдователи, обладая еще недостаточнымъ количествомъ фактовъ или неточными фактами, думали найти въ этихъ числахъ законы, которыхъ мы въ настоящее время не находимъ, по крайней мѣрѣ въ той степени, въ какой они утверждались. Такъ Гессъ утверждалъ, что при нейтразованіи (въ растворѣ) одной и той же кислоты различными основаніями, выделяются одинаковыя количества тепла; но различныя кислоты

<sup>1)</sup> См. с. 471.

при нейтрализации 1 эквивалента того же самого основания выдѣляютъ различныя количества. Напротивъ того Андриосъ утверждаетъ прямо противоположный законъ: различныя основания, взятые въ эквивалентныхъ количествахъ, выдѣляютъ съ одною и тою же кислотою различныя количества тепла, тогда какъ различныя кислоты выдѣляютъ съ однимъ и тѣмъ же основаниемъ одинаковыя количества тепла. Но Фавръ и Зильберманъ показали, что не правы оба, и новѣйшія изслѣдованія Томсена и Бертело это подтвердили<sup>1)</sup>. Стоитъ только просмотрѣть предыдущія таблицы чтобы видѣть, что не существуетъ вообще ни того, ни другаго закона. Напр. на 1 эквивалентъ соли при образованіи въ слабomъ растворѣ выдѣляютъ

KCl	+ 13,7	$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$	+ 15,8
$\text{NH}_4\text{Cl}$	+ 12,4	$\text{NaN}_3$	+ 13,7
$\frac{1}{2}\text{MnCl}_2$	+ 11,8	$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$	+ 10,2
$\frac{1}{2}\text{CuCl}_2$	+ 7,5	$\text{NaClO}$	+ 9,7

Но съ другой стороны нельзя не видѣть, что въ извѣстныхъ предѣлахъ равенство количествъ выдѣляемаго тепла существуетъ. Такъ по Томсену при нейтрализации 1 эквивалента (или пая) натра въ растворѣ кислотами соляною, бромистоводородною, йодистоводородною, хлорноватистою, азотною, дитионовою, селенистою, кремнефтористо-водородною, сѣрновинною, ортофосфорною, мышьяковою выдѣляется отъ +13,31 до +13,76 к. Точно также при образованіи (въ растворѣ) стронкислыхъ солей кали, натра, окиси литія, талія, извести выдѣляется отъ + 31,13 до + 31,7 к. на 1 пай соли; при образованіи хлористоводородныхъ солей тѣхъ же основанийъ, а также барита и стронціана выдѣленіе тепла на 1 эквивалентъ отъ + 13,6 до + 13,8 кал. Такимъ образомъ можно утверждать, что при образованіи солей сильными кислотами и основаниями часто выдѣленіе тепла на 1 эквивалентъ (который не всегда равенъ пая) приблизительно одинаково. Но нѣкоторыя сильныя кислоты, а именно плавиковая, сѣрная, селеновая, фосфорноватистая, сѣрнистая, метафосфорная обнаруживаютъ болѣе сильное выдѣленіе тепла (отъ 14 до 16 кал.)

Другая правильность, подмѣченная прежними изслѣдователями при образованіи солей въ слабыхъ растворахъ, состоитъ въ такъ называемой *термонейтральности*. Гесслъ замѣтилъ (въ сороковыхъ годахъ), что если смѣшиваютъ два раствора нейтральныхъ солей, способныхъ входить другъ

<sup>1)</sup> Относительно Андриоса нужно впрочемъ замѣтить, что онъ утверждалъ только о сильныхъ кислотахъ, т. е. способныхъ уничтожать щелочную реакцію, что онѣ выдѣляютъ съ однимъ и тѣмъ же основаниемъ приблизительно одинаковыя количества тепла; слабыя же кислоты, къ которымъ онъ относилъ синильную, угольную и мышьяковистую, выдѣляютъ, по его опытамъ, гораздо менѣе тепла (Jahresb. f. Ch. 1850, 31).

съ другомъ въ двойное разложеніе, то температура при этомъ не измѣняется. Это явленіе онъ и называлъ термонеитральностью. Очевидно, что термонеитральность составляетъ слѣдствіе равенства теплоты нейтрализованія нѣкоторыхъ кислотъ и оснований, о которомъ сейчасъ было говорено. Поэтому правило термонеитральности въ такой же мѣрѣ приблизительно и применимо лишь къ нѣкоторымъ солямъ, какъ и правило равенства теплоты нейтрализованія. Даже тѣ соли, которые при двойномъ разложеніи должны бы оказаться термонеитральными, при смѣшеніи ихъ растворовъ показываютъ незначительныя тепловыя перемѣны. Эти перемѣны происходятъ частью независимо отъ двойныхъ разложеній, потому что Мариньякъ наблюдалъ подобныя небольшія выдѣленія тепла (положительныя или отрицательныя) также при смѣшеніи растворовъ солей, образованныхъ однимъ основаніемъ или одною кислотою и въ тоже время не дающихъ двойныхъ солей чрезъ соединеніе другъ съ другомъ <sup>1)</sup>. Еслиже при двойномъ разложеніи получается соль, разлагаемая водою, то тепловой эффектъ болѣе значителенъ. Такъ при смѣшиваніи растворовъ азотнокислаго аміака и углекислаго кали получается поглощеніе — 3,22 к. вслѣдствіе образованія углекислаго аміака, который разлагается водою. Термонеитральность нарушается также, если образуется въ растворѣ постоянная двойная соль. Такъ при сливаніи ціанистаго кали и сулемы выдѣляется + 16,7 к., при сливаніи же хлористаго кали съ ціанистою ртутью выдѣленіе тепла = 0; въ первомъ случаѣ образуется съ значительнымъ выдѣленіемъ тепла двойная соль  $2 \text{KCN} + \text{HgC}_2\text{N}_2$ . Нужно впрочемъ замѣтить, что уже Гессъ, открывшій термонеитральность, указывалъ, что она нарушается всякій разъ, если одна изъ солей была первоначально, или образуется послѣ обмѣна въ видѣ гидрата; онъ именно указывалъ на существованіе хлористаго кальція въ растворѣ въ видѣ соединенія съ кристаллизаціоною водою, отчего обмѣнное разложеніе его съ сѣрниокислымъ кали и сопровождалось нѣкоторымъ тепловымъ эффектомъ.

Термохимическое изслѣдованіе образованія солей въ растворѣ даетъ возможность опредѣлить нѣсколько точнѣе различіе между *сильными* и *слабыми кислотами*, сильными и слабыми основаниями. Выдѣленіе тепла при образованіи многихъ солей по опытамъ Бертело оказывается зависящимъ отъ концентраціи растворовъ. Другіе признаки указываютъ, что въ такихъ случаяхъ получаются соли, разлагаемыя отчасти водою. Разложеніе это тѣмъ сильнѣе, чѣмъ больше масса воды относительно массы соли, т. е. чѣмъ слабѣе растворъ. Поэтому чѣмъ слабѣе растворъ, тѣмъ меньше выдѣляется тепла при образованіи соли. Бертело и называетъ слабыми кислотами такіа,

<sup>1)</sup> См. с. 310.

соли которых разлагаются водою <sup>1)</sup>, и теплота нейтрализации которых изменяется при разбавлении растворов. Напр. при действии раствора борной кислоты, 1 экв. которой растворенъ въ 4 литрахъ, на 1 экв. ѣдкаго натра, растворенный въ 2 литрахъ воды выдѣленіе тепла + 11,56 к., при действии же на растворъ 1 экв. натра въ 4 литрахъ выдѣленіе тепла + 11,13 к. Точно также при нейтрализации борной кислоты 1 эквивалентомъ аміака, раствореннаго въ 2 литрахъ, выдѣленіе тепла + 8,93 к., а въ 4 литрахъ + 8,44. Въ связи съ этимъ разложеніемъ водою оказываются еще два термохимическія явленія: при разбавленіи растворовъ солей, образованныхъ слабыми кислотами, происходитъ поглощеніе тепла, и нейтрализація кислоты не оканчивается по прибавленіи 1 эквивалента основанія, но продолжается и по прибавленіи новыхъ эквивалентовъ. Степень полноты соединенія кислоты съ основаніемъ обусловливается массою ихъ, и чѣмъ больше основанія, тѣмъ полнѣе кислота входитъ съ нимъ въ соединеніе; поэтому выдѣленіе тепла и продолжается при прибавленіи избытка основанія послѣ перваго эквивалента его. Прибавленіе 2 эквивалента сопровождается уже меньшимъ выдѣленіемъ тепла, чѣмъ прибавленіе 1-го и прибавленіе 3-го еще меньшимъ и т. д., съ каждымъ эквивалентомъ все меньше и меньше. Съ солими сильныхъ кислотъ ничего подобнаго не бываетъ: актъ нейтрализація оканчивается (если кислота одно-основна) съ первымъ прибавленнымъ эквивалентомъ основанія; и при прибавленіи 2-го эквивалента основанія никакого значительнаго тепловаго эффекта не наблюдается. Поглощенія тепла при разбавленіи и выдѣленіе тепла съ избыткомъ щелочи, видны изъ слѣдующихъ примѣровъ:

Растворъ борнокислаго натра въ 4 литрахъ воды при смѣшеніи съ 1 объемомъ воды поглощаетъ —0,56 к. (на 1 экв.), при разбавленіи 5 объемами воды —0,78 к. Растворъ уксуснокислой окиси желѣза (1 экв. въ 2 литрахъ) при разбавленіи 5 об. воды поглощаетъ —0,5 к. (на 1 экв.).

Борная кислота (1 экв. въ 4 л.)	съ 1 экв. $\text{NH}_3$ (въ 2 л.)	выдѣл. + 8,93 к.
»	»	»
»	еще съ 1 экв. $\text{NH}_3$	» + 2,62 »
»	»	»
»	еще съ 1 экв. $\text{NH}_3$	» + 1,05 »
»	»	»
»	съ 1 экв. $\text{NaHO}$ (1 экв. въ 2 л.)	» + 11,56 »
»	»	»
»	еще съ 1 экв. $\text{NaHO}$	» + 8,26 »

Подобнымъ же образомъ углекислота относится къ аміаку (но не къ натру).

Что касается количествъ тепла, выдѣляемыхъ при образованіи солей въ твердомъ состояніи изъ гидратовъ или ангидридовъ, то они оказываются въ связи съ

<sup>1)</sup> Отчасти сходное съ этимъ опредѣленіе слабыхъ кислотъ данъ Томзенъ въ 1854 г. (Pogg. Ann. 91, 101).

постоянствомъ солей. Чѣмъ постояннѣе соль, т. е. чѣмъ выше температура ея разложенія и чѣмъ менѣе разлагается она водою, тѣмъ больше тепла выдѣляется при образованіи 1 эквивалента (а не пая) ея. Сверхъ того, кислоты, выдѣляющія больше тепла вытѣсняють изъ солей кислоты, выдѣляющія меньше тепла, при прочихъ равныхъ условіяхъ. Если же реакція вытѣсненія происходитъ въ растворѣ, то необходимо принимать въ расчетъ образованіе гидратовъ, какъ первоначальными веществами, такъ и продуктами ихъ. Что кислота, выдѣляющая больше тепла, вытѣсняетъ кислоту, выдѣляющую меньше тепла, видно напр. на отношеніи уксусной и винной кислоты къ ѣдкому кали. Въ твердомъ состояніи уксусная кислота съ 1 экв. КНО выдѣляетъ + 21,9 к., винная + 27,1 к.; и дѣйствительно, если смѣшать растворъ 1 экв. винной кислоты съ растворомъ 1 экв. уксуснокислаго кали, и затѣмъ взболтать съ эфиромъ, то въ эфиръ переходитъ только уксусная кислота, несмотря на то, что изъ воднаго раствора чистой винной кислоты эфиръ можетъ тоже извлекать ее. Изъ этого видно, что въ жидкости, въ которой смѣшаны винная кислота съ уксуснокислымъ натромъ, нѣтъ свободной винной кислоты и вытѣсненіе уксусной кислоты винною полное. Точно также при образованіи муравьиныхъ солей выдѣляется больше тепла (въ твердомъ состояніи), чѣмъ при образованіи уксусныхъ, и вмѣстѣ съ тѣмъ при сушеніи солей ихъ нагреваніемъ замѣчается, что уксусныя легче теряютъ часть кислоты и переходятъ въ основныя соли, чѣмъ муравьиныя (Вертело).

Термохимическое изслѣдованіе соединений 2-го порядка, непринадлежащихъ къ солямъ, пачато очень недавно. Сюда относится выдѣленіе тепла при образованіи органическихъ соединений изъ болѣе простыхъ углеродистыхъ веществъ. Эти числа, добытыя преимущественно Вертело, вмѣстѣ съ термохимическими числами нѣкоторыхъ двойныхъ разложеній органическихъ соединений приведены въ слѣдующихъ 5 таблицахъ.

## ТАБЛИЦА XIII.

Теплота образования спиртовъ, эфировъ и сульфокислотъ изъ углеводородовъ <sup>1)</sup>.

Составъ и молекула соединения.	Составъ и состояніе веществъ изъ которыхъ соединеніе образуется.	Состояніе продукта реакціи.	Выдѣляемое тепло при образованіи 1 мол. соединенія.
Обыкновен. спиртъ, $C_2H_6O$	$C_2H_4 + H_2O$ (газъ)	газъ	+ 16,9
»	тоже	жидк.	+ 26,5
»	$C_2H_4 + H_2O$ (жидк.)	»	+ 16,9
»	тоже	водн. раств.	+ 19,4
Изопропил. спиртъ, $C_3H_8O$	$C_3H_6 + H_2O$ (газъ)	жидкость	+ 26,1
»	$C_3H_6 + H_2O$ (жидк.)	»	+ 16,5
»	тоже	водн. раств.	+ 20,0
Обыкновен. эфиръ, $C_4H_{10}O$	$C_2H_4 + C_2H_6O$ (газъ)	газъ	+ 19,4
»	$C_2H_4 + C_2H_6O$ (жидк.)	жидкость	+ 16,1
»	тоже	водн. раств.	+ 22,0
Хлор амилъ, $C_5H_{11}Cl$	$C_5H_{10}$ (жидк.) + HCl	—	+ 17,6
»	$C_5H_{10}$ (газъ) + HCl	—	+ 22,9
Бром. амилъ, $C_5H_{11}Br$	$C_5H_{10}$ (жидк.) + HBr	—	+ 15,2
»	$C_5H_{10}$ (газъ) + HBr	—	+ 20,5
Иодистый амилъ, $C_5H_{11}I$	$C_5H_{10}$ (жидк.) + HI	—	+ 14,8
»	$C_5H_{10}$ (газъ) + HI	—	+ 20,0
Бром. этиленъ, $C_2H_4Br_2$	$C_2H_4 + Br_2$ (жидк.)	—	+ 29,3
»	$C_2H_4 + Br_2$ (газъ)	—	+ 36,5 =
			= $2 \times 18,2$
Уксусн. эфиръ, $C_4H_8O_2$	$C_2H_4 + C_2H_4O_2$ (жидк.)	—	+ 14,9
»	$C_2H_4 + C_2H_4O_2$ (газъ)	—	+ 21,0
Сѣрновин. к., $(C_2H_5)_2HSO_4$	$C_2H_4 + H_2SO_4$	водн. раств.	+ 31,6
»	$C_2H_4 + H_2SO_4$ (водн. раств.)	»	+ 14,7
Сѣрно-проп. к., $(C_3H_7)_2HSO_4$	$C_3H_6 + H_2SO_4$	»	+ 33,6
»	$C_3H_6 + H_2SO_4$ (водн. раств.)	»	+ 16,7
Исетіоновая к., $C_2H_6SO_4$	$C_2H_4 + SO_3 + H_2O$	»	+ 53,3
»	$C_2H_4 + H_2SO_4$ (слабая)	»	+ 16,0
»	$C_2H_6O + SO_3$	»	+ 36,4
Сульфобензол. к., $C_6H_6SO_3$	$C_6H_6 + SO_3$	»	+ 34,7
Сульфотолуол. к., $C_7H_8SO_3$	$C_7H_8 + SO_3$	»	+ 35,9

<sup>1)</sup> Berthelot, Annuaire de Bureau des Longitudes, 1877. Образовавшееся соединеніе и вещества изъ которыхъ оно образуется, если не сдѣлано особаго замѣчанія, предполагается въ тѣхъ главныхъ физическихъ состояніяхъ, въ какихъ они бывають при обыкновенной температурѣ.

ТАБЛИЦА XIV.

Выдѣленіе тепла при образованіи эфировъ изъ спиртовъ <sup>1)</sup>.

Составъ и молекула эфира.	Состояніе продуктовъ реакціи.	Выдѣленіе тепла при образованіи 1 мол. эфира.
Хлористый этиль, $C_2H_5Cl$	жидкость	+ 3,4 <sup>2)</sup>
Иодистый этиль, $C_2H_5I$	—	+ 6,0 <sup>2)</sup>
Уксусный этиль, $C_2H_5O_2$	—	— 2,0
Тоже, въ растворѣ <sup>3)</sup>	—	— 1,8
Щавелевый этиль, $C_6H_{10}O_4$	—	— 3,8
Тоже, въ растворѣ <sup>3)</sup>	—	— 3,5
Этилощавелевая кисл., $C_2H_6O_4$ , въ раств. <sup>3)</sup>	—	— 3,6
Щавелевый метиль, $C_2H_6O_4$	тврд.	+ 1,6
Тоже, въ растворѣ <sup>3)</sup>	—	— 2,4
Азотный этиль, $C_2H_5NO_3$	—	+ 6,2
Тоже, въ растворѣ <sup>3)</sup>	—	— 2,6
Нитроглицеринъ, $C_3H_5N_3O_9$	—	+ 14,1
Нитроманитъ, $C_6H_9N_3O_{18}$	тврд.	+ 23,4
Обыкновенный эфиръ, $C_4H_{10}O$	—	— 0,3
Тоже, въ растворѣ <sup>3)</sup>	—	+ 0,5
Сѣрнометиловая кисл., $CH_3SO_4$ , въ растворѣ	—	— 5,1
Сѣрноэтиловая кисл., $C_2H_5SO_4$ »	—	— 4,7
Исетіоновая кисл., $C_2H_6SO_4$ »	—	— 3,4
Сѣрнопропиловая кисл., $C_3H_7SO_4$ »	—	— 4,0
Сѣрноизопропиловая кисл., $C_3H_7SO_4$ »	—	— 3,3
Сѣрнонбутиловая кисл., $C_4H_{10}SO_4$ »	—	— 2,2

<sup>1)</sup> Berthelot, l. c. Эти выдѣленія тепла относятся къ слѣдующимъ реакціямъ: спиртъ + кислота = сложн. эфиръ + вода; спиртъ + спиртъ = простой эфиръ + вода. Физическое состояніе веществъ, если не показано особо, то самое, какое въ чистомъ видѣ имѣютъ они при обыкновенной температурѣ.

<sup>2)</sup> Это число найдено на основаніи аналогіи.

<sup>3)</sup> И первоначальныя вещества, и продукты предполагаются растворенными въ водѣ.

ТАБЛИЦА XV.

Теплота образования альдегидовъ и кислотъ посредствомъ окисленія <sup>1)</sup>.

Составъ и молекула соединенія.	Вещества изъ которыхъ соединеніе образуется.	Состояніе альдегида или кислоты, получаемыхъ окисленіемъ.	Выдѣленіе тепла при образованіи 1 мол. альдегида или кислоты окисленіемъ.
Обыкновен. альдегидъ, $C_2H_4O$	$C_2H_4 + O$	газъ	+ 48
»	»	жидк.	+ 54
Пропионовый альдегидъ, $C_3H_6O$	$C_3H_6 + O$	»	+ 72,5
Уксусная кисл., $C_2H_4O_2$	$C_2H_4 + O_2$	газъ	+ 118
»	»	жидк.	+ 124
»	»	тверд.	+ 121,5
Щавелевая кисл., $C_2H_2O_4$	$C_2H_2 + O_2$	»	+ 261
Уксусная кисл., $C_2H_4O_2$	$C_2H_2 + O + H_2O$	жидк.	+ 111
»	»	тверд.	+ 113,5
Муръвинная кисл., $CH_2O_2$	$CH_4 + O_2 - H_2O$	жидк.	+ 140
»	»	тверд.	+ 137,6
Уксусная кисл., $C_2H_4O_2$	$C_2H_4O$ (газъ) + $O$	газъ	+ 70
»	$C_2H_4O$ (жидк.) + $O$	жидк.	+ 70,1
Пропионовая кисл., $C_3H_6O_2$	$C_3H_6O + O$ <sup>2)</sup>	»	+ 74,0
Муръвинная кисл., $CH_2O_2$	$CH_2O + O_2 - H_2O$	»	+ 100
Уксусная кисл., $C_2H_4O_2$	$C_2H_6O + O_2 - H_2O$	»	+ 111
Валериановая кисл., $C_5H_{10}O_2$	$C_5H_{12}O + O_2 - H_2O$	»	+ 131
Щавелевая кисл., $C_2H_2O_4$	$C_2H_6O + O_2 - 2H_2O$	тверд.	+ 261
»	$C_2H_4O_2 + O_2 - H_2O$	»	+ 150

ТАБЛИЦА XVI.

Теплота образования амидовъ изъ аміачныхъ солей <sup>2)</sup>.

Составъ и молекула амида.	Состояніе амида.	Составъ аміачной соли.	Состояніе аміачной соли.	Выдѣленіе тепла при образованіи 1 мол. амида.
Формамидъ, $CH_3NO$	въ водн. раств.	$NH_3 \cdot CH_2O_2$	водн. раств.	— 1,0
Формонитридъ, $CHN$	водн. раств.	$NH_2 \cdot CH_2O_2$	водн. раств.	— 10,4
Оксамидъ, $C_2H_4N_2O_2$	тверд.	$2NH_3 \cdot C_2H_2O_4$	крист.	— 2,4

<sup>1)</sup> Berthelot, l. c. <sup>2)</sup> Въ этой и во всѣхъ нижеозначенныхъ реакціяхъ окисленія органическое соединеніе, подвергнутое окисленію, а также вода, образующаяся при окисленіи, предполагаются въ жидкомъ видѣ.

<sup>2)</sup> Berthelot, l. c.



ТАБЛИЦА XVII.

Теплота образованія галоидъ-ангидридовъ изъ кислотъ <sup>1)</sup>.

Составъ и молекула галоидъ-ангидрида.	Выдѣленіе тепла при образованіи 1 молекулы галоидъ-ангидрида.
Хлористый ацетиль, $C_2H_3OCl$	— 5,5
Бромистый > $C_2H_3OBr$	— 2,9
Иодистый > $C_2H_3OI$	— 1,8
Хлористый бутириль, $C_4H_7OCl$	— 3,8
Бромистый > $C_4H_7OBr$	— 1,9
Хлористый валериль, $C_5H_9OCl$	— 2,5
Бромистый > $C_5H_9OBr$	— 1,7

Образованіе такъ называемыхъ *молекулярныхъ соединений* <sup>2)</sup>, къ которымъ относятъ соединенія съ кристаллизаціонною водою, нѣкоторые кислоты и двойныя соли, соединенія солей съ аміакомъ, и др., тоже сопровождается выдѣленіемъ тепла. Присоединеніе твердой воды къ твердымъ солямъ или окисламъ за весьма немногими исключеніями (уксуснокислый стронціанъ, маслянокислый натръ), сопровождается положительнымъ выдѣленіемъ тепла, величина котораго представляетъ самый постепенный переходъ отъ гидратовъ, не считааемыхъ за молекулярныя соединенія, какова сѣрная кислота  $SO_3 \cdot H_2O$  (при образованіи ея выдѣляется + 19,8 к.); къ гидратамъ различныхъ солей, называемыхъ молекулярными соединеніями. Все это ясно видно въ табл. XVIII.

<sup>1)</sup> Berthelot et Louguinine, Annuaire de Bureau des Longitudes. По реакціи: кислота + HCl = хлорангидридъ (жидк.) + H<sub>2</sub>O (жидк.).

<sup>2)</sup> Ср. с. 411.

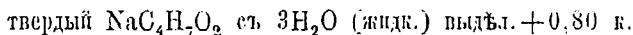
## ТАБЛИЦА XVIII.

Теплота образования гидратов из твердаго соединения и твердой воды, причемъ продуктъ тоже твердый, по Бертелло <sup>1)</sup>.

Составъ и молекула гидрата.	Все выдѣленіе тепла при образованіи 1 мол. гидрата.	Выдѣленіе тепла, приходящее на каждый мол присоединяемой воды (среднѣе числомъ).
$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+ 19,8	—
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	+ 7,5	—
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 3,34	—
$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ (гидратъ виногради. кисл.)	0	—
$\text{BaO} + \text{H}_2\text{O}$	+ 16,2	—
$\text{SrO} + \text{H}_2\text{O}$	+ 15,8	—
$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	+ 13,6	—
$\text{KHO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 9,63	+ 4,82
$\text{Ba}(\text{HO})_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	+ 11,44	+ 1,28
$\text{Sr}(\text{HO})_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	+ 11,81	+ 1,32
$\text{BaO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 8,4	+ 1,2
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KHSO}_4$	+ 8,6	—
$\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 4,0	+ 2,0
$\text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+ 9,68	+ 1,62
$\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,30	+ 0,64
$\text{NaI} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 2,42	+ 1,22
$\text{K}_2\text{FeCy}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 0,70	+ 0,24
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$	+ 4,56	+ 0,46
$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 3,32	+ 3,32
$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	+ 3,32	+ 1,10
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 1,66	+ 1,66
$\text{K}_2\text{CO}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	+ 4,56	+ 3,04
$\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 2,94	+ 0,74
$\text{Mn}(\text{CHO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 4,86	+ 2,18
$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 4,37	+ 1,46
$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 1,66	+ 1,66
$\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	— 0,42	— 0,84
$\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1,76	+ 0,58
$\text{Sr}(\text{CHO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 3,20	+ 1,60
$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 4,00	+ 2,00
$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 2,02	+ 2,02
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 3,52	+ 1,76
$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,16	+ 0,16
$\text{Cu}(\text{CHO}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 2,64	+ 0,66
$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 2,64	+ 0,88
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	+ 1,6	+ 1,6
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	+ 2,0	+ 2,0
$\text{NaHC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	+ 2,5	+ 2,5
$\text{K}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	+ 0,6	+ 1,2
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,9	+ 0,9
$\text{NaKC}_2\text{H}_3\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 4,75	+ 1,2
$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	— 0,135	—
$(\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}) + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	— 3,35	—
$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$	— 3,49	—

<sup>1)</sup> Berthelot, Ann. de Chim. Phys. [5], 1, 1875. Теплоту образования солевых гидратовъ измѣряя также Фавръ и Вальсонъ, см. Jahresb. f. Ch. 1872, 73.

Изъ этой таблицы видно, что выдѣленіе тепла вовсе непропорціонально числу присоединенныхъ частей воды. Что касается эндотермическаго соединенія маслянокислаго натра съ водою, то оно соотвѣтствуетъ только твердому состоянию воды; съ жидкою водою маслянокислый натръ долженъ соединяться съ выдѣленіемъ тепла:



Такъ какъ на самомъ дѣлѣ кристаллизація этой водной соли происходитъ изъ жидкаго раствора, то она должна происходить съ выдѣленіемъ тепла, и соединеніе должно дѣлаться эндотермическимъ только ниже  $0^\circ$ , когда соединеніе разъ образованнаго продолжаетъ существовать какъ бы по инерціи. Такимъ образомъ мы встрѣчаемся здѣсь съ переменною знака выдѣляемой энергіи при измѣненіи температуры.

Образованіе кислыхъ солей, какъ видно изъ таблицы XIX, тоже представляетъ постепенный переходъ по количеству выдѣляемаго тепла отъ нормальныхъ кислыхъ солей, какъ  $\text{KHSO}_4$ , къ такимъ которыя, какъ кислая уксуснокислая соль, считаются многими химиками за молекулярныя соединенія. Последняя выдѣляетъ немногимъ меньше тепла, чѣмъ кислая виннокислая соль, и даже больше, чѣмъ кислая щавелевокислая соль, несмотря на то, что двѣ послѣднія считаются нормальными кислыми солями.

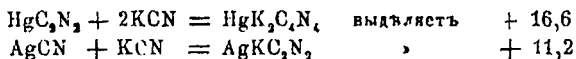
### ТАБЛИЦА XIX.

**Теплота образованія кислыхъ солей изъ кислоты и средней соли, причемъ всѣ участвующія вещества твердыя, по Бертело.**

$\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	выдѣляетъ +26,0 <sup>1)</sup>
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KHSO}_4$	» + 8,6
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 = 2\text{KHSO}_4$	» +15,2
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaHSO}_4$	» +16,0
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = 2\text{NaHC}_2\text{O}_4$	» + 3,8
$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = 2\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$	» + 6,6
$2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 = \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	» + 5,5

<sup>1)</sup> На количества веществъ, показанныя въ уравненіяхъ, которыми выражается образованіе кислыхъ солей.

При образовании двойных солей замѣчается такое же разнообразіе въ количествахъ выделяемаго тепла, какъ и при образованіи гидратовъ. Тѣ двойныя соли, которыя легко распадаются на простыя соли ихъ образованія, и которыя считаются обыкновенно молекулярными соединеніями въ родѣ соединеній съ кристаллизационною водою, показываютъ выдѣленіе тепла очень ничтожное, почти нулевое, какъ это нашелъ Андрьюсъ, и что подтвердили позднѣйшія изслѣдованія. Бертелло перечисляя выдѣленіе тепла при образованіи сегнетовой соли изъ виннокислаго кали и виннокислаго натра на твердое состояніе дѣйствующихъ и происходящихъ веществъ и нашелъ, что такая реакція отвѣчаетъ почти нулевому выдѣленію тепла. Но Фавру и Вальсону при раствореніи воднаго сѣрниокислаго глинозема (съ  $18\text{H}_2\text{O}$ ) въ чистой водѣ выдѣляется почти столько же тепла какъ при раствореніи его въ растворахъ сѣрниокислаго кали и сѣрниокислаго аміака. При образованіи двойныхъ солей цианюрами выдѣленіе тепла значительное. Такъ



Нѣтъ сомнѣній, что между тѣми и другими двойными солями, какъ въ кислыхъ соляхъ, окажется постепенный переходъ по выдѣляемому теплу.

Соединенія второго порядка представляютъ тоже случаи эндотермическихъ соединеній, какъ и первичныя. Кромѣ упомянутыхъ выше соляныхъ гидратовъ (уксуснокислый стронціанъ и маслянокислый натръ) сюда принадлежитъ напр. муравьиная кислота если ее разсматривать какъ соединеніе СО съ  $\text{H}_2\text{O}$ , или какъ соединеніе  $\text{CO}_2$  съ  $\text{H}_2$ . Правда, что муравьиная кислота не получается прямымъ соединеніемъ этихъ веществъ, но она можетъ быть разложена на нихъ, и это разложеніе сопровождается выдѣленіемъ тепла, слѣдовательно обратное соединеніе сопровождалось бы поглощеніемъ тепла. Разложеніе на окисъ углерода и воду Бертелло произвелъ посредствомъ сѣрной кислоты при обыкновенной температурѣ, и нашелъ, что эта реакція (за вычетомъ теплоты соединенія сѣрной кислоты съ водою) сопровождается выдѣленіемъ  $+1,38$  кал. Хотя не удается получить муравьиную кислоту прямымъ соединеніемъ окиси углерода и воды, но можно получить соль ея соединеніемъ окиси углерода со щелочью. Этотъ синтезъ сопровождается однако выдѣленіемъ тепла. Другое экзотермическое разложеніе муравьиной кислоты, на углекислоту и водородъ, совершается или при нагреваніи выше  $100^\circ$  или при контактомъ дѣйствіи родія при обыкновенной температурѣ. Это разложеніе при нагреваніи выше  $100^\circ$  сопровождается, какъ наблюдалъ Бертелло, дѣйствительно выдѣленіемъ тепла.

Подобныя распаденія на элементъ и первичное соединеніе совершающіяся съ выдѣленіемъ тепла представляютъ перекись водорода и азотистокислый аміакъ. Перекись водорода разлагается нагреваніемъ или контактными дѣй-

ствіями на воду и кислородъ, и это сопровождается по Томсену выдѣленіемъ + 23,07 к. Азотистокислый аміакъ разлагается нагрѣваніемъ на азотъ и воду, при чемъ выдѣляется по Бертело + 80,04 к. Обратныя реакціи, образованіе перекиси водорода и азотистокислаго аміака изъ тѣхъ веществъ, на которыя они распадаются при этихъ разложеніяхъ, мало извѣстны, хотя и указаны какъ побочныя реакціи при другихъ экзотермическихъ реакціяхъ. Напр. оба синтеза указаны какъ происходящіе при горѣніи свѣтлительнаго газа на воздухѣ, а также при окисленіи влажнаго фосфора на воздухѣ. Образованіе перекиси водорода наблюдалось и во многихъ случаяхъ медленнаго окисленія веществъ содержащихъ водородъ, именно органическихъ веществъ, или при окисленіи въ присутствіи воды. Во всѣхъ этихъ реакціяхъ и перекиси водорода и азотистокислаго аміака образуется очень мало. Возможно, что здѣсь на самомъ дѣлѣ не происходятъ тѣ эндотермическія реакціи ихъ, которыя предполагаются вышеуказанными синтезами. Такъ возможно, что перекись водорода образуется прямымъ соединеніемъ водорода съ кислородомъ, что составляетъ экзотермическую реакцію, возможно также, что азотистокислый аміакъ образуется не прямо изъ азота и воды, а что сперва образуется окиселъ азота (эндотермическое превращеніе), потомъ гидратъ азотистой кислоты, которая соединяется съ аміакомъ, образовавшимся тутъ же чрезъ соединеніе азота съ водородомъ. Во всякомъ случаѣ распаденіе азотистокислаго аміака на азотъ и воду можно разсматривать, какъ внутрь-частичное горѣніе, т. е. какъ реакцію, происходящую между ближайшими составными частями соединенія втораго порядка. Можно представлять себѣ, что при разложеніи азотистокислаго аміака аміачный водородъ сжигается кислородомъ азотистой кислоты при чемъ образуется вода, все равно какъ въ порохѣ сѣра и уголь горятъ на счетъ кислорода селитры. Подобное внутреннее горѣніе должно принимать и при взрывчатыхъ разложеніяхъ азотныхъ эфировъ, здѣсь углеродъ и водородъ сжигаются кислородомъ остатка азотной кислоты, входящаго въ составъ этихъ эфировъ. По всей вѣроятности и экзотермическія разложенія муравьиной кислоты представляютъ подобную же внутрь-частичную реакцію или, какъ говорятъ, *молекулярное прсрмщчненіе*. Все это показываетъ, что вопросъ объ эндотермическихъ соединеніяхъ втораго порядка усложняется новыми элементами, которыхъ не было въ вопросѣ объ эндотермическихъ соединеніяхъ перваго порядка, именно возможностью молекулярныхъ перемѣщешій или внутрь-частичныхъ реакцій.

**Термохимическій законъ реакцій.** Еще Берцелиусъ, а также всѣ химики, производившіе термохимическія опредѣленія, начиная съ Гесса, высказывали, что количество выдѣляемаго тепла при соединеніи двухъ веществъ можетъ служить мѣрою химическаго сродства между ними. Это мнѣніе существуетъ между химиками и въ настоящее время. Ниже, въ гл. XIX, я

остановлюсь подробнѣе на разсмотрѣніи этого мнѣнія, такъ какъ только по изложеніи слѣдующихъ главъ мы будемъ имѣть весь необходимый матеріалъ для сужденія объ этомъ важномъ вопросѣ химіи. Теперь же представлю одно положеніе, называемое здѣсь *термохимическимъ закономъ реакцій*, которое можно считать слѣдствіемъ этого мнѣнія о средствѣ. Но слѣдствіе это можетъ быть догадываемо и независимо отъ высказаннаго мнѣнія о средствѣ, именно индуктивнымъ путемъ, чрезъ обобщеніе и объясненіе реакцій дѣйствительно происходящихъ.

Термохимическій законъ реакцій, какъ его формулируетъ Бертелло <sup>1)</sup>, состоитъ въ слѣдующемъ: *Всякая реакція, совершаемая безъ вмешательства посторонней энергии, стремится къ произведенію вещества, которая выдѣляютъ при своемъ образованіи наибольшее количество тепла*. Поэтому напр. чтобы одно вещество вытѣснило другое изъ соединенія съ третьимъ, нужно чтобы первое вещество выдѣляло съ третьимъ больше тепла, чѣмъ второе съ третьимъ.

Этотъ законъ опредѣляетъ одно изъ условій, которое должно быть удовлетворено, чтобы реакція сдѣлалась возможною; но онъ не дѣлаетъ еще реакцію необходимою. Другими словами какая нибудь идеальная реакція можетъ удовлетворять этому закону и въ тоже время не совершаться въ дѣйствительности, потому что не удовлетворяетъ другимъ условіямъ, которыми часто, при нынѣшнемъ положеніи науки, даже нельзя бываетъ опредѣлить.

Въ формулированіи термохимическаго закона говорится о теплотѣ, выдѣляемой при образованіи соединений. Теплота, поглощаемая при разложеніи соединений, участвующихъ въ реакціи, очевидно входитъ при термохимической оцѣнкѣ реакцій съ отрицательнымъ знакомъ. Такимъ образомъ въ силу термохимическаго закона реакція считается возможною, если алгебраическая сумма выдѣлений тепла, соответствующихъ всѣмъ простымъ разложеніямъ и соединеніямъ, которыми входятъ въ составъ сложной реакціи, будетъ положительная.

Но реакція можетъ сопровождаться и другими превращеніями, перемѣнами главныхъ физическихъ состояній, изомерією, раствореніемъ, которыя тоже сопровождаются положительными или отрицательными выдѣленіями тепла. Опытъ показываетъ, что къ нимъ термохимическій законъ не примѣняется, алгебраическая сумма этихъ выдѣленій тепла можетъ быть отрицательною.

<sup>1)</sup> Бертелло называетъ этотъ законъ *третьимъ принципомъ термохиміи*. 1-й принципъ—пропорціональность выдѣляемаго тепла при реакціи молекулярнымъ работамъ въ ней происходящимъ; 2-й принципъ—независимость количества выдѣляемаго тепла при химическомъ превращеніи отъ промежуточныхъ превращеній. Третій принципъ онъ называетъ также *принципомъ наибольшей работы* (principe du travail maximum). См. Ann. de Chim. Phys. [5], 4, 5; 1875.

А такъ какъ отрицательное выдѣленіе тепла въ этихъ второстепенныхъ превращеніяхъ можетъ превышать по своей численной величинѣ положительное выдѣленіе тепла въ самой реакціи (т. е. въ абстрактной реакціи, совершающейся безъ перечисленныхъ сейчасъ побочныхъ превращеній), то и замѣчается перѣдко, что въ дѣйствительности химическая реакція совершается съ пониженіемъ температуры, т. е. съ поглощеніемъ тепла.

Поэтому чтобы видѣть проявленіе термохимическаго закона въ реакціяхъ необходимо дѣйствительныя реакціи освобождать отъ всѣхъ второстепенныхъ превращеній, не принадлежащихъ къ числу разложеній и соединеній, и такимъ образомъ вычленивъ выдѣленіе тепла въ некоторой идеальной реакціи. Съ подобнымъ перечисленіемъ реальныхъ реакцій на идеальныя, мы уже познакомились выше, напр. при перечисленіи теплоты образованія солей въ растворахъ на теплоту образованія ихъ въ твердомъ видѣ изъ твердыхъ веществъ внѣ раствора.

Что касается индуктивныхъ доказательствъ термохимическаго закона реакцій, то они отчасти приводились уже выше, но здѣсь необходимо сопоставить ихъ систематически.

Химическія соединенія образуются съ положительнымъ выдѣленіемъ тепла. Тѣ соединенія перваго порядка, которыя показаны въ таблицахъ, какъ эндотермическія на самомъ дѣлѣ, за весьма немногими исключеніями, не образуются съ прямымъ поглощеніемъ тепла, а происходятъ двойными разложеніями при одновременномъ совершеніи экзотермической реакціи. Тѣ же изъ эндотермическихъ соединеній, которыя могутъ образоваться изъ элементовъ прямо, показываютъ это образованіе при высокихъ температурахъ, когда простыя физическія измѣненія участвующихъ элементовъ (С, N) указываютъ на глубокое превращеніе ихъ, подобное изомерному и производимое однимъ дѣйствіемъ высокой температуры. Поэтому возможно, что поглощеніе тепла на самомъ дѣлѣ идетъ на это физическое превращеніе элементовъ, а что соединеніе ихъ, въ ихъ новомъ физическомъ состояніи происходитъ съ выдѣленіемъ тепла. Вообще можетъ быть правильнѣе было бы опредѣлять эндотермическія соединенія не какъ образовавшіяся съ поглощеніемъ тепла, а какъ разлагающіяся съ выдѣленіемъ тепла, и во всякомъ случаѣ эндотермическія соединенія перваго порядка не могутъ служить въ настоящее время возраженіемъ противъ термохимическаго закона.

Образованіе эндотермическихъ соединеній высшихъ порядковъ можетъ быть объясняемо такъ же, какъ и образованіе соединеній изъ элементовъ. Кромѣ того въ нихъ возможны перегруппировки въ первыхъ составныхъ частяхъ, вслѣдствіе которыхъ экзотермическая реакція разложенія ихъ можетъ даже вовсе не соответствовать реакціи синтеза ихъ, который слѣдовательно не долженъ быть необходимо эндотермическимъ.

Реакціи вытѣсненія совершаются по преимуществу въ такомъ направленіи, что элементъ выдѣляющій большее количество тепла вытѣсняетъ элементъ, выдѣляющій меньше тепла. Такъ при употребленіи эквивалентныхъ количествъ бромъ вытѣсняетъ іодъ, а хлоръ—бромъ изъ соединений съ водородомъ и металлами; обратное вытѣсненіе если и происходитъ, то въ гораздо слабѣйшей степени, и при болѣе высокой температурѣ. При образованіи окисловъ металовъ на 1 пай кислорода выдѣляются слѣдующія количества тепла:

ZnO	+ 85,0	Cu <sub>2</sub> O	+ 40,8
PbO	+ 59,3	Ag <sub>2</sub> O	+ 5,9
Hg <sub>2</sub> O	+ 42,2		

Между тѣмъ при образованіи воды выдѣляется + 59 к. Слѣдовательно по выдѣляемому теплу водородъ приходится между цинкомъ и свинцомъ, и дѣйствительно изъ перечисленныхъ металовъ только цинкъ можетъ разлагать водяной паръ, а остальные металы не разлагаютъ его. Порядокъ выдѣленія тепла при образованіи основныхъ окисловъ металовъ согласуется также съ порядкомъ вытѣсненія металовъ другъ другомъ изъ соляныхъ растворовъ. Такъ цинкъ, въ обыкновенныхъ условіяхъ реакціи, вытѣсняетъ изъ растворовъ солей свинецъ, ртуть, мѣдь, серебро; мѣдь можетъ вытѣснить ртуть, серебро, и т. п. Обратныя вытѣсненія хотя и возможны, но происходятъ гораздо труднѣе.

Двойныя разложенія точно также опредѣляются положительнымъ выдѣленіемъ тепла. Всякое образованіе соли изъ кислоты и основанія, даже въ растворѣ, совершается съ положительнымъ выдѣленіемъ тепла. Сильныя кислоты, вытѣсняющія вполнѣ изъ солей слабыя кислоты, имѣютъ большую теплоту нейтрализованія, чѣмъ послѣднія: точно также и сильныя основанія выдѣляютъ при соединеніи съ кислотами больше тепла, чѣмъ слабыя. Опытъ показываетъ, что вытѣсненіе однихъ кислотъ другими бываетъ полное, если оно удовлетворяетъ термохимическому закону, даже въ томъ случаѣ, когда все остается въ растворѣ или когда нерастворимое соединеніе должно вслѣдствіе этой реакціи сдѣлаться растворимымъ. Такъ напр. азотная или уксусная кислота вытѣсняютъ вполнѣ углекислоту, даже когда она не выходитъ изъ раствора; азотная кислота вполнѣ разлагаетъ трудно растворимое уксуснокислосое серебро на азотнокислую соль и свободную уксусную кислоту. Хотя въ послѣднемъ случаѣ дѣйствительная реакція сопровождается поглощеніемъ тепла—3,5 к., но это происходитъ вслѣдствіе растворенія азотнокислаго серебра; дѣйствительно въ идеальной реакціи, когда образуется твердое азотнокислосое серебро (въ предположеніи, что дѣйствуетъ разбавленная азотная кислота, и уксусная кислота получается въ видѣ раствора), выдѣленіе тепла положительное + 2 к. Точно также при дѣйствіи соляной кислоты на не-



растворимую виннокислую известь происходит полное вытѣсненіе винной кислоты съ образованіемъ раствора и это отвѣчаетъ большей теплотѣ нейтрализованія соляной кислоты въ сравненіи съ винною.

Бертело показалъ, что противуположныя химическія свойства слабыхъ и крѣпкихъ растворовъ соляной или іодистоводородной кислоты зависятъ отъ выдѣленія тепла при образованіи ими гидратовъ, которые образуются тѣмъ полнѣе, чѣмъ слабѣе растворъ. Поэтому если берется крѣпкій растворъ, то въ немъ находится кромѣ гидрата еще безводный хлороводородъ или іодоводородъ, слѣдовательно не потерявшій свою энергію отъ соединенія съ водою. Поэтому при дѣйствіи на какое нибудь другое вещество этотъ безводный HCl или HI способенъ выдѣлать больше тепла, чѣмъ тотъ, который уже соединился вполнѣ съ водою. Такимъ образомъ реакція экзотермическая при употребленіи крѣпкой кислоты можетъ превратиться въ эндотермическую при употребленіи разбавленной кислоты. И дѣйствительно крѣпкая соляная кислота, напр. разлагаетъ сѣрнистый свинецъ, сѣрнистую сурьму, а слабая не разлагаетъ; наоборотъ тогда сѣрководородъ разлагаетъ хлористые металлы. Крѣпкій іодистый водородъ превращаетъ сѣрную кислоту въ сѣрнистую и даже въ сѣрководородъ, сѣру тоже можетъ превратить въ сѣрководородъ, а въ слабомъ растворѣ сѣрководородъ или сѣрнистая кислота превращаютъ іодъ въ іодистый водородъ. Безводная соляная кислота превращаетъ ціанистую ртуть въ сулему, а въ слабомъ водномъ растворѣ синильная кислота превращаетъ сулему въ ціанистую ртуть. И во всѣхъ этихъ случаяхъ положительное выдѣленіе тепла обуславливаетъ перемѣну направленія реакціи. Точно также  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$  разлагаются водою, но обратно соляная кислота можетъ разлагать происходящія окислы. Это опять таки находится въ согласіи съ выдѣленіями тепла. Дѣло въ томъ, что хотя 1 граммъ водорода, соединяясь съ кислородомъ, выдѣляетъ болѣе тепла (отъ 29 до 34 к.), чѣмъ когда онъ соединяется съ хлоромъ въ отсутствіи воды (22 к.); но при образованіи хлороводорода изъ хлора и водорода въ присутствіи избытка воды выдѣляется больше тепла, чѣмъ при образованіи воды изъ 1 гр. водорода, именно 39,3 кал. Такимъ образомъ дѣлается понятнымъ, что при извѣстномъ отношеніи средствъ кислорода и хлора къ металлу, эта разность въ количествѣ тепла, выдѣляемаго при образованіи воднаго и безводнаго хлороводорода должна обуславливать, въ какой реакціи будетъ положительное выдѣленіе тепла: при разложеніи хлорида водою или окисла хлороводородомъ. А сообразно съ этимъ идетъ и реакція. Эти же числа, показывающія выдѣленіе тепла при образованіи изъ элементовъ воды и хлороводорода, въ газообразномъ и растворенномъ видѣ, находятся въ полномъ согласіи съ фактомъ, что газообразный кислородъ можетъ выдѣлать хлоръ изъ газообразнаго хлористаго водорода (способъ фабричнаго приготовленія хлора Дикона), тогда какъ хлоръ на холоду разлагаетъ воду.

Отношеніе растворѣвъ металлическихъ солей къ сѣроводороду, какъ показывается Бертелло <sup>1)</sup>, совершенно согласуется съ выдѣленіями тепла. Сѣроводородъ осаждаетъ такіе сѣрнистые металы изъ ихъ солей, для которыхъ образованіе сѣрнистаго метала отвѣчаетъ большому выдѣленію тепла, чѣмъ образованіе соли; такъ что какъ при осажденіи металовъ сѣроводородомъ, такъ и при разложеніи сѣрнистыхъ металовъ кислотами бываетъ положительное выдѣленіе тепла.

Эти и подобныя факты, которыхъ можно было бы привести еще много, и составляютъ индуктивное доказательство термохимическаго закона.

Я уже упоминалъ выше, что многія реакціи въ дѣйствительности сопровождаются пониженіемъ температуры. Большая часть такихъ случаевъ находятъ свое объясненіе въ существованіи побочныхъ превращеній. Такъ искуснокислый натръ вполнѣ разлагается въ растворѣ вишюю кислотою и это сопровождается пониженіемъ температуры, тоже самое при разложеніи хлористаго кремнія спиртомъ, при дѣйствіи слабой азотной кислоты на твердое искуснокислое серебро, при дѣйствіи азотной кислоты средней крѣпости на двууглекислыя соли (когда  $\text{CO}_2$  уходитъ въ видѣ газа), при образованіи кислаго сѣрнокислаго кали въ растворѣ изъ средней соли и сѣрной кислоты, когда обѣ растворены (поглощеніе тепла для калийной соли отъ—1,04 кал. до—1,90, когда прибавляется отъ 1 до 10 эквивалентовъ сѣрной кислоты), при осажденіи извести изъ раствора хлористаго кальция ѣдкимъ натромъ (поглощается—2,36 к. на  $1\text{CaCl}_2$ ), и въ другихъ реакціяхъ. Но всѣ эти случаи или объяснены, или могутъ быть объяснены поглощеніемъ тепла, соответствующимъ или растворенію продукта реакціи, или испаренію. Такъ что для большинства перечисленныхъ сейчасъ реакцій показано, что совершеніе ихъ въ отсутствіи этихъ побочныхъ превращеній сопровождается положительнымъ выдѣленіемъ тепла.

Но за всѣмъ тѣмъ остаются реакціи—термолизъ, вытѣсненія хлора бромомъ въ хлористыхъ металахъ, образованіе сложныхъ эфировъ изъ спиртовъ и кислотъ,—которыя должны совершаться съ поглощеніемъ тепла, и въ которыхъ нельзя объяснить это поглощеніе тепла побочными превращеніями. Подробное разсмотрѣніе этихъ противорѣчій съ термохимическимъ закономъ откладываю до XIX гл., теперь же замѣчу, что термохимическій законъ реакцій всеобщаго значенія не имѣетъ, онъ соответствуетъ большинству случаевъ, но не всѣмъ.

**Температура горѣнія.** Свѣдѣнія о выдѣленіи тепла могутъ быть приняты къ объясненію различныхъ реакцій, къ различнымъ техническимъ вопросамъ, напр. о взрывчатыхъ веществахъ, о нагревательной способности

<sup>1)</sup> Berthelot, C. R. 78, 1175, 1247; рефер. въ Ж. Х. С. 1874 [2], 223, 319.

горючихъ веществъ, также къ изслѣдованію вопроса о животной теплотѣ и проч. Всѣ эти приложенія показываютъ важность термическихъ изслѣдованій, но они не могутъ быть здѣсь предметомъ разсмотрѣнія, потому что находится внѣ цѣли этого сочиненія. Изъ всѣхъ вопросовъ, которые находятся въ связи съ теплотою реакцій, я останавливаюсь здѣсь только на двухъ, на температурѣ горѣнія и на пламени.

*Температура горѣнія* представляетъ наивысшую температуру, достигаемую вслѣдствіе горѣнія. Ее не должно смѣшивать съ *температурою воспламененія*, которая есть температура, до какой должно быть нагрѣто вещество, чтобы загорѣться.

Количество тепла, выдѣляемое при горѣніи какого нибудь вещества, напр. 1 грама, показываетъ, на сколько градусовъ можно нагрѣть этимъ тепломъ 1 граммъ или килограммъ воды, если предположить, что теплоемкость воды остается постоянною при возвышеніи температуры. Но такъ какъ теплоемкость продуктовъ горѣнія вообще отлична отъ 1, то число градусовъ, на которое возвысится температура 1 грама продуктовъ горѣнія, будетъ иная. Теплоемкость есть число, выражающее, до какой температуры нагрѣвается 1 вѣсовая часть данного вещества, взятаго при 0°, одною единицею тепла. Поэтому, раздѣляя все число единицъ тепла, выдѣляемыхъ при горѣніи, на теплоемкость продуктовъ горѣнія (арифметически среднюю, если ихъ нѣсколько), получимъ число градусовъ, на которое возвысится температура во время горѣнія, если только предположить, что: 1) горѣніе совершается вполне и 2) все тепло идетъ только на нагрѣваніе продуктовъ горѣнія безъ всякой потери наружу. Такимъ образомъ если теплота, выдѣляемая при горѣніи какого нибудь газа =  $W$ , а теплоемкость его продукта горѣнія  $C$ , то температура горѣнія  $T$  будетъ

$$T = \frac{\sum W}{\sum C}.$$

Основываясь на числахъ Фавра и Зильбермана для теплоты горѣнія разныхъ газовъ и на числахъ для теплоемкостей газовъ при постоянномъ давленіи, данныхъ Реньо, Бунзешъ вычисляетъ слѣдующія температуры горѣнія газовъ въ предположеніи, что они могутъ свободно расширяться при этомъ, что соединеніе происходитъ сразу и что все выдѣляемое тепло идетъ на нагрѣваніе продуктовъ горѣнія <sup>1)</sup>).

При горѣніи чистыхъ гремучихъ смѣсей теоретическія температуры горѣнія:

Водорода съ хлоромъ.	3532°
Окси углерода съ кислородомъ	7067
Болотнаго газа	7851
Водорода	8061
Этилена	9187

<sup>1)</sup> Bunsen, Gasometrische Methoden.

Эти температуры соответствуют чистым гремучим смесям, т. е. содержащим горючий газ и кислород как разъ въ томъ отношеніи, какое требуется для полного сгоранія, т. е. 2 объема Н на 1 об. О и т. п. Понятно, что всякая дальнѣйшая примѣсь газа, индифферентнаго, неучаствующаго въ горѣніи, напр. азота, или даже просто избытокъ одного изъ газовъ, участвующихъ въ горѣніи, долженъ понижать температуру; потому что тоже количество выделяемаго тепла распределяется на большую массу вещества, которая должна быть нагрѣваема. Такимъ образомъ при сжиганіи тѣхъ же газовъ не чистымъ кислородомъ, а воздухомъ, взятымъ какъ разъ въ такомъ количествѣ, которое достаточно для ихъ сжиганія, получаются слѣдующія температуры (теоретическія):

Окись углерода съ воздухомъ	3042°
Болотный газъ	5329
Водородъ	3259
Этиленъ	5413

Температуры горѣнія будутъ опять другія, если эти газы сгораютъ въ запертomъ пространствѣ, когда расширяться они не могутъ, потому что теплоемкости газовъ при постоянномъ объемѣ значительно меньше, чѣмъ теплоемкости при постоянномъ давленіи. Принимая съ Дюлонгомъ отношеніе теплоемкости при постоянномъ объемѣ къ теплоемкости при постоянномъ давленіи, какъ 1 : 1,421, Бунзенъ вычисляетъ слѣдующія температуры горѣнія тѣхъ же газовъ въ запертomъ пространствѣ (когда напр. происходитъ взрывъ въ герметически закрытомъ евдиометрѣ):

Водородъ съ хлоромъ	5059°
Окись углерода съ кислородомъ	8986
Болотный газъ	10183
Водородъ	10575
Этиленъ	11853

Температурами горѣнія, въ связи съ возрастаніемъ объема вслѣдствіе самой реакціи независимо отъ нагрѣванія, обуславливается механическая сила взрыва гремучихъ газовъ. Напр. 1 объемъ смеси, содержащей  $\frac{2}{3}$  объема окиси углерода и  $\frac{1}{3}$  об. кислорода сгораетъ въ  $\frac{2}{3}$  об. углекислоты. Въ запертomъ пространствѣ теоретическая температура горѣнія будетъ 8986°. Слѣдовательно объемъ газа превратился бы (если считать законъ Гей-Люсака расширенія газовъ достаточно точнымъ) во время взрыва въ  $\frac{2}{3}$  ( $1 + 0,00366 \times 8986$ ) = 22,59 объемамъ. Поэтому если газъ находился при давленіи 1 атмосферы, то въ запертomъ пространствѣ давленіе во время взрыва будетъ 22,59 атмосферъ (считая законъ Мариота точнымъ). Подобнымъ же образомъ Бунзенъ вычислилъ теоретическія давленія, развиваемыя различными горючими газами во время взрывовъ:

Водородъ съ хлоромъ	19,5	атмосферъ
Окисъ углерода съ кислородомъ	22,6	"
Водородъ	26,5	"
Болотный газъ	38,3	"
Этиленъ	44,4	"
Бутиленъ	88,8	"

Съ порядкомъ слѣдованія этихъ чиселъ согласуются дѣйствительныя наблюденія при взрывахъ. Такъ напр. первую и вторую смѣсь можно безопасно зажигать въ тонкостѣнныхъ стеклянныхъ сосудахъ, тогда какъ взрывъ послѣдней смѣси не выдерживаютъ даже самые толстоствѣнные евриметры.

Вышеприведенныя идеальныя температуры горѣнія на самомъ дѣлѣ не достигаются: 1) потому что существуетъ извѣстное время, въ теченіе котораго горѣніе передается отъ однихъ частицъ къ другимъ, 2) потому что горѣніе даже въ одной точкѣ не совершается сразу. Тѣмъ не менѣе вышеприведенныя числа имѣютъ свое значеніе; такъ помощію ихъ можно было опредѣлить приблизительный порядокъ гремучихъ газовыхъ смѣсей по механической силѣ, развиваемой ими при взрывѣ.

Чѣмъ медленнѣе происходитъ передача горѣнія, тѣмъ больше тепла теряется наружу чрезъ лучеиспусканіе и проводимость, прежде чѣмъ окончится горѣніе всей массы, и потому наибольшая возможная температура достигнута быть не можетъ.

Еще болѣе сильное вліяніе на температуру горѣнія оказываетъ неполнота его вслѣдствіе диссоціаніи самихъ продуктовъ горѣнія. Я упоминалъ уже раньше, что при разложеніи соединеній нагрѣваніемъ бываетъ для значительнаго числа ихъ промежутковъ температуръ, когда разложеніе неполно. Это періодъ диссоціаніи, въ которомъ возможно также соединеніе вновь продуктовъ разложенія, но и соединеніе это, какъ и разложеніе, неполное; то и другое ограничено предѣломъ, который измѣняется съ температурою. Такимъ образомъ можетъ случиться, что при горѣніи какого нибудь вещества разовьется такая температура, что продуктъ горѣнія окажется въ предѣлахъ диссоціаніи, и тогда горѣніе не будетъ полнымъ. При этомъ сгоритъ только часть вещества, соотвѣтствующая предѣлу при дѣйствительной температурѣ горѣнія, остальная же часть будетъ играть роль индифферентнаго вещества, которое поглощаетъ тепло для своего нагрѣванія, не содѣйствуя само образованію тепла. Температура получится слѣдовательно ниже вычисленной, и самое горѣніе будетъ совершаться постепенно. Такъ какъ предѣлъ соединенія увеличивается при пониженіи температуры, то новая порція вещества окажется способною къ соединенію не раньше, какъ послѣ нѣкотораго пониженія температуры вслѣдствіе отдачи тепла окружающимъ предметамъ. Факты дѣйствительно подтверждаютъ это вліяніе диссоціаніи на температуру пламени гремучихъ газовъ.

Девиль наблюдалъ (въ 1865 г.) что если извлекать газъ изъ пламени горящей смѣси окиси углерода съ кислородомъ, вытекающей изъ трубки, то оказывается, что даже въ самой верхней части пламени есть еще несгорѣвшая окись углерода. Погружая платиновыя проволоки въ это пламя на различную высоту его и наблюдая степень накаливанія ихъ, Девиль нашелъ, что температура различныхъ частей пламени далеко не одинакова. Самый сильный жаръ, выше температуры плавленія платины, находится въ пламени, имѣвшемъ 67 мм. длины, на разстояніи 10 мм. (слѣд. на  $\frac{1}{6}$  —  $\frac{1}{7}$  длины пламени) отъ отверстія горѣлки. Пламя этого гремучаго газа состояло изъ двухъ частей: тотчасъ отъ отверстія начинался темный конусъ, а на него былъ надѣтъ другой, яркосвѣтящійся и гораздо болѣе длинный конусъ. Самая высокая температура находилась какъ разъ въ верхней точкѣ темнаго или внутренняго конуса. Газъ вытянутый изъ этого мѣста пламени, содержалъ еще 55% окиси углерода (первоначальная смѣсь содержала 64,4% CO). Чѣмъ выше находится часть пламени надъ этою точкою, тѣмъ меньше содержится въ немъ несгорѣвшей окиси углерода и въ самой высшей точкѣ всего пламени окись углерода сгораетъ совершенно.

Послѣ Девиля изслѣдованія надъ температурою горѣнія производилъ Бунзенъ (въ 1867 г.)<sup>1)</sup>. Онъ подвергалъ взрыву различныя газовыя смѣси въ ендіометрѣ, отверстіе котораго, обращенное вверхъ, было закрыто нагруженнымъ клапаномъ. Варіируя нагрузку, онъ достигалъ момента, когда при одной нагрузкѣ клапанъ при взрывѣ открывался, а при нагрузкѣ чуть-чуть болѣе онъ оставался во время взрыва закрытымъ. Такимъ образомъ грузъ, средній между этими двумя, можно было принять, какъ уравновѣшивающій давленіе, дѣйствующее на клапанъ снизу вслѣдствіе взрыва. Зная поверхность клапана, можно было отсюда вычислить давленіе въ атмосферахъ, развивающееся во время взрыва, изъ давленія же при помощи законовъ Мариота и Гей-Люсака, вычислялась температура бывшая при этомъ. Такимъ образомъ оказалось, что температуры, получаемыя при взрывахъ гремучихъ газовъ, далеко ниже вычисленныхъ. Смѣсь  $\frac{2}{3}$  объема окиси углерода и  $\frac{1}{3}$  об. кислорода показала температуру отъ 2893° до 3172°, смѣси  $\frac{2}{3}$  об. водорода и  $\frac{1}{3}$  об. кислорода температуру отъ 2833° до 2854°.

Примѣшывая индиферентныя газы. Бунзенъ получалъ въ этихъ опытахъ болѣе низкія температуры горѣнія. Такъ смѣсь окиси углерода съ количествомъ воздуха, какъ разъ достаточнымъ для превращенія всей окиси углерода въ углекислоту, имѣла температуру горѣнія отъ 1909° до 2084°, подобная же гремучая смѣсь водорода и воздуха имѣла температуру горѣнія 2024°.

<sup>1)</sup> Bunsen, Pogg. Ann. 181, 161.

Зная температуру горѣнія, составъ смѣси, ея теплоемкость и теплоту, выделяемую при горѣніи, Бушзень могъ вычислить, какая доля всего горючаго газа сгорала въ моментъ взрыва. Такимъ образомъ оказалось, что при температурахъ отъ  $2558^{\circ}$  до  $3033^{\circ}$  сгораетъ ровно  $\frac{1}{3}$  всей окиси углерода или водорода, отъ  $1146^{\circ}$  до  $2471^{\circ}$  сгораетъ ровно  $\frac{1}{2}$  горючаго газа. Изъ этого слѣдуетъ, что горѣніе этихъ газовъ происходитъ какъ бы ступенчато. Сначала сгораетъ  $\frac{1}{3}$  и температура поднимается до  $3000^{\circ}$ , и пока существуетъ эта температура, нисколько окиси углерода больше  $\frac{1}{3}$  сгорѣть не можетъ. Такое состояніе продолжается до тѣхъ поръ, пока температура вслѣдствіе потери тепла наружу не опустится приблизительно до  $2500^{\circ}$ . Тогда сгораетъ новое количество окиси углерода, но опять до извѣстнаго предѣла, именно до того, что сгорѣвшая часть относится къ несгорѣвшей какъ 1:1. Температура при этомъ не можетъ подняться выше  $2500^{\circ}$ , потому что тогда тотчасъ разложилась бы часть образовавшейся углекислоты, что сопровождалось бы поглощеніемъ тепла. Такое состояніе продолжается до тѣхъ поръ, пока температура не понизится до  $1146^{\circ}$ . Ниже этой температуры горѣніе заканчивается, можетъ быть пройдя еще чрезъ нѣсколько ступеней, какъ въ интервалѣ  $3000^{\circ}$ — $1146^{\circ}$ .

**Пламя.** Пламя есть смѣсь раскаленныхъ и горящихъ газовъ съ ихъ продуктами горѣнія. Для образованія пламени необходимо, чтобы горящее вещество могло существовать въ парахъ при температурѣ нѣсколько ниже температуры пламени. Доказательствомъ этому служитъ то, что все вещества, горящія пламенемъ, или сами газы, или обращаются въ пары при температурѣ, близкой къ температурѣ горѣнія, или разлагаются при этой температурѣ съ образованіемъ летучихъ продуктовъ, какъ напр. при горѣніи свѣчь или дерева. Не говоря уже о томъ, что все газы горятъ пламенемъ, твердыя вещества способныя горѣть пламенемъ, могутъ испаряться при температурѣ горѣнія, напр. сѣра, фосфоръ, мышьякъ, сурьма, цинкъ горитъ пламенемъ. Съ другой же стороны уголь, не испаряющійся при температурѣ горѣнія, не горитъ пламенемъ, если онъ чистъ и не содержитъ водорода, который могъ бы образовать летучіе продукты разложенія. Для полученія пламени газообразность продуктовъ горѣнія имѣетъ менѣе значенія, чѣмъ газообразность горячаго, т. е. соединяющагося съ кислородомъ вещества. Это видно изъ того, что цинкъ горитъ пламенемъ, между тѣмъ какъ продуктъ горѣнія, окись цинка, очень трудно летучъ.

Изъ различныхъ родовъ пламени изучалось преимущественно пламя свѣчи и пламя свѣтллагаго газа.

Всякое пламя представляетъ собою тѣло, имѣющее часто довольно опредѣленную форму и величину, и въ которомъ можно отличать различныя части. Форма и величина этого въ высшей степени подвижнаго и легкаго

Тѣла опредѣляется формою и величиною отверстій, изъ которыхъ горящій газъ выходитъ (напр. если сравнить конусообразное пламя нагревательныхъ газовыхъ горѣлокъ Бувзена съ ланчатымъ свѣтящимся пламенемъ уличныхъ фонарей), отъ давленія подъ которымъ выходитъ газъ (чѣмъ сильнѣе давленіе, тѣмъ длиннѣе и острѣе пламя), отъ бокового давленія окружающей атмосферы. Горящій газъ вслѣдствіе малаго удѣльнаго вѣса, обусловленнаго нагреваніемъ его, всегда стремится вверхъ, т. е. вытѣсняется вверхъ окружающею болѣе плотною атмосферою. Поэтому форма пламени зависитъ также отъ наклоненія струи вытекающаго газа къ горизонту. Спокойно горящее пламя представляетъ обыкновенно на извѣстной высотѣ отъ выходнаго отверстія нѣскольکو расширенную часть. Это объясняютъ существованіемъ наибольшаго жара, а слѣдовательно и наибольшаго расширенія въ этой части пламени. Извѣстно также какъ легко измѣняется форма пламени отъ магнетизма. Такимъ образомъ форма пламени оказывается зависящею отъ многихъ условій.

При горѣніи отличаютъ газъ *горящій* и газъ *поддерживающій горѣніе*. Это различіе только относительное, потому что одинъ и тотъ же газъ, смотря по условіямъ опыта, можетъ быть тѣмъ или другимъ. Это различіе является только тогда, когда соединяющіеся газы не смѣшаны предварительно, и смѣшеніе ихъ происходитъ въ моментъ горѣнія; именно когда одинъ газъ входитъ струею въ другой газъ, участвующій въ горѣніи, и у мѣста вхожденія загорается. Такъ водородъ горитъ въ атмосферѣ кислорода, если струю его зажигаютъ въ этой атмосферѣ, но и обратно, кислородъ можетъ горѣть въ водородѣ, когда струя его загорается въ атмосферѣ водорода.

Строеніе пламени получается различное въ томъ случаѣ, когда оба газа предварительно смѣшаны и зажжены у отверстія сосуда, изъ котораго они вытекаютъ, отъ того случая, когда одинъ загорается при входѣ въ атмосферу другаго. Одна составная часть обща обоимъ видамъ пламени — внутренній, темный конусъ поднимающійся тотчасъ отъ отверстія, чрезъ которое выходитъ горящій газъ. Въ этой части горѣніе еще не происходитъ и температура сравнительно низка. На этотъ темный конусъ надѣтъ другой свѣтящійся. Но строеніе этого свѣтящагося конуса различно въ двухъ случаяхъ. Если напр. кислородъ не примѣшанъ предварительно къ горящему углеводородному газу, какъ это бываетъ при горѣніи свѣчи, когда горятъ углеводородистые газообразные продукты разложенія стеариновой и пальмитиновой кислотъ, образующіеся въ свѣтильнѣ отъ дѣйствія жара самого пламени, или напр. въ пламени освѣтительныхъ горѣлокъ, — въ свѣтящейся части пламени можно отличить повидимому еще двѣ части: внутреннюю <sup>1)</sup>, яркосвѣтящуюся, жел-

<sup>1)</sup> Слѣдовательно среднюю часть всего пламени.



товатую коническую оболочку, непосредственно окружающую первый темный конусъ, и вѣшнюю менѣе свѣтящуюся синеватую оболочку. Въ этомъ случаѣ кислородъ, необходимый для горѣнія, долженъ проникать диффузіею въ пламя, и потому вѣшняя часть должна быть богаче кислородомъ, чѣмъ средняя. Во вѣшной части происходитъ окончательное горѣніе, тогда какъ въ средней горѣніе неполное. Въ средней части сгораютъ по всей вѣроятности углеводороды, образуя окись углерода и свободный водородъ; ибо такъ относятся, по изслѣдованіямъ Мейера, углеводороды при взрывѣ съ количествомъ кислорода, недостаточнымъ для сожженія всего углерода и водорода въ углекислоту и воду. Проникая во вѣшній слой, окись углерода и водородъ, достаточно накаленные уже, сгораютъ здѣсь окончательно; и такъ какъ пламя этихъ двухъ газовъ очень неяркое (при обыкновенныхъ условіяхъ горѣнія), то и понятно, отчего кайма пламени свѣчи и газа (въ освѣтительныхъ горѣлкахъ) получается мало свѣтящеюся.

Если горитъ въ воздухѣ свѣтильный газъ, предварительно смѣшанный съ кислородомъ или воздухомъ, какъ напр. въ несвѣтящейся, нагревательной горѣлкѣ Буизена, то хотя на видъ свѣтящійся конусъ, или вѣшняя часть пламени, не представляетъ частей различающихся по яркости и цвѣту, тѣмъ не менѣе въ немъ можно отличить, по Блохману <sup>1)</sup>, 3 части, надѣтыя концентрически на темный конусъ и различающіяся между собою по температурѣ и составу. Въ этомъ случаѣ кислородъ проникаетъ въ пламя съ двухъ сторонъ: изнутри вмѣстѣ съ горючимъ газомъ и снаружи изъ атмосферы. И потому получаются двѣ части, въ которыхъ горѣніе происходитъ при избыткѣ кислорода, а между ними остается промежутокъ, въ которомъ количество кислорода недостаточно для полного горѣнія. Такимъ образомъ первая оболочка отъ внутренняго или темнаго конуса представляетъ внутреннее пространство съ избыткомъ кислорода, затѣмъ, кпаружи слѣдуетъ пространство, соответствующее наиболѣе яркой части пламени свѣчи, и въ которой количество кислорода менѣе достаточно, и наконецъ—наружное пространство съ избыткомъ кислорода.

Газовое пламя, сдѣланное несвѣтящимся посредствомъ предварительнаго смѣшиванія его съ воздухомъ, какъ извѣстно, обладаетъ болѣе высокою температурою, чѣмъ свѣтящееся пламя изъ той же горѣлки, но по прекращеніи доступа кислорода внутрь ея. Такъ какъ продукты горѣнія въ обоихъ случаяхъ тѣ же самыя,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , то и количества тепла, выделяемая тѣмъ же количествомъ газа, должны быть тѣже самыя, и если при предварительномъ подмѣшиваніи воздуха получается болѣе высокая температура, то очевидно, вълѣдствіе того только, что горѣніе происходитъ здѣсь быстрѣе. Болѣе

<sup>1)</sup> Blochmann, Liebig's Ann. 168, 339; 1873.

же быстрое горѣніе тѣмъ и достигается, что воздухъ притекаетъ въ пламя и снаружи, и изнутри.

Различныя части пламени имѣютъ, какъ видно изъ предъидущаго, неодинаковую температуру. что легко замѣтить, если покружить въ различныя части пламени тонкую платиновую проволоку. Тогда видно, что накаливается она въ различныхъ частяхъ съ различною силою. По Бунзену <sup>1)</sup>, высшая температура въ пламени газовой горѣлки находится нѣсколько выше  $\frac{1}{3}$  всей высоты пламени, считая отъ отверстія горѣлки, и почти на среднѣ между вышшею поверхностью пламени и поверхностью темнаго конуса. По Девиллю (l. c.) при горѣніи гремучаго газа составленнаго изъ 2 об. окиси углерода и 1 об. кислорода, когда эта смѣсь зажжена у отверстія трубки, изъ которой она вытекаетъ, бываетъ въ самой верхинѣ внутренняго или темнаго конуса.

Различныя виды пламени отличаются очень различною яркостью, и пламя, производимое горѣніемъ одного и того же газа, можетъ значительно измѣняться въ своей яркости при измѣненіи разныхъ условій. О причинахъ различной яркости пламени въ настоящее время существуютъ различныя мнѣнія. Прежде общепринято было мнѣніе Деви, по которому яркость пламени зависитъ отъ присутствія въ немъ мелкоиздробленныхъ твердыхъ частицъ. Это мнѣніе возникло изъ сопоставленія слѣдующихъ фактовъ. Газы, неспособные выдѣлять при горѣніи твердыхъ частицъ, горятъ темнымъ пламенемъ, напр. водородъ, окись углерода. Если пересѣчь пламя свѣчи поперекъ какою нибудь холодною поверхностью, напр. металлическою пластинкою, то на этой поверхности образуется кругъ налета сажи какъ разъ на томъ мѣстѣ, которое пересѣкало наиболѣе яркую часть пламени (средній конусъ). Наконецъ извѣстно, что несвѣтящееся пламя, каково водородное, будучи направлено на твердое нелетучее вещество, какова известь, выдѣляетъ яркій свѣтъ въслѣдствіе накаливанія твердаго вещества. Въ настоящее время эта теорія яркости не признается, потому что сдѣлались извѣстны факты, которые показываютъ, что яркое пламя можетъ получаться при полномъ отсутствіи твердыхъ веществъ, и такіе, изъ которыхъ видно, что углеводородное пламя можно сдѣлать несвѣтящимся, не дѣлая горѣніе въ немъ болѣе полнымъ.

Именно сдѣлалось извѣстнымъ, что газы при простомъ накаливаніи напр. электрическою искрою или токомъ могутъ свѣтиться съ различною яркостью. Испускаемый ими свѣтъ тѣмъ сильнѣе, чѣмъ выше температура и выше давленіе. При этомъ свѣтящійся спектръ газа, состоящій изъ отдѣльныхъ линий, когда свѣщеніе газа слабо, превращается мало по малу чрезъ расширеніе спектральныхъ линий въ сплошной спектръ совершенно такой же, какой получается отъ накаливыхъ жидкостей или твердыхъ тѣлъ. Напр. Кальете (въ 1872 г.) помѣщая электроды въ атмосферы водорода, воздуха,

<sup>1)</sup> Bunsen, Jahresb. f. Ch. 1866, 767.

азота и постепенно повышалъ давление до 40 — 50 атмосферъ, такъ что электрическая искра, даже сильнаго источника электричества наконецъ переставала переходить на разстоянн  $\frac{1}{2}$  мм. между электродами. При этомъ яркость искры увеличивалась въ 200 разъ. Съ возрастаніемъ сопротивленія должна возрастать температура искры, поэтому въ этихъ опытахъ мы имѣемъ сложное вліяніе температуры и давления на яркость. Точно также гремучіе газы: водородъ и кислородъ, окись углерода и кислородъ, водородъ и хлоръ, въ запертыхъ пространствахъ тоже горятъ съ болѣею яркостью, чѣмъ въ открытыхъ соеудахъ. Но и здѣсь результатъ смѣшанный, увеличеннаго давления и повышенной температуры. Выше было показано, что въ запертыхъ пространствахъ температура горѣнія бываетъ выше, потому что теплоемкость при постоянномъ объемѣ болѣе теплоемкости при постоянномъ давленіи.

Углеродородный газъ перестаетъ давать свѣтящееся пламя не только тогда, когда онъ предварительно смѣшанъ съ кислородомъ, но даже и при смѣшеніи его съ индифференциными газами, напр. съ азотомъ, какъ показалъ Кнэпигъ. Здѣсь тоже результатъ можетъ быть двухъ причинъ. Во-первыхъ чрезъ разбавленіе индифференцинымъ газомъ температура горѣнія понижается, и во-вторыхъ возможно, что разбавленіе индифференцимъ веществомъ дѣйствуетъ непосредственно на уменьшеніе яркости совершенно также, какъ дѣйствуетъ уменьшеніе давления. Также самое должно сказать и о томъ фактѣ, что въ чистомъ кислородѣ горѣніе всегда совершается ярче, чѣмъ въ воздухѣ.

Такимъ образомъ мы видимъ, что яркость пламени можетъ измѣняться отъ разныхъ условій и что въ этихъ измѣненіяхъ проглядываетъ вліяніе двухъ причинъ: измѣненіе давления обонхъ или одного изъ участвующихъ газовъ и измѣненіе температуры. Но во всѣхъ приведенныхъ фактахъ вліяніе этихъ двухъ причинъ встрѣчалось вмѣстѣ, и потому на основаніи ихъ нельзя утверждать, зависить ли яркость отъ обѣихъ причинъ, или только отъ одной изъ нихъ. Слѣдующія наблюденія показываютъ, что и температура, и давление, взятые отдѣльно, вліяютъ на яркость пламени.

Франкландъ наблюдалъ, что на Монбланѣ свѣча горитъ менѣе ярко, чѣмъ внизу въ долинѣ Шамуни, и несмотря на это количество стеарина, сгорающее къ единицу времени, было одинаково въ обонхъ случаяхъ. Такъ какъ нельзя допустить, чтобы продукты горѣнія были различны на Монбланѣ и въ Шамуни, то и нельзя допустить, что температура была различна; другими словами мѣншая плотность кислорода вполнѣ вознаграждалась быстрѣйшею диффузіею. Если же температуры должны быть одинаковы, то уменьшенную яркость должно приписать уменьшенному давленію. Затѣмъ Франкландъ произвелъ нѣсколько опытовъ надъ горѣніемъ струи газа или пара въ атмосферѣ воздуха или кислорода различнаго давления. Такъ онъ нашелъ, что спиртъ подъ давленіемъ нѣсколькихъ атмосферъ горитъ столь же ярко, какъ масло, и при этомъ выделяетъ сажу. Струи водорода, горящая въ кисло-

родѣ, имѣющемъ давленіе 10 атмосферъ, даетъ очень яркій свѣтъ, спектръ котораго непрерывный.

Вліяніе одной температуры, независимо отъ давленія, видно въ слѣдующихъ опытахъ. Гейманъ <sup>1)</sup> показалъ, что если направить свѣтящееся газовое пламя на холодный предметъ, напр. на вертикально подвѣшенную платиновую чашку, то пламя расплющивается и при этомъ перестаетъ быть свѣтящимся. Можно было бы думать, что уменьшеніе яркости вызывается здѣсь не охлажденіемъ, а тѣмъ, что вслѣдствіе расплющиванія получается бѣльшая поверхность прикосновенія съ воздухомъ, какъ въ Вунзеневской горѣлкѣ, и слѣдовательно болѣе полное сгораніе. Но вліяніе температуры тотчасъ обнаруживается, если платиновую чашку накалить съ противоположной стороны другою горѣлкою, ибо тогда первое пламя дѣлается опять свѣтящимся. Такъ какъ степень раздробленія пламени при этомъ не измѣнилась, то и нельзя приписать усиленіе яркости ничему иному, какъ возвышенію температуры.

Другое доказательство вліянія температуры представляетъ опытъ Вибеля, измѣненный Гейманомъ. Если смѣсь свѣтильнаго газа съ какимъ нибудь индифферентнымъ газомъ, напр. азотомъ, углекислотою, горящую мало свѣтящимся пламенемъ, пропустить предъ самымъ мѣстомъ горѣнія чрезъ накаленную платиновую трубку, то она получаетъ способность горѣть яркосвѣтящимся пламенемъ.

Кромѣ температуры и давленія на яркость пламени вѣроятно вліяетъ также природа газа. Во II гл. <sup>2)</sup> упоминалось, что нѣкоторые газы начинаютъ свѣтиться при болѣе низкихъ температурахъ, чѣмъ другіе. Сале показалъ это для паровъ брома и іода. Франкландъ полагаетъ, что вообще газъ способенъ свѣтиться, при тѣмъ низшей температурѣ, чѣмъ больше его плотность. Такъ окись углерода, горящая въ кислородѣ подъ давленіемъ 10-ти атмосферъ, выдѣляетъ болѣе яркій свѣтъ, чѣмъ водородъ подъ тѣмъ же давленіемъ. Этимъ же объясняется, по мнѣнію Франкланда, отчего мышьякъ, фосфоръ горятъ такимъ яркимъ пламенемъ, а водородъ и окись углерода такимъ темнымъ пламенемъ. Яркость пламени свѣтильнаго газа при недостаточномъ перемѣшиваніи съ кислородомъ Франкландъ также объясняетъ присутствіемъ углеводородовъ обладающихъ большою плотностью пара. Переходъ же свѣтящагося пламени въ несвѣтящееся при вдуваніи въ него воздуха можетъ объясняться частію разбавленіемъ газа, частію болѣе быстрымъ горѣніемъ, при которомъ углеводороды, входящіе въ составъ свѣтильнаго газа сгораютъ, не успѣвая образовать промежуточныхъ продуктовъ, т. е. конденсированныхъ углеводородовъ, образующихся въ свѣтящемся пламени отъ дѣйствія жара на этиленъ, ацетиленъ и др.

<sup>1)</sup> Neumann, Berl. Ber. 1875, 745.

<sup>2)</sup> См. с. 47.

## ИЗМѢНЕНИЕ СВОЙСТВЪ ПРИ ОБРАЗОВАНІИ ХИМИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЙ.

Физическія и химическія свойства сложныхъ веществъ опредѣляются: 1) свойствами ихъ составныхъ частей и 2) измѣненіями этихъ свойствъ въ актъ соединенія. Иногда вещества, образуя соединеніе, такъ мало измѣняются, что свойства соединенія, выраженные какими нибудь числами, являются почти арифметически-средними изъ свойствъ составныхъ частей, подобно тому какъ это бываетъ въ смѣсяхъ. Такое незначительное измѣненіе свойствъ представляютъ соединенія непрочныя, легко разлагающіяся на свои составныя части. При образованіи болѣе прочныхъ соединеній и измѣненія веществъ гораздо болѣе глубокія.

Если измѣненія веществъ незначительны, то возможно бываетъ приблизительно вычислять свойства соединеній изъ свойствъ составныхъ частей. Такимъ образомъ, какъ показалъ Бертело <sup>1)</sup> удѣльные объемы, преломляющая способность, теплоемкость, теплота горѣнія сложныхъ эфировъ могутъ быть вычислены при помощи величинъ, измѣряющихъ эти свойства у спирта, кислоты и воды. Если эти свойства выражены такимъ образомъ, что отнесены къ молекулярнымъ вѣсамъ, то для получения числа, выражающаго какое нибудь изъ этихъ свойствъ, нужно сложить числа, выражающія это свойство у спирта и кислоты, взаимодействіемъ которыхъ получается данный эфиръ, и вычесть изъ этой суммы число, выражающее то же свойство у воды, выдѣляющейся при образованіи эфира. Изъ этого видно, что химическое уравненіе, выражающее вѣсовыя отношенія веществъ при образованіи сложнаго эфира изъ спирта и кислоты, до нѣкоторой степени выражаетъ также отношеніе физическихъ свойствъ сложнаго эфира къ физическимъ свой-

<sup>1)</sup> Berthelot, Ann. de Chim. Phys. [3] 48, 322; 1856, и въ Chimie Organ fondée sur le synthèse, I, 414; 1860.

ствамъ веществъ, участвующихъ въ его образованіи. Напр. уксусный эфиръ образуется изъ уксусной кислоты и спирта по слѣдующему уравненію.



Это уравненіе выражаетъ вѣсовыя количества уксуснаго этила и веществъ, участвующихъ въ его образованіи. Такъ какъ формулы здѣсь написанныя выражаютъ молекулярныя вѣса веществъ, то уравненіе выражаетъ въ тоже время объемы веществъ въ газообразномъ состояніи: 1 объемъ паровъ уксуснаго эфира образуется изъ 1 объема паровъ спирта и 1 объема паровъ уксусной кислоты чрезъ выдѣленіе 1 объема воды. Изъ этого слѣдуетъ, что плотность паровъ уксуснаго эфира выражается приведеннымъ уравненіемъ какъ функція плотностей паровъ уксусной кислоты, спирта и воды. Но это такія отношенія физическихъ свойствъ между происходящими и дѣйствующими веществами, которыя имѣютъ мѣсто и для другихъ реакцій двойныхъ разложеній, въ которыхъ происходятъ болѣе глубокія превращенія, чѣмъ при образованіи сложныхъ эфировъ для спирта и кислоты. При образованіи же эфировъ и другія свойства выражаются приведеннымъ уравненіемъ.

Такъ уд. объемъ <sup>1)</sup> спирта . . . . .	62,2
" " уксусной кислоты . . . . .	63,5
Сумма . . . . .	125,7
Вычитая отсюда удѣльный объемъ воды . . . . .	18,8
Получимъ . . . . .	106,9

На самомъ же дѣлѣ удѣльный объемъ уксуснаго этила 107,4, слѣдовательно очень близкій къ удѣльному объему, вычисленному по уравненію образованія эфира, когда вмѣсто молекулярныхъ формулъ веществъ, участвующихъ въ уравненіи, подставляются ихъ удѣльные объемы. Такимъ образомъ если уд. об. сложнаго эфира  $V$ , уд. об. спирта  $v$ , уд. об. кислоты  $v'$  и уд. об. воды  $v''$ , то

$$V = v + v' - v'' \pm \alpha,$$

гдѣ  $\alpha$  очень малая величина.

Точно также молекулярная теплоемкость спирта . . . . .	28,3
" " уксусной кислоты . . . . .	30,5
Сумма . . . . .	58,8
молекулярная теплоемкость воды . . . . .	18,0
Разность . . . . .	40,8
Наблюденная молекулярная теплоемкость уксуснаго эфира . . . . .	41,7 <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Удѣльный объемъ соединенія есть частное при дѣленіи молекулярнаго вѣса его на его удѣльный вѣсъ, слѣдовательно объемъ одной молекулы соединенія.

<sup>2)</sup> Нужно замѣтить впрочемъ, что молекулярная теплоемкость, по закону Коппа, находится въ твердомъ состояніи и для другихъ веществъ въ такомъ же отношеніи къ составнымъ частямъ, какъ здѣсь въ жидкомъ состояніи.

Теплота горѣнія 1 мол. спирта . . . . .	330,5 кал.
» » 1 мол. масляной кислоты . . . . .	496,9 »
	Сумма . . . 827,4 кал.
» » 1 мол. воды . . . . .	0
	Разность . . . 827,4

Наблюдаемая теплота горѣнія 1 мол. маслянаго этила . . . 827,7 кал.

Молекулярная преломляющая способность вычисляется по формулѣ.

$$\frac{P}{d}(n^2 - 1),$$

гдѣ  $P$  молекул. вѣсъ,  $d$  удѣльн. вѣсъ,  $n$  показатель преломленія:

Молек. преломл. способн. спирта . . . . .	49,6
» » » уксусной кислоты . . . . .	50,3
	Сумма . . . . . 99,9
Молек. преломл. способн. воды . . . . .	14,0
	Разность . . . . . 85,9

Наблюдаемая молек. преломл. способность уксуснаго эфира 88,0. Дѣйствительный показатель преломленія  $n = 1,367$ ; вычисленный показатель преломленія на основаніи уравненія образованія уксуснаго этила (изъ молек. преломл. способн. 85,9)  $n = 1,364$ .

Небольшія отступленія между вычисленными и найденными величинами частію происходятъ отъ неточностей наблюденія и оттого, что свойства разныхъ веществъ могли опредѣляться въ разныхъ условіяхъ. Но несомнѣнно, что въ этихъ отступленіяхъ, или въ величинѣ  $d$  формулы, приведенной на предыдущей страницѣ, заключаются и тѣ измѣненія въ свойствахъ, которыя сопровождается актъ соединенія.

При разсмотрѣніи измѣненія свойствъ веществъ при вхожденіи въ соединеніе можетъ представиться вопросъ, измѣняются ли при этомъ оба соединяющіяся вещества равномѣрно. Но такой вопросъ едва ли можетъ быть рѣшенъ. Если мы видимъ напр., что основная углекислая окись цинка по своему внѣшнему виду и по реакціямъ очень мало отличается отъ окиси цинка, между тѣмъ какъ угольная кислота въ ней заключенная, представила такое рѣзкое измѣненіе, какъ переходъ изъ газообразнаго состоянія въ твердое, то неизвѣстно еще, можно ли сравнивать между собою такіа превращенія какъ перемѣны главныхъ физическихъ состояній съ измѣненіями въ предѣлахъ одного состоянія, но подобными изомернымъ превращеніямъ. Во всякомъ случаѣ нельзя не указать, что иногда очень небольшое количество вещества по своей массѣ, соединясь съ большою массою другаго вещества вызываетъ въ немъ очень рѣзкія, т. е. замѣтныя измѣненія. Мы видѣли впрочемъ при разсмотрѣніи смѣсей <sup>1)</sup>, что и при отсутствіи химическаго со-

<sup>1)</sup> См. с. 210.

единения небольшое количество примеси может вызвать очень резкія измѣненія. Изъ числа химическихъ соединений, представляющихъ подобное явленіе, можно привести напр., йодоводородъ, въ которомъ 127 частей іода совершенно измѣняются 1-ю частью водорода: изъ твердаго, цвѣтнаго вещества, съ абсорбціоннымъ спектромъ въ парахъ, почти нерастворимаго въ водѣ, получается безцвѣтный газъ, не представляющій абсорбціонныхъ полосъ въ спектрѣ и легко растворимый въ водѣ. Другой примѣръ представляетъ фосфорно-молибденовая кислота, которая по Дебрэ на 1 мол.  $P_2O_5$  содержитъ 20 мол.  $MoO_3$ , следовательно 1 ч. первого измѣняетъ 20.2 ч. второго. Измѣненіе свойствъ здѣсь выражается между прочимъ въ томъ, что щелочныя соли молибденовой кислоты растворимы въ водѣ (тоже и фосфорной), тогда какъ соли всѣхъ другихъ оснований нерастворимы; у фосфорно-молибденовой кислоты наоборотъ соли щелочей нерастворимы въ водѣ, тогда какъ всѣ прочія растворимы. Извѣстно также, какое ничтожное количество щелочи достаточно бываетъ, чтобы переводить въ растворъ и препятствовать свертыванію нѣкоторыхъ бѣлковыхъ веществъ. Способность незначительной массы одного вещества измѣнять большую массу другого дѣлаетъ понятнымъ дѣйствіе многихъ сильныхъ ядовъ и дѣйствій на организмы.

**Измѣненія удѣльнаго вѣса или объема.** Мы знаемъ, что перемѣны главныхъ физическихъ состояній сопровождаются измѣненіями объемовъ, при томъ измѣненіе при переходѣ пара въ жидкость громадное. Поэтому изучая измѣненіе объема вълѣдствіе химическаго соединенія, мы должны устранишь тѣ измѣненія объемовъ, которыя составляютъ слѣдствіе перемѣны главнаго физическаго состоянія, напр. при образованіи жидкаго соединенія изъ газообразныхъ веществъ. Очевидно, что это измѣненіе объемовъ подчинено измѣненію плавкости и летучести веществъ. Поэтому здѣсь должно остановиться только на такихъ измѣненіяхъ объемовъ, которыя сопровождаютъ образованіе соединений безъ перемѣны главнаго физическаго состоянія, напр. при образованіи твердаго соединенія изъ твердыхъ веществъ, п т. п.

При образованіи газообразныхъ соединеній изъ газообразныхъ составныхъ частей или объемъ остается безъ перемѣны, или происходитъ сжатіе. Расширеніе должно происходить если азотистый ангидридъ ( $N_2O_3$ ), соединяясь съ кислородомъ, превращается въ азотноватую окись ( $NO_2$ ), при чемъ изъ 3 объемовъ должно образоваться 4. Если же соединеніе газовъ происходитъ со сжатіемъ, то отношеніе объема соединенія къ суммѣ объемовъ составныхъ частей бываетъ всегда простое, какъ показали Гей-Люсака. 2 объема соединенія образуются такимъ образомъ изъ 2, 3,  $3\frac{1}{2}$  ( $PH_3$  и  $AsH_3$ ) и 4 объемовъ смѣси газообразныхъ составныхъ частей.

При образованіи твердыхъ соединеній изъ твердыхъ веществъ или жидкихъ соединеній изъ жидкихъ всегда замѣчается измѣненіе объемовъ, чаще



происходить сжатіе, рѣже расширеніе. Но здѣсь отношеніе между объемомъ соединенія и объемами составныхъ частей не бываетъ такое простое, какъ въ газообразномъ состояніи. Для сужденія объ измененіи объемовъ при образованіи соединеній проще всего вычислять такъ называемые *удѣльные объемы*, т. е. объемы занимаемые молекулярными или пайными вѣсами веществъ. Конечно числа удѣльныхъ объемовъ, какъ и пакъ, представляютъ отношенія, а не абсолютныя величины. Напр. если говорится, что уд. об. іодистаго калия 54; то это значитъ, что вѣсовое количество іодистаго калия, относящееся къ 18 вѣс. ч. воды, какъ 165,9 вѣс. ч., занимаетъ объемъ, относящійся къ объему, занимаемому 18-ю вѣс. частями воды, какъ 54 къ 18. Число 54 получилось чрезъ раздѣленіе пайнаго вѣса іодистаго калия 165,9 на уд. в. его 3,07; точно также удѣльн. об. воды получился чрезъ раздѣленіе пайнаго вѣса ея 18 на уд. вѣсъ 1. Такъ какъ пайный вѣсъ есть величина постоянная при всѣхъ температурахъ, а удѣльный вѣсъ изменяется съ температурою; то, понятно, что удѣльный объемъ представляетъ тоже число постепенно изменяющееся съ температурою. Поэтому необходимо условиться, при какихъ температурахъ сравнивать между собою удѣльные объемы. Коннъ предлагаетъ сравнивать удѣльные объемы жидкостей при температурахъ ихъ кипѣнія, утверждая, что при этихъ температурахъ, жидкости находятся въ одинаковыхъ физическихъ условіяхъ, вслѣдствіе того что имѣютъ одинаковую упругость пара. Но такое утверженіе совершенно произвольно, потому что нѣтъ никакого основанія считать способность жидкостей переходить въ паръ мѣриломъ ихъ физическаго состоянія. При смѣшеніи веществъ, образующихся одинъ изъ другихъ, представляется болѣе естественнымъ брать ихъ удѣльные объемы при одинаковыхъ температурахъ. А такъ какъ температуры, для которыхъ наибаче измѣрялись удѣльные вѣса, суть такъ называемыя среднія температуры, т. е. лежація недалеко вверхъ и внизъ отъ обыкновенныхъ комнатныхъ температуръ; то правильнѣе всего при вычисленіи удѣльныхъ объемовъ, какъ это предложилъ Менделѣевъ, брать удѣльные вѣса опредѣленные при среднихъ температурахъ.

Кромѣ температуръ на величину удѣльныхъ объемовъ должны вліять изомерныя состоянія веществъ, въ особенности многочисленныя физическія изомеріи, свойственныя твердому состоянію. Такъ какъ неизвѣстно, которыя изомерныя состоянія простыхъ и сложныхъ веществъ должно сравнивать другъ съ другомъ, какъ соответственныя, то является нѣкоторая шаткость въ вычисленіи измененія объемовъ, происходящаго при образованіи соединеній. Нужно впрочемъ замѣтить, что числа, выражающія удѣльные объемы часто измѣняются сравнительно незначительно при переходѣ отъ одного физическаго изомера къ другому, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ даже и при переходѣ отъ одного химическаго изомера къ другому. Чтобы дать понятіе объ

измѣненіяхъ, претерѣваемыхъ удѣльными объемами въслѣдствіе этой причины, привежу слѣдующіе примѣры. Обыкновенное олово имѣетъ удѣльный объемъ 16,18, олово, измѣненное дѣйствіемъ сильнаго холода 16,4. Удѣльные объемы свинца на основаніи опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ этого металла Девиленъ, слѣдующіе:

для закаленного металла . . . . .	18,20
» медленно охлажденного металла . . . . .	18,44
» электрическаго металла . . . . .	17,92

Удѣльные объемы сѣры, вычисленные на основаніи среднихъ удѣльныхъ вѣсовъ, выведенныхъ изъ показаній различныхъ наблюдателей: ромбической 15,5, моноклинноэдрической 16,2, мягкой нерастворимой 17,5. Удѣльный объемъ теребентена изъ французскаго терпентиннаго масла (при 0°) 155,1, уд. об.  $\beta$ -изотеребентена 158,3 (на основаніи удѣльн. вѣсовъ, опредѣленныхъ Рибаномъ), и т. п.

Въ слѣдующемъ рядѣ таблицъ приведены удѣльные объемы твердыхъ элементовъ, твердыхъ окисловъ и нѣкоторыхъ твердыхъ соединеній этихъ веществъ <sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Удѣльные вѣса приводятся въ этихъ таблицахъ средніе изъ показаній различныхъ наблюдателей, если они не слишкомъ расходились другъ отъ друга. Самыя числа удѣльныхъ вѣсовъ, изъ которыхъ вычислялись среднія величины, взяты мною изъ сочиненія Менделѣева, Удѣльные Объемы, 1856 (гдѣ собрано значительное количество опредѣленій удѣльныхъ вѣсовъ съ показаніемъ именъ наблюдателей, которыми они сдѣланы), и дополнены по Jahresb. f. Ch. и другимъ источникамъ тѣми опредѣленіями удѣльныхъ вѣсовъ, которыя сдѣланы уже послѣ 1856 года.

ТАБЛИЦА I.

Удельные объемы элементовъ въ твердомъ и жидкомъ состояніи.

Название элементовъ.	Удельный вѣсъ.	Имена наблюдателей.	Удельный объемъ <sup>1)</sup>
Хлоръ жидкій	1,3333	Фарадей	26,6
Бромъ жидкій	3,046	Ленигъ, Бадаръ, Пьеръ	26,2
Иодъ жидкій	4,004 при 107°	Билъе (Billet)	31,6
Иодъ твердый	4,948	Гей-Люсакъ	25,6
Сѣра ромбическая	2,055	Карстенъ, Мосъ, Коппъ, Де- виль, Маршанъ и Шереръ	15,5
Сѣра монокл.	1,97	Девиль, Маршанъ и Шереръ	16,2
Сѣра аморфная (какая?)	1,933	Тѣ же	16,5
Сѣра мягкая нерастворимая	1,82	Мюллеръ (1868)	17,5
Селенъ черный	4,805	Ратке (1869)	16,4
Селенъ крист. красный	4,48	„	17,6
Селенъ аморфн. красный	4,26	„	18,5
Телуръ	6,19	Берцеліусъ	20,6
Фосфоръ бѣлый	1,82	Плейеръ и Джоуль, Шретеръ, Коппъ	17,0
Фосфоръ красный	2,148—2,34	Троостъ и Готтсиль (1874)	14,4—13,2
Мышьякъ крист.	5,671	Гябуръ, Карстенъ, Герапатъ, Брисонъ, Штроемeyerъ, Тер- неръ, Мосъ, Плейеръ и Джо- уль, Лудвигъ (1869), Бетен- дорфъ (1867)	13,2
Мышьякъ аморфн.	4,71	Бетендорфъ	15,9
Сурьма	6,70	Карстенъ, Брисонъ, Маршанъ и Шереръ, Гатшегъ, Шре- деръ (1859)	18,2
Висмутъ	9,83	Тенаръ, Герапатъ, Карстенъ, Маршанъ и Шереръ, Брисонъ, Девиль, Шредеръ (1859)	21,1
Олово	7,29	Вухереръ, Герапатъ, Купоеръ, Карстенъ, Брисонъ, Мейснеръ, Мушенброкъ, Рудбергъ, Плей- еръ и Джоуль, Вертгеймъ, Де- виль, Рамельсбергъ, Мюллеръ	16,18
Хромъ	7,01	Бунзенъ и Франкляндъ	7,48
Марганецъ	7,69	Вертье, Джонъ, Бахманъ	7,02
Железо сплосн.	7,80	Карстенъ, Бредлигъ, Бриссонъ	7,17

<sup>1)</sup> Удельные объемы элементовъ рассчитаны на пайные вѣса ихъ.

НАЗВАНІЕ ЭЛЕМЕНТОВЪ.	УДѢЛЬНЫЙ ВѢСЪ.	ИМЕНА НАБЛЮДАТЕЛЕЙ.	УДѢЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ.
Жѣлѣзо порошок.	7,130	Плейфѣръ и Джоуль	7,8
Никель	8,49	Бриссонъ, Туртъ, Тупути, Брун- неръ, Рихтеръ, Рамельсбергъ, Ваумгартнеръ, Плейфѣръ и Джоуль, Шредеръ (1859)	6,9
Кобальтъ	8,51	Генри, Бруннеръ, Берцелиусъ, Митчерлихъ	6,9
Родій	11,0	Воластонъ, Клаусъ, Гэръ	9,5
Паладій	11,58	Воластонъ	9,1
Рутеній	12,261	Девиль и Дебръ (1876)	8,4
Платина	21,47	Берцелиусъ, Воластонъ, Девиль и Дебръ (1876)	9,2
Иридій	22,380	Девиль и Дебръ (1876)	8,7
Осмій	22,447 <sup>1)</sup>	Тъже	8,8
Золото	19,28	Бриссонъ, Элиотъ, Левисъ, Густ. Розе	10,2
Мѣдь	8,87	Герпатъ, Гатшетъ, Карстенъ, Берцелиусъ, Вертгеймъ, Плей- фѣръ и Джоуль, Шредеръ	7,14
Серебро	10,49	Карстенъ, Бриссонъ, Густ. Розе, Плейфѣръ и Джоуль	10,28
Ртуть жидкая	13,595 (0°) 12,59593 (0°)	Коппъ Ренъо	— —
Ртуть твердая	14,67	Видль, Шульце, Купфѣръ	13,6
Свинець	11,355	Вухереръ, Купфѣръ, Мейснеръ, Карстенъ, Герпатъ, Брис- сонъ, Девиль, Рейхъ (1859)	18,2
Алюминій	2,60	Велеръ, Девиль	10,5
Магній	1,75	Коппъ, Велеръ, Бунзенъ	13,7
Цинкъ	7,03	Бриссонъ, Карстенъ, Берцели- усъ, Деларивъ, Боллей, Плей- фѣръ и Джоуль, Вертгеймъ	9,2
Кадмій	8,62	Штромейеръ, Герпатъ, Кар- стенъ, Чильдренъ, Вертгеймъ, Шредеръ	12,9
Кальцій	1,57	Бунзенъ, Матисенъ	25,4
Стронцій	2,54	Бунзенъ, Матисенъ	34,4
Барій	3,7	Девиль, Коппъ	37,0
Лѣтій	0,5936	Бунзенъ	11,8
Натрій	0,96	Девиль, Гей-Люсакъ и Тенаръ, Шредеръ (1859)	23,9
Калій	0,865	Гей-Люсакъ и Тенаръ	45,4

<sup>1)</sup> Представляетъ самое плотное изъ всехъ известныхъ веществъ.

## ТАБЛИЦА II.

## Удѣльные объемы окисловъ въ твердомъ состояніи.

Составъ и молекула окисла.	Удѣльные вѣса.	Имена наблюдателей.	Удѣльные объемы <sup>1)</sup> .
H <sub>2</sub> O (ледъ)	0,918	Берцелиусъ, Томсонъ, Плейеръ и Джоуль, Бруннеръ	19,60
Bo <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,79	Берцелиусъ, Деви, Врейтгауптъ,	39,1
SO <sub>3</sub>	1,93	Бюсси и Митчеллихъ, Морво, Бино	41,4
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,73	Фильоль, Ройе и Дюма, Геранатъ, Леонгардтъ, Карстенъ, Гибуръ	53,0
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,93	Плейеръ и Джоуль, Карстенъ, Геранатъ, Фильоль	58,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,687	Тенаръ	52,8
CrO <sub>3</sub>	2,71	Плейеръ и Джоуль, Бедекеръ (1860), Шазарикъ (1863)	37,0
WO <sub>3</sub>	6,18	Карстенъ, Гюйяръ, Геранатъ	37,5
MoO <sub>3</sub>	3,47	Томсонъ, Берцелиусъ, Бергманъ	41,5
SiO <sub>2</sub> крист.	2,653	Шереръ, Шафготшъ, Бедакъ	22,6
SiO <sub>2</sub> аморфн.	2,2	—	27,2
TiO <sub>2</sub> рutilъ	4,25	Врейтгауптъ, Мосъ	19,2
TiO <sub>2</sub> брукитъ	4,18	—	19,6
TiO <sub>2</sub> анатазъ	3,86	—	21,2
SnO <sub>2</sub>	6,80	Мосъ, Булле, Геранатъ, Плейеръ и Джоуль	22,0
SnO	6,666	Геранатъ	20,1
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,45	Плейеръ и Джоуль, Булле, Мосъ	53,5
PbO	9,33	Геранатъ, Булле, Карстенъ, Фильоль, Плейеръ и Джоуль	23,8
Hg <sub>2</sub> O	9,82	Геранатъ, Карстенъ	42,3 <sup>2)</sup>
HgO	11,15	Геранатъ, Ройе и Дюма, Берцелиусъ, Карстенъ, Булле, Плейеръ и Джоуль	19,3
Cu <sub>2</sub> O	5,76	Геранатъ, Мосъ, Карст., Ройе и Дюма, Плейф. и Дж., Булле	24,7
CuO	6,22	Карстенъ, ле, Геран., Фильоль, Плейеръ и Джоуль	12,7
Ag <sub>2</sub> O	7,18	Булле, Геранатъ, Плейф. и Дж.	32,2
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,45	Карст., Геран., Ройе и Д., Булле	54,9
NiO	6,28	Плейф. и Дж., Гентъ, Сейнр. Розе, Рамельсбергъ, Эбелъменъ	11,7
MnO	5,05	Геранатъ, Плейеръ и Джоуль	14,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,15	Мосъ, Булле, Леонгардтъ, Густ. Розе, Плейф. и Джоуль, Геран., Купферъ	31,6
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,47	Велеръ, Шюль (1858), Шредеръ (1859)	27,7

<sup>1)</sup> Въ этой и во всѣхъ слѣдующихъ таблицахъ удѣльный объемъ рассчитанъ на молекулярный вѣсъ соединенія.

Составъ и молекула окисла.	Удѣльные вѣса.	Имена наблюдателей.	Удѣльные объемы.
$Al_2O_3$	3,25	Бриссонъ, Мось, Брейтгауптъ, Мушенброкъ, Фильоль, Ройе и Дюма, Шафготтъ, Гейвр. Розе, Купсеръ, Девиаль, Эбельменъ	31,3
$CdO$	8,15	Вергеръ, Герапатъ	15,7
$ZnO$	5,65	Булле, Карст., Брокъ, Фильоль	14,3
$MgO$	3,67	Гейвр. Розе, Скакк, Эбельменъ	10,8
$CaO$	3,17	Булле, Карстенъ, Фильоль	17,6
$SrO$	4,27	Карстенъ, Фильоль	24,2
$BaO$	5,13	Карст., Фильоль, Пасйф и Дж.	29,8
$Na_2O$	2,805	Карстенъ	22,1
$K_2O$	2,656	Карстенъ	35,5

При разсмотрѣннн этихъ таблицъ можно замѣтить, что вещества сходныя между собою въ другихъ отношенняхъ, въ особенности изоморфныя, имѣють близкнн удѣльные объемы <sup>1)</sup>. Это видно изъ слѣдующнхъ примѣровъ:

{	Уд. объемъ хрома	7,48	Уд. объемъ никкеля	6,9	
	» » марганца	7,02	» » кобальта	6,9	
	» » желѣза	7,17	» » мѣди	7,14	
{	Уд. объемъ роднн	9,5	Уд. объемъ осмнн	8,8	
	» » платнны	9,2	» » прнднн	8,7	
	» » паладнн	9,1	» » рутеннн	8,4	
{	Уд. объемъ кремнезема	22,6	{	Уд. объемъ $Fe_2O_3$	31,6
	» » анатаза	21,2		» » $Al_2O_3$	31,3
	» » олов. кисл.	22,0		» » $Cr_2O_3$	27,7
{	Уд. объемъ $CrO_3$	37,0	{	Уд. объемъ $As_2O_3$	53,0
	» » $WO_3$	37,5		» » $Sb_2O_3$	53,5
				» » $Bi_2O_3$	54,9
{	Уд. объемъ $MoO_3$	41,5			
	» » $SO_3$	41,4			

Если сравнивать удѣльные объемы окисловъ съ удѣльными объемами металовъ, въ ннхъ заключающнхся, то болншему частно первые болнше послѣдннхъ. Но это еще не даетъ права утверждать, что при образованнн такнхъ окисловъ не произошло сжатнн, ибо въ удѣльномъ объемѣ окисла заключается не только объемъ металла, но и объемъ кислорода перешедшаго въ твердое состояннн. Нѣкоторые же металы при образованнн окисловъ сжп-

<sup>1)</sup> Что сходные элементы имѣють близкнн удѣльные объемы, высказано Дюма и Леройе въ 1828 г.; равенство удѣльныхъ объемовъ у изоморфныхъ веществъ указано Персодомъ въ 1839 г., и потомъ Коппомъ въ 1840—41 г.

маются до того сильно, что, несмотря на присоединеніе нѣкотораго объема кислорода, удѣльный объемъ окисла меньше даже, чѣмъ удѣльный объемъ металла. Таковы окислы: MgO, CaO, SrO, BaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O.

Въ слѣдующихъ таблицахъ удѣльныхъ объемовъ соединений приведены сжатія, наблюдаемые при образованіи этихъ соединений въ твердомъ состояніи изъ твердыхъ элементовъ. Въ 5-мъ столбцѣ этихъ таблицъ приведены суммы удѣльныхъ объемовъ составныхъ частей до соединенія; а въ 6-мъ столбцѣ показаны сжатія. Это сжатіе вычислялось такимъ образомъ: удѣльный объемъ соединенія V' (числа 4-го столбца) вычитался изъ суммы удѣльныхъ объемовъ составныхъ частей V (числа 5-го столбца), и разность дѣлилась на сумму объемовъ до соединенія V. Такимъ образомъ числа 6-го столбца, или величины  $\frac{V-V'}{V}$ , показываютъ на какую долю сокращается при образованіи соединенія единица объема веществъ, входящихъ въ соединеніе. Знакъ минусъ передъ этой величиной означаетъ, что происходитъ не сжатіе, а расширеніе въ моментъ соединенія.

ТАБЛИЦА III.

Удѣльные объемы іодистыхъ металловъ.

Составъ и молекула.	Удѣльн. въсь	ИМЕНА НАБЛЮДАТЕЛЕЙ.	Удѣльный объемъ V'	Первонач. сумма уд. об. V.	Сжатіе $\frac{V-V'}{V}$
KI	3,07	Фильоль, Плефъ. и Дж., Булле, Шредеръ (1859)	54,0	71,0	+0,239
NaI	3,450	Фильоль	43,4	49,5	+0,123
BaI <sub>2</sub>	4,917	"	79,4	88,2	+0,099
ZnI <sub>2</sub>	4,696	Бедекеръ (1860)	67,8	60,4	-0,122
CdI <sub>2</sub>	4,576	"	79,8	64,1	-0,244
PbI <sub>2</sub>	6,14	Карст., Булле, Фильоль, Шинь (1858)	75,0	69,4	-0,086
HgI <sub>2</sub>	6,25	Булле, Карстенъ, Фильоль	72,5	64,8	-0,118
HgI	7,70	Карстенъ, Булле	42,4	39,2	-0,081
AgI	5,53	Булле, Фильоль, Дамуръ, Смитъ, Шинь (1858), Шредеръ (1859)	42,4	35,88	-0,181
CuI	3,70	Шинь (1858)	51,4	32,74	-0,0572
AsI <sub>3</sub>	4,39	Бедекеръ (1860)	103,7	90,0	-,152
SbI <sub>3</sub>	5,01	"	100,2	95,0	-,054
BiI <sub>3</sub>	5,652	"	104,1	97,9	-0,063
SnI <sub>4</sub>	4,696	"	133,1	118,58	-0,122

ТАБЛИЦА IV.

## Удѣльные объемы сѣрнистыхъ металловъ.

Составъ молекулы.	Удѣльн. вѣсь.	ИМЕНА НАБЛЮДАТЕЛЕЙ.	Удѣльный объемъ V.	Первонач. сумма уд. об. V.	Сжатіе $\frac{V-V'}{V}$
K <sub>2</sub> S	2,130	Фильоль	51,7	106,3 <sup>1)</sup>	+0,513
Na <sub>2</sub> S	2,471	»	31,5	63,3	+0,502
ZnS	4,01	Мосъ, Карстенъ, Чермакъ (1862)	24,2	24,7	+0,020
CdS	4,71	Брокъ, Карстенъ, Брейтгауцъ, Шелеръ	30,5	28,4	-0,073
MnS	4,00	Леонгардъ, Мосъ	21,7	22,5	+0,036
FeS	5,035	Плейеръ и Джоуль	17,4	22,67	+0,232
FeS <sub>2</sub> (колчеданъ)	5,03	Брейтгауцъ, Мосъ, Кенготъ, Велеръ	23,8	38,17	+0,376 <sup>2)</sup>
FeS <sub>2</sub> (марказитъ)	4,73	Науманъ, Мосъ, Велеръ	25,3	»	+0,337 <sup>3)</sup>
NiS	5,62	Плейеръ и Джоуль, Глокеръ	16,1	22,4	+0,232
CoS	4,27	—	21,3	22,4	+0,049(?)
Cu <sub>2</sub> S	5,77	Карстенъ, Мосъ, Гералатъ	27,5	29,8	+0,073
CuS	4,57	Карстенъ, Бѣданъ, Вальхнеръ	20,8	22,64	+0,081 <sup>4)</sup>
Ag <sub>2</sub> S	7,22	Мосъ, Карстенъ	34,3	36,0	+0,047
PbS	7,54	Карстенъ, Леонг., Бриссонъ, Рамельсбергъ, Мосъ	31,6	33,7	+0,062
SnS	5,06	Булле, Карстенъ	29,6	31,7	+0,066
SnS <sub>2</sub>	4,50	Карстенъ, Булле	40,4	47,2	+0,144 <sup>5)</sup>
PtS	7,5	Девн, Ветгеръ	30,6	24,7	-0,238
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	3,55	Карстенъ, Мосъ	60,2	57,4	-0,048
As <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	3,42	Карстенъ, Мушенброкъ, Мосъ	71,8	72,9	+0,015 <sup>6)</sup>
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4,64	Карст., Мосъ, Мушенбр., Брейтгауцъ, Гейнр. Розе	72,4	82,9	+0,126
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	7,55	Верле, Гералатъ, Карстенъ	67,4	88,7	+0,240
HgS	8,07	Мосъ, Мушенброкъ, Булле	28,7	29,1	+0,013
SeS	3,056	Дитъ (1871)	36,3	33,1	-0,096

<sup>1)</sup> Во вѣсхъ сѣрнистыхъ соединеніяхъ при вычисленіи суммы объемовъ веществъ до соединенія взятъ уд. об. ромбической сѣры 15,5.

<sup>2)</sup> При образованіи колчедана изъ FeS+S сжатіе +0,276.

<sup>3)</sup> При образованіи марказита изъ FeS+S сжатіе +0,231, следовательно почти равно сжатію при образованіи FeS изъ элементовъ.

<sup>4)</sup> При образованіи изъ Cu<sub>2</sub>S+S сжатіе +0,032.

<sup>5)</sup> Сжатіе при образованіи изъ SnS+S = +0,104.

<sup>6)</sup> Сжатіе при образованіи изъ As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>+S = +0,051.



ТАБЛИЦА V.

## Удѣльные объемы селенистыхъ и телуристыхъ металовъ.

Составъ и молекула.	Удѣльн. вѣсъ.	ИМЕНА НАБЛЮДАТЕЛЕЙ.	Удѣльный объемъ.	Первонач. сумма уд. об.	Сжатіе.
NiSe	8,462	Литль (1859)	16,3	24,5	+0,334
CoSe	7,647	»	18,0	24,5	+0,265
Fe <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	7,38	»	54,7	67,1	+0,184
CdSe	8,789	»	21,7	30,5	+0,288
SnSe <sub>2</sub>	5,133	»	53,7	51,4	-0,044
Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	7,406	»	88,1	95,0	+0,072
CuSe	6,655	»	21,4	24,7	+0,133
PbSe	8,154	»	35,0	35,8	+0,022
PbTe	8,159	Густ. Розе	41,0	38,8	-0,056
Ag <sub>2</sub> Te	8,49	»	40,5	41,2	+0,017

ТАБЛИЦА VI.

## Удѣльные объемы соединений 2-го порядка и сжатіе при образованіи ихъ изъ соединений 1-го порядка.

Составъ <sup>1)</sup> и молекула.	Удѣльн. вѣсъ.	Имя НАБЛЮДАТЕЛЯ.	Удѣльн. объемъ соединенія.	Первонач. сумма уд. объемовъ.	Сжатіе.
MgO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (шпинель)	3,50	Брейтгауптъ, Эбельменъ	41,4	42,1	+ 0,016
FeO.Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,7	Абихтъ, Эбельменъ	47,8	—	—
ZnO.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,132	Эбельменъ	46,9	45,9	- 0,021
ZnO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,40	Эбельменъ, Науминъ	41,8	45,6	+ 0,083
MgO.Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,87	Эбельменъ	39,6	38,5	- 0,028
ZnO.Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,309	Эбельменъ	44,0	42,0	- 0,047
K <sub>2</sub> O.H <sub>2</sub> O	2,07	Дальтонъ, Фильоль	54,2	55,1	+ 0,016 ?
Na <sub>2</sub> O.H <sub>2</sub> O	2,07	Тъ же	38,9	41,7	+ 0,067
BaO.H <sub>2</sub> O	4,495	Фильоль	38,8	49,4	+ 0,214
SrO.H <sub>2</sub> O	3,625	»	33,5	43,8	+ 0,235
CaO.H <sub>2</sub> O	2,078	»	35,5	37,2	+ 0,045
MgO.H <sub>2</sub> O	2,350	Мось	24,6	30,4	+ 0,190
ZnO.H <sub>2</sub> O	2,677	Никлестъ	37,0	33,9	- 0,091
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	3,33	Гайддингеръ, Брейтгауптъ	36,3	50,9	+ 0,286
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	4,37	Горкъ	40,7	51,2	+ 0,205
K <sub>2</sub> O.SO <sub>3</sub>	2,642	Карстенъ, Ватсонъ, Копплъ, Фильоль, Плейферъ и Джоуль, Пенни, Шинфъ (1858), Шредеръ (1859)	65,9	76,9	+ 0,143

<sup>1)</sup> Въ формулахъ написаны отдѣльно тѣ составныя части, соединеніе которыхъ сопровождается сжатіемъ, указаннымъ въ послѣдней графѣ.

Составъ и молекула.	Удѣльн. вѣсъ.	Имя наблюдателя.	Удѣльн. объемъ соединенія.	Первонач. сумма уд. объемовъ.	Сжатіе.
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$	2,647	Карстенъ, Митчерл., Фильоль, Кремерсъ, Плейф. и Джоуль, Шредеръ	53,7	63,5	+ 0,154
$\text{BaO} \cdot \text{SO}_3$	4,45	Мосъ, Брейтгауитъ, Густ. Розе, Шредеръ (1859)	52,3	71,2	+ 0,265
$\text{SrO} \cdot \text{SO}_3$	3,81	Карстенъ, Брейтг., Фильоль, Монросъ	48,1	65,6	+ 0,266
$\text{CaO} \cdot \text{SO}_3$	2,95	Науманъ, Карстенъ, Монросъ	46,1	59,0	+ 0,218
$\text{MgO} \cdot \text{SO}_3$	2,65	Карст., Фильоль, Плейф. и Дж.	45,2	52,2	+ 0,134
$\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3$	3,49	Карст., Фильоль, Плейф. и Дж.	45,8	55,7	+ 0,177
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$	2,171	Плейферъ и Джоуль	158,0	155,5	- 0,016
$\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$	3,56	Карст., Фильоль, Плейф. и Дж.	44,7	54,1	+ 0,173
$\text{MnO} \cdot \text{SO}_3$	3,1	Бедкеръ (1860)	48,7	55,4	+ 0,120
$\text{PbO} \cdot \text{SO}_3$	6,28	Карстенъ, Мосъ, Фильоль	48,2	65,2	+ 0,260
$\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$	5,37	Карст., Фильоль, Плейф. и Дж. Шредеръ (1859)	58,0	73,6	+ 0,212
$\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$	7,560	Плейферъ и Джоуль	65,6	83,7	+ 0,216
$\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$	6,466	"	45,8	60,7	+ 0,245
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CrO}_3$	2,67	Карст., Коппъ, Плейф. и Дж., Томсонъ, Шифъ (1858)	72,9	72,5	- 0,005
$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{CrO}_3$	2,68	Плейф. и Дж., Шабусъ, Шифъ	109,8	109,5	- 0,002 <sup>1)</sup>
$\text{BaO} \cdot \text{CrO}_3$	4,19	Бедк. (1860), Шафарикъ (1863)	60,5	66,8	+ 0,094
$\text{PbO} \cdot \text{CrO}_3$	5,93	Плейф. и Джоуль, Брейтгауитъ, Мосъ, Монросъ	54,5	60,8	+ 0,103
$\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{CrO}_3$	5,77	Плейферъ и Джоуль	57,9	69,2	+ 0,163
$\text{CaO} \cdot \text{WO}_3$	6,04	Карстенъ	47,6	55,7	+ 0,11
$\text{PbO} \cdot \text{WO}_3$	8,05	Леонгардъ, Гмелинъ	56,5	61,3	+ 0,078
$\text{PbO} \cdot \text{MnO}_3$	6,72	Гмелинъ, Леонгардъ, Мосъ	51,6	65,3	+ 0,163

ТАБЛИЦА VII.

Удѣльные объемы соляныхъ гидратовъ и сжатіе при образованіи ихъ изъ безводной соли и льда.

Составъ и молекула соединенія.	Удѣльн. вѣсъ.	Имя наблюдателя.	Удѣльн. об. соединенія.	Первонач. сумма уд. объемовъ.	Сжатіе.
$\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	3,08	Карст., Плейф. и Дж., Шифъ (1858), Винье (1861)	79,1	96,6	+ 0,180
$\text{BaBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	3,69	Шифъ (1858)	90,1	109,3	+ 0,175
$\text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,81	Фильоль, Плейферъ и Джоуль	147,1	172,6	+ 0,147
$\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,84	Фильоль, Коппъ, Плейф. и Дж.	133,4	165,4	+ 0,193
$\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,56	Фильоль, Плейферъ и Джоуль	130,0	161,2	+ 0,193
$\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,50	Плейф. и Дж., Бедкеръ (1840)	72,1	86,4	+ 0,165

<sup>1)</sup> При образованіи изъ  $\text{CrO}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4$  сжатіе положительное, но очень ничтожное, менѣе + 0,001.

Составъ и молекула соединенія.	Удѣлн. вѣсъ.	Имя наблюдателя.	Удѣлн. вѣс. соединенія.	Первонач. сумма уд. вѣсовъ.	Сжатіе.
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$	1,47	Коппъ, Мосъ, Шлейфъ. и Дж.	219,0	219,7	+0,122
$\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,32	Беданъ, Мосъ, Врейтгауптъ, Фильоль, Кенготъ	74,1	85,3	+0,131
$\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	1,67	Гассенфрацъ, Коппъ, Шлейфъ. и Дж., Шиль, Винье	147,3	182,4	+0,192
$\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	1,86	Фильоль, Мосъ, Гассенфрацъ, Мушенброкъ, Шлейфъ. и Дж.	149,4	188,0	+0,205
$\text{MnSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	1,96	Коппъ, Гмелинъ	122,9	146,7	+0,162
$\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	1,95	Шиль, Винье	146,6	183,0	+0,198
$\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	2,25	Фильоль, Мосъ, Гмелинъ, Коппъ, Шлейфъ. и Дж., Госманъ, Винье	110,8	142,7	+0,223

Изъ приведенныхъ таблицъ по величинѣ сжатія можно составить слѣдующіе ряды, начиная въ каждомъ ряду съ соединенія, образующагося съ наибольшимъ сжатіемъ.

Иодистые металлы:

KI	HgI	AsI <sub>3</sub>
NaI	PbI <sub>2</sub>	AgI
BaI <sub>2</sub>	HgI <sub>2</sub>	CdI <sub>2</sub>
SbI <sub>3</sub>	ZnI <sub>2</sub>	CuI
BiI <sub>3</sub>	SnI <sub>4</sub>	

Сѣрнистые металлы:

K <sub>2</sub> S	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	ZnS
Na <sub>2</sub> S	CuS	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
FeS <sub>2</sub> (колчед.)	Cu <sub>2</sub> S	HgS
FeS <sub>2</sub> (жарказ.)	SnS	As <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	PbS	CdS
NiS	CoS	SeS
FeS	Ag <sub>2</sub> S	PtS
SnS <sub>2</sub>	MnS	

Въ приведенныхъ здѣсь сѣрнистыхъ соединеніяхъ, если металлъ соединяется съ сѣрою въ двухъ пропорціяхъ, то наибольшее сжатіе всегда соответствуетъ соединенію болѣе богатому сѣрою. Нельзя сказать того же объ іодистыхъ металахъ, какъ это видно изъ сличенія сжатія при образованіи HgI и HgI<sub>2</sub>.

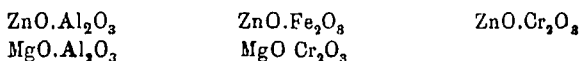
Селенистые металлы:

NiSe	Fe <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	PbSe
CdSe	CuSe	SnSe <sub>2</sub>
CoSe	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	

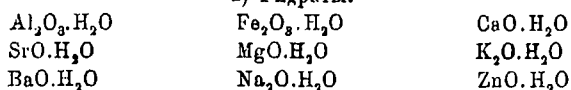
Несмотря на аналогію селенистыхъ соединенийъ съ сѣрнистыми, порядокъ металовъ по величинѣ сжатія при образованіи соединенийъ съ селеномъ иной, чѣмъ при образованіи соединенийъ съ сѣрюю. Соответственно этому видимъ, что иногда бываетъ большее сжатіе при соединеніи какого нибудь металла съ сѣрюю, чѣмъ при образованіи соединенія того же металла съ селеномъ, иногда наоборотъ. Напр. при образованіи  $\text{CuSe}$  сжатіе больше, чѣмъ при образованіи  $\text{CuS}$ ; а съ другой стороны  $\text{PbSe}$  показываетъ меньшее сжатіе, чѣмъ  $\text{PbS}$ .

Двойныя соединенія окисловъ:

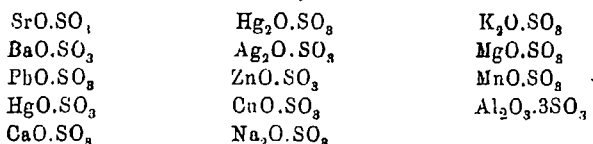
1) Шпиннели:



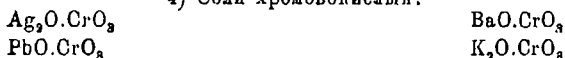
2) Гидраты:



3) Соли сѣрвокислыя:



4) Соли хромовокислыя:



Здѣсь опять можно сдѣлать тоже замѣчаніе, что и по поводу селенистыхъ металовъ: несмотря на аналогію хромовокислыхъ солей съ сѣрвокислыми, основанія не образуютъ аналогичныхъ рядовъ, по величинѣ сжатія при образованіи этихъ солей. Замѣчательно, что соединенія щелочныхъ металовъ представляютъ при образованіи соединенийъ съ сѣрюю и іодомъ наибольшія сжатія изъ всѣхъ металовъ; тогда какъ окиси ихъ при соединеніи съ водою, или сѣрнымъ ангидридомъ, или хромовымъ ангидридомъ показываютъ меньшія сжатія, чѣмъ другіе металлическіе окислы.

Многіе химики старались отыскивать связь между сжатіемъ и другими явленіями, представляемыми соединеніями. Но ни одно изъ этихъ сближеній не можетъ быть проведено послѣдовательно чрезъ всѣ ряды соединеній. Такъ Дюма утверждалъ, что чѣмъ больше сжатіе при образованіи соединенія, тѣмъ труднѣе растворимъ въ разныхъ жидкостяхъ полученный продуктъ. Если это справедливо относительно сѣрвокислыхъ и хромовокислыхъ солей, то оказывается невѣрнымъ въ примѣненіи къ сѣрнистымъ и іодистымъ металамъ. Затѣмъ неоднократно указывалось на связь между сжатіемъ при образованіи соединенія и его постоянствомъ по отношенію къ разложеніямъ, полагаютъ,

то чѣмъ сильнѣе сжатіе при образованіи соединенія, тѣмъ прочнѣе это соединеніе. Это сближеніе приблизительно вѣрное для сѣринистыхъ и іодистыхъ металовъ, оказывается невѣрнымъ для сѣрнокислыхъ солей и гидратовъ. Паралельность сжатія съ количествомъ выдѣляемаго тепла при образованіи соединеній тоже неполная. Напр. по количеству тепла, выдѣляемаго при образованіи 1 гр. твердой сѣрнокислой соли изъ твердыхъ и безводныхъ окисловъ существуетъ слѣдующій рядъ, начиная съ наибольшаго выдѣленія тепла:

CaO.SO <sub>3</sub>	+0,308 к.	CuO.SO <sub>3</sub>	+0,133 к.
SrO.SO <sub>3</sub>	+0,260	PbO.SO <sub>3</sub>	+0,100
BaO.SO <sub>3</sub>	+0,218	Ag <sub>2</sub> O.SO <sub>3</sub>	+0,082
ZnO.SO <sub>3</sub>	+0,139		

Этотъ рядъ отчасти согласуется, отчасти не согласуется съ рядомъ сѣрнокислыхъ солей по отношенію къ сжатію. Все это показываетъ, что отношенія здѣсь не такъ просты, какъ бы казалось съ перваго взгляда, и установленія истинной связи между сжатіемъ при образованіи соединенія и другими явленіями должно ожидать отъ дальнѣйшихъ изысканій по этому вопросу.

До сихъ поръ мы разсматривали измѣненіе объемовъ при образованіи соединеній изъ ихъ составныхъ частей. Но химическія соединенія могутъ образоваться также чрезъ замѣщеніе однихъ составныхъ частей другими. Измѣненія свойствъ, и въ частности удѣльныхъ объемовъ, при этомъ происходящія, были тоже предметомъ изученія; и въ этомъ отношеніи получено два химическія обобщенія для твердыхъ соединеній:

1) При изоморфномъ замѣщеніи, т. е. когда одна составная часть соединенія замѣщаетъ другую, почти не измѣняя кристаллической формы, удѣльный объемъ тоже почти не измѣняется. Точнѣе говоря, измѣненіе удѣльнаго объема идетъ параллельно съ измѣненіемъ кристаллической формы; чѣмъ меньше эта форма измѣняется, тѣмъ меньше измѣняется и удѣльный объемъ (Коппъ)<sup>1)</sup>. Это видно напр. изъ сличенія удѣльныхъ объемовъ и угловъ кристалловъ углекислыхъ солей кристаллизующихся въ ромбической системѣ.

	Удѣльный объемъ	Уголъ призмы	Уголъ брахидомы
BaCO <sub>3</sub>	45,8	61°30'	73°6'
SrCO <sub>3</sub>	41,0	62°44'	71°48'
PbCO <sub>3</sub>	41,2	62°46'	71°47'
CaCO <sub>3</sub> (арагон.)	34,2	63°44'	71°33'

Такимъ образомъ по мѣрѣ уменьшенія удѣльнаго объема при замѣщеніи одного метала другимъ острый уголъ призмы увеличивается и острый уголъ брахидомы уменьшается. Замѣчательно, что если въ одномъ изъ этихъ кристалловъ увеличить удѣльный объемъ нагрѣваніемъ, то углы кристалла измѣняются при этомъ совершенно въ томъ же направленіи, какъ при замѣще-

<sup>1)</sup> Копп, Theoret. Chemie, 181; 1863.

ній, сопровождаемомъ возростаніемъ объема, т. е. уголъ призмы уменьшается, уголъ домы увеличивается.

Углекислыя соли, кристаллизующіяся въ гексагональной системѣ показываютъ тѣже явленія:

	Удѣльный объемъ	Уголъ ромбоэдра
ZnCO <sub>3</sub>	28,4	107°40'
MgCO <sub>3</sub>	28,6	107°25'
FeCO <sub>3</sub>	30,8	107°0'
MnCO <sub>3</sub>	30,8	106°51'
CaCO <sub>3</sub> (шпатель)	36,8	105°5'

При нагреваніи эти кристаллы тоже показываютъ уменьшеніе тупаго угла ромбоэдра.

2) Если въ какомъ нибудь соединеніи одинъ элементъ замѣняется другимъ элементомъ, то часто разность между удѣльнымъ объемомъ новаго и прежняго соединенія равна разности между удѣльными объемами входящаго и выходящаго элемента въ свободномъ состояніи. Напр. при замѣщеніи мѣди свинцомъ въ окиси мѣди уд. об. возвышается съ 12,7 на 23,3, т. е. на 11,1, а разность удѣльныхъ объемовъ мѣди и свинца въ свободномъ состояніи 11,06. Этотъ эмпирическій законъ, найденный Шредеромъ, формулируютъ обыкновенно нѣсколько иначе: если имѣются два вещества, представляющія соединенія одного и того же элемента (или одной и той же группы элементовъ) съ двумя сходными между собою элементами, то вычти изъ удѣльныхъ объемовъ этихъ соединеній удѣльные объемы элементовъ, которыми различаются другъ отъ друга взятые соединенія, получишь равные остатки. Напр.

Уд. объемъ	PbO	23,8
„ „	Pb	18,3
	разность	5,6
Уд. объемъ	CuO	12,7
„ „	Cu	7,14
	разность	5,56

Это оправдывается однако далеко не во всѣхъ случаяхъ,

Законъ равныхъ остатковъ, о которомъ сейчасъ была рѣчь, примѣняется тоже къ жидкимъ веществамъ, если сравнивать ихъ удѣльные объемы при точкахъ кипѣнія. Какъ частный случай этого закона является правильное измѣненіе удѣльныхъ объемовъ у гомологовъ при постепенномъ измѣненіи ихъ состава. Гомологами называются такія углеводородистыя соединенія (могущія содержать кромѣ того и другіе элементы), которыя при общемъ сходствѣ химическихъ свойствъ различаются въ составѣ на CH<sub>2</sub>, напр.

муравьиная кислота	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
уксусная „	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
пропионовая „	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>

Коппъ нашелъ, что гомологической разности состава, т. е. группъ  $\text{CH}_2$ , соответствуетъ приблизительно разность въ удѣльныхъ объемахъ 22; такъ что если одно вещество отлчается въ составѣ отъ другаго тѣмъ, что содержитъ кромѣ элементовъ втораго вещества еще  $n$  разъ группу  $\text{CH}_2$ , то удѣльный объемъ его (при точкѣ кипѣнія) больше уд. об. втораго вещества на  $n \times 22$ . Напр.

	Составъ	Уд. объемы	при т. кипѣнія	Уд. об. вычисл. по правилу Коппа
муравьиная кислота	$\text{CH}_2\text{O}_2$	40,9—41,8 <sup>1)</sup>	99°	42
уксусная	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	63,5—63,8	118	64
пропіоновая	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	85,4	137	86
масляная	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	106,4—107,8	156	108
валериановая	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	130,2—131,2	175	130

Эта таблица показываетъ между прочимъ, что даже при точкѣ кипѣнія для жидкаго состоянія нѣтъ того закона, который извѣстенъ для газообразнаго: молекулярные вѣса веществъ, занимающіе въ парахъ равные объемы, не занимаютъ равныхъ объемовъ въ жидкомъ состояніи при температурахъ кипѣнія. Для жидкаго состоянія замѣчаются только слѣды этого закона. Именнo вещества, не представляющія между собою ничего общаго ни въ составѣ, ни въ свойствахъ, иногда имѣютъ приблизительно равные удѣльные объемы при температурахъ кипѣнія, другими словами молекулярные вѣса ихъ занимаютъ равные объемы. Напр.

		Уд. Об.		
{	Метилловый спиртъ,	$\text{CH}_3\text{O}$	41,9—42,2	
	Муравьиная кислота,	$\text{CH}_2\text{O}_2$	40,9—41,8	
	Сѣрнистый ангидридъ,	$\text{SO}_2$	43,9	
{	Бромъ,	$\text{Br}_2$	54,0—57,4	
	Альдегидъ,	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	56,0—56,9	
	Бромистый метиль,	$\text{CH}_3\text{Br}$	58,2	
{	Пропіоновая кислота	}	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	85,4
	Уксусный метиль			83,7—85,8
	Муравьиный этиль		81,9—85,7	
	Хлороформъ	$\text{CHCl}_3$	84,8—85,7	
	Хлористый этилиденъ	}	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	86,9—89,9
	Хлористый этиленъ			85,8—86,4
Иодистый этиль	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	85,9—86,4		

Такимъ образомъ здѣсь мы еще разъ встрѣчаемся съ тѣмъ фактомъ, что извѣстная простая законность, составляя общее явленіе для газовъ, въ жидкомъ состояніи проглядываетъ только въ нѣкоторыхъ случаяхъ<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> По 2 числа приводится, если уд. об. вычисленъ на основаніи опредѣленій удѣльныхъ вѣсовъ различными наблюдателями; приведенныя числа представляютъ наибольшія и наименьшія величины, между которыми содержатся всѣ остальные для одного и того же вещества.

<sup>2)</sup> Ср. с. 238.

Для жидких органических соединений замѣчено еще нѣсколько правильностей въ удѣльныхъ объемахъ, о чемъ упоминаю здѣсь кратко. При замѣщеніи  $n$  атомъ брома  $n$  атомами хлора уд. об. уменьшается на  $5n$ ; при замѣщеніи 1 атома кислорода 2-мя атомами водорода уд. об. почти не мѣняется, и пр. Все эти правильности, замѣченныя Коппомъ, относятся къ температурамъ кипѣнія. Эти эмпирическія правила даютъ возможность предсказывать приблизительно удѣльные объемы, а следовательно и удѣльные вѣса (при температурахъ кипѣнія) для многихъ органическихъ соединений на основаніи известныхъ уже удѣльныхъ объемовъ другихъ соединений. Коппъ даетъ даже средство предсказывать удѣльный объемъ жидкаго органическаго соединенія (при тем. кип.) на основаніи его состава, помимо сравненія съ другими соединеніями. Для этого нужно составить сумму нѣкоторыхъ постоянныхъ чиселъ, соответствующихъ каждому элементу и умноженныхъ на число атомовъ этого элемента въ данномъ соединеніи. Для углерода это постоянное число 5,5; тоже число для водорода, для хлора 22,8, для брома 27,8, для іода 37,5. Для кислорода два постоянныхъ: 3,9 (кислор. въ радикальнѣй) и 6,1 (кислородъ въ радикалѣ); для азота тоже 2 числа: 28 (азотъ въ видѣ ціана) и 33 (азотъ въ видѣ группы  $\text{NO}_2$ ). Следовательно, если имѣется соединеніе  $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p$ , то уд. об. его при тем. кип. равенъ:  $5,5(n + m) + p(3,9 \text{ или } 6,1)$ . Чтобы показать, на сколько это эмпирическое правило близко къ истинѣ, въ вышеприведенной таблицѣ удѣльныхъ объемовъ жидкихъ кислотъ приведены рядомъ съ наблюдаемыми удѣльными объемами, вычисленные удѣльные объемы по правилу Коппа. Коппъ замѣчаетъ, что для тѣхъ органическихъ веществъ, удѣльные вѣса которыхъ были известны въ 1856 г., когда онъ занимался изслѣдованіемъ этого вопроса, удѣльные объемы вычисленные по формулѣ никогда не отступали болѣе чѣмъ на 4% отъ наблюдаемыхъ, болѣею же частію менѣе <sup>1)</sup>.

**Плавкость** веществъ, выражающаяся въ ихъ температурахъ плавленія, всегда измѣняется при образованіи соединеній. Всегда соединеніе бываетъ либо относительно легкоплавче, либо относительно трудноплавче, чѣмъ вещества, изъ которыхъ оно образовалось. Очень часто точка плавленія бываетъ даже выше, чѣмъ у болѣе трудноплавкаго изъ обоихъ веществъ, вошедшихъ въ соединеніе. Мы видѣли уже, что сплавы и растворы представляютъ всегда пониженіе точекъ плавленія. Но при образованіи химическихъ соединеній чаще всего точка плавленія повышается. Напр. газообразные  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$  даютъ твердый аматиръ; несгущаемые газы,  $\text{H}$  и  $\text{O}$

<sup>1)</sup> Дальнѣйшія подробности объ удѣльныхъ объемахъ жидкихъ веществъ см. Корр, Liebig's Ann., v. 98—98 (1855—1856). См. также Gmelin, Handb. IV, 42; 1848, цитированное выше соч. Менделѣева объ удѣльныхъ объемахъ, и Herzmann, Journ. f. pr. Ch. [2], 14; 1876.



даютъ воду, отвердѣвающую при  $0^{\circ}$ ; жидкая ртуть съ хлоромъ, кислородомъ, бромомъ даетъ твердыя соединенія; жидкій бромъ съ металлами калиемъ и натріемъ плавящимися ниже  $100^{\circ}$ , даютъ соединенія, плавящіеся выше  $100^{\circ}$ , и пр. Увеличенную плавкость противъ составныхъ частей представляютъ сплавы металловъ въ пайныхъ отношеніяхъ, сѣрнистый углеродъ, нѣкоторые соединенія фосфора съ сѣрю. Соединенія  $P_2S$  и  $P_2S$  извѣстны въ двухъ изомерныхъ состояніяхъ, одно состояніе каждаго изъ этихъ соединеній при обыкновенной температурѣ жидко и кристаллизуется ниже  $0^{\circ}$ . Возрастающее плавкости при образованіи соединенія сѣры съ углеродомъ сопровождается поглощеніемъ тепла; но это не составляетъ общаго правила, потому что напр. пайные сплавы металловъ, хотя представляютъ тоже увеличенную плавкость, образуются болѣею частію съ положительнымъ выдѣленіемъ тепла.

**Летучесть** веществъ тоже всегда оказывается измѣненною, и иногда весьма значительно. Даже въ тѣхъ случаяхъ, когда остальные свойства едва измѣняются, летучесть оказывается замѣтно измѣненною. Это видно напр. при сравненіи точекъ кипѣнія сложныхъ эфировъ съ точками кипѣнія спирта и кислоты ихъ образовавшихъ. Особенно громадныя измѣненія летучести представляютъ простѣйшія соединенія газообразныхъ элементовъ. Такъ два несгораемыхъ газа водородъ и кислородъ образуютъ жидкія соединенія воду и перекись водорода. 2 несгораемые газа Н и N образуютъ сгораемый газъ  $NH_3$ ; O и N образуютъ частію жидкія соединенія, частію газы сгораемые въ жидкость. Фторъ съ водородомъ образуютъ жидкій фтороводородъ. Окись углерода и хлоръ образуютъ фосгенъ легко сгораемый въ жидкость; газы этиленъ и хлоръ даютъ жидкій хлористый этиленъ, и пр. Вообще при образованіи соединеній уменьшеніе летучести, т. е. возвышеніе точки кипѣнія, представляетъ еще болѣе общее явленіе, чѣмъ повышеніе точки плавленія. Мы видѣли, что даже и въ растворахъ упругость пара понижена въ сравненіи съ чистыми жидкостями. Неизвѣстно ни одного случая, въ которомъ бы 2 твердыя вещества, или 2 жидкости, или твердое вещество и жидкость (все при обыкновенной температурѣ) образовали соединеніе, газообразное при обыкновенной температурѣ. Если твердое вещество или жидкость образуетъ газообразное соединеніе, то не иначе, какъ чрезъ соединеніе съ газообразнымъ веществомъ (напр.  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $HI$ ,  $H_2S$ ,  $PH_3$ ,  $PF_5$  и пр.). Тѣмъ не менѣе и точки кипѣнія иногда бываютъ понижены въ соединеніи: тотъ же сѣрнистый углеродъ, который представляетъ возвышенную плавкость, кипитъ при  $+45^{\circ}$ , тогда какъ болѣе летучая составная часть его, сѣра, кипитъ при  $440^{\circ}$ . Но такъ какъ образованіе сѣристаго углерода совершается съ значительнымъ поглощеніемъ тепла, то весьма вѣроятно, что соединенію съ сѣрю предшествуетъ изомерное превращеніе углерода; такъ что сѣрнистый углеродъ должно сравнивать по летучести не съ углемъ, а съ болѣе актив-

нымъ его изомеромъ, который можетъ быть болѣе летучъ, чѣмъ сѣристый углеродъ.

Для точекъ кипѣнія органическихъ соединений изучали, какъ и для удѣльныхъ объемовъ въ жидкомъ состояннн, абсолютныя измѣненія при измѣненнн состава ихъ; опредѣляли на сколько градусовъ повышается точка кипѣнія чрезъ вхожденнн въ соединеннн какого нибудь элемента или группы элементовъ. Еще недавно господствовало въ наукѣ на этотъ счетъ слѣдующее положеннн Коппа: равнымъ разностямъ въ составѣ аналогическихъ органическихъ соединений болышею частно соответствуютъ равныя разности въ точкахъ кипѣнія. Какъ частныя проявленнн этого правила приводились слѣдующнн положеннн:

1) При возвышеннн въ гомологическомъ ряду состава на  $\text{CH}_2$ , точка кипѣнія повышается на  $19^\circ$ .

2) При переходѣ спирта въ соответственную кислоту чрезъ замѣщеннн  $\text{H}_2$  на  $\text{O}$ , точка кипѣнія повышается на  $40^\circ$ , напр. при переходѣ этиловаго спирта, кипящаго при  $79^\circ$ , въ уксусную кислоту кип. при  $118^\circ$ .

3) Метамерные сложные эфиры имѣютъ одинаковую точку кипѣнія, напр. уксусный этилъ, муравьиный пропилъ и пропионовый метилъ, которые всѣ составлены по формулѣ  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ .

и пр.

Но уже Коппъ замѣчалъ, что не во всѣхъ гомологическихъ рядахъ разности въ составѣ на  $n \text{CH}_2$  соответствуетъ разность въ точкѣ кипѣнія на  $n \cdot 19$ . Принимая эту разницу въ точкахъ кипѣнія въ рядахъ жирныхъ спиртовъ, жирныхъ кислотъ, ихъ сложныхъ эфировъ и въ шѣкоторыхъ другихъ не столь многочисленныхъ рядахъ, онъ замѣчалъ, что точки кипѣнія въ рядѣ предѣльныхъ углеводовъ  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  различаются на  $n \cdot 23,5$ , а у ангидридовъ жирныхъ кислотъ на  $n \cdot 13^\circ$ , и т. п. <sup>1)</sup> Тѣмъ не менѣе Коппъ полагалъ, что въ предѣлахъ одного и того же ряда, заключающаго аналогичныя соединеннн, настояще гомологи, разность точекъ кипѣнія при одинаковой разности состава, постоянна. Еще въ 1867 г. <sup>2)</sup> онъ указалъ, что точки кипѣнія гомологовъ бензола, представляющнн при грубомъ сравненнн ихъ между собою, болышнн неправильности, согласуются съ правиломъ гомологовъ, если при сравненнн обращать вниманнн на изомерию бензоловыхъ углеводовъ. Это видно изъ слѣдующей таблички.

<sup>1)</sup> Kopp, Liebig's Annal. 96, 2; 1855. Впервые высказано было Коппомъ существованнн постоянной разности точекъ кипѣнія при постоянной разности въ составѣ въ 1841 г.

<sup>2)</sup> Kopp, Liebig's Annal. Suppl. V, 315 (Jahresb. f. Ch. 1867, 65).

Расширенный составъ.	Однозамѣщ. бензолы.			Двухзамѣщ. бензолы.			Трехзамѣщ. бензолы.		
	Раціональн. составъ.	Точка кипѣнія наблюден.	Т. кип. вычисл.	Раціональн. составъ.	Точка кипѣнія наблюден.	Т. кип. вычисл.	Раціональн. составъ.	Точка кипѣнія наблюден.	Т. кип. вычисл.
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	81 — 82°	—	—	—	—	—	—	—
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> )	111 — 112°	111°	—	—	—	—	—	—
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	133 — 135	131,5	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	139 — 140°	139°	—	—	—
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	151 — 153	152	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	159 — 160°	157,5	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	165 — 166°	160°
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	172,5	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	178 — 179	176°	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	183 — 184	182,5
				C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	175 — 178	176°			

Въ однозамѣщенныхъ бензолахъ разности въ составѣ на  $n$  CH<sub>2</sub> соответствуютъ разность точекъ кипѣнія  $n$  20,5°; въ двухзамѣщенныхъ бензолахъ  $n$  18,5°; и въ трехзамѣщенныхъ бензолахъ  $n$  16,5.

Въ новѣйшее время подвергнуто было сомнѣнію существованіе постоянной разности въ точкахъ кипѣнія при постоянной разности въ составѣ. Эти сомнѣнія были высказаны съ одной стороны Шорлемеромъ <sup>1)</sup>, а съ другой Линнеманомъ <sup>2)</sup>. Шорлемеръ показалъ, что нормальный рядъ предѣльныхъ углеводородовъ представляетъ слѣдующія точки кипѣнія <sup>3)</sup>.

	т. кип.	разности
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> бутанъ	+ 1°	} 37°
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> пентанъ	38	
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> гексанъ	70	} 32
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> гептанъ	99	
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> октанъ	124	} 29
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> додеканъ	202	
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> гексдеканъ	278	} 25
		} 4 × 19 + 2
		} 4 × 19

Такимъ образомъ разность точекъ кипѣнія, соответствующая измѣненію состава на CH<sub>2</sub>, постоянно уменьшается по мѣрѣ возвышенія въ гомологическомъ ряду. Затѣмъ Шорлемеръ показалъ, что хлориды, бромиды, іодиды и ацетаты нормальныхъ предѣльныхъ спиртовъ показываютъ тоже умень-

<sup>1)</sup> Schorlemmer, Liebig's Ann. 161, 263; 1871 и Jahresb. f. Ch. 1872, 34.

<sup>2)</sup> Linneemann, Liebig's Ann. 162, 39; 1872.

<sup>3)</sup> Нормальными предѣльными углеводородами Шорлемеръ называетъ такіе строеніе которыхъ выражается простою цѣлью CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>.

шеніе этой разности по мѣрѣ возвышенія въ гомологическомъ ряду. Болѣе постоянную разность представляютъ нормальные предѣльные спирты (19°) и нормальные жирныя кислоты (22°). Линеманъ на основаніи своихъ изслѣдованій отрицаетъ постоянство разностей и для этихъ рядовъ. Вообще, говорить онъ, постоянной разности въ составѣ никогда не соответствуетъ постоянная разность въ точкахъ кипѣнія. Линеманъ вѣрно замѣчаетъ, что въ то время, когда Коппъ устанавливалъ свои правила для точекъ кипѣнія органическихъ соединений, полученіе многихъ препаратовъ въ чистомъ видѣ было на столько еще мало выработано, что различіе вычисленной точки кипѣнія отъ найденной, доходящее до 5°, можно было приписывать недостаточной точному опредѣленію точки кипѣнія. Но Линеманъ усовершенствовалъ полученіе многихъ спиртовыхъ препаратовъ, усовершенствовалъ фракціонированную перегонку. Къ тому же онъ приготовлялъ одно и тоже соединеніе различными путями, и при этомъ средняя разниця въ точкахъ кипѣнія одного и того же соединенія, но различнаго приготовленія была 0,09°, наибольшая разность точекъ кипѣнія двухъ препаратовъ одного и того же вещества была 0,30°; а между тѣмъ отступленія отъ закона Коппа доходятъ отъ 0,5 до 3°. Такимъ образомъ приходится заключить, что постоянной разности въ составѣ не соответствуетъ постоянная разность точекъ кипѣнія. Напр.

Хлориды <sup>1)</sup>		Спирты			
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl кип.	12,18°	} 31,30	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O кип.	78,53°	} 18,88
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl »	46,48		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O »	97,41	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl »	77,96	} 31,48	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O »	116,88	} 19,47
Иодиды			Кислоты		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I кип.	72,34°	} 29,81	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> кип.	118,10°	} 22,56
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I »	102,18		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> »	140,66	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I »	129,81	} 27,63	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> »	162,32	} 21,66

Въ большинствѣ случаевъ Линеманъ находитъ согласно съ Шорлемеромъ, что по мѣрѣ возвышенія въ гомологическомъ ряду разность, соответствующая измѣненію въ составѣ на CH<sub>2</sub>, уменьшается; въ нормальныхъ спиртахъ эта разность напротивъ увеличивается. Линеманъ намѣтилъ, что другое правило Коппа: точка кипѣнія метамерныхъ эфировъ одинакова, — тоже невѣрно, какъ это видно изъ слѣдующихъ его опредѣленій точекъ кипѣнія.

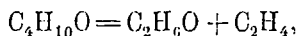
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	{	уксусный пропиль	кип.	101,98°
		пропіоновый этиль	»	98,80
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	{	уксусный бутиль	»	124,30
		пропіоновый пропиль	»	122,44
		масляный этиль	»	121,01

<sup>1)</sup> Во всѣхъ приведенныхъ здѣсь примѣрахъ идетъ рѣчь о гомологахъ нормальнаго ряда, т. е. содержащихъ нормальный пропиль и нормальный бутиль.

$C_2H_4O_2$	{	пропіоновый бутиль	кип.	145,99
		масляный пропиль	»	143,42

Конпъ, принимая тожество точекъ кипѣнія метамерныхъ сложныхъ эфиромъ, указывалъ уже, что во многихъ другихъ случаяхъ изомеріи, точки кипѣнія значительно разнятся. Напр. альдегидъ  $C_2H_4O$ , кип. при  $21^\circ$ , уксусный этиль,  $C_2H_4O_2$ , при  $74^\circ$ , масляная кислота,  $C_4H_8O_2$ , при  $156^\circ$ . Хотя эмпирическіе законы Конпа въ настоящее время не выдерживаютъ строгой критики, но они всетаки могутъ быть полезны для приблизительнаго расчета точекъ кипѣнія неизвѣстныхъ соединенийъ.

Въ органическихъ соединеніяхъ болѣею частію замѣчается, что при переходѣ отъ вещества съ меньшимъ молекулярнымъ вѣсомъ къ соединенію съ болѣеимъ молекулярнымъ вѣсомъ, будетъ ли это происходить вслѣдствіе полимеризаціи, или вслѣдствіе соединенія съ разнородными веществами, или вслѣдствіе замѣщенія элементовъ съ малымъ пайнымъ вѣсомъ элементами съ болѣеимъ пайнымъ вѣсомъ (напр. водорода хлоромъ),—точка кипѣнія повышается. Но извѣстны и исключенія. Напр. обыкновенный эфиръ имѣетъ болѣеимъ молекулярный вѣсъ, чѣмъ соответственный спиртъ, и его можно разсматривать (по эмпирическому составу), какъ образованный соединеніемъ спирта съ этиленомъ:



но эфиръ кипитъ при  $34^\circ$ , тогда какъ спиртъ при  $78^\circ$ . Точно также, какъ показалъ Биннионикъ, при замѣщеніи водорода въ монохлоръ-ацетонитриль хлоромъ, точка кипѣнія не повышается, какъ это всегда бываетъ при замѣщеніи водорода хлоромъ, а понижается. Это видно изъ слѣдующихъ чиселъ.

Ацетонитриль, $C_2H_3N$ ,	кип.	при $81^\circ$
Монохлоръ-ацетонитриль, $C_2H_2ClN$ ,	»	» 123
Двухлоръ-ацетонитриль, $C_2HCl_2N$ ,	»	» 112
Трихлоръ-ацетонитриль, $C_2Cl_3N$ ,	»	» 83

**Коэффициентъ расширенія отъ тепла.** О вліяніи акта соединенія на коэффициенты расширенія отъ тепла извѣстно очень немного. Такъ Пфафъ <sup>1)</sup> нашелъ, что коэффициентъ расширенія соединенія обыкновенно меньше, чѣмъ вычисленный изъ коэффициентовъ составныхъ частей. Затѣмъ Менделѣевъ <sup>2)</sup> нашелъ, что коэффициенты расширенія отъ тепла жидкихъ органическихъ соединеній всегда уменьшаются при возвышеніи молекулярнаго вѣса въ гомологическомъ ряду. Къ этому можно прибавить замѣчаніе Пфафа, что коэффициенты расширенія изоморфныхъ веществъ обыкновенно неодинаковы, и замѣчаніе Пьера <sup>3)</sup>, что метамерные сложные эфиры имѣютъ близкіе коэффи-

<sup>1)</sup> Pfaff, Pogg. Ann. 107 (Jahresb. 1859, 10).

<sup>2)</sup> Liebig's Ann. 114 (Jahresb. 1860, 19).

<sup>3)</sup> Pierre, Jahresb. f. Ch. 1851, 50.

пенты расширения отъ тепла; тогда какъ многіе другіе изомеры, напр. альдегидъ и укусный этилъ имѣютъ различные коэффициенты расширения.

**Теплоемкость.** Отношеніе теплоемкости твердыхъ соединений къ теплоемкостямъ ихъ составныхъ частей было предметомъ особаго изученія Коппа<sup>1)</sup>, который выставилъ слѣдующій законъ: атомная теплоемкость соединенія въ твердомъ состояніи равна суммѣ атомныхъ теплоемкостей его составныхъ частей. При этомъ подъ атомною теплоемкостью подразумѣвается количество тепла потребное для нагреванія на 1° атомнаго вѣса выраженного въ граммахъ; она получается слѣдовательно чрезъ помноженіе обыкновенной теплоемкости на атомный вѣсъ. Такимъ образомъ Коппъ принимаетъ, что каждый элементъ (твердый) сохраняетъ въ соединеніи (твердомъ) ту же теплоемкость, какую обладалъ въ свободномъ состояніи. Другими словами, измѣненіе веществъ, происходящее въ актѣ соединенія, по Коппу, не простирается на теплоемкость. На этомъ основаніи, какъ мы видѣли<sup>2)</sup>, Коппъ находитъ возможнымъ вычислять атомную теплоемкость въ твердомъ состояніи для такихъ элементовъ, которыхъ теплоемкость не была измѣрена непосредственно. Раньше Коппа былъ высказанъ Нейманомъ (въ 1831 г.) другой законъ, который заключается въ законѣ Коппа какъ частный случай; атомная теплоемкость аналогично составленныхъ соединеній одинакова, напр. всѣ окиси формы RO имѣютъ приблизительно одинаковую атомную теплоемкость, точно также всѣ углекислыя соли между собою, всѣ сѣрнистыя соли между собою, и т. п. Но ни законъ Неймана, ни законъ Коппа, не могутъ быть исполнѣны точно. Въ доказательство своего закона Коппъ приводитъ цѣлыя таблицы чиселъ теплоемкостей вычисленныхъ на основаніи его закона и находитъ ихъ очень близкими съ теплоемкостями имъ самимъ наблюденными, а также съ найденными Реньо и другими. Просматривая эти таблицы, мы встрѣчаемъ однако не мало такихъ соединеній, для которыхъ вычисленная и найденная теплоемкости порядочно расходятся. Напр.

	Теплоемкость вычисл.	Теплоемкость наблуден.
FeAsS	0,112	0,101
Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub>	0,136	0,160
SnS <sub>2</sub>	0,094	0,119
CaCl <sub>2</sub>	0,173	0,164
BaCl <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O	0,149	0,171
NaBr	0,124	0,138

<sup>1)</sup> Корр, Jahresb. f. Ch. 1863, 43 и 1864, 37; сама работа помѣщена въ Liebig's Ann. Supplementb. III, 1, 289.

<sup>2)</sup> См. с. 388.

	Теплоемкость вычисл.	Теплоемкость наблюден.
NiO	0,139	0,159
PbO	0,0466	0,0553
BaSO <sub>4</sub>	0,119	0,108
MnSO <sub>4</sub> +5H <sub>2</sub> O	0,294	0,323
ZnSO <sub>4</sub> +7H <sub>2</sub> O	0,306	0,347

и т. п.

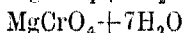
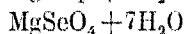
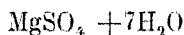
Конечно эти два ряда чиселъ нельзя назвать очень совпадающими. Къ тому же, чтобы вычислить теплоемкость такихъ веществъ, въ составъ которыхъ входятъ элементы съ неизвѣстною теплоемкостью въ свободномъ состояніи, Коппъ очевидно долженъ былъ опредѣлить эти неизвѣстныя теплоемкости на основаніи сравненія наблюденныхъ теплоемкостей соединений, въ которыхъ эти элементы входятъ. Такимъ образомъ согласіе вычисленныхъ затѣмъ теплоемкостей этихъ соединений съ дѣйствительно наблюденными является до нѣкоторой степени такимъ же, какъ согласіе какихъ нибудь чиселъ, найденныхъ посредствомъ интерполяціонной формулы, съ дѣйствительно наблюденными числами, послужившими основаніемъ для этой интерполяціонной формулы. Ничто, слѣдовательно, не ручается за то, что фиктивные теплоемкости Cl, O, и пр., будучи примѣнены къ вычисленію теплоемкостей другихъ соединений этихъ элементовъ, непринимавшихся въ расчетъ при нахожденіи этихъ фиктивныхъ величинъ, дадутъ числа согласныя съ опытомъ. Несогласіе теоретическихъ теплоемкостей съ наблюденными Коппъ склоненъ, повидимому, объяснять неточностями опыта. Но это одно предположеніе, потому что не указано, какъ велики эти неточности опыта. Есть однако наблюденія, которыя показываютъ отступленія теоретическихъ теплоемкостей отъ вычисленныхъ до того большія, что ихъ нельзя приписывать неточности опытовъ. Таково разногласіе атомныхъ теплоемкостей азота, выведенныхъ въ одномъ случаѣ по теплоемкости нашатыря, а въ другомъ по теплоемкости азотнокислаго аміака (Толингера) <sup>1)</sup>. Главное же возраженіе противъ закона Коппа заключается въ томъ, что если теплоемкость твердыхъ веществъ измѣняется отъ такихъ ничтожныхъ вліяній какъ ковка, то невѣроятно ожидать, чтобы такая глубокая переработка веществъ, какая бываетъ при образованіи соединений, не имѣла никакого вліянія на ихъ теплоемкости. По всей вѣроятности законъ теплоемкости Коппа такой же эмпирической, приближенный законъ, какъ найденные имъ законы для точекъ кипѣнія. Онъ также позволяетъ предсказывать приблизительно теплоемкости веществъ, но въ тоже время не выражаетъ истиннаго хода явленій.

<sup>1)</sup> См. с. 389. Еще раньше Толингера, въ 1866 г., Буффъ замѣтилъ, что для S, P, N изъ различныхъ соединений вычисляется различная теплоемкость.

Въ жидкомъ состояніи отношеніе теплоемкости соединенія къ теплоемкостямъ составныхъ частей представляетъ менѣе правильности, чѣмъ въ твердомъ состояніи. Законъ Неймана обазывается здѣсь непримѣнимъ. Нужно замѣтить, что теплоемкости жидкостей измѣняются съ температурою гораздо значительнѣе, чѣмъ теплоемкости твердыхъ веществъ.

**Кристаллическая форма соединеній.** Кристаллическая форма соединеній позволяетъ сдѣлать два замѣчанія: 1) вещества аналогично составленны имѣють часто одинаковую кристаллическую форму (законъ изоморфизма), 2) чѣмъ проще составъ, тѣмъ симметричнѣе кристаллическая форма.

Подъ аналогичностью состава *изоморфныхъ* соединеній подразумѣвается: 1) что молекулярные вѣса веществъ составлены изъ одинаковаго числа аевъ, при чемъ однако нѣсколько аевъ могутъ фигурировать иногда какъ одинъ аевъ, если образованная ими группа элементовъ представляетъ химическія свойства простаго вещества, радикала (напр.  $\text{NH}_4$ ); 2) что число аевъ электро-отрицательныхъ составныхъ частей (O, Cl, F), число аевъ электро-положительныхъ составныхъ частей (металловъ), равно и число аевъ элементовъ амфиднаго характера (если такіе имѣются въ соединеніи, напр. S, Cr, W, Mn, Si, C, N) въ одномъ веществѣ тѣ же самыя, какъ въ другомъ; при чемъ природа элементовъ 1-го, 2-го или 3-го рода можетъ быть различна. Напр. составлены аналогично:



или  $\text{CuTiF}_6$  и  $\text{CuWO}_2\text{F}_4$ .

Сходство формъ изоморфныхъ веществъ заключается въ мѣрѣ угловъ; въ одинаковости комбинацій, снайности, законовъ образованія двойниковъ, при чемъ оно бываетъ болѣе или менѣе полное, никогда не доходя до тождества. Въ гл. VII я приводилъ уже мѣру угловъ ромбоэдровъ различныхъ шпатовъ, и тамъ показано было, что углы эти представляютъ измѣримыя различія. Изоморфныя соединенія, какъ уже упоминалось ранѣе, обладаютъ свойствомъ прекращать пересыщенность растворовъ своихъ изоморфовъ. Не всѣ сходственно составленные соединенія обладаютъ одинаковыми кристаллическими формами. Нѣкоторые случаи несходства внослѣдствіи исчезали вслѣдствіе того, что у одного или у обоихъ изъ сравниваемыхъ веществъ открыли диморфизмъ (напр.  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KNO}_3$ ).

Въ гл. XIV было показано, какъ зависить отъ условной величины аевъ элементовъ выраженіе состава ихъ соединеній, и какъ вещества аналогично составленные при одной системѣ аевъ, могутъ оказаться несходно составленными при другой <sup>1)</sup>. Тамъ же упоминалось, что при выборѣ чиселъ для

<sup>1)</sup> См. с. 390.



насъ руководствуются между прочимъ и тѣмъ, чтобы принятые нами для сходственно-составленными вещества, кристаллизующіяся въ одинаковыхъ формахъ. Но и въ этомъ отношеніи, какъ и въ другихъ, нельзя выбрать для всѣхъ элементовъ исполнѣ удовлетворительные пак. Такъ, если современные пак позволяютъ выражать аналогичными формулами марганцовокислѣе кали ( $\text{KMnO}_4$ ) и хлорновкислѣе кали ( $\text{KClO}_4$ ), углекислую известъ ( $\text{CaCO}_3$ ) и азотновкислый натръ ( $\text{KNO}_3$ ), мѣдный блескъ ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) и серебрено-мѣдный блескъ ( $\text{CuAgS}$ ), изъ которыхъ каждая пара представляетъ два изоформа и которые при прежнихъ пакхъ выражались неаналогичными формулами; то съ другой стороны они не даютъ напр. азотновкислѣму свинцу ( $\text{PbN}_2\text{O}_6$ ) формулы подобной формулѣ хлорноватовкислаго натра ( $\text{NaClO}_3$ ) и бромноватовкислаго натра ( $\text{NaBrO}_3$ ). А между тѣмъ всѣ 3 послѣднія соли кристаллизуются въ одной системѣ, правильной, и представляютъ даже сходныя комбинаціи, такъ во всѣхъ ихъ встрѣчается кубъ и пентагональный додекадръ <sup>1)</sup>. Но если бы пак свинца уменьшили вдвое, то формулы этихъ солей сдѣлались бы согласными.

Гиприхъ въ 1870 г. <sup>2)</sup> замѣтилъ, что при сравненіи кристаллическихъ формъ различныхъ веществъ оказывается такого рода правильность: чѣмъ проще составъ, тѣмъ вообще симметричнѣе форма. При этомъ однако сложныя группы, играющія въ химическомъ отношеніи роль простыхъ веществъ (напр.  $\text{NH}_4$ ), должны считаться какъ элементы. Дѣйствительно элементы большею частію кристаллизуются въ правильной или гексагональной системѣ. Простѣйшія соединенія, карбовы окислы, сѣрнистые металы, галоидныя соли (безводныя), кристаллизуются въ правильной, гексагональной, квадратной, ромбической системѣ, и очень рѣдко въ косоугольныхъ системахъ. Безводныя азотновкислыя, углекислыя, сѣрновкислыя соли кристаллизуются въ правильной, гексагональной, ромбической системѣ; тогда какъ тѣ же соли водныя являются въ одно и трехъ-клинномѣрной системѣхъ. Такія сложныя соединенія какъ большинство природныхъ силикатовъ являются преимущественно въ ромбической, одно и трехъ-клинномѣрной системѣхъ, и крайне рѣдко въ трехъ остальныхъ. Сюда же должно отнести замѣчаніе Грота <sup>3)</sup>, что чрезъ замѣщеніе водорода въ бензолъ, фенолъ и толундинъ галоидами большею частію кристаллическая форма дѣлается менѣе симметричною (переходитъ изъ ромбической въ моноклиномѣрную). Это обобщеніе впрочемъ лишь приблизительное и встрѣчается не мало исключеній. Напр. сѣра бываетъ одноклинномѣрная, борацитъ и гранаты правильной системы, турмалинъ и шабазитъ гексагональной системы; соединеніе  $\text{Tl}_2\text{CO}_3 + \text{TiPtCu}_4$ , описанное Фризъуелемъ (въ

<sup>1)</sup> См. Kopp, Krystallographie, p. 125.

<sup>2)</sup> Hinrichs, Jahresb. f. Ch. 1870, 5.

<sup>3)</sup> Groth, Jahresb. Ch. 1870, 3.

1871 г.), кристаллизуется въ правильной системѣ, тогда какъ обѣ составныя части его  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Ti}_2\text{PtCu}_3$  кристаллизуются въ ромбической системѣ, и пр.

**Капиллярность и транспирація жидкостей.** Для высоты поднятiя въ капиллярныхъ трубкахъ сдѣланы слѣдующiя эмпирическiя замѣчанiя. Водные растворы щелочныхъ солей поднимаются въ стеклянныхъ трубкахъ выше чѣмъ водные растворы щелочей и кислотъ, содержащiе въ одинаковомъ объемѣ найныя вѣса этихъ веществъ (Дешармъ) <sup>1)</sup>. Гомологи бензола по мѣрѣ возвышенiя молекулярнаго вѣса показываютъ все меньшее и меньшее поднятiе (Менделѣевъ) <sup>2)</sup>. Водные растворы различныхъ солей, содержащiе эквивалентныя вѣса ихъ, показываютъ вообще тѣмъ меньшее поднятiе, чѣмъ больше эквивалентъ. Поэтому напр. соли щелочныхъ металовъ поднимаются выше, чѣмъ соли марганца, желѣза, цинка, а эти выше чѣмъ соли стронция, барiя, кадмiя; ниже вѣхъ поднимаются соли серебра, свинца, тагiя (Вальсонъ). Точно также чрезъ замѣщенiе хлора бромомъ и брома iодомъ высота поднятiя уменьшается (Менделѣевъ, Вальсонъ). Вальсонъ <sup>3)</sup> подчиняетъ эту зависимость поднятiя отъ эквивалентовъ удѣльнымъ вѣсомъ растворовъ; онъ находитъ, что произведенiя изъ высотъ поднятiя въ одной и той же трубкѣ на удѣльные вѣса растворовъ очень близки другъ къ другу.

Транспирація многихъ кислотъ (уксусной, азотной, сѣрной) уменьшается чрезъ соединенiе ихъ съ водою. Граамъ <sup>4)</sup> показалъ, что время истеченiя гидратовъ этихъ кислотъ больше чѣмъ тѣхъ же кислотъ въ чистомъ видѣ или одной воды. Если время истеченiя воды изъ капиллярной трубки при извѣстныхъ условiяхъ принять за 1; то время истеченiя  $\text{HNO}_3$  0,9899. Чрезъ прибавленiе воды истеченiе азотной кислоты все замедляется, и время истеченiя достигаетъ максимума 2,1034, когда растворъ имѣетъ составъ  $2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , при дальнѣйшемъ разбавленiи быстрота истеченiя опять возрастаетъ. Максимумы времени истеченiя соотвѣтствуютъ по Грааму слѣдующимъ гидратамъ:

Составъ	Время истеченiя гидрата	Время истеченiя безводн. вещества
$2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	2,1034	0,9899
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	23,7706	21,6514
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,7040	1,2801
$2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>5)</sup>	3,341	1,565

<sup>1)</sup> Decharme, Ann. de. Chim. Phys. [5] 1, 145; 1874.

<sup>2)</sup> Mendelѣeff, C. R. 51, 97; 1860; также Химическiй Журналъ Соколова и Энгельгардта, т. IV, 81.

<sup>3)</sup> Valson, Jahresb. f. Ch. 1872, 18; сама работа напеч. въ Ann. de Chim. Phys. [4], 20, и C. R. 74, 103.

<sup>4)</sup> Graham, Liebig's Ann. 123 (Jahresb. 1861, 32).

<sup>5)</sup> Масляная кислота.

Составъ	Время истече- нія гидрата	Время истеченія безводн. вещества
$C_5H_{10}O_2 + H_2O$ <sup>1)</sup>	3,839	2,155
$C_2H_6O + 3H_2O$	2,7872	1,1957
$CH_4O + 3H_2O$	1,8021	0,630
$C_3H_8O + 6H_2O$ <sup>2)</sup>	1,604	0,401

Изъ этой же таблицы видно, что при возвышеніи въ гомологическомъ ряду спиртовъ и кислотъ время истеченія возрастаетъ; тоже при возвышеніи молекулярнаго вѣса гомологичныхъ сложныхъ эфировъ. Муравьиная кислота представляетъ въ этомъ отношеніи исключеніе, потому что время истеченія ей больше, чѣмъ уксусной кислоты. Дешармъ <sup>3)</sup> нашелъ, что соляные растворы движутся въ капиллярныхъ трубкахъ скорѣе, чѣмъ образованный ихъ щелочи и кислоты, при соответственной концентраціи.

**Измѣненіе цвѣта и спектровъ.** При образованіи соединенийъ безцвѣтныхъ вещества могутъ образоваться цвѣтные, напр. безцвѣтные азотъ и кислородъ даютъ краснобурую цвѣта газъ азотнокислотную окись, или сѣрнокислая мѣдь—бѣлаго цвѣта, а соединеніе ея съ водою синяго. И обратно изъ цвѣтныхъ могутъ получиться безцвѣтные соединенія, напр. синий алкалоидъ ціанинъ, соединяясь съ обыкновенными кислотами, даетъ безцвѣтные соли. Несмотря на эти противорѣчія, всетаки замѣчается нѣкоторая связь между цвѣтомъ веществъ и ихъ составомъ. Во первыхъ, есть элементы, производныя которыхъ по преимуществу окрашены, таковы: азотъ, желѣзо, никкель, кобальтъ, хромъ, мѣдь, золото, платина. Напротивъ того большая часть солей щелочей, земель, щелочныхъ земель, серебра, свинца, ртути, безцвѣтны. Затѣмъ замѣчается, что съ усложненіемъ состава вещества безцвѣтныя очень часто переходятъ въ цвѣтныя, или же цвѣтъ дѣлается гуще и темнѣе. Напр. пикриновая кислота почти безцвѣтна, а соли ея желтаго цвѣта. Амидофенолъ и нитрофенолъ въ чистомъ состояніи безцвѣтны, а амидо-нитро-фенолъ,  $C_6H_3(NH_2)(NO_2)(HO)$ , чернобураго цвѣта; динитро-амидо-фенолъ представляетъ красные кристалы. Анисоль, все нитро-анисолы и амидо-анисоль безцвѣтны, а нитро-амидо-анисоль,  $C_6H_3(NH_2)(NO_2)(CH_3O)$ , представляетъ оранжевые кристалы, динитро-амидо-анисоль  $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_2(CH_3O)$ —фіолетовые кристалы. Средній лимонный эфиръ желтоватаго цвѣта, а этиловый эфиръ цитра-двуаминной кислоты,  $C_6H_5(NH_2)_2(C_2H_5O)O_4$  темнозеленаго цвѣта съ сильною окрашивающею способностью. Розанилинъ безцвѣтенъ, а соли его окрашены. Соединенія со щелочами алizarина, пурпуровой кислоты, фіолетоваго цвѣта, тогда какъ сами вещества свѣтло-краснаго. Хинонъ желтаго цвѣта, гидрохинонъ безцвѣтенъ, а соединеніе ихъ, хиноидроль, зеленаго

<sup>1)</sup> Валеріановая кислота.

<sup>2)</sup> Ацетонъ.

<sup>3)</sup> Deschamps, l. c.

цвѣта. Многія вещества, извѣстныя своею красящею способностію, представляютъ complicированныя соединенія, таковы ультрамаринъ, берлинская лазурь, мурексидъ, ціанинъ, церуллионъ, гематинъ, розоловая кислота, резорцинъ—фталеинъ, галенинъ, хлорофилъ, красящія вещества желчи и пр. Безцвѣтный пирролъ даетъ окрашенный въ темно-красный цвѣтъ продуктъ уплотненія пирроловую красную краску (Rugoloth). Безцвѣтный ціанъ, полимеризуется въ темно-окрашенный параціанъ, и пр. Нужно впрочемъ замѣтить, что не все вещества очень сложнаго состава необходимо окрашены, напр. бѣлковые вещества, исключая гемоглобинъ, не окрашены, или слабо окрашены.

Свѣтящіеся спектры, образуемые накаленными парами соединеній, отличны отъ смѣси спектровъ ихъ составныхъ частей, если только при температурѣ полученія спектровъ соединенія эти не разлагаются. Это было доказано опытами Митчерлиха, и потомъ подтверждено Дьякономъ, Дебрэ, Бертело, Локіеромъ и Лекокъ-де-Буабодраномъ <sup>1)</sup>. Митчерлихъ показалъ, что хлористый барій при изслѣдованіи въ пламени газовой горѣлки даетъ сначала смѣсь спектровъ хлористаго барія и барита, но потомъ остается только спектръ барита (или барія?), т. е. тотъ спектръ, который даетъ чистый баритъ въ пламени газовой горѣлки. Чистый спектръ хлористаго барія получается, если испарять это соединеніе въ смѣси съ нашатыремъ и соляною кислотою въ газовомъ пламени, или если накалывать хлористый барій въ пламени свѣтллагаго газа насыщеннаго хлористымъ водородомъ и т. п. Особенности спектровъ соединеній описаны тоже для  $BaBr_2$ ,  $SrCl_2$ ,  $SrBr_2$ , галонидныхъ соединеній мѣди и висмута. Напротивъ того соли щелочныхъ металовъ и многихъ тяжелыхъ металовъ показываютъ одинаково составленные спектры при изслѣдованіи различныхъ солей одного и того же металла; и эти спектры тождественны съ тѣми, которые получаютъ при пропусканіи электрической искры между электродами изъ самихъ металовъ въ чистомъ видѣ, какъ показали это еще Бунсенъ и Кирхгофъ для нѣкоторыхъ изъ нихъ <sup>2)</sup>. Такимъ образомъ нужно принять, что въ пламени газовой горѣлки щелочные металы выдѣляются изъ своихъ соединеній, тогда какъ галонидныя соединенія барія, стронція, мѣди переходитъ въ пары частью неразложившимися.

Спектры, свойственные соединеніямъ, по своему характеру отличаются отъ обыкновенныхъ металлическихъ спектровъ. Они состоятъ изъ широкихъ полосъ, тогда какъ чисто-металлическіе спектры состоятъ изъ линий. Въ этомъ

<sup>1)</sup> A. Mitscherlich, Pogg. Ann. **116** (Jahresb. 1862, 31) и **121** (Jahresb. 1864, 112); Diacon, Ann. de Chim. Phys. [4]. **6** (Jahresb. 1865, 87). Berthelot, Ann. de Chim. Phys. [4] **18**, 191: 1869. Lockyer, ib. **20** (Jahresb. 1873, 152). Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux, Paris, 1874, рефер. объ этомъ соч. въ Ж. Х. О. 1876 [2], 62.

<sup>2)</sup> Bunsen и Kirchhoff. Pogg. Ann. **110** (Jahresb. 1860, 598) **113** (Jahresb. 1861, 45).

отношеніи спектры соединений подобны спектрамъ перваго рода, свойственнымъ многимъ металлоидамъ <sup>1)</sup>.

Абсорбиціонные спектры соединений, получаемые при обыкновенной температурѣ, большею частію не имѣютъ ничего общаго со спектрами ихъ составныхъ частей. Иодистый водородъ не показываетъ абсорбиціонныхъ полосъ паровъ іода; а съ другой стороны ни азотъ, ни кислородъ не имѣютъ абсорбиціонныхъ полосъ азотноватой окиси. Но иногда спектръ составной части повторяется въ спектрѣ соединенія. Такъ Бунзенъ и Вартъ наблюдали, что абсорбиціонный спектръ водныхъ растворовъ солей окиси эрбія иногда совпадаетъ со свѣтящимся спектромъ накаленной окиси эрбіи въ чистомъ видѣ.

При простомъ испареніи или раствореніи веществъ спектръ не измѣняется. Именно Жернезъ наблюдалъ, что жидкая азотноватая окись представляетъ тѣ же самыя абсорбиціонныя полосы въ спектрѣ, какъ и пары ея <sup>2)</sup>. Точно также и растворъ ея въ сѣрнистомъ углеродѣ, нитробензолѣ и хлороформѣ показываетъ абсорбиціонный спектръ одинаковый со спектромъ паровъ. Очень слабый растворъ хлористаго ангидрида ( $Cl_2O_2$ ) въ хлороформѣ тоже имѣетъ абсорбиціонный спектръ, тождественный со спектромъ газообразнаго ангидрида.

**Показатели преломленія.** Имѣющіяся изслѣдованія надъ показателями преломленія пока не дали какихъ либо общихъ результатовъ, а потому отсылаю интересующихся этимъ предметомъ къ источникамъ <sup>3)</sup>.

**Вращательная способность.** Здѣсь будетъ рѣчь только о вращательной способности жидкостей, такъ какъ только этотъ видъ вр. сп. извѣстенъ на многихъ веществахъ и былъ предметомъ многократныхъ и плодотворныхъ изслѣдованій. Способность жидкостей вращать плоскость поляризаціи была открыта почти одновременно Біо и Зеебекомъ въ 1818 году.

Вращательною способностью или удѣльнымъ вращеніемъ называютъ со времени Біо уголъ, на который поворачивается плоскость поляризаціи оптически дѣйствующимъ веществомъ при толщинѣ слоя въ 1 дециметръ и сл.

<sup>1)</sup> Ср. с. 47.

<sup>2)</sup> Gernez. C. R. 74, 465 (Jahresb. 1872, 137). Этотъ случай впрочемъ тоже должно отнести къ растворенію; потому что, какъ показано будетъ въ послѣдней главѣ, жидкая азотноватая кислота имѣющая молекулу  $N_2O_4$ , по всей вѣроятности безцвѣтна, а ея газообразный мономеръ,  $NO_2$ , окрашенъ; и слѣдовательно цвѣтъ жидкой азотноватой окиси выше  $0^\circ$  можетъ происходить отъ растворенія въ ней цвѣтнаго газа  $NO_2$ .

<sup>3)</sup> Landolt, Pogg. Ann. 117; 1862; ib. 122, 123; 1864. Schrauf, ib. 119; 1863, ib. 133; 1868. Gladstone, Philos. Magaz. [4], 26; 1863, ib. 36; 1868; Journ. of Chem. Soc. [2], 8; 1870. Valsen, C. R. 76, 224; 1873.

плотностию = 1. Поэтому изъ наблюдаемаго вращенія плоскости поляризаціи находятъ вращательную способность по слѣдующей формулѣ:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d},$$

гдѣ  $[\alpha]$  вращательная способность,  $\alpha$  наблюдаемый уголъ вращенія,  $l$  длина въ дециметрахъ слоя вещества, чрезъ который проходилъ поляризованный лучъ, а  $d$  удѣльный вѣсъ вещества. Такъ какъ поляризованные лучи различной преломляемости или различнаго цвѣта вращаются однимъ и тѣмъ же веществомъ при одинаковыхъ условіяхъ на различный уголъ; то вращательная способность безъ обозначенія качества свѣта, къ которому она относится, не имѣетъ смысла. Нужно поэтому къ знаку  $[\alpha]$  прибавить еще какой нибудь значенъ, показывающій къ какому свѣту эта величина относится. Такъ иногда изслѣдовали вращательную способность монохроматическаго краснаго свѣта, и тогда ее обозначали знакомъ  $\alpha_r$ . Но чаще употребляли при изслѣдованіи такъ называемый *переходный оттѣнокъ* (teinte de passage), представляющій пурпуровый цвѣтъ, образованный смѣшеніемъ краснаго, фіолетоваго и синяго отдѣловъ спектра. Онъ соотвѣтствуетъ полному исчезанію желтаго цвѣта; поэтому если поле поляризаціоннаго прибора окрашено въ переходный оттѣнокъ, то значить плоскость поляризаціи желтаго свѣта поворочена на прямой уголъ. Вращательную способность вещества по отношенію къ переходному оттѣнку выражаютъ знакомъ  $\alpha_j$ . Въ последнее время часто опредѣляютъ вр. сп. въ монохроматическомъ желтомъ свѣтѣ натроваго пламени. Въ этомъ случаѣ  $\alpha$  показываетъ вращеніе плоскости поляризаціи свѣта, имѣющаго преломляемость фраунгоферовой линіи  $D$ , и потому эту вр. сп. обозначаютъ знакомъ  $[\alpha]_D$ , или просто  $\alpha_D$ . Уголъ вращенія линіи  $D$  не совпадаетъ вполне съ вращеніемъ луча переходнаго оттѣнка, и потому  $\alpha_j$  не равно  $\alpha_D$ . По Вейсу <sup>1)</sup>  $\alpha_j : \alpha_D = 1,049 : 1$ . По Удемансу <sup>2)</sup>  $\alpha_j : \alpha_D = 8 : 7$ . По Біо  $\alpha_r : \alpha_j = 23 : 30$ .

Вышеприведенная формула для вычисленія вр. сп. имѣетъ значеніе только тогда, когда изслѣдуютъ чистое оптически дѣйствующее вещество, напр. терпентинное масло. Въ большинствѣ же случаевъ приходится имѣть дѣло съ твердыми оптически дѣйствующими веществами, вр. сп. которыхъ изслѣдуется въ растворахъ. Здѣсь необходимо бываетъ ввести въ формулу еще концентрацію раствора; при чемъ предполагается, что растворитель относится совершенно индифферентно къ вр. сп. раствореннаго вещества. Если  $c$  есть концентрація, т. е. содержаніе оптически дѣйствующаго вещества въ 1 вѣса раствора, то вр. сп. найдется изъ формулы

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d \cdot c}.$$

<sup>1)</sup> Hesse, Liebigs Ann. 176, 315; 1875.

<sup>2)</sup> Oudemans, ib. 182, 44; 1876.

Она выражаетъ слѣдовательно вращеніе при содержаніи вещества равномъ 1. Въ этой формулѣ  $d$  есть уд. вѣсъ раствора. Но ее можно превратить въ другую, которая не заключаетъ  $d$ ; что представляетъ ту выгоду, что дѣлаетъ излишнимъ опредѣленіе удѣльнаго вѣса. Въ самомъ дѣлѣ если  $v$  емкость трубки, которая наполняется растворомъ при изслѣдованіи его въ поляризаціонномъ приборѣ, а  $p$  все количество раствореннаго вещества въ этой трубкѣ и  $q$  количество растворителя заключающееся въ томъ же количествѣ раствора, то

$$d = \frac{p+q}{v} \qquad c = \frac{p}{p+q}$$

слѣдовательно

$$d \times c = \frac{p+q}{v} \times \frac{p}{p+q} = \frac{p}{v},$$

$$\text{и } [\alpha] = \frac{\alpha \cdot v}{l \cdot p}.$$

Приведенныя здѣсь формулы для вычисленія вр. сп. раствореннаго вещества предполагаютъ, что растворитель не измѣняетъ ея. На самомъ же дѣлѣ болышею частію бываетъ противнос. Еще Біо показаль, что если растворить терпентинное масло въ индиферентныхъ, т. е. недѣйствующихъ химически и не вращающихъ плоскости поляризаціи, жидкостяхъ; то изъ наблюдаемаго въ этихъ растворахъ вращенія плоскости поляризаціи вычисляется вр. сп. терпентиннаго масла не тождественная съ найденною на основаніи наблюденія чистаго терпентиннаго масла. Онъ же показаль, что вр. сп. растворенныхъ твердыхъ веществъ получается нерѣдко различною для одного и того же вещества, если его изслѣдуютъ въ разныхъ растворителяхъ, или въ одномъ растворителѣ, но при различной концентраціи. Такъ вр. сп. камфоры въ спиртовомъ растворѣ получается иная, чѣмъ въ уксуснокисломъ, а въ водномъ растворѣ винной кислоты вр. сп. измѣняется съ концентраціею раствора. Наконецъ различныя, химически индифферентныя вещества, будучи примѣшаны къ раствору, могутъ вліять на вращательную способность растворенныхъ веществъ.

Біо показаль, что если количества растворителя на 100 частей смѣси ( $q$ ) выражать абсциссами, а вращ. способ. ординатами, то измѣненія вр. сп. съ измѣненіемъ концентраціи могутъ выражаться кривыми, а иногда даже прямыми линіями. Какъ первое приближеніе получаютъ при этомъ такія формулы:

$$[\alpha] = A + Bq$$

$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2,$$

въ которыхъ  $q$  и  $\alpha$  имѣютъ указанныя выше значенія, а  $A$ ,  $B$  и  $C$  суть постоянныя. Легко видѣть, что если  $q=0$ , то формулы, превращающіяся въ  $[\alpha] = A$ , даютъ вращ. способность чистаго вещества въ жидкомъ со-

стояній (въ какомъ оно по всей вѣроятности находится въ растворѣ), если только эти эмпирическія, интерполяціонныя формулы вѣрно изображаютъ законъ измѣненія вр. сп. отъ концентрацій. Въ недавнее время Ландольтъ <sup>1)</sup> изучалъ вращ. спос. растворенныхъ веществъ и показалъ, что дѣйствительно помощію формулъ Біо, если только берутся вещества хорошо растворимыя, для которыхъ можно значительно уменьшать величину  $q$ , вычисляются вращательныя способности растворенныхъ веществъ очень близкія съ найденными на основаніи наблюденій надъ чистыми веществами, а для тѣхъ веществъ, для которыхъ нельзя было наблюдать вращеніе въ чистомъ состояніи, получаются очень близкія числа для константы  $A$  (т. е. вращательной способности чистаго вещества) изъ наблюденій растворовъ въ разныхъ жидкостяхъ. Это видно изъ слѣдующихъ примѣровъ.

		$\alpha_D$	$\alpha_D$
		чистаго вещества	при максимумѣ разбавленія <sup>2)</sup>
Французское терпентинное масло.	Наблюденіе чистаго вещества	-37,01°	—
	Вычислено изъ набл. въ раств. въ спиртѣ	-36,97	-36,79°
	» » » въ бензинѣ	-36,97	-39,79
	» » » въ укс. кисл.	-36,89	-40,72
Америк. терп. масло.	Наблюденіе чистаго вещества	+14,15	—
	Вычисл. изъ набл. въ спиртов. раств.	+14,17	+15,35
Никотианъ.	Наблюденіе чистаго вещества	-161,55	—
	Вычисл. изъ набл. въ спиртов. раств.	-160,83	-138,59
	» » въ водномъ раств.	-161,24	-74,13
Виннокислый этилъ.	Наблюденіе чистаго вещества	+8,31	—
	Вычислено изъ набл. въ спиртов. раств.	+8,27	+10,19
	» » въ метило-спирт. раств.	+8,42	+11,19
	» » въ водномъ растворѣ	+8,09	+28,12

#### Вращательная способность камфоры въ различныхъ растворахъ:

	$\alpha_D$ для $q=0$ (чистое вѣщ.)	$\alpha_D$ для $q=100$ (безконечно разб. раств.)
Уксусная кислота	+ 55,5°	+ 41,8°
Уксусный этилъ	+ 55,2	+ 50,8
Хлороуксусный этилъ	+ 55,7	+ 49,0
Бензолъ	+ 55,2	+ 38,9
Диметиланилинъ	+ 55,8	+ 40,9
Метиловый спиртъ	+ 56,2	+ 45,3
Этиловый спиртъ	+ 55,4	+ 41,9

<sup>1)</sup> Landolt, Berl. Ber. 1876, 901.

<sup>2)</sup>  $q = 100$ .



Изъ перваго столбца чиселъ этой таблицы вычисляется слѣдующая вр. сп. камфоры:  $\alpha_D = +55,6^\circ$ . Вторые столбцы чиселъ въ этихъ таблицахъ приведены, чтобы показать вліяніе индифферентныхъ растворителей на вращательную способность. Изъ сравненія чиселъ 2-го столбца съ числами 1-го видно, что иногда вр. сп. измѣняется очень мало отъ растворенія, напр. терпентинное масло въ спиртѣ. Къ числу такихъ случаевъ принадлежитъ также растворъ кристаллическаго сахара въ водѣ. По Гессе <sup>1)</sup>  $\alpha_D$  сахарозы въ водномъ растворѣ при измѣненіи содержанія ея отъ 1 до 20 гр. въ 100 куб. с. м. измѣняется отъ  $+67,95^\circ$  до  $+66,45^\circ$ , при чемъ, уже начиная съ содержанія 10 гр., вращ. способности при дальѣйшемъ возрастаніи содержанія сахара дѣлается почти постоянною. Это, сравнительно, малое измѣненіе вр. сп. сахара съ измѣненіемъ концентраціи воднаго раствора позволяетъ опредѣлять количество его въ растворѣ по наблюденію угла вращенія плоскости поляризаціи, производимаго имъ. Для декстрозы (правой глюкозы) по наблюденіямъ Гессе  $\alpha_D$  измѣняется отъ  $+50,00^\circ$  до  $+46,34^\circ$ , когда содержаніе ея варіируетъ отъ 1 до 12 гр. на 100 куб. с. м.

Кромѣ количества растворителя на  $\alpha_D$  можетъ вліять и температура. Здѣсь тоже измѣненіе бываетъ въ различной степени для разныхъ оптически дѣйствующихъ веществъ. Такъ напр. вр. сп. хлоргидратовъ хинина и цинхонидина въ водѣ мало измѣняется при возвышеніи температуры, тогда какъ у свободныхъ хинина, хинидина, цинхонина и цинхонидина (въ спиртовомъ растворѣ) она измѣняется значительно (Гессе). Вращ. спос. сахарозы въ водномъ растворѣ не измѣняется съ температурою (Тухшимидъ).

Изъ всего этого видно, какъ много условій вліяютъ на величину вращательной способности, и потому большая часть прежнихъ опредѣленій ея требуютъ повѣрки и во всякомъ случаѣ не могутъ служить для отысканія разныхъ эмпирическихъ числовыхъ законовъ, въ родѣ закона кратныхъ чиселъ, указаннаго Креке.

Измѣненія вращ. спос. отъ разбавленія растворителемъ или отъ не слишкомъ большаго возвышенія температуры представляютъ переходящіе измѣненія этой способности. Если растворъ будетъ возвращенъ къ прежней концентраціи или температурѣ, то и вращ. спос. возвращается прежняя. Измѣненія температуры и переходъ вещества въ растворъ, однако, не всегда производятъ только такіе переходящіе измѣненія. Высокая температура очень часто ослабляетъ прочнымъ образомъ или даже вовсе уничтожаетъ способность вещества поворачивать плоскость поляризаціи. Въ этомъ случаѣ имѣется уже изомерное превращеніе. Таково превращеніе правой винной кислоты въ виноградную и недѣйствующую винную кислоты, которыя, имѣя составъ одина-

<sup>1)</sup> Hesse, Liebig's Ann. 176, 97; 1875.

ковый съ правою винною кислотою. не вращаютъ плоскость поляризации. Это превращеніе происходитъ при нагреваніи съ водою до  $175^{\circ}$  (Юнглейшъ, 1873). Постоянное измѣненіе вр. сп. претерпѣваютъ также декстроза и молочный сахаръ при раствореніи ихъ въ водѣ. Кристаллы глюкозы тотчасъ по раствореніи въ водѣ показываютъ почти вдвое большую вр. сп., чѣмъ чрезъ нѣкоторое время по приготовленіи раствора. При этомъ глюкоза по всей вѣроятности изъ кристаллическаго состоянія переходитъ въ аморфное. Превращеніе ускоряется нагреваніемъ или присутствіемъ кислотъ. Изомерныя превращенія терпентиннаго масла подъ вліяніемъ фтористаго бора или нагреванія съ сѣрною кислотою тоже сопровождаются уменьшеніемъ или изчезаніемъ вращательной способности.

При образованіи химическихъ соединеній оптически-дѣйствующими веществами съ недѣйствующими тоже бываютъ два случая: или вещество, будучи выдѣлено изъ соединенія, является съ первоначальною вращ. спос., или эта способность оказывается измѣненною, даже вовсе уничтоженною. Такъ винная или яблочная кислоты выдѣляются изъ своихъ солей съ прежнею вращ. спос., тоже представляютъ хининъ, цинхонинъ и ихъ изомеры, по выдѣленіи изъ соединеній съ кислотами. Сахароза, входя въ соединеніе съ баритомъ или известью значительно уменьшаетъ свою вращ. спос., по выдѣленіи изъ нихъ является съ первоначальною вр. сп. Тоже борнеолъ по выдѣленіи изъ его эфировъ показываетъ прежнюю вр. сп. Напротивъ того, теребентенъ, соединившись съ хлороводородомъ, является по выдѣленіи изъ этого соединенія съ другою вращ. спос. Теребентенъ, имѣющій  $\alpha_D = -32,3^{\circ}$ , по выдѣленіи изъ хлоргидрата даетъ терекамфенъ, углеводородъ того же состава, но съ другими свойствами и имѣющій  $\alpha_D = -63^{\circ}$ . Изъ того же хлоргидрата можно получить совершенно недѣятельный камфенъ; все зависитъ отъ того, посредствомъ какого реагента производится разложеніе хлоргидрата. Природная яблочная кислота,  $C_4H_6O_5$ , дѣйствующая на поляризованный свѣтъ, соединяясь съ амиакомъ, даетъ кислый яблочнокислый амиакъ,  $C_4H_6O_5 \cdot NH_3$ , который при нагреваніи выдѣляетъ воду и переходитъ въ фумаримидъ  $C_4H_3NO_2$ . Фумаримидъ при кипяченіи съ кислотами снова присоединяетъ 2 пая воды и превращается въ аспарагиновую кислоту,  $C_4H_7NO_4$ , которая при дѣйствіи азотистой кислоты даетъ яблочную кислоту,  $C_4H_6O_5$ . Эта яблочная кислота по многимъ свойствамъ отлична отъ первоначальной кислоты, изъ которой исходила, и въ томъ числѣ тѣмъ, что не имѣетъ вращательной способности. Такимъ образомъ яблочная кислота, пройдя чрезъ выше указанный рядъ превращеній, соединенныхъ съ перемѣнами въ составѣ, (и нагреваніемъ) потеряла вращ. спос.

Если вычислять вращ. спос. въ какомъ-нибудь соединеніи на оптически-дѣйствующее вещество, въ немъ заключенное, разсматривая все остальные

элементы, какъ индифферендыя примѣси, то она оказывается болѣею частью не тождественною съ вращ. сп. чистаго вещества. Мы видѣли, что и простые растворители измѣняютъ вр. сп. веществъ; а потому естественно ожидать, что еще сильнѣйшее измѣненіе представляется въ химическихъ соединенияхъ.

Въ связи съ измѣненіемъ вращ. спос. при вхожденіи въ соединеніе находится тотъ фактъ, что многія вещества въ водномъ или спиртовомъ растворѣ значительно измѣняютъ вращ. спос. отъ прибавленія кислотъ и оснований. Напр. аспарагинъ и аспарагиновая кислота показываютъ въ водномъ растворѣ слабую вр. сп. влѣво. Отъ прибавленія щелочей вращеніе влѣво значительно усиливается, а въ кислыхъ растворахъ эти вещества показываютъ вращеніе вправо. Такимъ образомъ здѣсь, какъ и во многихъ другихъ случаяхъ, кислоты и щелочи производятъ дѣйствія прямо противоположныя другъ другу. Нужно замѣтить, что и аспарагинъ, и аспарагиновая кислота принадлежатъ къ веществамъ амфиднаго характера, т. е. могутъ соединяться, какъ съ кислотами, такъ и съ основаниями. Вѣлковыя вещества, тоже представляющія амфидный характеръ, измѣняютъ вращ. спос. и отъ кислотъ, и отъ щелочей: отъ аміака вращеніе влѣво, производимое ими, ослабѣваетъ, отъ кислотъ оно усиливается. Виннокислая известь, вращающая въ водномъ растворѣ вправо, какъ и сама кислота, отъ прибавленія соляной кислоты мѣняетъ знакъ вращенія. Сѣрновислый хиининъ въ водномъ растворѣ показываетъ усиленіе вращенія отъ прибавленія новаго количества сѣрной кислоты; это зависитъ отъ образованія кислой соли, содержащей на 1 мол. хиинина 2 мол. сѣрной кислоты и получаемой въ кристаллическомъ видѣ. Во всѣхъ этихъ случаяхъ по нейтрализованіи прибавленной, кислоты или щелочи возвращается прежняя вращ. спос.

До сихъ поръ мы разсматривали соединенія оптически дѣйствующихъ веществъ съ оптически недѣйтельными. Спрашивается, что будетъ происходить если одно оптически дѣйтельное вещество соединится съ другимъ оптически дѣйтельнымъ? Въ нѣкоторыхъ непрочныхъ соединеніяхъ вращ. спос. представляетъ алгебраическую сумму вращательныхъ способностей двухъ соединившихся веществъ. Такова виноградная кислота, образованная соединеніемъ равныхъ количествъ правой и лѣвой винной кислоты. Такъ какъ вращательныя способности этихъ двухъ кислотъ равны и противоположны, то чрезъ сложеніе ихъ получается 0; и дѣйствительно виноградная кислота не имѣетъ вращ. спос. Соединеніе пихонина (вращающаго вправо) съ правою винною кислотой имѣетъ сильнѣйшую вращ. спос., чѣмъ соединеніе его съ лѣвою винною кислотой; но послѣднее постоянное (бурѣетъ при болѣе высокой температурѣ), труднѣе растворимо въ водѣ и спиртѣ и содержитъ менѣе кристал. воды, чѣмъ первое. Напротивъ того, соединеніе лѣвой винной кис-

лоты съ хининомъ (который тоже вращаетъ вѣво) растворяется въ водѣ легче, чѣмъ соединеніе правой винной кислоты съ хининомъ (Пастеръ). Кислый яблочнокислый амиакъ даетъ двойную соль только съ правымъ кислотнымъ виннокислымъ амиакомъ, съ лѣвымъ же винно-кислымъ амиакомъ опъ двойной соли не образуетъ; по всей вѣроятности кислый яблочнокислый амиакъ вращаетъ тоже вѣво, потому что яблочная кислота, аспаргиновая кислота и аспарагинъ все вращаютъ вѣво. Такимъ образомъ вещества съ противоположнымъ вращеніемъ обнаруживаютъ болѣе склонности соединяться, чѣмъ вещества съ согласнымъ вращеніемъ; если же образуются изомерныя соединенія съ согласнымъ вращеніемъ, то они, повидимому менѣе постоянны и легче растворимы, чѣмъ ихъ изомеры, составленные изъ веществъ противоположнаго вращенія.

До недавняго еще времени существовало мнѣніе, что только вещества, вырабатываемыя растительными и животными организмами, могутъ имѣть вращательную способность въ жидкомъ или вообще некристаллическомъ состояніи. Это мнѣніе основывалось на томъ, что до недавняго времени были пзвѣстны оптически-дѣйствующія вещества только между такими, которыя входятъ, какъ непосредственныя составныя части въ составъ организмовъ, или же получаютъ разложеніями такихъ веществъ. Для минеральныхъ, неуглеродистыхъ, соединеній до сихъ поръ неизвѣстно оптической дѣятельности этого рода. Между органическими веществами, получаемыми синтетически, до работъ Юнгфлейша надъ винными кислотами, тоже не было неизвѣстно оптически-дѣятельныхъ веществъ. А синтетическимъ путемъ были уже тогда получены нѣкоторыя вещества, тождественныя по составу съ природными веществами, имѣющими вращательную способность. Такимъ образомъ и думали, что лабораторному синтезу никогда не удастся воспроизвести вещества вполне тождественныя съ тѣми, которыя вырабатываются растеніями и животными. Правда, что и въ то время были нѣкоторыя указанія на образованіе оптически дѣятельныхъ веществъ изъ недѣятельныхъ. Такъ Бертелло получилъ посредствомъ броженія глюкозу, вращающую вѣво, изъ глицерина. Дессенъ превратилъ нагрѣваніемъ недѣйствующую винную кислоту въ виноградную, которая хотя тоже не вращаетъ плоскости поляризаціи, но при пзвѣстныхъ условіяхъ способна распадаться на двѣ оптически-дѣятельныя кислоты, правую и лѣвую винную. Но эти факты были плохо изучены, и потому оставлены были химиками безъ вниманія. Только Юнгфлейшъ въ 1873 <sup>1)</sup> изслѣдовалъ очень обстоятельно синтетическое образованіе оптически дѣйствующихъ винныхъ кислотъ, и поставилъ этотъ вопросъ внѣ всякаго сомнѣнія. Онъ исходилъ изъ этилена и доходилъ рядомъ химическихъ превращеній,

<sup>1)</sup> Jungfleisch, Bull. Soc. Chim. 19, 99 и С. R. 76, 286.

которыя были уже описаны выше на с. 425 до оптически-дѣйствующей винной кислоты, которую нагреваемъ съ водою до 175° превращалъ частію въ виноградную кислоту. Превращеніе ограничено предѣломъ, потому что при той же температурѣ виноградная кислота способна переходить въ дѣятельную винную кислоту. Затѣмъ виноградная кислота раздѣлялась на правую и лѣвую кислоту способомъ Пастера, т. е. приготавлилась двойная аміачно-натровая соль виноградной кислоты и кристаллизовалась. Получались двойкіе кристаллы этой двойной соли, у однихъ находились правыя гемидрическія площадки на извѣстныхъ углахъ кристала, у другихъ были лѣвыя. Тогда собирались кристаллы съ правыми площадками отдѣльно отъ кристалловъ съ лѣвыми. Первые оказывались способными выдѣлять правую винную кислоту, а вторые—лѣвую.

Изъ органическихъ соединений вращ. спос. свойственна по преимуществу веществамъ сложнаго состава; такъ ее имѣютъ бѣлковыя вещества, сахарпстыя вещества, сложныя алкалоиды содержащіе кислородъ, камфора, борнеолъ, сантонинъ, терпены, многіе глюкозиды, и пр. Для веществъ, заключающихъ менѣе 3 атомъ углерода въ молекулу, вращ. сп. неизвѣстна. Изъ наиболѣе простыхъ соединений она замѣчена у слѣдующихъ: пропиловаго спирта броженія  $C_3H_5O$  (Шансель), молочной кислоты получаемой изъ мяса  $C_3H_6O_3$  (Вислиценусъ), яблочной кислоты  $C_4H_6O_5$ , винной кислоты  $C_4H_6O_6$ , амиловаго спирта броженія  $C_5H_{12}O$ , и пр.

Уже упоминалось выше, что вещества, происходящія чрезъ химическія метаморфозы изъ оптически-дѣйствующихъ веществъ, т. е. производныя этихъ веществъ, сами очень часто тоже имѣютъ вращательную способность, хотя и измѣненную болѣе или менѣе. Такимъ образомъ соли, эфиры и амиды кислотъ, вращающихъ плоскость поляризаціи, тоже дѣйствуютъ на поляризованный свѣтъ; точно также соли оптически-дѣйствующихъ алкалоидовъ. Изъ амиловаго спирта броженія, дѣйствующаго на поляризованный свѣтъ, получаютъ слѣдующія оптически-дѣйствующія производныя: эфиры валеріановый,  $C_5H_9(C_5H_{11})O_2$ , и масляный  $C_4H_7(C_5H_{11})O_2$ , валеріановый альдегидъ  $C_5H_{10}O$ , валеріановая кислота  $C_5H_{10}O_2$ , валеріановый метиль  $C_5H_9(CH_3)O_2$ , валеріановый этиль  $C_5H_9(C_2H_5)O_2$ , валеріановый пропиль  $C_5H_9(C_3H_7)O_2$ , цианетый амилъ или капронитриль  $C_5H_{11}CN$ , капроновая кислота  $C_6H_{12}O_2$ . Изъ молочнаго сахара оптически-дѣйствующаго,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , получается при окисленіи правая винная кислота  $C_4H_6O_6$ . Изъ тростниковаго сахара,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , получается тоже окисленіемъ оптически-дѣйствующая сахарная кислота,  $C_6H_{10}O_6$ , которая при дальнѣйшемъ окисленіи даетъ правую винную кислоту,  $C_4H_6O_6$ . Изъ крахмала, сильно вращающаго вправо, при дѣйствіи кислотъ или діастаза получается декстринъ и глюкоза, которые тоже вращаютъ вправо. Изъ глюкозы броженіемъ получаютъ гомологическій рядъ пре-

дѣльных спиртовъ, изъ которыхъ или двухъ, пропилового и амилового доказана вращательная способность (оба вращаютъ влѣво). Такимъ образомъ, оптически дѣятельныя вещества могутъ сохранять свою оптическую способность не только при присоединеніи другихъ элементовъ, но также и при замѣненіи однихъ другими, напр. водорода металлами или сложными группами (радикалами  $\text{CN}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  и пр.), а равно и при реакціяхъ разложенія, когда отпадаютъ цѣлыя группы элементовъ.

Для того чтобы вращ. спос. сохранилась въ производныхъ, требуется повидному, чтобы реакціи ихъ образованія не сопровождалась высокою температурою или дѣйствіемъ очень энергическихъ реагентовъ; но крайней мѣрѣ изъ одного и того же вещества получаютъ то оптически дѣятельные, то недѣятельные изомеры, смотря по температурѣ и энергій реагентовъ во время ихъ образованія. Такъ ментенъ  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ , получаемый при дѣйствіи амиака на іодистый ментилъ  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{I}$  имѣетъ вращ. спос., а ментенъ, получаемый нагрѣваніемъ ментола,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ , съ фосфорнымъ ангидридомъ, не дѣйствуетъ на поляризованный свѣтъ. Твердый хлоргидратъ теребентена  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\cdot\text{HCl}$  при нагрѣваніи со стеариновымъ вали даетъ оптически дѣйствующій камфенъ  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , а при нагрѣваніи съ известью образуется недѣйствующій камфенъ и теребенъ, который тоже не дѣйствуетъ на поляризованный свѣтъ. При нагрѣваніи же со стеариновымъ баритомъ получается смѣсь дѣятельнаго и недѣятельнаго камфена. Ацето-целулоза, получаемая при нагрѣваніи целулозы до  $160\text{—}180^\circ$  съ углеснымъ ангидридомъ, не дѣйствуетъ на поляризованный свѣтъ; тогда какъ пироксилитъ, получаемый дѣйствіемъ крѣпкой азотной кислоты на холоду, имѣетъ въ эфирно-спиртовомъ растворѣ вращ. спос. (Шютценбергеръ). При слабомъ дѣйствіи кислотъ теребентенъ даетъ оптически дѣятельные продукты, напр. монохлоргидратъ. При болѣе продолжительномъ дѣйствіи сильныхъ минеральныхъ кислотъ или при нагрѣваніи съ ними получаютъ оптически-недѣятельные продукты: теребенъ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  (при дѣйствіи сѣрной кислоты), дихлоргидратъ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\cdot 2\text{HCl}$  (при дѣйствіи  $\text{HCl}$ ), терциинъ-гидратъ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (при дѣйствіи азотной кислоты и спирта). Полимеръ теребентена колофенъ, получаемый нагрѣваніемъ съ крѣпкою сѣрною кислотою, не имѣетъ вращ. спос.; тогда какъ другой полимеръ его, тетратеребентенъ, получаемый при дѣйствіи трехъ-хлористой сурьмы на холоду, имѣетъ вращ. спос.

Изъ того правила, что дѣйствіемъ жара обыкновенно разрушается вращ. спос., составляетъ исключеніе тетратеребентенъ, который при нагрѣваніи выше  $350^\circ$  даетъ углеводородъ состава  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , у котораго  $\alpha_D = -8,5^\circ$  (Рибанъ).

Иногда замѣчается, что вещества съ очень слабою вращ. спос. или даже вовсе ся неимѣющія, даютъ производныя одаренныя значительною вращ.

спое. Такъ маннитъ,  $C_6H_{14}O_6$ , получаемый готовымъ изъ растений, и тоже образующійся при броженіи оптически дѣятельныхъ сахаристыхъ веществъ, долгое время считался не имѣющимъ вращ. спое. Между тѣмъ изъ него получались хлоридрины (хлористо-водородные эфиры) и ангидридъ (манитанъ), имѣющіе вращательную способность. Но болѣе тщательныя изслѣдованія съ одной стороны Бина, а съ другой Бушарда, недавно показали, что слабую вращательную способность маннитъ имѣетъ. Можетъ быть такимъ же образомъ должно истолковать фактъ, замѣченный Эрленмейеромъ: лейцинъ,  $C_6H_{13}NO_2$ , составляющій одинъ изъ продуктовъ гидратации бѣлковыхъ веществъ, по наблюденіямъ Эрленмейера (1871 г.) не вращаетъ плоскость поляризации при изслѣдованіи его въ водномъ растворѣ, между тѣмъ при окисленіи его перекисью марганца и сѣрною кислотою получается валериановая кислота,  $C_5H_{10}O_2$ , которая вращаетъ плоскость поляризации вправо. Точно также ментолъ  $C_{10}H_{20}O$  оптически дѣятельное вещество, даетъ іодистый ментилъ  $C_{10}H_{19}I$ , который не дѣйствуетъ на поляризованный свѣтъ, между тѣмъ изъ іодистаго ментила при дѣйствіи аміака получается оптически дѣятельный ментенъ  $C_{10}H_{18}$ . Иногда образованіе оптически дѣятельныхъ веществъ изъ недѣятельныхъ основано на распадении недѣятельнаго вещества на равныя количества праваго и лѣваго изомера. Таково распаденіе виноградной кислоты на правую и лѣвую винную при кристаллизациі двойной аміачно-натровой соли. По наблюденіямъ Юнгфлейша (1873 г.) тоже самое представляетъ повидимому камфарная кислота  $C_{10}H_{16}O_4$ , для которой тоже можетъ быть полученъ оптически недѣйствующій изомеръ, распадающійся при повторенной кристаллизациі на правую и лѣвую кислоту.

Выше было однако показано, что вещества несомнѣнно лишенные оптической способности и непринадлежащія къ числу нейтральныхъ, т. е. неспособныя распадаться на два противоположныя по своему вращенію изомера, могутъ давать при извѣстныхъ условіяхъ оптически дѣйствующія вещества.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда извѣстны вещества, изомерныя оптически дѣятельнымъ веществамъ, замѣчается, что вещества, способныя вращать плоскость поляризации, представляютъ вообще болѣе активныя состоянія, чѣмъ ихъ оптически недѣятельные изомеры. Такъ теребенъ, недѣйствующій на поляризованный свѣтъ, окисляется свободнымъ кислородомъ труднѣе, чѣмъ теребентенъ; соединяется только съ  $1HCl$ , тогда какъ теребентенъ можетъ соединиться съ  $2HCl$ . Винная кислота (правая) растворится въ водѣ легче, чѣмъ виноградная и известковая соль первой кислоты растворима въ уксусной и другихъ кислотахъ, тогда какъ винограднокислая известь въ нихъ нерастворима. Яблочная кислота оптически-дѣйствующая плавится при  $100^\circ$  и на воздухѣ расплывается; недѣйствующая яблочная кислота пл. при  $133^\circ$ , хорошо кристаллизуется и не расплывается. Сюда же можно отнести выше

приведенные факты, что соединение пиннохина съ лѣвою винною кислотою труднѣе растворимо и болѣе постоянно при нагреваніи, чѣмъ соединеніе съ правою винною кислотою. Стироль,  $C_6H_6$ , изъ стираксы имѣетъ вращ. способн., и по показанію Бертело легче полимеризуется, чѣмъ стироль изъ коричной кислоты, который не дѣйствуетъ на поляризованный свѣтъ.

Извѣстно, что оптически дѣйствующія вещества очень часто (но не всегда) представляютъ несимметрическое развитіе кристаловъ вслѣдствіе того, что въ комбинаціи ихъ входятъ несимметрическія гемиздрическія формы. Въ такомъ случаѣ, если вещество представляетъ 2 изомера, одинъ съ правымъ, другой съ лѣвымъ вращеніемъ, то кристалы того и другаго бывають несовмѣстимы, т. е. нельзя никакимъ образомъ расположить кристалъ одного вещества такъ, чтобы всѣ грани его были параллельны соответствующимъ гранямъ другаго изомера. При этомъ, если какая нибудь изъ плоскостей у одного вещества, при извѣстномъ положеніи кристала, приходится напр. на верху кристала справа, то у его изомера при паралельномъ положеніи кристала таже площадь придется на верху слѣва. Такое отношеніе представляютъ напр. кристалы правой и лѣвой винной кислоты. Черезъ соединеніе ихъ получается недѣятельная виноградная кислота, въ которой вовсе нѣтъ гемиздрическихъ площадокъ, нарушающихъ симетрію кристаловъ. Нужно впрочемъ замѣтить, что какъ есть оптически-дѣйствующія вещества, которые не представляютъ несимметрической гемиздріи, такъ и обратно извѣстны кристалы съ несимметрическою гемиздріею у веществъ, неимѣющихъ вращательной способности, напр. у муравьинокислаго стронціана.

Вращательная способность жидкостей представляетъ одно изъ самыхъ любопытныхъ физическихъ явленій. Извѣстно, что Фарадей научилъ вызывать искусственно эту способность въ прозрачныхъ веществахъ, дѣйствуя на нихъ гальваническимъ токомъ, идущимъ спирально кругомъ прозрачнаго тѣла, или помѣщая ихъ между полюсами сильныхъ электромагнитовъ. Направленіе вызванной такимъ образомъ вращательной способности зависитъ отъ направленія тока, и по прекращеніи тока она исчезаетъ. Различіе между искусственнымъ и природнымъ вращеніемъ въ томъ, что направленіе перваго по' отношенію къ нѣкоторой неподвижной плоскости въ пространствѣ не зависитъ отъ направленія луча свѣта проходящаго сквозь тѣло, тогда какъ направленіе природнаго вращенія (по отношенію къ той же неподвижной плоскости) зависитъ отъ направленія луча. Поэтому, если пропускать напр. сквозь прозрачный цилиндръ поляризованный лучъ, одинъ разъ падающій на переднее основаніе цилиндра, а другой разъ падающій на заднее основаніе, и идущій внутри цилиндра по направленію противоположному первому лучу; то, при искусственномъ вращеніи, вызванномъ электрическимъ токомъ, проходящимъ кругомъ цилиндра, плоскость поляризаціи обоихъ лучей будетъ поворочена въ одну



*и ту же сторону* по отношенію къ ѣкоторой плоскости, разсѣкающей этотъ цилиндръ по осн. Напротивъ того въ тѣлѣ съ природною вращательною способностью два луча, падающіе на два противоположныя основанія цилиндра и слѣдовательно идущіе другъ другу на встрѣчу, будутъ поверочены въ *противоположнымъ стороны* по отношенію къ ѣкоторой неподвижной плоскости разсѣкающей цилиндръ по осн. Это различіе можно представить себѣ такъ. Во время прохожденія поляризованнаго луча въ частницахъ прозрачнаго тѣла развивается ѣкоторое состояніе, выражающееся въ какомъ то измѣненіи ихъ положеній; электрическій токъ дѣйствуетъ на эти электрическія положенія, измѣняя ихъ въ свою очередь все разомъ въ извѣстномъ направленіи, для всехъ одинаковомъ. Отсюда и является общее перемѣщеніе плоскости поляризаціи на извѣстный уголъ. Напротивъ того въ оптически дѣятельныхъ веществахъ мельчайшія частицы представляютъ уже какую то несимметрическую группировку, подобную той, какая бываетъ въ кристаллахъ съ несимметрическою геммѣдріею. Къ тому же несимметрическая геммѣдрія бываетъ обыкновеннымъ спутникомъ вращательной способности. Если мы смотримъ напр. на комбинацію куба, тетраэдра и пентагональнаго додекаэдра, то при извѣстномъ положеніи кристала имѣемъ прямо предъ собою вертикальную плоскость куба, верхнее ребро которой притуплено плоскостью пентагональнаго додекаэдра косвенно посаженною на ребро, а на верху направо имѣемъ плоскость тетраэдра, притупляющаго уголъ куба. Если на тотъ же кристалъ, оставленный неподвижно въ этомъ положеніи, посмотримъ сзади, то увидимъ тоже на право на верху плоскость тетраэдра, а верхнее ребро куба будетъ тоже притуплено плоскостью пентагональнаго додекаэдра подъ тѣмъ же самымъ угломъ какъ и спереди кристала. Однимъ словомъ, все на задней сторонѣ кристала представится намъ совершенно въ томъ же положеніи, какъ и на передней. Между тѣмъ, если провести вертикальную плоскость чрезъ кристалъ отъ передней стороны къ задней, то верхнія площадки тетраэдра очутились бы лежащими въ разныя стороны отъ этой плоскости. Поэтому и по отношенію къ лучу, падающему снаружи на заднюю сторону кристала, расположеніе плоскостей будетъ совершенно тоже самое, какъ и по отношенію къ лучу, падающему снаружи на переднюю сторону кристала; тѣ плоскости кристала, которыя приходятся напр. налѣво по отношенію къ лучу при паденіи его на переднюю поверхность, придутся точно также налѣво и при паденіи его на заднюю поверхность. Слѣдовательно если эта форма кристала служитъ выразителемъ его стросенія, имѣющаго вліяніе на оптическія явленія, то и отклоненія плоскости поляризаціи будутъ одинаковы по отношенію къ направленію луча и различны по отношенію къ неподвижнымъ плоскостямъ въ пространствѣ. Вращательная способность указываетъ такимъ образомъ несомнѣнно на какую то несимметрическую группировку.

повторяющуюся въ мельчайшихъ частицахъ. Мы можемъ идти еще далѣе. Эта несимметрическая группировка дѣлаетъ частицы менѣе устойчивыми, въ нихъ вмѣстѣ по всей вѣроятности нѣкоторый излишекъ потенциальной энергій въ сравненіи съ ихъ изомерами, представляющими такой несимметричности строенія; все равно, какъ закрученная упругая нить или скатая пружина заключаютъ нѣкоторый запасъ потенциальной энергій, неплывущей въ такихъ же нитяхъ незакрученныхъ и пружинахъ несжатыхъ. Этотъ избытокъ потенциальной энергій и проявляется въ большей активности и способности къ превращеніямъ оптически дѣйствующихъ веществъ, чѣмъ у ихъ изомеровъ. Нагрѣваніе до высокихъ температуръ, глубокія химическія превращенія и сильные химическіе дѣтели могутъ уничтожить эту группировку и привести частицы въ болѣе устойчивое и симметрическое положеніе.

Замѣчательны здѣсь еще два обстоятельства. Несимметрическое расположеніе можетъ сохраняться несмотря на выдѣленіе нѣкоторыхъ составныхъ частей изъ вещества, или не смотря на присоединеніе новыхъ, не говоря уже о замѣнѣ однихъ составныхъ частей другими. Другое обстоятельство то, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ (см. выше аспарагинъ и пр.) кислоты и щелочи производятъ прямо противоположное вліяніе на знакъ вращенія плоскости поляризаціи. Это доказываетъ, что химическая и электрическая противоположность этихъ двухъ группъ веществъ находится въ какой то связи и съ противоположностью въ расположеніи частицъ. Постоянство соединений, образованныхъ веществами съ противоположнымъ знакомъ вращенія, въ сравненіи съ соединениями, образованными веществами одинаковаго вращенія,—подтверждаетъ ту же мысль.

Все это вмѣстѣ взятое показываетъ, что дальнѣйшее изученіе вращательной способности должно повести насъ къ болѣе глубокому прониканію въ сущность матеріи,—какъ это и неоднократно высказывалось.

**Измѣненіе электрическихъ и магнитныхъ свойствъ.** Объ измѣненіи электровозбудительной силы металловъ при образованіи ими сплавовъ упоминалось уже въ гл. VII <sup>1)</sup>. Къ сказанному тамъ прибавлю замѣчаніе (Regnault), что при образованіи амальгамъ бываетъ двоякое измѣненіе электровозбудительной силы амальгамруемаго металла. Если соединеніе со ртутью происходитъ съ поглощеніемъ тепла, то полученная амальгама занимаетъ въ электрическомъ ряду болѣе положительное мѣсто, чѣмъ металлъ соединившійся со ртутью, напр. цинкъ, свинецъ, олово, желѣзо. Если же амальгамация сопровождается выдѣленіемъ тепла, то амальгама болѣе электроотрицательна, чѣмъ металлъ, соединенный со ртутью, напр. амальгамы калия, натрія, кадмія<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> См. с. 192.

<sup>2)</sup> Jahresb. f. Ch. 1861, 313.

Изученіемъ связи магнитныхъ свойствъ съ химическимъ составомъ занимался Видеманъ <sup>1)</sup>. Изъ его многочисленныхъ результатовъ интересны для насъ только слѣдующіе. Величина временнаго магнитнаго момента, вызываемаго помѣщеніемъ вещества между полюсами электромагнита, при раствореніи солей въ водѣ и другихъ индифферентныхъ растворителяхъ мало измѣняется. Это значитъ, что магнитный моментъ раствора приблизительно равенъ суммѣ магнитныхъ моментовъ растворителя и чистой соли <sup>2)</sup>. Удельнымъ магнетизмомъ соли, Видеманъ называетъ магнитный моментъ ея (возбуждаемый намагничивающею силою равною 1) дѣленный на вѣсъ соли, заключенный въ 1 объема. Онъ находитъ, что произведенія удѣльныхъ магнетизмовъ различныхъ солей одного и того же металла (въ одной и той же степени окисленія его) на эквиваленты этихъ солей почти постоянны. Напр.

Составъ соли.	Удельный магнетизмъ.	Произведеніе удѣльнаго магнетизма на эквивалентъ <sup>3)</sup> .
$\text{FeO} \cdot \text{SO}_3$	51,35	3904
$\text{FeO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$	42,91	3861
$\text{FeCl}_2$	60,78	3858
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$	46,48	9296
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{O}_5$	38,89	9410
$\text{Fe}_2\text{Cl}_6$	59,34	9633

Видеманъ называетъ числа послѣдняго столбца атомнымъ магнетизмомъ. Какъ видно изъ предъидущей таблицы, постоянство атомнаго магнетизма существуетъ только для солей образованныхъ одною и тою же степенью окисленія металла. Гидраты окисловъ обладаютъ тѣмъ же атомнымъ магнетизмомъ, какъ и ихъ соли. Двойныя цианистыя соли, въ которыя входитъ, какъ отрицательная группа цианистое желѣзо, цианистый марганецъ, цианистый кобальтъ, имѣютъ очень слабый магнетизмъ, несмотря на присутствіе въ нихъ такихъ магнитныхъ металловъ, какъ желѣзо, кобальтъ и марганецъ.

Растворимая окись желѣза, получаемая въ растворѣ вслѣдствіе разложенія водою солей ея и могущая быть совершенно очищеною отъ соли и кислоты посредствомъ діализа, имѣетъ значительно слабѣйшій магнетизмъ, чѣмъ соли окиси желѣза или гидратъ ея, выдѣленный въ видѣ осадка.

<sup>1)</sup> Wiedemann, Pogg. Ann. 126 (Jahresb. 1835, 97) ib. 135 (Jahresb. 1868, 102). Ж. Хим. Общ. 1874 [2], 219.

<sup>2)</sup> Изъ чиселъ, приводимыхъ Видеманомъ, видны однако не малыя различія для удѣльнаго магнетизма сухой соли и удѣльнаго магнетизма той же соли, вычисленнаго изъ наблюденія магнетизма ея раствора. Впрочемъ, въ позднѣйшей статьѣ, онъ, кажется, самъ призналъ существованіе явнотораго вліянія растворенія на магнетизмъ.

<sup>3)</sup> Эквивалентъ здѣсь взять равнымъ половинѣ обыкновенно принимаемаго молекулярнаго вѣса.

Именно атомный магнетизм растворимой окиси железа составляет только 0.21 атомного магнетизма солей окиси. Безводные окиси металлов гораздо слабѣ магнитны, чѣмъ ихъ гидраты или соли. Пользуясь тѣмъ, что растворимый гидратъ окиси железа имѣетъ другую величину атомного магнетизма, чѣмъ ея соли, Видеманъ изучалъ даже ходъ разложенія этихъ солей водою въ растворѣ, измѣряя магнитный моментъ различныхъ растворовъ ихъ.

Смитъ <sup>1)</sup> наблюдалъ, что чистая прокаленная окись железа не притягивается слабымъ магнитомъ, равно и чистыя окиси кобальта, никкеля и мѣди. Но если окись железа содержитъ незначительную примѣсь одной изъ этихъ окисей; то послѣ прокаливанія она получаетъ способность притягиваться магнитомъ.

**Измѣненіе способности къ химическимъ реакціямъ.** При образованіи соединений 1-го порядка изъ элементовъ бываютъ, какъ мы видѣли, два случая: соединеніе образуется съ выдѣленіемъ или поглощеніемъ тепла. Соответственно съ этимъ и измѣненіе химическихъ свойствъ бываетъ двойное. Наибодѣ частый случай, соответствующій по преимуществу выдѣленію тепла, когда происшедшее соединеніе обнаруживаетъ менѣе стремленія соединиться съ новыми паями элементовъ, чѣмъ первоначальное вещество, а также обнаруживаетъ менѣе стремленія дѣйствовать одною изъ своихъ составныхъ частей на третій элементъ. Менѣе частый случай второй, соответствующій болѣею частію поглощенію тепла, когда способность входить въ новыя соединенія не ослаблена, а усилена, и въ особенности, когда усилена способность дѣйствовать одною изъ своихъ составныхъ частей на 3-й элементъ. Къ случаямъ уменьшенія химической энергіи должно относить образованіе изъ элементовъ воды, HCl, HF, P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub>, газоидныхъ соединений щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ, ртути, серебра, свинца, и пр. Напр. хлороводородъ не соединяется съ H, Cl, Br, I, S; съ кислородомъ онъ тоже не соединяется прямо; со всѣми этими элементами водородъ соединялся прямо, а хлоръ соединялся прямо если не со всѣми, то съ большинствомъ ихъ. Вода если и можетъ соединиться съ кислородомъ, хлоромъ, то соединенія эти крайне непостоянны, но она не соединяется съ H, S, I, P и пр.

Но многія изъ перечисленныхъ выше соединений первого порядка оказываются способными соединиться съ другими соединениями первого порядка, съ которыми составляющіе ихъ элементы или вовсе не соединялись, или соединялись въ очень непрочныя соединенія. Такъ напр. сѣрный, фосфорный, азотный, угольный, кремневый, борный ангидриды соединяются съ основными окислами щелочныхъ, щелочно-земельныхъ и земельныхъ металловъ,

<sup>1)</sup> L. Smith, C. R. 80, 301: 1875.

частью въ весьма прочныя соединенія; между тѣмъ какъ изъ составныхъ частей этихъ ангидридовъ сѣра, фосфоръ, углеродъ, азотъ, кремній, баръ неспособны были соединяться съ названными окисями металовъ. Другая составная часть этихъ ангидридовъ кислородъ, хотя и способна соединяться съ одно-окисями K, Na, Ba, Cu, Sr, но эти соединенія—перехиси извѣстны своимъ нестойчивостью; съ другими же основными окислями кислородъ вовсе не соединяется, напр. съ окислями цинка, магнія, алюминія. Точно также ни азотъ, ни водородъ не соединяется съ хлороводородомъ, а соединеніе ихъ амиакъ обладаетъ сильно развитою способностью соединяться съ этимъ газомъ. Такимъ образомъ даже у соединеній, мало склонныхъ присоединять новые элементы порознь, оказывается способность входить въ соединенія съ готовыми соединеніями. Это истолковываютъ обыкновенно такъ. Амиакъ неспособенъ соединяться ни съ хлоромъ, ни съ водородомъ, но онъ способенъ соединяться съ хлоромъ, когда одновременно присоединяется къ нему водородъ, и онъ способенъ соединяться съ водородомъ, когда одновременно присоединяетъ къ себѣ хлоръ. Короче сказать, амиакъ присоединяетъ не хлороводородъ, а элементы его составляющіе порознь, но не иначе какъ одновременно. Это толкованіе представляетъ только извѣстный взглядъ, но не можетъ считаться реальнымъ объясненіемъ явленія.

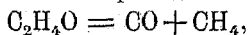
Какія бы объясненія не давались, фактъ существуетъ, что въ образовавшемся соединеніи могутъ быть способности къ такимъ реакціямъ соединенія, которыхъ не было ни въ той, ни въ другой составной части. Этотъ фактъ обозначали въ прежнее время терминомъ, *произведенное средство* (*affinitas producta* Грена, *affinité resultante* Бертолета). Бертолетъ отличалъ произведенное средство, *affinité résultante*, отъ *элементарнаго средства*, *affinité élémentaire* <sup>1)</sup>. Такъ напр. соединеніе амиака съ азотною кислотою происходитъ въ силу произведеннаго средства, но при окисленіи амиака азотною кислотою, когда образуется вода и закись азота, вступаютъ во взаимодѣйствіе элементарныя средства между составными частями амиака съ одной стороны и азотной кислоты съ другой. При образованіи соединеній происходитъ положительное или отрицательное выдѣленіе тепла и совершенная переработка веществъ вошедшихъ въ соединеніе; а потому и неудивительно, что у новаго вещества явились средства, которыхъ не было у его составныхъ частей въ свободномъ состояніи.

Второй случай соединеній перваго порядка представляютъ такіа, въ которыхъ, какъ говорится, химическая энергія возвышена. Примѣрами ихъ могутъ быть CO, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, NO; затѣмъ HI, H<sub>2</sub>S, PH<sub>3</sub>, SiH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, SbCl<sub>5</sub>, ICl, Cl<sub>4</sub> окислы азота, металлоорганическія соединенія и др. Первые 3 наз-

<sup>1)</sup> Berthollet, Statique chimique, I, 309, 422, 423.

ванные здѣсь вещества обнаруживаютъ такую же способность къ реакціямъ соединенія со свободными элементами, какъ и сами элементы. Такъ окись углерода соединяется съ кислородомъ, хлоромъ и калиемъ, ея составныя части углеродъ и кислородъ неспособны соединиться прямо съ хлоромъ. Ацетиленъ соединяется съ водородомъ легче, чѣмъ свободный углеродъ, кромѣ того онъ прямо соединяется съ галоидами. Окись азота легко соединяется съ кислородомъ (безъ содѣйствія тепла), несмотря на то, что свободный азотъ соединяется съ кислородомъ только подъ вліяніемъ электрическихъ искръ. Іодистый водородъ и другія перечисленные выше вещества, хотя неспособны къ реакціямъ соединенія со свободными элементами, но отличаются тѣмъ, что одинъ или оба элемента, входящіе въ ихъ составъ, гораздо легче вступаютъ въ реакціи съ другими веществами, чѣмъ въ томъ случаѣ, когда находятся въ чистомъ видѣ. Такъ іодистый водородъ и сѣрнистый водородъ способны производить реакціи возстановленія (отнятіе кислорода водородомъ или присоединеніе водорода) въ такихъ случаяхъ, въ которыхъ свободный водородъ не дѣйствуетъ вовсе. Значитъ, водородъ, чрезъ соединеніе съ сѣрою и іодомъ не уменьшилъ, а увеличилъ свою способность къ реакціямъ. Ни фосфоръ, ни водородъ не воспламеняются на воздухѣ при обыкновенной температурѣ, но соединеніе ихъ обладаетъ этою способностью. Тоже самое должно сказать о кремневодородѣ и металорганическихъ соединеніяхъ. Окислы азота и перекись водорода могутъ производить такіа окисленія, которыя не совершаются чистымъ кислородомъ (если онъ не озонированъ). Хлористый іодъ и пятихлористая сурьма охлаждаютъ органическія соединенія гораздо легче, чѣмъ свободный хлоръ. Четырехъ-іодистый углеродъ образуетъ на воздухѣ углекислоту уже при  $100^{\circ}$ , чего конечно не показываетъ уголь, и т. п. При этомъ важно замѣтить, что усиленіе способности соединяться съ элементами во всѣхъ этихъ случаяхъ вовсе не основано на существованіи какихъ либо побочныхъ реакцій, содѣйствующихъ этимъ реакціямъ соединенія. Такъ напр. при дѣйствіи іодистаго водорода на органическія вещества іодъ выдѣляется въ свободномъ видѣ, окисленіе посредствомъ окисловъ азота можетъ сопровождаться выдѣленіемъ свободного азота, и пр.

Когда изъ соединеній 1-го порядка образуются соединенія 2-го порядка, напр. соли изъ окисей металовъ и ангидридовъ, то обыкновенно происшедшее соединеніе представляетъ мѣньшую химическую дѣятельность, чѣмъ соединившіяся вещества. Мы не знаемъ, есть ли хорошо констатированные случаи обратнаго явленія, когда соединеніе 2-го порядка представляло бы бѣльшую способность къ реакціямъ, чѣмъ его составныя части. Напр. альдегидъ можно разсматривать, какъ соединеніе окиси углерода и болотнаго газа, на которые онъ дѣйствительно распадается:



и альдегидъ безспорно представляетъ бѣльшую легкость къ реакціямъ соединенія, чѣмъ окись углерода и болотный газъ. Но на самомъ дѣлѣ еще не удалось воспроизвести синтезъ его изъ этихъ газовъ. Сообразно съ тѣмъ, что при образованіи соединений 2-го порядка способность къ реакціямъ соединенія, а отчасти и къ реакціямъ двойнаго разложенія уменьшается, полимеры представляютъ всегда меньшую химическую дѣятельность, чѣмъ мономеры, и при возвышеніи въ гомологическомъ ряду органическаго соединенія дѣлаются все болѣе и болѣе инертными. Напр. высшія жирныя кислоты суть болѣе слабыя, чѣмъ низшія и вытѣсняются послѣдними.

Измѣненіе химическихъ свойствъ особенно характерно при образованіи химическихъ соединений. Мы видѣли, что и при образованіи растворовъ физическія свойства всегда измѣняются замѣтно, но измѣненія химическихъ свойствъ въ растворахъ или вовсе не бываютъ, или бываютъ очень незначительны. Но есть конечно и переходные случаи, когда въ химическомъ соединеніи составныя части сохраняютъ свои функціи почти также совершенно, какъ при образованіи растворовъ. Это представляютъ такъ называемыя молекулярныя соединенія, какъ напр. соединенія съ кристаллизационною водою, соединенія солей съ амиакомъ, гиперіодиды алкалоидовъ и пр.

---

Въ заключеніе этой главы мнѣ остается только упомянуть объ общей связи въ измѣненіяхъ различныхъ свойствъ при образованіи соединений. Эта общая связь заключается въ томъ правилѣ Мора, которое я приводилъ въ I гл. <sup>1)</sup> и которое опредѣляетъ направленіе измѣненій различныхъ свойствъ при выдѣленіи тепла въ какихъ бы то ни было превращеніяхъ. Это правило конечно встѣчаетъ не мало исключеній и при образованіи химическихъ соединений, но можно думать, что при дальнѣйшемъ изученіи измѣненій свойствъ въ соединеніяхъ, откроются новыя связи, которыя комбинируясь съ прежде замѣченными, дадутъ какое нибудь объясненіе существующимъ противорѣчіямъ.

---

<sup>1)</sup> См. с. 16.

## РАЗЛОЖЕНІЯ ХИМИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЙ.

Сложное вещество можетъ перестать существовать слѣдующими 4-мя способами: или оно разлагается на свои составныя части, или мѣняется своими составными частями съ другимъ веществомъ, или оно претерпѣваетъ изомерное превращеніе, или наконецъ само входитъ въ составъ сложнѣйшаго соединенія. Въ настоящей главѣ будетъ рѣчь только о первомъ изъ 4-хъ перечисленныхъ выше способовъ прекращенія существованія сложнаго вещества, о *разложеніи*.

Разложеніе, будучи въ сущности превращеніемъ веществъ, вызывается тѣми же общими причинами, которыя способны вызывать и другія превращенія: *измѣненіемъ температуры, дѣйствіемъ свѣта, электрическаго тока и контактными дѣйствіями*. Въ остальныхъ отношеніяхъ ходъ реакцій разложенія представляетъ намъ тоже повтореніе различныхъ чертъ, свойственныхъ превращеніямъ вообще. Разложенія тоже сопровождаются поглощеніемъ и выдѣленіемъ энергіи. Гораздо чаще бываетъ поглощеніе нежели выдѣленіе, и всѣ тѣ случаи, въ которыхъ бываетъ послѣднее, представляютъ реакцію разложенія, усложненную другими превращеніями, напр. изомерією, или соединеніями происходящими одновременно. Разложенія находятся въ зависности отъ температуръ и давленія, требуютъ для своего совершенія времени, при чемъ отличаются различною быстротою, и наконецъ тоже бываютъ ограниченными и неограниченными предѣлами. Разложенія будутъ разсмотрѣны здѣсь отдѣльно по тѣмъ физическимъ агентамъ, которыми они вызываются.

**Разложеніе нагрѣваніемъ, или термолизъ.** Химическое соединеніе, образовавшееся при какой нибудь температурѣ, въ большинствѣ случаевъ не разлагается при низшихъ температурахъ, если на него не дѣй-



ствуютъ свѣтъ, электричество или присутствующія вещества. Такимъ образомъ въ большинствѣ случаевъ химическое соединеніе, подобно твердому состоянію веществъ, имѣетъ высшіе предѣлы температуръ, при которыхъ оно способно существовать, но не имѣетъ низшаго предѣла<sup>1)</sup>. Но существованіе химическаго соединенія зависитъ не отъ одной температуры; такъ свѣтъ, электричество, присутствующія вещества могутъ вызывать разложеніе при такихъ температурахъ, при которыхъ безъ этихъ дѣятелей разложенія не было бы. Такія разложенія нагрѣваніемъ, которыя не усложнены этими посторонними вліяніями, и называются *термолизомъ*. При этомъ подразумѣвается подъ нагрѣваніемъ не только дѣйствіе высокихъ температуръ, но вообще всякая передача тепла, хотя бы вещество разлагалось при обыкновенной температурѣ влѣдствіе охлажденія окружающей среды.

Разложенія, производимыя прямымъ дѣйствіемъ тепла, различаются прежде всего тѣмъ, могутъ ли они быть обращаемы назадъ при тѣхъ же температурахъ или нѣтъ. Разложенія обращаемыя назадъ, или такія въ которыхъ продукты разложенія могутъ соединиться между собою при тѣхъ же температурахъ, при какихъ происходитъ разложеніе,—при извѣстныхъ температурахъ переходятъ въ разложенія необрацаемыя. Разложеніе обрацаемое назадъ при той же температурѣ, носитъ названіе *диссоціаціи*. Диссоціаціи подвергаются главнымъ образомъ соединенія, образованныя съ выдѣленіемъ тепла; такъ что разложеніе ихъ должно сопровождаться поглощеніемъ тепла. Съ другой стороны, разложеніе дѣйствіемъ тепла эндотермическихъ соединеній, большею частію бываетъ необрацаемо и не представляетъ предѣла разложенія. Диссоціація не происходитъ при одной какой нибудь температурѣ, но въ длинномъ промежуткѣ температуръ, представляющихъ такъ называемый періодъ диссоціаціи.

Здѣсь будутъ разсмотрѣны сперва разложенія обрацаемыя назадъ, потомъ разложенія необрацаемыя и въ заключеніе будетъ разсмотрѣнъ отдѣльно термолизъ органическихъ соединеній. Этотъ послѣдній, частію обрацаемый назадъ, частію необрацаемый, отличается отъ большей части другихъ разложеній тѣмъ, что распаденіе на элементы усложнено здѣсь уплотненіемъ соединеній; влѣдствіе чего вся реакція принимаетъ сложный характеръ выражающійся въ одновременномъ образованіи множества веществъ.

*Диссоціаціи.* Понятіе о диссоціаціи введено въ науку въ началѣ 60-хъ годовъ Девиелемъ, который открылъ разложенія, производимыя нагрѣваніемъ при такихъ температурахъ, при которыхъ продукты разложенія могутъ вновь

<sup>1)</sup> Исключеніе представляютъ окисъ серебра и нѣкоторые другія соединенія, которыя могутъ, повидимому, образоваться при температурахъ болѣе высокихъ, чѣмъ тѣ, при которыхъ они разлагаются.

соединяться. При этих температурах устанавливается следовательно подвижное равновѣсіе между двумя противоположными процессами; и это состояніе равновѣсія, или предѣлъ разложенія, измѣняется съ температурою.

Диссоціація была въ последнее время часто предметомъ изслѣдованій химиковъ, но относительно ея съ меньшимъ правомъ можно сказать тоже, что было сказано о работахъ надъ выдѣленіемъ тепла въ реакціяхъ: экспериментальное изученіе вопроса находится только еще въ началѣ. Дѣйствительно только для весьма немногихъ веществъ мы имѣемъ сколько нибудь полное изслѣдованіе всѣхъ явленій, представляемыхъ диссоціаціею. Для такихъ важныхъ веществъ, какъ вода, хлористый водородъ, амміакъ, окисъ углерода, сѣроводородъ, мы имѣемъ только отрывочныя указанія, не говоря уже объ органическихъ веществахъ, термолитъ которыхъ, исключая углеводороды, систематически почти не изучался. Главная трудность для рѣшенія этихъ задачъ заключается въ необходимости дѣлать опыты при высокихъ температурахъ, которыя, конечно, получаются, поддерживаются постоянными и измѣряются гораздо труднѣе, чѣмъ низкія. Къ этому присоединяется еще то, что составныя части приборовъ, которыя при низкихъ температурахъ могутъ считаться сравнительно неизмѣняемыми, при высокихъ температурахъ отказываются служить. Такъ ртуть испаряется, подвергается дѣйствию веществъ, участвующихъ въ реакціяхъ, стекло раздѣдается или размягчается, платина дѣлается проницаемою для газовъ и т. н. Чтобы дать болѣе реальное понятіе о томъ, что мы знаемъ о диссоціаціи, необходимо описать отдѣльно наилучше изслѣдованные случаи диссоціаціи.

*Разложеніе воды дѣйствіемъ тепла* наблюдалъ впервые Грове (1847), накаливавшій платиновую проволоку, погруженную въ воду, гальваническимъ токомъ. Но уже Бертолетъ въ началѣ нынѣшняго столѣтія, на основаніи теоретическихъ соображеній и аналогій, предсказывалъ, что вода должна разлагаться при высокихъ температурахъ. По Девилю диссоціаціи воды происходитъ уже при температурѣ плавленія серебра (около  $1000^{\circ}$ ); но составляетъ ли эта температура визніи предѣлъ диссоціаціи воды или онъ лежитъ ниже—неизвѣстно. При  $1157^{\circ}$  диссоціація воды все еще такъ слаба, что плотность пара ея, опредѣленная при этой температурѣ Девиелемъ и Тростомъ, была не меньше теоретической. Бунзенъ изъ своихъ измѣреній давленія при воспламененіи гремучаго газа, чистаго или смѣшаннаго съ индифферентнымъ газомъ, вывелъ, что при  $2000^{\circ}$  предѣлъ диссоціаціи водянаго пара равенъ приблизительно  $50\%$ , а при  $2800^{\circ}$  равенъ  $66\%$ . Высшая температура, при которой оканчивается диссоціація водянаго пара, т. е. при которой предѣлъ диссоціаціи  $= 100\%$ , остается пока неизвѣстною. Кривая, изображающая ходъ диссоціаціи воды, тоже неизвѣстна. Бунзенъ показываетъ, что измѣненіе диссоціаціи не происходитъ непрерывно, но скачками,

подобно тому какъ происходитъ по его наблюденіямъ диссоціаціи углекислоты на кислородъ и окись углерода. Что касается до самыхъ методовъ изслѣдованія диссоціаціи воды, то ихъ можно указать 3: синтетическій методъ Буизена, аналитическій методъ Девиля и опредѣленіе плотности пара. Буизенъ, какъ уже упоминалось выше, измѣрялъ температуру во время взрыва гремучаго газа; причемъ воздушнымъ термометромъ служилъ самъ евдіометръ съ газами, подвергавшимися взрыву, и упругость нагрѣтаго газа, служащая мѣрою температуры, измѣрялась не высотой ртутнаго столба, какъ въ обыкновенныхъ воздушныхъ термометрахъ, а тяжестью, способною уравновѣшивать давленіе во время взрыва. Эта тяжесть надавливала на клапанъ, закрывавшій отверстіе евдіометра, обращеннаго верхушкою внизъ, и постепенно уменьшалась до того, что клапанъ во время взрыва едва открывался. Тогда тяжесть, средняя между бывшею въ послѣднемъ случаѣ и ближайшею тяжестью, не позволявшею клапану подниматься, служила мѣрою упругости газовъ во время взрыва. Зная составъ взятой газовой смѣси, теплоемкость продуктовъ горѣнія и количество тепла, выдѣляемаго при полномъ соединеніи водорода съ кислородомъ, при помощи опредѣленной такимъ образомъ упругости газовъ, можно вычислить, какая часть газовъ дѣйствительно соединилась. Легко видѣть, что такой способъ измѣренія диссоціаціи не можетъ считаться точнымъ, потому что заключаетъ въ себѣ много недоказанныхъ или даже невѣрныхъ предположеній, а именно: вѣрность закона Мариота и Гей-Люсака при большихъ давленіяхъ, постоянство теплоемкости водянаго пара при всѣхъ давленіяхъ и температурахъ, постоянство теплоты, выдѣляемой при соединеніи водорода съ кислородомъ въ интервалѣ въ 3000°. Способъ Девиля однако еще менѣе удовлетворителенъ, и могъ дать только качественные результаты. Девиль подвергалъ воду или водяной паръ дѣйствию высокой температуры и анализировалъ полученные продукты. Напр. водяной паръ пропускался чрезъ накаленные трубки и послѣ пропусканія чрезъ нихъ онъ находилъ въ водяномъ парѣ примѣсь гремучаго газа. Понятно, что послѣ разложенія при высокой температурѣ, по мѣрѣ охлажденія, раздѣлившіеся газы должны соединяться постепенно вновь; потому что низшимъ температурамъ соответствуетъ меньшій предѣлъ диссоціаціи. И если изъ разложившагося количества что-нибудь останется въ разложенномъ состояніи и послѣ охлажденія, то только потому, что явленія соединенія происходятъ вообще менѣе быстро, чѣмъ измѣненія температуры газовъ. Поэтому, пропуская водяной паръ чрезъ сильно накаленную трубку, Девиль могъ получить только незначительное количество гремучаго газа. Бѣльшее количество воды удастся разложить, если пропускать чрезъ накаленную трубку водяной паръ, смѣшанный съ углекислотою; потому что при разбавленіи индифферентнымъ газомъ обратное соединеніе водорода съ кислородомъ совершается медленнѣе, чѣмъ въ неразбавленномъ

состояніи. Еще значительнѣе разложеніе воды, если водородъ по мѣрѣ своего образованія удаляется отъ кислорода посредствомъ дифузіи. Для этого накачиваютъ двѣ трубки, вложенныя одна въ другую; изъ нихъ внѣшняя изъ глазурованного фарфора, а внутренняя пористая глиняная. Черезъ внутреннюю трубку пропускается водяной паръ, а черезъ внѣшнюю углекислота. Водородъ, по мѣрѣ своего образованія, дифундируетъ сквозь глину во внѣшнее кольцеобразное пространство скорѣе, чѣмъ кислородъ образующійся съ нимъ одновременно; потому что водородъ, согласно своей меньшей плотности, обладаетъ большою быстротою транспираціи, чѣмъ кислородъ. Но количество гремучаго газа, получаемаго въ этомъ опытѣ, не даетъ понятія о дѣйствительной величинѣ диссоціи, потому что диссоціація представляетъ превращеніе ограниченное предѣломъ, а предѣлъ отодвигается въ бесконечность, если одно изъ участвующихъ веществъ постоянно удаляется изъ сферы дѣйствія по мѣрѣ своего образованія. Что вода разлагается при  $2500^{\circ}$ , Девиль доказалъ еще выдѣленіемъ гремучаго газа при вливаніи въ воду расплавленной платины.

Такъ какъ соединеніе водорода съ кислородомъ совершается съ выдѣленіемъ тепла и такъ какъ это выдѣленіе тепла, вслѣдствіе сравнительно малаго измѣненія теплоемкостей съ температурою, не можетъ переѣмѣнить знакъ при температурѣ диссоціи, то диссоціація воды должна совершаться съ поглощеніемъ тепла. При распаденіи ея на элементы тепло поглощается совершенно также, какъ напр. при испареніи жидкости. Вслѣдствіе диссоціи воды при горѣніи водорода не получается температура, вычисленная по выдѣленію тепла, происходящему при полномъ соединеніи водорода съ кислородомъ, а низшая температура <sup>1)</sup>.

*Водородистыя соединенія, палладія, калия и натрія.* Водородистый палладій показываетъ при нагрѣваніи разложеніе ограниченное предѣломъ. Количество разложенія опредѣляется здѣсь не процентнымъ содержаніемъ разложеннаго вещества, а упругостью выдѣлявшагося водорода. Ибо разложеніе здѣсь сопровождается раздѣленіемъ вещества на двѣ разнородныя среды, твердую (смѣсь палладія и водородистаго палладія) и газообразную (водородъ) <sup>2)</sup>. Для известной температуры получается предѣльная упрувость одна и та же, какое бы количество неразложенаго соединенія не присутствовало. Эту предѣльную упрувость, получаемую при диссоціи твердаго соединенія, образующаго газообразные продукты разложенія, называютъ *упругостью диссоціи*. Упрувость диссоціи водородистаго палладія съ температурою непрерывно возрастаетъ. Самое измѣреніе ея Троостомъ и Готфрейлемъ производи-

<sup>1)</sup> О диссоціи воды см. Deville, C. R. 45, 857; 1857, ib. 56, 195; 1863. Deville, Leçons sur la dissociation. Bunsen, Pogg. Ann. 131, 161; 1867.

<sup>2)</sup> См. въ I гл., с. 27.

лось такимъ образомъ, что водородистый палладій нагрѣвался до различныхъ температуръ въ стеклянной эвакуированной трубкѣ, сообщавшейся съ манометромъ. Такъ какъ при низкихъ температурахъ манометръ стоялъ на 0, то измѣненія положенія ртути въ немъ при нагрѣваніи прямо показывали упругость выдѣлившагося водорода или упругость диссоціи. Если выкачать ртутнымъ насосомъ водородъ, не измѣняя температуры прибора, то давленіе въ немъ тотчасъ падаетъ. Но спустя нѣкоторое время опять поднимается до прежней нормы, если только въ трубкѣ осталось достаточно неразложеннаго водородистаго палладія. Тростъ и Готфейль нашли слѣдующія упругости диссоціи при различныхъ температурахъ.

Темпер.	Упруг. диссоц.	Темпер.	Упруг. диссоц.
20°	10 мм.	120°	467 мм.
50	36 »	140	812 »
80	106 »	160	1475 »
100	232 »	170	1840 »

Такимъ образомъ упругость диссоціи такъ же быстро возрастаетъ съ температурою, какъ и упругость паровъ. Не для для водородистаго палладія, но для другихъ твердыхъ соединений, разлагающихся при нагрѣваніи съ выдѣленіемъ газовъ, указано даже сходство самой кривой, изображающей измѣненіе упругости диссоціи съ температурой, съ кривыми упругости паровъ. Поэтому Горстманъ находилъ возможнымъ употреблять для вычисленія упругости диссоціи интерполяціонную формулу Бю, данную послѣднимъ для упругости насыщенныхъ паровъ <sup>1)</sup>.

Водородистый палладій можетъ содержать избытокъ водорода противъ формулы Pd<sub>2</sub>H, но этотъ водородъ является только поглощеннымъ, а не химически соединеннымъ. Поэтому выдѣленіе этого избытка водорода при нагрѣваніи слѣдуетъ иному закону, чѣмъ выдѣленіе водорода химически связаннаго. Оно тоже зависитъ отъ температуры, при возвышеніи которой возрастаетъ, но кромѣ того оно зависитъ отъ количества водорода, оставшагося въ палладіѣ. Чѣмъ меньше абсолютное количество водорода (поглощеннаго) въ палладіѣ, тѣмъ и давленіе его тоже меньше <sup>2)</sup>. Это видно изъ слѣдующей таблицы, показывающей, какія давленія наблюдались при различномъ содержаніи водорода въ палладіѣ, при 100°.

<sup>1)</sup> См. гл. III, с. 86.

<sup>2)</sup> Изамберъ доказалъ опытами надъ поглощеніемъ аміака углемъ, что упругость газа, остающагося въ ограниченномъ пространствѣ непоглощеннымъ, опредѣляется не только температурою, но и отношеніемъ въсогого количества угля къ въсвому количеству газа; чѣмъ больше (относительно) угля, тѣмъ меньше газа остается непоглощеннымъ, и потому тѣмъ меньше давленіе (см. Zeitschr. f. Chemie, 1868).

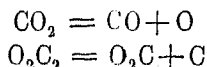
Объемы водорода заключ. въ 1 об. палладія	Упругость.	Объемы водор. заключ. въ 1 об. палладія.	Упругость.
809 об.	1428 мм.	642 об.	353 мм.
743 „	909 „	610 „	238 „
700 „	598 „	595 „	225 „
672 „	454 „	402 „	230 „

Слѣдовательно по мѣрѣ уменьшенія количества водорода въ палладіѣ, и давленіе его надъ твердымъ веществомъ постоянно уменьшается, но когда содержаніе водорода дойдетъ до 600 объемовъ на 1 об. палладія, давленіе при дальнѣйшемъ уменьшеніи количества водорода остается приблизительно постояннымъ. Это обстоятельство и заставило Троста и Готфеля заключить о существованіи соединенія  $Pd_2H$ , составъ котораго приблизительно соответствуетъ 600 объемамъ водорода на 1 об. палладія. Нужно однако замѣтить, что не всегда можно пользоваться этимъ постоянствомъ давленія (при измѣненіи количества, заключеннаго въ твердомъ веществѣ газа) для отличія опредѣленнаго соединенія отъ простой абсорбціи газа. Водородистый палладій показываетъ постоянное давленіе водорода только до тѣхъ поръ, пока содержаніе его въ твердомъ веществѣ не дойдетъ до извѣстнаго минимума. При дальнѣйшемъ уменьшеніи количества заключеннаго водорода упругость его опять падаетъ. Такъ при  $160^\circ$ , при содержаніи 62 об. упругость была 731 мм., для 38 об. 435 мм., для 29 об. 391; короче сказать отношеніе между объемами и давленіями получается такое же какъ въ растворахъ.

Водородистый калий,  $K_2H$ , и водородистый натрій,  $Na_2H$ , представляютъ при разложеніи нагрѣваніемъ тѣже самыя явленія. Обратное соединеніе водорода съ металлами опредѣляется также упругостями диссоціи. Если напр. водородистый калий при  $400^\circ$  имѣетъ упругость диссоціи, наблюдаемую при разложеніи его, 548 мм.; то для полученія этого соединенія при  $400^\circ$  требуется пропускать водородъ надъ калиемъ подъ давленіемъ не меньше 548 мм. Если давленіе будетъ меньше, то и соединеніе образуется только частію. Употребляя для приготовленія водородистаго калия другія температуры, должно употреблять и другія давленія водороднаго газа. Разложеніе водородистаго калия начинается около  $300^\circ$ , ниже этой температуры упругость диссоціи = 0. Тѣмъ не менѣе если привести въ прикосновеніе водородъ съ калиемъ при температурѣ плавленія послѣдняго (ниже 100), то соединенія не происходитъ; даже при болѣе высокой температурѣ, вплоть до  $200^\circ$ , эти вещества не соединяются. Здѣсь, какъ при образованіи воды, окиси ртути, сѣроводорода и др., отсутствіе реакцій соединенія при низкой

температурѣ не представляетъ слѣдствія диссоціаціи соединенія при той же температурѣ, такъ какъ она равна нулю <sup>1)</sup>).

Въ приведенныхъ примѣрахъ, а также при термолізѣ соединеній, о которыхъ упомянуто въ подстрочномъ примѣчаніи, имѣется простѣйшій случай разложенія; распаденіе соединенія перваго порядка на элементы. Нѣсколько болѣе сложный случай, представляетъ распаденіе соединенія 1-го порядка на элементъ и другое соединеніе 1-го порядка. Напр. углекислота при дѣйствіи жара распадается на кислородъ и окись углерода, съ другой стороны окись углерода распадается при дѣйствіи жара на уголь и углекислоту. Если смотрѣть на эти двѣ реакціи исключительно съ точки зрѣнія состава разлагаемыхъ веществъ, то онѣ представляются совершенно одинаковыми. Въ самомъ дѣлѣ углекислота есть высшее кислородное соединеніе углерода, а окись углерода есть высшее углеродное соединеніе кислорода. Слѣдовательно въ томъ и другомъ случаѣ высшее соединеніе распадается на соответственное низшее соединеніе и элементъ



Но если мы примемъ въ расчетъ объемы въ газообразномъ состояніи и нѣкоторыя другія обстоятельства, то дѣло представится намъ различнымъ. Въса окиси углерода и углекислоты, изображаемые формулами CO и CO<sub>2</sub>, занимаютъ равные объемы и представляютъ ихъ молекулярные вѣса. Поэтому количества обоихъ окисловъ, написанныя въ первыхъ частяхъ приведенныхъ уравненій, мѣнѣе сравнимы между собою, чѣмъ количества CO и CO<sub>2</sub>. Слѣдовательно реакція при разложеніи окиси углерода происходитъ между 2 паями ея, тогда какъ для разложенія углекислоты достаточно одного пая. Кромѣ того окись углерода при дѣйствіи жара способна соединиться съ кислородомъ и потому въ дѣйствительности 1 пай окиси углерода по всей вѣроятности окисляется на счетъ другаго пая ея. Изъ всего этого видно, что распаденіе окиси углерода на углекислоту и уголь представляетъ болѣе сложное явленіе, чѣмъ разложеніе углекислоты на кислородъ и окись углерода. Это послѣднее очевидно стоитъ очень близко къ вышеразсмотрѣннымъ простѣйшимъ разложеніямъ соединеній перваго порядка на элементы.

<sup>1)</sup> О водородистыхъ соединеніяхъ Pd, K, Na, см. Troost et Hautefeuille, C. R. 78, 686, 807; рефер. въ Ж. Х. О. 1874, [2], 211. Изъ другихъ водородистыхъ соединеній объ HI и углеводородахъ рѣчь будетъ дальше. Диссоціацію H<sub>2</sub>Se и H<sub>2</sub>Te занимались Ditte, Berl. Ber. 1872, 387; Векетовъ и Черная, Ж. Х. О. 1875, [2], 17. Для диссоціаціи NH<sub>3</sub> есть нѣсколько указаній Девиля въ его Leçons sur la dissociation, 362. Диссоціацію HgO изслѣдовалъ Муеръ, Berl. Ber. 1873, 11; критику этой работы представилъ Дебрэ, о чемъ рефер. въ Ж. Х. О. 1873, [2], 373.

*Углекислота.* Девиль (1863) пропускалъ углекислоту чрезъ фарфоровую трубку, наполненную кусками фарфора и нагрѣтую до  $1300^{\circ}$ , и нашелъ, что при этомъ углекислота частію распадается на кислородъ и окись углерода. Бунзенъ (въ 1867) измѣрялъ температуру горѣнія смѣси окиси углерода съ кислородомъ такимъ же образомъ, какъ онъ дѣлалъ это для смѣси водорода къ кислородомъ <sup>1)</sup>, и нашелъ, что при воспламененіи чистой смѣси окиси углерода и кислорода, состоящей изъ 2 об. СО и 1 об. О, температура бываетъ около  $3000^{\circ}$  ( $2893 - 3172^{\circ}$ ) и при этомъ сгораетъ  $\frac{1}{3}$ ; другими словами предѣлъ диссоціаціи углекислоты при этой температурѣ равенъ 66%. При болѣе низкихъ температурахъ (достигавшихся прибавленіемъ индифферентнаго газа къ гремучей смѣси) сгорала тоже только  $\frac{1}{3}$  до тѣхъ поръ, пока температура не опускалась до  $2500^{\circ}$ . При температурахъ же отъ 2471 до  $1146^{\circ}$  сгорала половина всего количества окиси углерода (отъ 0,46 до 0,52), или диссоціація около 50%. Такимъ образомъ диссоціація углекислоты представляетъ особенность, непредставляемую большинствомъ другихъ случаевъ диссоціаціи: по мѣрѣ возвышенія температуры диссоціація измѣняется не непрерывно, а періодически, скачками. Такъ при  $1100^{\circ}$  она, по Бунзену, достигаетъ 50%. При дальнѣйшемъ возвышеніи температуры она остается постоянною, пока температура не поднимется до  $2500^{\circ}$ ; тогда диссоціація быстро возрастаетъ до 66%, и опять остается постоянною до температуры въ  $3000^{\circ}$ . Подобный періодическій ходъ диссоціаціи представляетъ вѣроятно также вода <sup>2)</sup>.

При диссоціаціи углекислоты должно происходить поглощеніе тепла, потому что горѣніе окиси углерода сопровождается выдѣленіемъ тепла. Нужно однако замѣтить, что теплоемкость углекислоты возрастаетъ съ температурою, и вслѣдствіе этого количество тепла, выдѣляемаго при соединеніи, должно уменьшаться при возвышеніи температуры. Бертело вычисляетъ даже, на основаніи опредѣленной теплоемкости углекислоты Реньо, что эта величина превратится въ 0 при  $3900^{\circ}$ , если только возрастаніе теплоемкости углекислоты при высокихъ температурахъ слѣдуетъ тому же закону, какъ при низкихъ.

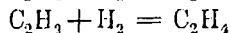
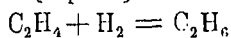
Изъ разложеній, подобныхъ распаденію углекислоты на кислородъ и окись углерода, если можетъ быть не по самому ходу диссоціаціи, то по отношенію продуктовъ разложенія къ первоначальному веществу, можно упомянуть

<sup>1)</sup> См. с. 577.

<sup>2)</sup> Недавно Бертело (С. R. 84, 407; 1877) подвергъ критикѣ эти изслѣдованія Бунзена. Онъ указываетъ, что Бунзенъ не принималъ въ расчетъ измѣненія теплоемкости СО<sub>2</sub> при возвышеніи температуры, и потому возможно, что ходъ диссоціаціи СО<sub>2</sub> при измѣненіи температуры въ дѣйствительности не таковъ, каковымъ принимаетъ его гейдельбергскій ученый.



разложеніе сѣрнаго ангидрида на сѣрнистый ангидридъ и кислородъ въ красно-кашляномъ жару, пятихлористаго фосфора на трехъ-хлористый фосфоръ и хлоръ при испареніи этого соединенія, этана на этиленъ и водородъ, этилена на ацетиленъ и водородъ, гексахлоръ-этана на хлоръ и тетрахлоръ-этиленъ и пр. Эти случаи диссоціаціи однако ближе не изслѣдованы. Всѣ они имѣютъ между собою то общее, что сопровождаются возрастаніемъ объема, и слѣдовательно уменьшеніемъ плотности паровъ. Вѣроятно всѣ они совершаются съ поглощеніемъ тепла. Только для этана и этилена доказано, что распаденіе въ темнокрасномъ жару можетъ быть обращено назадъ при той же температурѣ; потому что водородъ при нагреваніи въ тѣхъ же условіяхъ (въ загнутомъ тугоплавкомъ стеклянномъ колоколѣ надъ ртутью) соединяется съ этиленомъ и ацетиленомъ (Вертело):

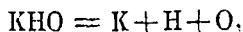


Эти разложенія этана и этилена преобладаютъ надъ другими процессами только тогда, если нагреваніе при темнокрасномъ каленіи (600—700°) продолжается не слишкомъ долго. Именно при той же температурѣ ацетиленъ, этиленъ и этанъ способны подвергаться уплотненіямъ, образуя жидкіе и дегтеобразные продукты. Въ темнокрасномъ жару эти реакціи уплотненія происходятъ медленно, чѣмъ простая диссоціація этилена и этана, и потому если дѣйствіе жара было не долго, жидкихъ и дегтеобразныхъ продуктовъ получается мало. Въ свѣтлокрасномъ жару напротивъ того эти реакціи уплотненія совершаются быстрѣе, и потому маскируютъ простую диссоціацію углеводородовъ.

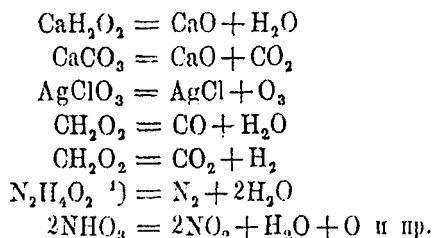
Диссоціація пятихлористаго фосфора при обращеніи его въ паръ слѣдуетъ не только изъ того, что плотность пара вѣсого количества его, выражаемаго формулою  $\text{PCl}_5$ , занимаетъ вдвое большій объемъ, чѣмъ вѣсовое количество водорода  $\text{H}_2$ , т. е. плотность пара пятихлористаго фосфора вдвое меньше теоретической, но также и изъ другихъ соображеній. Такъ по наблюденію Девиля пары пятихлористаго фосфора имѣютъ цвѣтъ хлора, а по Вагклинцу и Робинзону при диффузіи паровъ пятихлористаго фосфора составъ ихъ измѣняется, въ остаткѣ оказывается потомъ примѣсь трехъ-хлористаго фосфора. При охлажденіи паровъ пятихлористаго фосфора хлоръ снова соединяется съ трехъ-хлористымъ фосфоромъ и образуетъ твердый пятихлористый фосфоръ, такъ что если наблюдать только образованіе паровъ и обратное сгущеніе ихъ, то можно подумать, что никакого разложенія не было, и только изслѣдованіе свойствъ самихъ паровъ показываетъ, что они разложены <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Къ этимъ разложеніямъ по химическому характеру близко стоитъ распаденіе азотнаго ангидрида при обыкновенной температурѣ на кислородъ и азот-

Разложение нагреваниемъ соединенийъ болѣе чѣмъ двухъ элементовъ можетъ происходить болѣе разнообразными способами, чѣмъ разложение соединенийъ только двухъ элементовъ. Полное распаденіе на элементы, напр.



пока не было предметомъ изслѣдованія. Такія распаденія происходятъ при наиболѣе высокихъ температурахъ. При низкихъ же температурахъ три или болѣе элемента, образующіе соединеніе, прежде чѣмъ распасться совершенно, группируются въ новыя болѣе простыя соединенія, составленныя каждое напр. только изъ двухъ элементовъ. Такъ при дѣйствіи жара происходятъ слѣдующія реакціи:



Первыя двѣ изъ написанныхъ здѣсь реакцій могутъ идти въ обратную сторону, т. е. гидратъ извести образуется тоже чрезъ соединеніе извести съ водою, а углекислая известь при нагреваніи извести съ углекислотою. Разложеніе азотной кислоты на азотноватую окись, кислородъ и воду, хотя можетъ быть обращено но не исполнѣно: при обратномъ соединеніи во время охлажденія продуктѣмъ термоліза часть кислорода всегда остается несоединенною, а жидкость содержитъ примѣсь воды и азотноватой окиси (Каріусъ). Другія изъ написанныхъ здѣсь реакцій не совершаются въ обратную сторону непосредственно, безъ содѣйствія другихъ одновременно происходящихъ реакцій.

Мы видѣли уже выше <sup>2)</sup>, что возможность получать сложныя соединенія изъ тѣхъ самыхъ простѣйшихъ соединеній, на которыя оно способно распадаться при нагреваніи, дало поводъ разсматривать ихъ, какъ соединенія втораго порядка. На самомъ дѣлѣ намъ неизвѣстно, находится ли въ углекислой извести углекислота, какъ обособленное цѣлое, или тамъ находится вмѣсто нея окись углерода, или не находится ни той, ни другой. Поэтому различеніе соединенийъ втораго порядка отъ соединенийъ перваго является не болѣе

---

новатую окись:  $\text{N}_2\text{O}_2 = 2\text{NO}_2 + \text{O}$ . Но разложеніе это не обращается назадъ при той же температурѣ. Замѣчательно, что это необращаемое разложеніе совершается съ поглощеніемъ тепла —3,4 к. (Бертело). Нужно впрочемъ замѣтить, что здѣсь твердое вещество разлагается на 2 газа.

<sup>1)</sup> Азотигокислый аміакъ.

<sup>2)</sup> См. въ гл. XV, с. 445.

какъ однимъ изъ возможныхъ взглядовъ на составъ веществъ. Фактически же можно отличать только соединенія, образованныя двумя элементами, и соединенія; образованныя болѣе чѣтъ двумя элементами. Распаденіе этихъ послѣднихъ соединеній на болѣе простѣйшія представляется съ вышней стороны совершенно, какъ распаденіе соединеній перваго порядка на элементы. Мы увидимъ, что законы диссоціаціи здѣсь тѣже самыя, съ которыми мы познакомились выше; такъ что соединенія перваго порядка, на которыя распадается соединеніе втораго порядка, играютъ такую же роль, какъ тамъ элементы. Таково распаденіе сѣрной кислоты на воду и сѣрный ангидридъ уже при переходѣ въ пары, карбаминновокислаго аміака на углекислоту и аміакъ, углекислыхъ солей на углекислоту и окисъ металла, нашатыря на аміакъ и хлористый водородъ, бромистоводороднаго амилена на амиленъ и бромистый водородъ, соединеній хлоридовъ съ аміакомъ на аміакъ и хлористый металл и пр. Наконецъ сюда же можно отнести и разложеніе болѣе сложныхъ соединеній, каковы разложенія соединеній окис-солей съ кристаллизаціонною водою, напр. фосфорновокислаго натра, мѣднаго купороса и др.

*Бромистоводородный амиленъ*,  $C_5H_{10}HBr$ . Вюрцъ <sup>1)</sup> изучалъ плотность пара бромистоводороднаго амилена и нашелъ, что въ извѣстныхъ предѣлахъ температуры она постоянна и согласна съ молекулярнымъ вѣсомъ бромистоводороднаго амилена, определеннымъ на основаніи его реакцій. Но при дальнѣйшемъ возвышеніи температуры она постепенно уменьшается и приближается къ величинѣ вдвое меньшей противъ первоначальной. Изъ этого Вюрцъ заключалъ, что бромистоводородный амиленъ переходитъ въ пары при температурѣ кипѣнія безъ разложенія, но что при нагреваніи выше извѣстной температуры пары его разлагаются на бромистый водородъ и амиленъ, при чемъ два объема расширяются въ 4, и слѣдовательно плотность уменьшается вдвое. Такъ какъ разложеніе не происходитъ сразу до конца при какой нибудь температурѣ, а имѣетъ періодъ диссоціаціи; то и плотность пара по мѣрѣ возвышенія температуры уменьшается постепенно, какъ это видно изъ слѣдующей таблицы:

Температура.	Плотность пара.	Температура.	Плотность пара.	Температура.	Плотность пара.
153° <sup>2)</sup>	5,37	185,5°	5,12	236,5°	3,83
158,8	5,18	193,2	4,84	248	3,30
160,5	5,32	195,2	4,66	262,5	3,09
165	5,14	205,2	4,39	272	3,11
171,2	5,16	215	4,12	305,3	3,19
173,1	5,18	225	4,69	314,	2,98
182,3	5,15		3,68	360	2,61

<sup>1)</sup> Wurtz, C. R. 60, 728 (Jahresb. 1865, 35); C. R. 62, 1182 (Jahresb. 1866, 39).

<sup>2)</sup>  $C_5H_{10}HBr$  кипитъ при 113°.

Изъ этой таблицы видно, что плотность пара остается приблизительно постоянною въ промежуткѣ отъ 153 до 185°, изменяясь отъ 5,37 до 5,12; теоретическая же плотность пара, соответствующая молекулярному вѣсу  $C_5H_{10}.HBr$ , 5, 24. Въ промежуткѣ отъ 185 до 360° плотность пара постоянно уменьшается, пока не сдѣлается равною 2,61, между тѣмъ какъ расширеніе объема паровъ бромистоводороднаго амилена вдвое соответствуетъ теор. пл. пара 2,62. Слѣдовательно при 360° распадъ этого соединенія полное. Въ промежуткѣ же отъ 185 до 360° разлагается только нѣкоторая часть нагрѣваемыхъ паровъ и притомъ тѣмъ большая, чѣмъ выше температура <sup>1)</sup>. Вюрцъ замѣтилъ, что требуется нѣкоторая продолжительность нагрѣванія при известной температурѣ, чтобы получить плотность пара или предѣлъ диссоціаціи, соответствующій этой температурѣ. Такъ при 225° при быстромъ нагрѣваніи была плотность 4,69, а послѣ 10 минутъ нагрѣванія при той же температурѣ 3,68. Но охлажденіи до обыкновенной температуры бромистый водородъ и амиленъ снова соединяются почти совершенно, образуя прежнее соединеніе. Это соединеніе происходитъ съ выдѣленіемъ тепла, которое Вюрцъ наблюдалъ непосредственно. приводитъ въ прикосновеніе газы предварительно нагрѣтые до 120—130°; и слѣдовательно диссоціація ихъ должна сопровождаться переходомъ притекающаго извѣстнаго количества тепла въ скрытое состояніе.

Нашатырь, карбаминовокислый амиакъ и сѣрная кислота имѣютъ уже при самыхъ низкихъ температурахъ плотность пара вдвое меньшую теоретической, т. е. соответствующей молекулярному вѣсу. Поэтому обыкновенно принимаютъ, что при самомъ испареніи эти вещества разлагаются на два простѣйшія соединенія. Что *нашатырь* разлагается при испареніи доказалъ Псбаль <sup>2)</sup>, подвергая пары нашатыря транспираціи чрезъ твердый нашатырь или азбестъ. При этомъ часть газа, прошедшая сквозь пористую пробку, содержала избытокъ амиака (газъ легче диффундирующій, чѣмъ хлороводородъ), и потому имѣла щелочную реакцію; а часть, оставшаяся за пробкою, содержала избытокъ хлороводорода, и потому имѣла кислую реакцію. Опытъ Псбала хотя и доказываетъ несомнѣнно разложеніе нашатыря, но изъ него еще не видно, происходитъ ли это разложеніе вполне, или только очень не-

<sup>1)</sup> Науманъ даетъ слѣдующую формулу, позволяющую вычислять на основаніи плотности пара процентъ разложеннаго вещества:

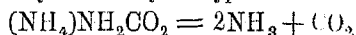
$$p = \frac{100(d-D)}{(a-1)D}$$

гдѣ  $p$  процентное содержаніе разложеннаго вещества въ смѣси,  $d$  теоретическая плотность пара соединенія, подвергающагося диссоціаціи,  $D$  наблюдаемая плотность пара, соответствующая величинѣ  $p$ ,  $a$  число молекулъ (объемовъ), на которыя распадается 1 мол. (1 объемъ) соединенія при полномъ разложеніи.

<sup>2)</sup> Pöbel, Liebig's Ann. 128 (Jahresb. 1862, 5).

значительно; потому что постоянное удаленіе одного изъ продуктовъ реакціи посредствомъ просачиванія чрезъ пробку можетъ усилить разложеніе, имѣющее даже очень малый предѣлъ при температурѣ опыта. Другое доказательство разложенія заключается въ томъ, что при испареніи нашатыря при  $500^{\circ}$  поглощается очень много тепла, приблизительно 706 малыхъ единицъ на 1 гр. нашатыря; что значительно превышаетъ теплоту испаренія большинства извѣстныхъ соединений, какъ это показалъ Маришьякъ прямымъ опытомъ <sup>1)</sup>. Приблизительно тѣже числа для теплоты испаренія нашатыря получилъ Горстманъ <sup>2)</sup> изъ сдѣланныхъ имъ опредѣленій упругости паровъ нашатыря при разныхъ температурахъ, вычисляя изъ этихъ наблюденій теплоту испареній посредствомъ уравненія Клапейрона-Клаузіуса <sup>3)</sup>. Слѣдовательно при образованіи паровъ нашатыря тратится тепло не только какъ скрытый теплородъ испаренія, но и какъ теплота разложенія. Это тѣмъ болѣе вѣроятно, что по Фавру и Зильберману (при обыкновен. темпер.) соединеніе газообразнаго аміака съ газообразнымъ хлороводородомъ сопровождается выдѣленіемъ 743,5 ед. тепла на 1 гр. нашатыря. Число это хотя и отлично отъ найденнаго Маришьякомъ, но отступленіе не можетъ считаться большимъ, если принять въ соображеніе, что эти два опредѣленія производились при различнѣыхъ температурахъ, и что самый методъ Маришьяка могъ дать только приблизительную величину. Такимъ образомъ наблюденія Маришьяка и Горстмана указываютъ уже на значительное, полное или почти полное распаденіе нашатыря на хлороводородъ и аміакъ. Что же касается плотности паровъ нашатыря, то Девиль и Тростъ <sup>4)</sup> нашли ее при  $350^{\circ}$  1,01, а при  $1040^{\circ}$  1,00, плотность пара вычисленная для 4 объемовъ <sup>5)</sup> 0,93; слѣдовательно наблюденная плотность пара немного болѣе вычисленной для полного распаденія нашатыря на два простѣйшія соединенія.

Диссоціація *карбаминовокислаго аміака*,  $(\text{NH}_4)\text{NH}_2\text{CO}_2$ , была тщательно изучена Науманомъ <sup>6)</sup>. Это соединеніе представляетъ твердое вещество, замѣтно испаряющееся уже при обыкновенной температурѣ. Плотность пара его уже при  $37^{\circ}$  соотвѣтствуетъ 6 объемамъ, найдено 0,895, вычислено 0,898; т. е. получается плотность пара, соотвѣтствующая полному распаденію на аміакъ и углекислоту по уравненію



<sup>1)</sup> Marignac, Jahresb. f. Ch. 1868, 71.

<sup>2)</sup> Horstmann, Berl. Ber. 1869, 137. По его вычисленію скрытый теплородъ испаренія нашатыря при  $220^{\circ}$  801,6 мал. кал., при  $310^{\circ}$  698,9.

<sup>3)</sup> См. въ I гл., с. 8.

<sup>4)</sup> Deville, Leçons sur Dissociation, 36.

<sup>5)</sup> Т. е. когда молекулярный вѣсъ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  занимаетъ въ парахъ такой же объемъ, какъ 4 объема или 4 пая водорода.

<sup>6)</sup> Naumann, Liebig's Ann. 160, 1; 1871-

Измѣненіе упругости диссоціаціи съ температурою происходитъ здѣсь непрерывно, быстро возростая съ температурою подобно упругости паровъ при чисто-физическомъ испареніи. Науманъ измѣрялъ эту упругость непосредственно, вводя твердое вещество въ барометрическую пустоту Гофмановскаго прибора для опредѣленія плотности паровъ, и нагревалъ пространство, предоставленное испаренію карбаминвокислаго аміака до постоянной температуры, или пропуская во внѣшній сосудъ прибора Гофмана пары различныхъ жидкостей, нагрѣтыхъ до своихъ точекъ кипѣнія, или пропуская постоянную струю воды съ постоянной температурою, или наконецъ просто оставляя приборъ на долгое время въ комнатѣ съ постоянною температурою. Изъ многихъ рядовъ опытовъ Науманъ вычислилъ таблицу, которую привожу здѣсь въ сокращенномъ видѣ:

Температура.	Упругость диссоціаціи.	Температура.	Упругость диссоціаціи.	Температура.	Упругость диссоціаціи.
—15°	2,6 мм.	20°	62,4 мм.	44°	316 мм.
0	12,1 „	24	84,8 „	48	402 „
4	19 „	28	110 „	55	600 „
8	25,7 „	32	143 „	60	770 „
12	34 „	36	191 „		
16	46,5 „	40	248 „		

Установленіе предѣльной упругости при какой нибудь температурѣ происходитъ очень медленно и тѣмъ медленнѣе, чѣмъ ниже температура и чѣмъ ближе достигнутая уже упругость къ предѣльной. Какъ медленно устанавливается окончательная упругость видно изъ того, что въ одномъ опытѣ при 8—9° она не установилась воишѣ даже послѣ 2 дней. Скорость диссоціаціи находится еще въ связи съ величиною поверхности соприкосновенія твердаго карбаминвокислаго аміака съ его газообразными продуктами разложенія. Чѣмъ болѣе эта поверхность по отношенію къ объему, занятому газамъ, тѣмъ быстрѣе устанавливается предѣльная упругость диссоціаціи и при томъ не только при возрастаніи послѣдней, но и при уменьшеніи ея, когда напр. вещество послѣ диссоціаціи при высшей температурѣ, переходитъ къ низшей, и слѣдовательно часть продуктовъ разложенія должна вновь соединиться въ карбаминвокислый аміакъ. Такъ какъ простое испареніе твердыхъ веществъ, напр. нафталина, и достиженіе ими предѣльной упругости при тѣхъ же условіяхъ опыта происходитъ очень быстро, то ясно, что медленность установленія предѣльной упругости диссоціаціи есть слѣдствіе самого химическаго процесса, при чемъ оказываются медленными оба противоположныхъ процесса, т. е. не только разложеніе, но и соединеніе, потому что предѣльная упругость устанавливается медленно не только при возрастаніи ея при

повышеніи температуры, но и при уменьшеніи ея вълѣдствіе пониженія температуры <sup>1)</sup>.

*Углекислая известь.* При нагреваніи кристаллической углекислой извести въ безвоздушномъ пространствѣ въ фарфоровыхъ сосудахъ выдѣленія углекислоты нѣтъ при 440°. При 860° выдѣленіе углекислоты происходитъ и прекращается когда давленіе ея дойдетъ до 85 мм. Если откачать насосомъ эту выдѣлившуюся углекислоту, то мало по малу возстановляется прежняя упругость. При 1040° предѣлъ разложенія достигается, когда давленіе углекислоты дойдетъ до 510—520 мм. Эти предѣльные упругости, тоже какъ при диссоціаціи водородистаго паладія, не зависятъ отъ количества разложеннаго вещества, присутствіе избытка тѣдой извести не уменьшаетъ ихъ. Безводная известь при обыкновенной температурѣ не поглощаетъ ни слѣда углекислоты, если послѣдняя суха. Соединеніе между ними начинается только въ темномъ краснокапильномъ жару. Выше этой температуры можно по произволу разлагать углекислую известь или вновь соединять углекислоту съ известью; все зависитъ отъ того, какое давленіе имѣетъ свободная углекислота. Поэтому кристаллы известкового шпата можно нагревать до 1040° безъ малѣйшаго измѣненія ихъ прозрачности въ атмосферѣ углекислоты, если давленіе ея 520 мм. <sup>2)</sup>.

*Соединеніе хлоридовъ съ аміакомъ.* Разложеніе этихъ соединеній было первоначально изслѣдовано Изамберомъ, и въ недавнее время главнѣйшіе результаты опытовъ Изамбера были подтверждены Горстманомъ <sup>3)</sup>. Хлористое серебро образуетъ два соединенія съ аміакомъ:

- 1)  $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ , или  $\text{AgCl} \cdot 1\frac{1}{2}\text{NH}_3$
- 2)  $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ .

Оба эти соединенія находятся въ состояніи диссоціаціи уже при обыкновенной температурѣ. Если помѣстить одно изъ этихъ соединеній въ безвоздушное пространство, то аміакъ выдѣляется изъ него до тѣхъ поръ, пока не установится нѣкоторое предѣльное давленіе его, свойственное каждой температурѣ. Предѣльная упругость получается для одной и той же температуры

<sup>1)</sup> О диссоціаціи еѣрной кислоты при перегонкѣ см. Marignac, Jahresb. f. Ch. 1853. 325; Dittmar, ib. 1869, 134.

<sup>2)</sup> Debray, C. R. 64, 603 (Jahresb. 1867, 85). Ср. также Weinhold, Pogg. Ann. 149, 117; 1873. Диссоціацію  $\text{MnCO}_3$  и  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , происходящую при болѣе низкой температурѣ, чѣмъ диссоціація  $\text{CaCO}_3$ , изучалъ Joulin, Bull. Soc. chim. 19, 345; 1873, рео. въ Ж. Х. О. 1873 [2], 373. Диссоціація осаждаемаго углекислаго цинка происходитъ по Вертело уже при обыкновенной температурѣ, образуя углекислоту и основную соль, что сопровождается поглощеніемъ тепла.

<sup>3)</sup> Isambert, C. R. 66, 1259 (Jahresb. 182). Horstmann, Berl. Ber. 1876, 749. Ср. также Weinhold, l. c. (соединеніе  $\text{CaCl}_2$  съ  $\text{NH}_3$ ).

постоянная, независящая от количества разложеннаго соединенія. Поэтому она восстанавливается всякій разъ, если давленіе временно уменьшать выкачиваніемъ газа или если, при избыткѣ хлористаго серебра, временно увеличатъ давленіе впускаемъ новаго количества азіака. Независимость упругости диссоціаціи отъ количества разложеннаго соединенія, кромѣ опытовъ, дававшихъ одну и ту же величину упругости для одной и той же температуры при разныхъ условіяхъ, Горстманъ доказалъ еще такимъ опытомъ. Въ одномъ резервуарѣ, который сообщался съ манометромъ, находилось сильно разложенное соединеніе  $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ , такъ что оставалось неразложеннымъ не болѣе  $\frac{1}{200}$  всего количества. Этотъ резервуаръ могъ быть приведенъ въ сообщеніе, посредствомъ стекляннаго крана, съ другимъ резервуаромъ, въ которомъ находилось тоже соединеніе еще очень мало разложенное, такъ что оставалось неразложеннымъ болѣе 90%. Когда температура обоихъ резервуаровъ была, при сообщеніи ихъ другъ съ другомъ, достаточно долгое время постоянною, то можно посредствомъ крана прерывать сообщеніе между ними, и спустя нѣкоторое время, опять восстанавливать—и это не вызываетъ никакой перемѣны въ высотѣ ртути въ манометрѣ. Этого не могло бы быть, если бы упругость диссоціаціи зависѣла отъ количества разложеннаго вещества.

При восходящихъ температурахъ получаютъ иногда нѣсколько меньшее предѣльное давленіе, чѣмъ при нисходящихъ температурахъ. Но происходитъ это оттого, что устанавливается равновѣсіе очень медленно, и потому при быстрыхъ перемѣнахъ температуръ не успѣваетъ за ними слѣдовать. При равныхъ температурахъ упругость диссоціаціи соединенія  $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$  гораздо больше, чѣмъ соединенія  $\text{AgCl} \cdot 1\frac{1}{2}\text{NH}_3$ . При возвышеніи температуры упругость быстро возрастаетъ, и по Изамберу, ходъ измѣненія совершенно тотъ же самый, какъ и измѣненія упругости паровъ съ температурою. По наблюденіямъ Горстмана упругость диссоціаціи этихъ соединеній при различныхъ температурахъ слѣдующая.

## Упругость диссоціаціи

Температура.	Для $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$	Для $\text{AgCl} \cdot 1\frac{1}{2}\text{NH}_3$
6°	—	22,0 мм.
8	432 мм.	24,9 »
10	465 »	28,2 »
12	520 »	31,9 »
14	584 »	36,0 »
16	653 »	40,9 »
18	723 »	46,6 »
20	793 »	52,6 »
21	829 »	55,6 »



Изъ этой таблицы видно, что разности въ давленіяхъ, соответствующихъ равнымъ разностямъ въ температурахъ, постоянно возрастаютъ по мѣрѣ возвышеній температуры. Подъ обыкновеннымъ атмосфернымъ давленіемъ (аміака) соединеніе  $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$  можетъ существовать только ниже  $+20^\circ$ ; выше этой температуры получается уже (при 760 мм. давленія) соединеніе  $\text{AgCl} \cdot 1\frac{1}{2}\text{NH}_3$ . Чтобы получить первое соединеніе выше  $20^\circ$  нужно дѣйствовать аміакомъ подъ давленіемъ больше атмосфернаго. Если имѣется соединеніе, содержащее избытокъ аміака, т. е.  $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ , то по мѣрѣ выкачиванія аміака количество его въ твердомъ веществѣ все уменьшается, причемъ давленіе восстанавливается однако всякій разъ до прежней величины, если температура не измѣняется. Это продолжается до тѣхъ поръ, пока количество аміака въ твердомъ веществѣ превышаетъ  $1\frac{1}{2}$  пая  $\text{NH}_3$  на 1 пай  $\text{AgCl}$ . Когда же этотъ пунктъ достигается, то давленіе быстро падаетъ, послѣ 1—2 выкачиваній аміака до величины, соответствующей диссоціаціи соединенія  $\text{AgCl} \cdot 1\frac{1}{2}\text{NH}_3$ , при той же температурѣ. Изъ наблюденныхъ измѣненій упругости диссоціаціи съ температурою Гортманъ вычислилъ посредствомъ уравненія Клапейрона—Клаузіуса теплоту образованія соединеній аміака съ хлористымъ серебромъ въ 9—10 большихъ калорий на 1 мол.  $\text{NH}_3$ . Изамберъ изслѣдовалъ диссоціацію соединеній аміака съ хлористымъ цинкомъ, хлористымъ магніемъ, хлористымъ кальціемъ и нѣк. др., и нашелъ для нихъ тѣ же результаты, какъ для хлористаго серебра; причемъ также обнаруживалось существованіе двухъ или болѣе степеней соединенія съ аміакомъ.

Диссоціація различныхъ *водныхъ солей* на воду и безводную соль очень похожа на только что описанную диссоціацію аміачныхъ соединеній. Что водныя соли вывѣтриваются съ различною легкостью, смотря по степени влажности атмосферы, было извѣстно уже давно. Въ послѣдніе года эти соли нѣсколько разъ были предметомъ болѣе тщательнаго изслѣдованія химиковъ, начная съ Дебрэ (въ 1868)<sup>1)</sup>, и хотя эти изслѣдованія приводили не всегда къ согласнымъ между собою результатамъ, всетаки можно считать главнѣйшіе выводы достаточно установленными; тѣмъ болѣе, что они являются согласными съ тѣмъ, что извѣстно для вышеописанныхъ случаевъ диссоціаціи. Самыя изслѣдованія производились такимъ образомъ, что водная соль вносила въ пустоту ртутнаго барометра, затѣмъ подвергалась различнымъ температурамъ. Пониженіе ртути прямо показывало упругость паровъ. Извѣстный приборъ Гофмана для опредѣленія плотности паровъ служилъ очень

<sup>1)</sup> Debray, C. R. 66, 194. Послѣ него этимъ вопросомъ занимались Wiedemann (Journ. f. pract. Ch. 9, 338; 1874 и Pogg. Ann. 153, 610), A. Naumann (Berl. Ber. 1874, 1573) и Precht и Kraut (Liebig's Ann. 178, 129; 1875); объ этихъ работахъ были рефер. въ Ж. Х. О. за 1875 и 1876 гг.

часто для этихъ опредѣленій. Предѣльная упругость здѣсь устанавливается очень медленно даже въ томъ случаѣ, когда употребляютъ соль не въ цѣльныхъ кристаллахъ, а въ видѣ порошка; этимъ отличается выдѣленіе воды изъ гидратовъ отъ простаго испаренія ея.

Дебрэ показалъ, что каждой температурѣ соответствуетъ своя опредѣленная упругость диссоціи, для какой-нибудь водной соли; что упругость эта въ извѣстныхъ предѣлахъ не зависитъ отъ степени вывѣтриванія соли, т. е. отъ количества присутствующей разложенной соли. Ограниченіе этого правила заключается только въ томъ, что нѣкоторыя соли способны образовывать два или болѣе гидратовъ, и въ такомъ случаѣ упругость паровъ остается постоянною до тѣхъ поръ, пока количество воды въ соли превышаетъ содержаніе ея въ слѣдующемъ низшемъ гидратѣ. Когда же вывѣтриваніе соли дойдетъ до того, что она получитъ процентный составъ низшаго гидрата, то упругость диссоціи падаетъ, но опять достигаетъ нѣкоторой предѣльной упругости, которая уже не измѣняется при дальнѣйшемъ вывѣтриваніи. Однимъ словомъ происходитъ тоже самое, что выше было показано для диссоціи соединеній хлористаго серебра съ аміакомъ. Напр. водный двуметаллическій фосфорнокислый натръ имѣетъ, по опытамъ Дебрэ, двѣ различныя упругости при одной и той же температурѣ, смотря по тому, содержитъ ли онъ больше или меньше 7 частей воды. Это видно изъ слѣдующей таблицы.

Диссоціи воднаго фосфорнокислаго натра

Температура.	Упругость водянаго пара изъ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$	Упругость водянаго пара изъ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$
12,3°	7,4 мм.	4,8 мм.
16,3	9,9 »	6,9 »
20,7	14,1 »	9,4 »
24,9	18,2 »	12,9 »
31,5	30,5 »	21,3 »
36,4 °)	39,5 »	30,5 »
40,0	50,0 »	41,2 »

Существованіе постоянныхъ упругостей паровъ, независимыхъ отъ степени вывѣтриванія солей, доказалъ тоже Видеманъ, производившій свои изслѣдованія надъ сѣрнистыми солями магнія, цинка, кобальта, никкеля и желѣза. Хотя противъ этого результата возражалъ А. Науманъ, который не могъ получить постоянной упругости, нагревая кристаллы мѣднаго купороса въ барометрической пустотѣ Гофмановскаго прибора; но его опыты не могутъ опровергнуть результата, найденнаго на многихъ другихъ соляхъ, потому что при нагреваніи цѣльныхъ кристалловъ вода очень трудно и медленно

°) Соль расплавлена.

выходить изъ внутренней части ихъ <sup>1)</sup>). Вѣдѣствіе этого той воды, которая даже при достаточно долгомъ нагрѣваніи можетъ выдѣлиться изъ внѣшнихъ слоевъ маленькаго кристала оказывается недостаточно, чтобы наполнить паромъ подлежащей упругости предоставленное ему пространство. Изъ болѣе глубокихъ слоевъ вода проникаетъ наружу по всей вѣроятности не прямо, какъ при испареніи изъ пустоты какого нибудь корнетаго тѣла, а чрезъ частичную передачу отъ слоя къ слою, чрезъ постепенное соединеніе и разложеніе отъ одной частицы къ другой, при чемъ обезвоженные внѣшнія частицы отнимаютъ воду отъ внутреннихъ частицъ непосредственно прикасающихся къ нимъ. Такимъ образомъ должна происходить реакція между двумя твердыми веществами; а извѣстно какъ медленно происходятъ реакціи и вообще всякія превращенія при такомъ условіи. Этимъ объясняется, стчего Науманъ послѣ долгаго нагрѣванія при 78° получалъ напр. упругость паровъ для мѣднаго купороса 183,5 мм.; когда же затѣмъ охлаждалъ, и нагрѣвалъ на другой день снова, то при той же температурѣ являлась упругость 197,8 мм. Этимъ объясняется также то, что при вторичномъ нагрѣваніи того же кристала достигалась предѣльная упругость предыдущаго нагрѣванія несравненно скорѣе, чѣмъ при первомъ нагрѣваніи. Ибо во время охлажденія обезвоженный на поверхности кристалъ поглощаетъ вновь воду изъ окружающей атмосферы, но образуетъ при этомъ не гладкія кристаллическія плоскости, а неправильныя возвышенія и вегетаціи, какъ описываетъ самъ Науманъ, и слѣдовательно представляетъ гораздо болышую поверхность, чѣмъ прежде. Прехтъ и Краутъ показали прямымъ опытомъ на гипсѣ, какое значеніе имѣетъ для полученія предѣльной упругости то обстоятельство, что нагрѣвается ли кристалъ цѣльный или истертый въ порошокъ. Кристалъ гипса вѣсомъ 0,84 гр. послѣ 8 часовъ нагрѣванія при 100° показывалъ упругость 57,1 мм.; но если нагрѣвать то же количество гипса истертаго въ порошокъ, то чрезъ тоже время достигается упругость въ 400 мм. Но впрочемъ и у самого Наумана можно найти опроверженіе его возраженій противъ существованія постоянныхъ упругостей. Въ рядѣ опытовъ VI, въ которомъ употреблялся мѣдный купоросъ истертый въ порошокъ, и нагрѣвался нѣсколько разъ, съ разными промежутками времени, до одной и той же температуры, находимъ:

	Время	Упругость.
1-ое нагрѣваніе до 77,5°	40 мин.	219 мм.
2       "       "       77,5	2 часа.	223   "
3       "       "       78,1	1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> "	233,5  "
4       "       "       77,8	3 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> "	233,5  "

<sup>1)</sup> Известное аналитическое правило: при высушиваніи солей или опредѣленіи въ нихъ кристаллизационной воды кристаллы должно измельчить въ порошокъ.

		Время	Упругость
5-е нагревание	до 77,4	40 мин.	228,5 мм.
6	> 77,3	2 часа.	233,2 >
7	> 77,7	40 мин.	230 >
8	> 78	20 >	234 >
9	> 78	1½ часа.	240 ¹) "
10	> 78	1¼ >	233 >
тоже	> 78	¼ >	234 >

Въ промежуткахъ между этими опытами аппаратъ оставался по одному или по нѣскольку дней при обыкновенной температурѣ. Если принять въ соображеніе неизбѣжныя погрѣшности при этихъ опытахъ и медленность съ какою устанавливается вообще предѣлъ диссоціи<sup>2)</sup>; то согласіе чиселъ послѣдняго столбца между собою можно признать удовлетворительнымъ, и слѣдовательно противорѣчающимъ утвержденію Наумана. Совершенно естественно также, что, производя опытъ съ купоросомъ истертымъ въ порошокъ, Науманъ получилъ больній предѣлъ упругости, чѣмъ съ цѣльнымъ кристаломъ.

Непостоянство упругостей диссоціи наблюдали также Прехтъ и Крауцъ, которые нашли, что упругость бываетъ при той же температурѣ тѣмъ больше, чѣмъ больше взято водной соли относительно объема, предоставленнаго пару. Но такой результатъ получился у нихъ оттого, что они брали слишкомъ мало вещества по отношенію къ объему барометренной пустоты. Очевидно, что для полученія предѣльной упругости паровъ количество соли не должно быть меньше извѣстнаго минимума.

Такъ какъ диссоціація водныхъ солей зависитъ только отъ парціальнаго давленія водяныхъ паровъ, то степень влажности атмосфернаго воздуха опредѣляетъ способность соли вывѣтриваться при данныхъ обстоятельствахъ. Если упругость водянаго пара въ воздухѣ превышаетъ упругость диссоціи соли для той же температуры; то соль не будетъ вывѣтриваться, и даже соль вывѣтрившаяся уже будетъ поглощать изъ воздуха воду. Если же упругость паровъ въ воздухѣ меньше упругости диссоціи, то соль должна вывѣтриваться; и при достаточно долгомъ времени можетъ вывѣтриться совершенно; потому что находясь въ прикосновеніи съ безграничною атмосферою, никогда ее не насытитъ до упругости диссоціи.

¹) Здѣсь получилось нѣсколько большая упругость, чѣмъ во всѣхъ остальныхъ случаяхъ, потому что передъ этимъ опытомъ было нагреваніе аппарата до 100°. Ср. выше с. 590.

²) Горстманъ въ своихъ опытахъ надъ диссоціаціей соединенія хлористаго серебра съ аміакомъ принимаетъ вѣроятную погрѣшность въ измѣреніи предѣльной упругости въ 5 мм.

Вывѣтриваніе кристаловъ водныхъ солей, по наблюденіямъ Папе <sup>1)</sup>, находится въ нѣкоторой связи съ ихъ формою. Если кристалъ попадаетъ въ среду, упругость водяныхъ паровъ которой меньше упругости диссоціаціи, то на совершенно чистыхъ и блестящихъ кристаллическихъ плоскостяхъ появляются непрозрачныя пятна, которые затѣмъ постепенно расширяются. На совершенно правильно развитыхъ плоскостяхъ эти пятна бываютъ тоже правильно очерченны—круглыя или эллиптическія. Если вывѣтриваніе происходитъ быстро, то на тѣхъ же плоскостяхъ, на которыхъ появились первыя пятна, могутъ появиться новыя и, постепенно расширяясь, они сливаются съ прежними. Но при этомъ замѣчательно, что не всѣ плоскости какой нибудь кристаллической комбинаціи оказываются одинаково легко доступными вывѣтриванію. Это совершенно согласно съ тѣмъ, что плоскости различныхъ крист. формъ обнаруживаютъ перѣдко различную твердость, различный блескъ, различное отношеніе къ растворамъ. Такимъ образомъ въ кристалахъ цинковаго купороса плоскости пирамиды вывѣтриваются позже призматическихъ плоскостей, у дитіоновокислаго свинца плоскости тупѣйшаго ромбоэдра вывѣтриваются позже плоскостей острѣйшаго, и т. п. За появленіемъ пятенъ на поверхности на совершенно прозрачныхъ кристалахъ можно видѣть, какъ вывѣтриваніе распространяется отъ нихъ внутрь кристала. Это вывѣтриваніе представляетъ шаровидную или эллиптическую форму, и круглое или эллиптическое пятно на плоскости кристала является разрѣзомъ этого тѣла. Папе тщательно измѣрялъ оси пятенъ вывѣтриванія, являющихся на различныхъ кристалахъ, и пришелъ къ тому заключенію, что форма ихъ, а слѣдовательно и вывѣтриваннаго ядра, находится въ связи съ кристаллическою системою. Въ кристалахъ правильной системы (напр. хромовыя квасцы) и гексагональной (напр. дитіоновокислый свинецъ, дитіоновокислая известь) это ядро шаровидно, въ квадратной системѣ (напр. желтое синильное кали) оно представляетъ эллипсоидъ вращенія <sup>2)</sup>, въ кристалахъ ромбической (напр. цинковый купоросъ), одноклиномѣрной (напр. желѣзный купоросъ) и трехклиномѣрной (напр. мѣдный купоросъ) ядро вывѣтриванія представляетъ эллипсоидъ съ 3 неравными осями. Ядро вывѣтриванія или эллипсоидъ вывѣтриванія, судя по наблюденіямъ на гипсѣ и мѣдномъ купоросѣ, совпадаетъ съ термическимъ эллипсоидомъ, показывающимъ быстроту распространенія тепла по различнымъ направленіямъ внутри кристала.

Водныя соли болынею частію плавятся при низкихъ температурахъ, ниже 100°, а потому можно было удобно изучать диссоціацію ихъ выше точки

<sup>1)</sup> Pape, Pogg. Ann. 125 (1865), ib 133 (1867); ib. 135 (1868).

<sup>2)</sup> Кристаллы желтой синильной соли на плоскостяхъ линакоида представляютъ круглыя пятна вывѣтриванія, а на плоскостяхъ пирамиды—эллиптическія; длинная ось этихъ эллипсовъ параллельна основнымъ ребрамъ пирамиды.

плавления. При этомъ оказалось (Дебрэ, Видеманъ), что плавленіе также мало имѣетъ вліянія на предѣлы диссоціаціи, какъ и на коэффициентъ растворимости; кривая, изображающая измѣненіе упругости диссоціаціи съ температурою не обнаруживаетъ никакой особенности въ мѣстѣ соответствующемъ температурѣ плавления. При температурѣ плавления соль представляетъ одинаковую упругость какъ твердая, такъ и жидкая—какъ это доказалъ Дебрэ на глауберовой соли, содѣ и стрюватистокисломъ натрѣ.

Выше упоминалось уже, что вода въ гидратахъ солей иногда раздѣляется на часть болѣе легко выдѣляющуюся, и часть менѣе легко выдѣляющуюся. Это выражается, какъ мы видѣли, въ различной упругости диссоціаціи. Иногда это различіе до того велико, что въ то время какъ упругость диссоціаціи одного гидрата при какой нибудь температурѣ является довольно замѣтною величиною, упругость другого гидрата той же соли, но болѣе бѣдной водою, бываетъ почти нулемъ. Въ такомъ случаѣ, нагревая до этой температуры, можно выдѣлать только часть воды. Напр. въ желѣзномъ купоросѣ изъ 6 частей воды выдѣляются совершенно при нагреваніи до  $100^{\circ}$  въ воздушной банѣ; но 7-й пай при этомъ не выдѣляется. Но такъ какъ упругость диссоціаціи этого 7-го пая при  $100^{\circ}$  не безконечно мала, то можно выдѣлать и его, если напр. нагревать (до  $100^{\circ}$ ) въ струѣ сухаго водорода достаточно долгое время; слѣдовательно, когда водяной паръ постоянно убываетъ по мѣрѣ своего образованія, и надъ солью постоянно упругость паровъ равна нулю.

*Диссоціація въ растворахъ.* Многіе случаи диссоціаціи, описанные выше какъ происходящіе при нагреваніи веществъ въ сухомъ видѣ, наблюдаются и при нагреваніи тѣхъ же веществъ въ растворахъ. Въ водныхъ растворахъ наблюдали диссоціацію аміачныхъ солей, кислыхъ углекислыхъ солей щелочей и щелочныхъ земель, а также гидратовъ.

Выдѣленіе аміака при нагреваніи нейтральныхъ *растворовъ аміачныхъ солей* наблюдали впервые Фиттигъ. Диббитъ <sup>1)</sup> показалъ, что даже при обыкновенной температурѣ изъ растворовъ нейтральныхъ аміачныхъ солей, образованныхъ сильными кислотами, выдѣляются слѣды аміака, что можно доказать посинѣніемъ лакмусовой бумажки, подвѣшенной надъ растворомъ. Слѣды разложенія аміачныхъ солей въ водномъ растворѣ видны также въ томъ, что реакція этихъ растворовъ слабо кислая (въ родѣ какъ отъ углекислоты), вслѣдствіе чего алкаиметрическое титрованіе въ присутствіи аміачныхъ солей нѣсколько затрудняется. Впрочемъ разложеніе при обыкновенной температурѣ очень ничтожно. По Бертелло оно не превышаетъ 0,0002

<sup>1)</sup> Dibbitts, Pogg. Ann. 150, 260; 1874. Выдѣленіе  $\text{NH}_3$  при низкихъ температурахъ изъ его растворенной соли подтвердилъ потомъ Лидсъ (Leeds).

вѣса соли, и термохимическимъ путемъ доказано быть не можетъ. Другое дѣло, если кислота соединенная къ аміакомъ слабая, напр. борная, угольная; тогда разложеніе можетъ быть обнаружено калориметрическими опытами. Это выражается напр. въ томъ, что выдѣленіе тепла при нейтрализованіи кислоты аміакомъ не оканчивается при приливаніи эквивалентнаго количества аміака, но продолжается постепенно убывая и при дальнѣйшемъ приливаніи его, чего никогда не бываетъ съ сильными кислотами <sup>1)</sup>. Здѣсь однако явленіе сложное, простая диссоціація аміачной соли на кислоту и воду и разложеніе соли водою. При 100°, по мнѣнію Дибитса, существуетъ только первое дѣйствіе, потому что при вариациіи содержанія аміачной соли (образов. сильною кислотой) отъ 0,1 до 20 гр. на 1 литръ раствора предѣлы выдѣленія аміака не измѣнялся, слѣдовательно онъ не зависитъ отъ степени разбавленія раствора. При 100° для слабыхъ растворовъ предѣлы диссоціаціи были слѣдующіе (Дибитсъ):

для $\text{NH}_4\text{Cl}$	0,062%
» $\text{NH}_4\text{NO}_3$	0,072
» $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1,1
» $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	6,7
» $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	7,3

Вслѣдствіе диссоціаціи *двууглекислыхъ солей въ водномъ растворѣ* происходитъ выдѣленіе углекислоты изъ этихъ растворовъ, если пропускать черезъ нихъ струю индифференднаго газа. Поэтому растворъ напр. углекислаго барита въ углекислой водѣ мутится при пропусканіи черезъ него струи воздуха. Въ растворахъ кислыя углекислыя соли щелочей легче диссоциируются на углекислоту и среднюю соль, чѣмъ въ сухомъ видѣ (Дибитсъ). Сухое двууглекислое кали начинаетъ выдѣлять углекислоту только при 106°, а въ водномъ растворѣ уже при 0° выдѣляетъ 0,6% ея. Должно ли это приписать разложенію водою или просто жидкому состоянію неизвѣстно.

*Гидраты солей* и различныхъ другихъ соединеній оказываются способными къ диссоціаціи и въ томъ случаѣ, когда находятся въ водномъ растворѣ. Такимъ образомъ вода можетъ выдѣляться несмотря на присутствіе огромнаго избытка ея. Съ этимъ обезвоживаніемъ гидратовъ въ растворахъ мы познакомились уже въ гл. XV, гдѣ была рѣчь о конституціи водныхъ растворовъ <sup>2)</sup>.

Во всѣхъ вышеописанныхъ случаяхъ диссоціаціи была рѣчь объ экзо-термическихъ соединеніяхъ, разложеніе которыхъ должно совершаться съ поглощеніемъ тепла. Но неизвѣстны немногія разложенія производимыя нагрѣваніемъ, которыя могутъ быть обращаемы назадъ, но выѣтъ съ тѣмъ совер-

<sup>1)</sup> См. въ гл. XVI, с. 497.

<sup>2)</sup> См. с. 455.

щаются съ выдѣленіемъ тепла, и слѣдовательно когда обратное соединеніе продуктовъ разложенія совершается съ поглощеніемъ тепла. Сюда относятся разложеніе іодистаго водорода и простѣйшихъ углеродистыхъ соединеній, выдѣляющихъ при этомъ уголь.

*Іодистый водородъ.* По Готфейлю чистый іодистый водородъ начинаетъ разлагаться (въ отсутствіи свѣта?) не ниже  $180^{\circ}$ . По мѣрѣ возвышенія температуры процентъ разложеннаго іодоводорода возрастаетъ и вмѣстѣ съ тѣмъ возрастаетъ быстрота диссоціаціи. Готфейль изучалъ диссоціацію іодоводорода, пропуская этотъ газъ чрезъ нагрѣтую трубку. Лемуанъ нагрѣвалъ его въ запаянныхъ баллонахъ до различныхъ температуръ и быстро охлаждалъ ихъ по окончаніи нагрѣванія. По его наблюденіямъ величина предѣла измѣняется въ интервалѣ  $350\text{—}440^{\circ}$  сравнительно мало съ температурою; при  $2\frac{1}{2}$  атмосферахъ давленія предѣлъ было  $19\%$  при  $350^{\circ}$  и  $21\%$  при  $440^{\circ}$ . Предѣлъ измѣняется тоже отъ давленія: при  $440^{\circ}$  подъ давленіемъ  $0,5$  атм. онъ былъ  $23\%$ , при  $5,1$  атм.  $20\%$  <sup>1)</sup>. Такимъ образомъ возрастаніе давленія имѣетъ слѣдствіемъ уменьшеніе разложенія іодоводорода. Быстрота диссоціаціи на столько измѣняется съ температурою, что если при  $440^{\circ}$  предѣлъ достигается въ нѣсколько часовъ, при  $350^{\circ}$  требовалось для этого нѣсколько дней, а при  $265^{\circ}$  нѣсколько мѣсяцевъ. При возрастаніи давленія при постоянной температурѣ скорость диссоціаціи тоже возрастаетъ. При нагрѣваніи паровъ іода съ водородомъ до  $440^{\circ}$  они тоже соединяются, образуя іодоводородъ, и соединеніе это ограничено предѣломъ. При пропусканіи чрезъ до красна накаленную трубку паровъ іода съ водородомъ соединеніе тоже еще протѣкаетъ (Гей-Люсакъ). Для опытовъ съ диссоціаціею іодоводорода нужно имѣть въ виду, что іодоводородъ, по Готфейлю, разлагаетъ стекло уже ниже краснаго каленія, образуя воду и іодистый калий. Поглощеніе тепла при образованіи газообразнаго іодоводорода изъ газообразнаго іода и водорода по Томсену =  $-0,4$  к. Если же принимать числа Фавра и Зильбермана, то образованіе изъ газообразнаго іода отвѣчаетъ небольшому выдѣленію тепла <sup>2)</sup>.

Диссоціація простѣйшихъ углеродистыхъ соединеній была изслѣдована сравнительно мало. Бертелло доказалъ, что сѣрнистый углеродъ можетъ быть образованъ и разложенъ при одной и той же температурѣ. Онъ накаливалъ двѣ трубки, лежащія рядомъ въ одной и той же печи; въ одной изъ нихъ находился уголь и чрезъ нее пропускалась сѣра, чрезъ другую же пропускались пары сѣрнистаго углерода. Изъ первой трубки вытекалъ сѣрнистый

<sup>1)</sup> A priori казалось бы давленіе не должно вліять на предѣлъ реакціи, не сопровождаемой измѣненіемъ объема, какою по теоріи должна быть реакція  $I + H = HI$ .

<sup>2)</sup> О диссоціаціи  $HI$  см. Hautefeuille, C. R. 64, 608, 704 (Jahresb 1867, 171), Lemoine, C. R. 80, 792; 1875.



углеродъ, а во второй получался палетъ угля, и избытокъ паровъ сѣринстаго углерода получалъ примѣсь свободной сѣры. Ацетиленъ получается при пропусканіи сильнаго электрическаго тока чрезъ заостренные угли, находящіеся въ атмосферѣ водорода. Съ другой стороны, пропуская ацетиленъ чрезъ до бѣла раскаленную трубку, Бертелло разложилъ его на уголь и водородъ. Но разложеніе не шло до конца. Ацетиленъ, смѣшанный съ большимъ количествомъ другаго газа, напр. водорода, оказываетъ значительное постоянство при очень высокихъ температурахъ. При пропусканіи электрическихъ искръ чрезъ ацетиленъ онъ разлагается, но разложеніе тоже ограничено предѣломъ. Въ темнокрасномъ жару ацетиленъ не распадается на элементы, но подвергается уплотненію и цѣлому ряду реакцій, которыя будутъ рассмотрѣны ниже. Разложеніе ацетилена дѣйствіемъ тепла значительно облегчается присутствіемъ нѣкоторыхъ твердыхъ веществъ, напр. желѣза и угля. Въ присутствіи ихъ полное распаденіе ацетилена на водородъ и уголь происходитъ уже въ темнокрасномъ жару, т. е. при такой температурѣ, когда ацетиленъ въ отсутствіи этихъ твердыхъ веществъ подвергается преимущественно уплотненію. И сѣрнистый углеродъ, и ацетиленъ, какъ мы видѣли, образуются съ поглощеніемъ тепла, и слѣдовательно разложеніе ихъ должно происходить съ выдѣленіемъ тепла. При этомъ образуется однако уголь, который по всей вѣроятности представляетъ полимеръ углерода, непосредственно входящаго въ соединенія. Поэтому возможно, что разложеніе нагрѣваніемъ  $CS_2$  и  $C_2H_2$  составляетъ эндотермическую реакцію, какъ и въ большинствѣ другихъ случаевъ диссоціаціи, но что за разложеніемъ наступаетъ полимеризація углерода, сопровождаемая выдѣленіемъ тепла, которое превышаетъ поглощеніе въ первомъ процессѣ.

Съ разложеніемъ ацетилена и сѣринстаго углерода на элементы стоитъ очень близко разложеніе *окси углерода* на углекислоту и уголь. Девиль <sup>1)</sup> произвелъ разложеніе окиси углерода такимъ образомъ, что пропускалъ ее чрезъ накаленную фарфоровую трубку, внутри которой была латунная трубка, охлаждаемая постоянно протекающею струею холодной воды. Тогда твердый продуктъ реакціи, уголь, осаждался на этой холодной трубкѣ, а въ газахъ появлялся другой продуктъ реакціи—углекислота. Образование углекислоты здѣсь можетъ быть продуктомъ вторичной реакціи, если окись углерода распадается сперва на уголь и кислородъ; кислородъ окисляетъ тогда избытокъ окиси углерода. Распаденіе окиси углерода на уголь и углекислоту можетъ быть обращено назадъ, потому что углекислота при пропусканіи чрезъ накалиный уголь образуетъ окись углерода. Разложеніе окиси углерода на уголь и углекислоту должно сопровождаться выдѣленіемъ тепла, потому что пере-

<sup>1)</sup> Deville, C. R. 59, 873 (Jahresb. 1864, 128), ib. 60, 317 (Jahresb. 1865, 59).

ходь угля въ окисъ углерода *оствѣчаетъ* меньшему выдѣленію тепла, чѣмъ окисленіе окиси углерода въ углекислоту. Съ разложеніемъ окиси углерода на углекислоту и уголь отчасти сходно разложеніе *сѣрнистой кислоты* на сѣрный ангидридъ и сѣру. Оно производилось Девилемъ въ аппаратѣ, подобномъ вышеописанному, при чемъ внѣшняя фарфоровая трубка нагревалась до 1200°, а внутренняя латунная трубка была замѣнена посеребренной мѣдною, которая тоже охлаждалась струею воды. Сѣра выдѣлялась на этой трубкѣ и образовала сѣристое серебро, тутъ же садился и другой продуктъ реакціи сѣрный ангидридъ. Это разложеніе по всей вѣроятности можетъ быть обращено, по крайней мѣрѣ извѣстно, что сѣрная кислота при нагреваніи съ сѣрою даетъ сѣристый ангидридъ. Но оно не происходитъ какъ разложеніе окиси углерода съ выдѣленіемъ тепла, а судя по количествамъ тепла, выдѣляемымъ при образованіи сѣристой и сѣрной кислотъ изъ элементовъ, должно сопровождаться поглощеніемъ тепла.

Прежде чѣмъ идти дальше въ изложеніи реакцій термоліза, необходимо перечислить существенныя черты, представляемыя *диссоціаціею*, на сколько познакомились мы съ ними въ предыдущемъ описаніи типическихъ случаевъ этого вида реакцій.

Диссоціаціи, или разложенію нагреваніемъ, ограниченному предѣломъ, могутъ подвергаться какъ простѣйшія соединенія, составленныя только изъ двухъ элементовъ, такъ и болѣе сложныя, причемъ въ числѣ продуктовъ, на которые вещество разлагается, могутъ быть все еще сложныя вещества, играющія въ этомъ отношеніи роль элементовъ. Такъ соединенія, составленныя изъ 3 элементовъ и которыя можно разсматривать какъ соединенія 2-го порядка, могутъ распадаться, обнаруживая диссоціацію, на соединенія 2-хъ элементовъ, которыя представляютъ соединенія 1-го порядка. Ходъ диссоціаціи оказывается различнымъ не столько отъ этого, чисто химическаго обстоятельства, сколько отъ главныхъ физическихъ состояній веществъ, участвующихъ въ разложеніи. Сообразно съ этимъ являютя и два способа выраженія диссоціаціи: въ процентахъ разложеннаго вещества и въ видѣ упру-гости газа. Первый способъ получается, если диссоціація не сопровождается переходомъ въ паръ изъ твердаго или жидкаго состоянія, напр. при диссоціаціи бромистоводороднаго амилена, который разлагается уже послѣ того какъ принялъ парообразное состояніе, или при диссоціаціи въ растворѣ. Упругость диссоціаціи примѣняется тамъ, гдѣ изъ твердаго или жидкаго соединенія получаютя газообразные продукты, или одинъ газообразный, а другой твердый (или жидкій). Для этихъ формъ диссоціаціи характерно, что упругость диссоціаціи зависитъ только отъ температуры, но не зависитъ отъ количества разложеннаго вещества. Этимъ отличается диссоціація твердаго соединенія на газъ и твердое вещество отъ выдѣленія газа просто погло-

щениаго твердымъ веществомъ. Диссоціаціи, сопровождаемая переходомъ изъ твердаго состоянія въ газообразное, представляетъ затѣмъ ту особенность, что скорость диссоціаціи тѣмъ больше, чѣмъ больше поверхность прикосновенія между твердымъ и газообразнымъ веществомъ, по отношенію къ объему, занимаемому газообразнымъ. Если диссоціація не представляетъ перемѣны главнаго физическаго состоянія, то предѣлъ ея, выраженный процентомъ разложеннаго вещества, измѣняется, если измѣняется количество одного изъ продуктовъ разложенія. Такъ увеличеніе количества воды въ растворѣ, т. е. его разбавленіе, уменьшаетъ долю разложеннаго гидрата, раствореннаго въ ней.

Всѣ виды диссоціаціи, независимо отъ различій ихъ по химической сложности разлагаемыхъ веществъ и различій, обусловленныхъ физическими состояніями первоначальныхъ и образующихся веществъ, представляютъ нѣкоторыя общія черты по отношенію къ температурѣ. При возвышеніи температуры, какъ процентъ диссоціаціи, такъ и упругость диссоціаціи, возрастаетъ, т. е. вещество приближается къ полному распаденію на свои составныя части; сначала на части, болѣе сложнаго состава, а при дальнѣйшемъ нагрѣваніи на болѣе простыя, потому что первоначальные продукты разложенія распадаются въ свою очередь. Температуры, при которыхъ начинается, и температуры, при которыхъ кончается диссоціація, конечно весьма различны для разныхъ веществъ. Но видя распаденіе такихъ постоянныхъ веществъ, какъ вода, хлороводородъ, углекислота, окись углерода, естественно заключить, что для всѣхъ сложныхъ веществъ существуютъ такія температуры, при которыхъ они распадаются отъ одного дѣйствія тепла, подобно тому, какъ всѣ вещества при достаточно высокихъ температурахъ плавятся и испаряются. Поэтому должно ожидать, что и такія, еще болѣе постоянныя вещества чѣмъ перечисленныя выше, какъ кремнеземъ, глиноземъ, известь, баритъ, фосфорный ангидридъ и пр., могутъ распадаться на элементы при нѣкоторыхъ высокихъ температурахъ. Поэтому, напр. на солнцѣ или во внутренности земнаго шара всѣ элементы должны находиться въ свободномъ видѣ, а не въ видѣ соединений <sup>1)</sup>).

Самое измѣненіе предѣла диссоціаціи съ температурою бываетъ двойное: или возрастаніе диссоціаціи происходитъ непрерывно при возвышеніи температуры, или оно происходитъ періодически, какъ замѣчается для диссоціаціи

<sup>1)</sup> Большая плотность земнаго шара въ сравненіи съ малымъ удѣльнымъ вѣсомъ большинства веществъ, составляющихъ доступную намъ часть земной коры, уже давно дала поводъ предположить внутри земли присутствіе свободныхъ металловъ. Менделѣевъ, основываясь на присутствіи большаго количества желѣза въ авролитахъ, полагаетъ, что ядро земли образовано главнымъ образомъ желѣзомъ, которое, по его предположенію, содержится углеродъ (см. Ж. Х. О. 1877, [1], 26).

углекислоты, а можетъ быть и воды. Ходъ непрерывнаго измѣненія упругости диссоціаціи при возвышеніи температуры имѣетъ сходство съ ходомъ измѣненія упругости паровъ съ возвышеніемъ температуры при простомъ испареніи.

Кромѣ размыровъ разложенія температурою обуславливается также быстрота диссоціаціи. Всѣ изслѣдователи диссоціаціи показываютъ согласно, что чѣмъ выше температура, тѣмъ скорѣе устанавливается предѣлъ диссоціаціи.

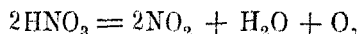
Быстрота диссоціаціи кромѣ температуры оказывается зависящею отъ близости къ предѣлу: чѣмъ ближе разложение къ своему предѣлу при какой-нибудь температурѣ, тѣмъ медленнѣе оно происходитъ. Выше упоминалось уже о вліяніи величины поверхности прикосновенія на скорость диссоціаціи. Сравнительная медленность диссоціаціи отличаетъ ее отъ простаго испаренія.

Удаленіе одного изъ продуктовъ изъ сферы диссоціаціи постоянно нарушаетъ установившійся предѣлъ и потому диссоціація должна постоянно возобновляться.

Что касается выдѣленія энергии при диссоціаціи, то нужно замѣтить, что отдѣльные случаи диссоціаціи изслѣдованы въ этомъ отношеніи еще очень мало, чтобы можно было высказываться здѣсь съ полною опредѣленностью. Непосредственное наблюденіе выдѣленій тепла очень затруднительно, а потому за весьма немногими исключеніями (нашатырь, углекислый цинкъ) не было сдѣлано. Для многихъ веществъ измѣрена теплота, выдѣляемая при образованіи соединений. Но эти измѣренія дѣлались обыкновенно при низкихъ температурахъ, а такъ какъ теплоемкости съ температурою могутъ измѣняться, то и выдѣленія тепла при высокихъ температурахъ, при которыхъ наблюдаютъ диссоціацію, могутъ быть иными, чѣмъ при низкихъ. Тѣмъ не менѣе замѣчается нѣкоторая связь между знакомъ выдѣляемаго тепла при образованіи соединенія и способностью его къ диссоціаціи. Именно диссоціацію показываютъ болѣею частію такія соединенія, которыя образуются съ выдѣленіемъ тепла. Исключеніе представляютъ только  $\text{HI}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{CS}_2$ , по вѣроятію образованіе двухъ послѣднихъ усложнено изомернымъ превращеніемъ.

*Разложенія нагрѣваніемъ, необращаемыя назадъ.* Большая часть разложеній нагрѣваніемъ, происходящихъ съ выдѣленіемъ тепла, не могутъ быть обращаемы назадъ, потому что соединеніе выдѣлившихся веществъ не происходитъ при той же температурѣ. Прежде всего является вопросъ, могутъ ли необращаемыя назадъ разложенія имѣть предѣлъ? Если продукты разложенія могутъ препятствовать разложенію, какъ контактные вещества, то а priori нельзя отрицать существованія разложеній, ограниченныхъ предѣломъ и имѣтѣ съ тѣмъ необращаемыхъ назадъ. Есть нѣсколько фактовъ,

которые повидимому это подтверждаютъ, но они не на столько изслѣдованы, чтобы можно было утверждать съ полною достоверностію существованіе предѣла въ разложеніяхъ необращаемыхъ назадъ. Такъ Каріусъ показалъ, что разложеніе азотной кислоты



происходящее при нагрѣваніи ея въ запаянной трубкѣ, совершается только частію, и чѣмъ выше температура, тѣмъ большая доля ея оказывается разложенною. Вмѣстѣ съ тѣмъ онъ наблюдалъ, что при охлажденіи до обыкновенной температуры большая часть продуктовъ оказывается вновь соединенною въ азотную кислоту. Но при этомъ всегда остается нѣкоторая часть свободнаго кислорода и также избытокъ воды и азотноватой окиси. Такимъ образомъ выходитъ, что какъ будто разложеніе азотной кислоты ограничено предѣломъ, и вмѣстѣ съ тѣмъ оно не можетъ быть обращено. Но Каріусъ нагрѣвалъ трубки при всѣхъ температурахъ одно и тоже время, 1 часъ; а потому неизвѣстно, достигалъ ли онъ конца разложенія, или нѣтъ. Сверхъ того возможно, что охлажденіе послѣ нагрѣванія было слишкомъ быстро для обратнаго соединенія продуктовъ реакціи. Другой подобный фактъ представляетъ разложеніе окиси азота дѣйствіемъ жара. При нагрѣваніи ея въ запаянной трубкѣ при 520° Бертелло <sup>1)</sup> замѣтилъ, что разлагается  $\frac{1}{4}$  всего количества, какъ въ томъ случаѣ, когда нагрѣваніе длилось  $\frac{1}{2}$  часа, такъ и въ томъ, когда оно было 6 часовъ. При этомъ образуется преимущественно закись азота, кромѣ того азотъ и азотноватая окись, которые неспособны своимъ взаимодействіемъ образовать вновь окись азота. Бертелло считаетъ однако этотъ фактъ еще недостаточно установленнымъ для доказательства существованія реакцій ограниченныхъ предѣломъ, но необращаемыхъ назадъ. Третій подобный фактъ представляетъ разложеніе хлорноватокислаго кали. Видергольдъ показалъ, что смѣсь его съ перекисью марганца или другими окислами при нагрѣваніи до извѣстной температуры выдѣляетъ только извѣстное количество кислорода. Затѣмъ выдѣленіе останавливается, и чтобы вызвать новое выдѣленіе нужно нагрѣвать до болѣе высокой температуры. Между тѣмъ неизвѣстно, чтобы хлористый кали былъ способенъ соединиться съ кислородомъ. Но и это требуетъ переизслѣдованія.

Къ числу разложеній, необращаемыхъ назадъ, принадлежатъ во первыхъ, разложеніе нѣкоторыхъ простѣйшихъ эндотермическихъ соединений, которыя примымъ синтезомъ не получаютъ, а только или двойными разложеніями, или соединеніями, совершаемыми во время другихъ экзотермическихъ реакцій, напр. разложеніе хлористаго азота, окисловъ хлора, перекиси водорода; во вторыхъ, внутрь частичныя реакціи болѣе сложныхъ соеди-

<sup>1)</sup> Berthelot, Ann. de Chim. Phys. [5], 6, 198; 1875.

ней, образованныхъ 3-мя элементами и представляющихъ соединенія 2-го порядка; въ этихъ разложеніяхъ продуктами получаются вовсе не тѣ вещества, соединеніемъ которыхъ было получено данное соединеніе 2-го порядка. Таково разложеніе азотистокислаго аміака на воду и азотъ, азотнокислаго аміака на закись азота и воду, іодистаго фосфонія на водородъ и іодистый фосфоръ, муравьиной кислоты на углекислоту и водородъ, и пр. Наконецъ, въ третьихъ, къ необращаемымъ назадъ разложеніямъ принадлежитъ термоллизъ органическихъ соединеній, когда онъ усложненъ образованіемъ множества уплотненныхъ продуктовъ.

Разложеніе на элементы не обращаемое назадъ характеризуется тѣмъ, что разъ начавшись, оно идетъ до конца болѣе или менѣе быстро, т. е. до полного исчезанія соединенія. Эти разложенія не совершаются ниже опредѣленныхъ температуръ. Затѣмъ, начиная отъ этой нижней температуры, разложеніе происходитъ тѣмъ скорѣе, чѣмъ выше температура. Если вещество находится въ разрѣженномъ состояніи, то температура начала разложенія повышается; такъ напр. слабый водный растворъ перекиси водорода можно кипятить безъ разложенія ея. Вслѣдствіе измѣненія быстроты разложенія съ температурою, разложеніе происходящее спокойно на холоду можетъ перейти во взрывъ при болѣе высокой температурѣ; напр. хлористый азотъ медленно разлагается при обыкновенной температурѣ, но при  $93^{\circ}$  даетъ взрывъ. Температура разложенія значительно понижается отъ прикосновенія съ различными веществами, вслѣдствіе разныхъ причинъ, которыя разсматривались уже въ V гл. <sup>1)</sup>).

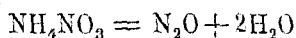
Разложенія, представляющія внутри частичныя реакціи и не обращаемыя назадъ, могутъ быть какъ экзотермическія, такъ и эндотермическія. Какъ примѣры могутъ служить слѣдующія реакціи.

Азотистокислый аміакъ,  $N_2H_4O_2$ , разлагается на азотъ и воду при нагрѣваніи. Медленное разложеніе происходитъ уже при обыкновенной температурѣ въ твердомъ состояніи соли. Это разложеніе нужно отнести ко внутри частичнымъ, потому что невѣроятно, чтобы азотъ и вода были непосредственными составными частями азотистокислаго аміака. Здѣсь очевидно происходитъ горѣніе аміака на счетъ азотистой кислоты. Разложеніе не можетъ быть обращаемо, ибо не удастся непосредственно соединить воду съ азотомъ. Это разложеніе сопровождается выдѣленіемъ тепла и съ вѣншей стороны очень похоже на только что описанныя разложенія эндотермическихъ соединеній перваго порядка: медленное при обыкновенной температурѣ оно можетъ перейти во взрывъ при нагрѣваніи.

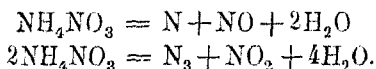
Разложеніе азотнокислаго аміака,  $N_2H_4O_3$ , представляетъ тоже сжиганіе аміака окисломъ азота. Отъ разложенія азотистокислаго аміака оно отличается

<sup>1)</sup> См. с. 157, 158, 162.

главнымъ образомъ тѣмъ, что можетъ происходить нѣсколькими способами. Бромъ разложенія по уравненію

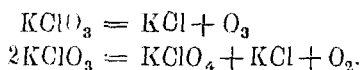


могутъ происходить еще реакціи



Всѣ эти реакціи, по показаніямъ Бертелло, могутъ происходить одновременно, и всѣ онѣ отвѣчаютъ выдѣленію тепла: первая +46 к., вторая +21 к., третья +104 к. Начальная температура, при которой происходитъ разложеніе, имѣетъ большое вліяніе на то, какія изъ этихъ реакцій преобладаютъ. Чѣмъ ниже температура, чѣмъ медленнѣе нагревается соль, тѣмъ больше преобладаетъ реакція по первому уравненію.

При нагреваніи бертолетова соль можетъ разлагаться двояко:



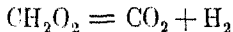
Здѣсь должно принимать внутрь частичныя реакціи, потому что невѣроятно, чтобы продукты реакцій были непосредственными составными частями бертолетовой соли. Онѣ не могутъ быть обращены и сопровождаются выдѣленіемъ тепла. Температура начала реакцій значительно понижается, если къ бертолетовой соли примѣшиваютъ нѣкоторые окислы тяжелыхъ металловъ, перекись марганца, окись мѣди, окись желѣза и пр. Происходитъ ли здѣсь простое контактное дѣйствіе этихъ веществъ или они дѣйствуютъ какъ пористыя тѣла, подобно тому, какъ дѣйствуютъ твердыя вещества на пересыщенные растворы газовъ по наблюденіямъ Жернеза,—сказать трудно. Если бы эти вещества дѣйствовали бы только какъ носители газовой атмосферы, то они должны вызывать разложеніе не раньше температуры плавленія смѣси. Между тѣмъ Жуберъ <sup>1)</sup> наблюдалъ, что смѣсь бертолетовой соли съ перекисью марганца выдѣляетъ слѣды кислорода (которые можно доказать посредствомъ свѣченія фосфора) уже при обыкновенной температурѣ. Но сомнительно чтобы чистая бертолетова соль выдѣляла кислородъ при обыкновенной температурѣ. Металлическіе окислы обладаютъ различною способностью понижать температуру разложенія хлорновато-кислаго кали. Это видно изъ слѣдующихъ показаній Видергольда <sup>2)</sup>. Тѣсная смѣсь хлорноватокислаго кали съ <sup>1</sup>/<sub>2</sub> ч. перекиси марганца начинаетъ выдѣлять кислородъ при 200—205°, смѣсь съ окисью мѣди—при 230—235°, съ платиною черниью—при 260—270°, съ перекисью свинца—при 280—285°. Если нагреваютъ смѣсь бертолетовой соли съ перекисью марганца при 200°, то спустя нѣкоторое время

<sup>1)</sup> См. Ж. Х. О. 1874, [2], 326.

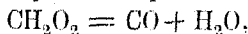
<sup>2)</sup> Wiederhold, Pogg. Ann. 116 (Jahresb. 1862, 77).

выдѣленіе кислорода прекращается, и чтобы вызвать новое выдѣленіе нужно повысить температуру. Такимъ образомъ является какъ бы предѣлъ разложенія. Если смѣси бертолетовой соли съ перекисью марганца или окисью мѣди нагрѣть быстро до 280—290°, то происходитъ бурное выдѣленіе кислорода. Другія изъ перечисленныхъ выше смѣсей показываютъ бурное выдѣленіе только выше 340°. При нагрѣваніи бертолетовой соли въ присутствіи металлическихъ окисловъ происходитъ реакція только по первому уравненію и хлорнокислаго кали не образуется.

Разложеніе муравьиной кислоты по уравненію

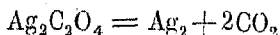


сопровождается выдѣленіемъ тепла и назадъ не обращается. Выдѣленіе тепла наблюдалось непосредственно (Бертелло). Теоретически вычисляется выдѣленіе +6,6 к. Температура разложенія понижается губчатою платиною, и еще значительнѣе порожковатымъ родіемъ, который вызываетъ разложеніе при обыкновенной температурѣ <sup>1)</sup>. При нагрѣваніи паровъ муравьиной кислоты рядомъ съ вышеописанною реакціею происходитъ еще другая,



которая отвѣчаетъ выдѣленію тепла, +15,2 к. (вода газообразная). При нагрѣваніи муравьиной кислоты въ запаянной трубкѣ при 260°, сначала происходитъ разложеніе исключительно по этому послѣднему уравненію. Но при болѣе продолжительномъ нагрѣваніи, когда осталая часть муравьиной кислоты должна разлагаться въ присутствіи окиси углерода и воды, разложеніе происходитъ по первому уравненію на углекислоту и водородъ <sup>2)</sup>. Въ присутствіи губчатой платины при 170 или 240° разложеніе происходитъ исключительно по первому уравненію, а окиси углерода и воды не образуется. Обратныя реакціи, соединеніе водорода съ углекислотою или окиси углерода съ водою прямо не совершаются. Но происходитъ соединеніе углекислоты съ водородомъ въ моментъ его выдѣленія при дѣйствіи металлическаго кали на влажную углекислоту (Кольбе), когда образуется въ тоже время большое количество ѣдкаго кали; а окись углерода соединяется непосредственно, хотя медленно, съ ѣдкими щелочами (Бертелло).

Разложеніе щавелевокислаго серебра при нагрѣваніи на серебро и углекислоту по уравненію



можетъ быть разсматриваемо какъ внутреннее горѣніе. При болѣе низкихъ температурахъ оно происходитъ спокойно, при болѣе высокихъ даетъ взрывъ. Взрывъ происходитъ и отъ удара. Разложеніе сопровождается здѣсь выдѣленіемъ тепла.

<sup>1)</sup> См. гл. V, с. 162.

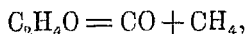
<sup>2)</sup> Berthelot, Ann. de Chim. Phys. [4], 18, 37; 1869.



Къ этимъ же внутрь-частичнымъ горѣніямъ должны быть отнесены раз-  
ложенія нитроглицерина, пироксилина и подобныхъ имъ азотнокислыхъ эфи-  
ровъ, разложеніе которыхъ сопровождается значительнымъ выдѣленіемъ тепла.

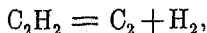
Всѣ описанные сейчасъ случаи разложеній, представляющихъ внутрь-  
частичныя реакціи, сопровождаются выдѣленіемъ тепла. Съ ними можно сбли-  
жать разложеніе окиси углерода на углекислоту и уголь, которое, какъ мы  
видѣли, тоже сопровождается выдѣленіемъ тепла. Въ самомъ дѣлѣ разница  
между этимъ разложеніемъ и разложеніемъ напр. муравьиной кислоты на угле-  
кислоту и водородъ только та, что въ первомъ случаѣ одинъ изъ окиси  
углерода сгораетъ на счетъ другого или ея, тогда какъ во второмъ одна не-  
посредственная составная часть соединенія сгораетъ на счетъ другой.

Разложенія нагрѣваніемъ, представляющія внутрь-частичныя реакціи, бы-  
ваютъ однако не всегда экзотермическими. Множество соединеній, заключаю-  
щихъ 3 и болѣе элемента, распадаются при нагрѣваніи съ поглощеніемъ  
тепла на простѣйшія соединенія, которыя не могутъ считаться несомнѣнно  
доказанными непосредственными составными частями этихъ соединеній. И по-  
тому при разложеніи ихъ можетъ происходить перегруппировка. Эти разло-  
женія представляютъ два класса, одинъ обнимаетъ разложенія обращаемыя  
назадъ (напр.  $\text{CaCO}_3$  на  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$ ) и которыя представляютъ слѣдова-  
тельно явленія диссоціаціи; другой заключаетъ разложенія необращаемыя на-  
задъ, несмотря на то, что соединеніе выдѣлившихся веществъ отвѣчало бы  
выдѣленію тепла. Къ этимъ послѣднимъ болѣе приложимо названіе внутрь-  
частичныхъ реакцій, чѣмъ къ первымъ; но и обращаемыя назадъ разложенія  
могутъ въ дѣйствительности представлять перегруппировки. Къ числу такихъ  
необращаемыхъ назадъ разложеній, происходящихъ съ поглощеніемъ тепла,  
принадлежитъ напр. разложеніе альдегида,



отвѣчающее поглощенію—5,5 к. Разложеніе уксусной кислоты на  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ ,  
тоже необращаемое назадъ, представляетъ выдѣленіе почти равное 0. Раз-  
ложеніе бензойнаго альдегида,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ , на  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CO}$ , вѣроятно происходитъ  
тоже съ поглощеніемъ тепла.

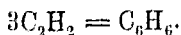
*Термолизъ органическихъ соединеній, сопровождаемый уплотне-  
ніемъ.* Мы видѣли выше, что ацетиленъ, смотря по температурѣ, претер-  
пѣваетъ различныя разложенія <sup>1)</sup>. Въ бѣлокальномъ жару онъ распадается  
на элементы



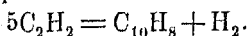
въ темнокрасномъ жару онъ претерпѣваетъ гораздо болѣе сложное превра-

<sup>1)</sup> О дѣйствіи жара на ацетиленъ и другіе углеводороды см. Berthelot,  
Ann. de Chim. Phys. [4], 9, 431—480; 1866, ib. 12, 5; 1867; ib. 18, 108; 1869.

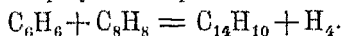
щение. Бертелло показалъ, что значительная часть его превращается тогда въ бензолъ простою полимеризаціею



Затѣмъ образуются полимеры еще болѣе уплотненные: стироль  $C_8H_8$ , гидронафталинъ  $C_{10}H_{10}$ . Но гидронафталинъ при высокой температурѣ легко теряетъ часть водорода, переходя въ нафталинъ. Такимъ образомъ мы получаемъ продуктъ, образованный уплотненіемъ нѣсколькихъ молекулъ ацетиленъ съ выдѣленіемъ водорода:



Два изъ образующихся здѣсь полимеровъ ацетиленъ, бензолъ и стироль входятъ при высокой температурѣ въ реакцію, соединяются, выдѣляя въ тоже время водородъ и образуютъ антраценъ:



Антраценъ представляетъ слѣдовательно еще болѣе уплотненный продуктъ ацетиленъ, чѣмъ нафталинъ. При образованіи его на тоже количество ацетиленъ выдѣлилось большее количество водорода, чѣмъ при образованіи нафталина. Но уплотненіе на этомъ не останавливается, а идетъ далѣе, образуя еще менѣе водороденные продукты чѣмъ антраценъ. Такимъ образомъ при болѣе низкой температурѣ ацетиленъ стремится сложнымъ путемъ, чрезъ цѣлый рядъ продуктовъ, къ тому же результату, каковаго достигаютъ въ бѣлокалильномъ жару прямо, т. е. къ распадению на водородъ и уголь, являющійся, въ своемъ полимерномъ состояніи, какъ бы предѣломъ уплотненія ацетиленъ.

Но продукты дѣйствія жара на ацетиленъ не ограничиваются рядомъ его полимеровъ и уплотненныхъ соединений. При образованіи послѣднихъ выдѣляется водородъ, который обладаетъ способностью соединяться съ ацетиленомъ въ темнокрасномъ жару, и потому рядомъ съ вышеперечисленными продуктами являются этиленъ  $C_2H_4$  и этанъ  $C_2H_6$ , которые въ свою очередь при температурѣ опыта дѣлаются источниками реакцій. Изъ всего этого видно, какой сложный циклъ реакцій вызывается дѣйствіемъ жара на ацетиленъ.

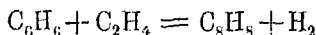
Съ химической точки зрѣнія всѣ эти реакціи раздѣляются на 3 группы:

- 1) Полимеризація и обратное превращеніе полимеровъ въ мономеры.
- 2) Выдѣленіе водорода, ограниченное присоединеніемъ водорода къ тѣмъ же самымъ веществамъ.
- 3) Соединеніе различныхъ углеводородовъ другъ съ другомъ, ограниченное разложеніемъ полученныхъ сложныхъ углеводородовъ на простые.

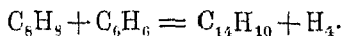
Эти 3 рода реакцій могутъ совершаться одновременно, и такимъ образомъ получается напр. полимеризація, сопровождаемая выдѣленіемъ водорода (образованіе нафталина изъ ацетиленъ), или соединеніе двухъ разнородныхъ

углеводородовъ съ выдѣленіемъ водорода (напр. образованіе стирола изъ бензола и этилена).

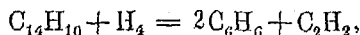
Дѣйствіе углеводородовъ другъ на друга при высокой температурѣ можетъ быть или непосредственно ограничено обратной реакціей, или предѣлъ является какъ результатъ болѣе сложнаго цикла реакцій. Примеромъ перваго можетъ служить разложеніе бензола и этилена на стироль и водородъ:



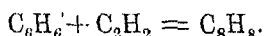
Это разложеніе ограничено предѣломъ, потому что при той же температурѣ водородъ и стироль способны образовать бензолъ и этиленъ. Примеромъ болѣе сложнаго способа установленія предѣла можетъ служить слѣдующій рядъ реакцій. Стироль съ бензоломъ даютъ въ краснокалильномъ жару антраценъ и водородъ



Но антраценъ при дѣйствіи водорода при той же температурѣ не распадается на стироль и бензолъ. Происходитъ однако другое разложеніе: образуется бензолъ и ацетиленъ



возрождается слѣдовательно по крайней мѣрѣ одно изъ первоначальныхъ веществъ. Затѣмъ происходитъ при той же температурѣ еще реакція: бензолъ соединяется съ ацетиленомъ и даетъ стироль



Возрождается слѣдовательно и второе изъ двухъ первоначально взятыхъ веществъ. Такимъ образомъ является хотя не прямое, но посредственное ограниченіе первой реакціи.

Всѣ эти реакціи, совершающіяся подъ вліяніемъ тепла, происходятъ съ различною быстротою, и быстрота эта въ свою очередь измѣняется съ температурою. Понятно поэтому, что продолжительность и способъ нагреванія будутъ имѣть большое вліяніе на то, какія вещества получаются. При нагреваніи напр. въ запятомъ колоколѣ изъ тугоплавкаго стекла, опрокинутомъ надъ ртутью, получаютъ иные продукты, чѣмъ при пропусканіи того же газа чрезъ накаленную до той же температуры трубку. Присутствіе угля, желѣза, индифферентныхъ газовъ тоже оказываетъ извѣстное вліяніе.

Эти различныя реакціи ацетилена и его продуктовъ разложенія совершаются частію съ выдѣленіемъ, частію съ поглощеніемъ тепла. Всѣ полимеры его заключаютъ меньше энергій, чѣмъ онъ самъ, и потому она должна выдѣлиться. Этиленъ и этанъ заключаютъ меньше энергій чѣмъ ацетиленъ и водородъ, потому что ацетиленъ изъ всѣхъ углеводородовъ образуется изъ элементовъ съ наибольшимъ поглощеніемъ тепла. Этимъ запасомъ потенциальной энергій и стремленіемъ углерода переходить, при не слишкомъ вы-

соких температурахъ, въ полимерное состояніе, объясняется такая способность ацетиленъ уплотняться.

Ацетиленъ и другіе углеводороды способны уплотняться съ выдѣленіемъ водорода. Въ органическихъ соединеніяхъ, содержащихъ кислородъ, какъ въ азотистыхъ, такъ и въ безъ-азотистыхъ, подобное уплотненіе при нагреваніи ихъ сопровождается выдѣленіемъ воды. Изъ безъ-азотистыхъ эту способность отличаютъ преимущественно альдегиды, но она свойственна не однимъ имъ, такъ мы находимъ ее у глицерина, глицоля, и даже у молочной кислоты. Особенно сложные результаты эта реакція постепеннаго уплотненія съ выдѣленіемъ воды даетъ въ сахаристыхъ веществахъ, которыя по своему составу являются гидратами углерода,  $C_n(H_2O)_m$  <sup>1)</sup>, а по реакціямъ альдегидо-спиртами. Въ сахаристыхъ веществахъ уплотненіе, производимое нагреваніемъ, тѣпшемъ или дѣйствіемъ воду-отнимающихъ веществъ, стремится къ тому же результату, какъ и уплотненіе ацетиленъ, т. е. къ образованію угля. Таковы въ сущности обыкновенные способы образованія угля, искусственные сухою перегонкою дерева, и природные—превращеніемъ растительныхъ веществъ въ черноземъ, торфъ, бурый уголь, каменный уголь, антрацитъ, графитъ. Изъ азотистыхъ соединеній это постепенное уплотненіе съ выдѣленіемъ воды представляютъ альдегидъ-аміаки, при чемъ окончательнымъ продуктомъ разложенія являются безкислородные алкалоиды, альдегидины (пикколинъ, коллидинъ, валеритрилъ).

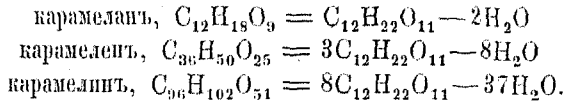
Выдѣленіе воды изъ нѣкоторыхъ безъ-азотистыхъ органическихъ веществъ происходитъ уже при обыкновенной температурѣ. Велиценусъ доказалъ, что молочная кислота,  $C_3H_6O_3$ , при выпариваніи въ эвеккаторъ надъ сѣрною кислотою при обыкновенной температурѣ теряетъ не только воду, съ которою она соединяется въ такъ называемый молекулярный гидратъ, подобный кристаллическимъ гидратамъ солей, но и такъ называемую воду конституціонную, т. е. входящую въ составъ молекулы  $C_3H_6O_3$ , при чемъ переходитъ въ свои ангидриды, димолочную кислоту  $C_6H_{10}O_5$  и лактидъ  $C_3H_4O_2$ . Конечно это обезвоживаніе происходитъ скорѣе при нагреваніи.

Разложеніе кристаллическаго сахара нагреваніемъ на воду и уплотненные продукты изучалъ Жели <sup>2)</sup>. Нагревая разомъ большія количества сахара, онъ наблюдалъ, что реакція сопровождается значительнымъ выдѣленіемъ тепла; такъ что при нѣкоторой неосторожности получается бурная реакція, масса пучится, и можетъ выдти изъ краевъ. При достаточно долгомъ нагреваніи сахароза выдѣляетъ воду уже при  $160^\circ$ , при болѣе высокой температурѣ

<sup>1)</sup> Подобно тому какъ азотистокислый аміакъ является гидратомъ азота  $N_2(H_2O)_2$ .

<sup>2)</sup> Gélis, Ann. de Chim. Phys. [3], 52, 352; 1858.

извѣщеніе ея происходитъ быстрѣе. Нагрѣвая осторожно, Жели могъ получить цѣлый рядъ продуктовъ бурого цвѣта:



Они отличаются между собою отношеніемъ къ растворителямъ и могутъ быть отдѣлены другъ отъ друга.

*Температура разложенія.* Разложенія, какъ эндотермическія, такъ и экзотермическія, всегда начинаются выше извѣстной температуры, ниже которой сложное вещество, будучи предоставлено самому себѣ, не разлагается<sup>1)</sup>. Такъ вода, хлороводородъ, углекислота и огромное количество другихъ соединений не показываютъ ни малѣйшихъ слѣдовъ разложенія при обыкновенной температурѣ, если они изъяты отъ дѣйствія другихъ силъ, кромѣ мѣны тепла съ окружающими тѣлами. Бертелло убѣдился опытомъ, что чистый спиртъ при нагрѣваніи въ запаянныхъ трубкахъ не показываетъ ни слѣда разложенія при 400° въ теченіи нѣсколькихъ часовъ нагрѣванія; но онъ разлагается совершенно при 500—600°. Такимъ образомъ всегда есть нѣкоторая граница между температурами, при которыхъ вещество вовсе не разлагается, и температурами, при которыхъ оно сколько нибудь разлагается. Только граница эта не можетъ быть обозначена точно, потому что трудно уловить незначительные слѣды разложенія. Сверхъ того она можетъ измѣняться отъ различныхъ условій.

Температуры разложенія иногда бываютъ вмѣстѣ съ тѣмъ температурами перемѣнъ главныхъ физическихъ состояній. Напр. твердое вещество можетъ въ одно и тоже время плавиться и разлагаться, а жидкость въ одно и тоже время закипать и разлагаться. Если плавленіе сопровождается разложеніемъ, то его не трудно отличить отъ простаго плавленія. Для этого нужно нагрѣвать вещество различное время при разныхъ температурахъ. Температура плавленія не зависитъ отъ продолжительности нагрѣванія. Напр. ледъ не расплавится ниже 0°, какъ бы долго его не держали ниже этой температуры. Но если вещество расплавилось при быстромъ нагрѣваніи при одной температурѣ, а при медленномъ нагрѣваніи при температурѣ болѣе низкой, то ясно, что вещество при этомъ разлагается; потому что, какъ мы видѣли, быстрота разложенія измѣняется съ температурою, и что разложенію можетъ предшествовать періодъ скрытаго дѣйствія, продолжительность котораго тоже

<sup>1)</sup> Извѣстно нѣсколько веществъ, напр. хлористый азотъ, азотистокислый аміакъ, которые разлагаются мало по малу уже при низкихъ температурахъ. Но не доказано, чтобы при еще болѣе низкихъ температурахъ (напр. —20°, —40°) они тоже разлагались бы сами собою.

уменьшается при возвышеніи температуры <sup>1)</sup>). Точно также разложеніе жидкаго вещества на газы можетъ имѣть совершенно видъ кипѣнія. Если разложеніе при этомъ сопровождается поглощеніемъ тепла, то, какъ это замѣчается напр. при разложеніи шавелевой кислоты нагреваніемъ, можетъ получиться даже постоянная температура среди разлагающагося вещества, подобно точкѣ кипѣнія. Простое испареніе отъ испареній соединеннаго съ разложеніемъ, можетъ быть отличено, если производить его въ безвоздушномъ пространствѣ. Здѣсь установленіе предѣльной упругости совершается при не слишкомъ высокихъ температурахъ гораздо быстрѣе при простомъ испареніи, чѣмъ при испареніи, соединенномъ съ разложеніемъ.

О томъ, что нѣкоторыя соединенія могутъ образоваться при температурахъ, превышающихъ ихъ температуры разложенія, упоминалось уже раньше.

Температуры разложенія нѣрѣдко предлагались какъ средство измѣрять сродство между веществами, находящимися въ соединеніи. Впервые этотъ способъ измѣренія силы сродства былъ предложенъ Фуркруа около 1800 г. Хотя этотъ взглядъ никогда не былъ проведенъ послѣдовательно, но химики и до сихъ поръ склонны считать связь между составными частями соединенія тѣмъ прочнѣе, чѣмъ выше температура, при которой начинается разложеніе. Въ пользу этого мнѣнія можно было бы привести такое соображеніе; чѣмъ выше температура, тѣмъ быстрѣе сообщается веществу теплота, болѣе же быстрое сообщеніе энергій способнѣе разложить вещество, чѣмъ болѣе медленное, если даже количество сообщаемой энергій одинаково. Если нагреваніе оказывается необходимымъ не только для разложенія эндотермическаго, но и для разложенія экзотермическаго, напр. при термолізѣ  $C_2H_2$ ,  $CS_2$ , муравьиной кислоты, то это можно было бы объяснить тѣмъ, что въ этихъ разложеніяхъ имѣются сложные процессы и что за разложеніемъ собственно, которое требуетъ поглощенія тепла, наступаетъ другое, экзотермическое превращеніе, выдѣленіе тепла въ которомъ покрываетъ поглощеніе тепла въ самомъ разложеніи.

Температуры, при которыхъ начинаются разложенія, находятся наконецъ въ связи съ количествами выдѣляемаго тепла при образованіи соединеній, а между этими количествами и сродствомъ тоже стараются установить связь. Дѣйствительно болѣею частію замѣчается, что чѣмъ больше тепла выдѣлилось при образованіи соединенія, тѣмъ и выше температура разложенія. Напр. изъ окисловъ, вода, разлагаемая температурами 2000—3000°, выдѣляется при образованіи 1 пая меньше тепла, чѣмъ окись цинка или кремнеземъ, которые не разлагаются въ сильнѣйшемъ жару; съ другой стороны окись серебра разлагается при гораздо болѣе низкой температурѣ, чѣмъ вода,

<sup>1)</sup> См. с. 602.

окисъ мѣди, окисъ желѣза, и выдѣленіе тепла при образованіи ея изъ элементовъ гораздо меньше, чѣмъ у этихъ соединеній.

Но несмотря на все эти соображенія нельзя въ настоящее время измѣрять средство веществъ температурами разложенія ихъ соединеній. Во первыхъ теплота выдѣляемая при образованіи соединенія не всегда соответствуетъ по своей величинѣ температурѣ начала его разложенія. Напр. при образованіи равныхъ объемовъ или равныхъ количествъ хлороводорода, аміака и болотнаго газа выдѣляются очень близкія количества тепла, именно  $\text{CH}_4 = 22$ ,  $\text{HCl} = 22,0$ ,  $\text{NH}_3 = 26,7$ , но хлороводородъ остается безъ разложенія при такихъ температурахъ, при которыхъ аміакъ и болотный газъ разрушаются совершенно (Вертело). Извѣстно также, съ какимъ значительнымъ выдѣленіемъ тепла соединяется сѣрный ангидридъ съ водою, а между тѣмъ Мариньякъ <sup>1)</sup> нашелъ, что химически-чистый гидратъ состава  $\text{H}_2\text{SO}_4$  начинаетъ дымиться и выдѣлять пары  $\text{SO}_3$  уже при  $30-40^\circ$ , при чемъ остается гидратъ  $\text{SO}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Далѣе необходимо принять въ расчетъ, что температура помимо количественнаго вліянія на разложеніе, выражающагося въ быстротѣ передачи тепла, можетъ имѣть качественное вліяніе, переводя вещества изъ одного состоянія въ другое. Извѣстно же, что при разложеніи свѣтомъ важна бываетъ не только сила свѣта но и цвѣтъ. Съ другой же стороны мы знаемъ, что теплота, испускаемая въ видѣ лучей тѣлами при различной температурѣ имѣетъ различныя свойства (тепло-цвѣтность).

Но если температура начала разложенія и не можетъ въ настоящее время служить къ измѣренію средства, то она можетъ быть условнымъ способомъ выраженія постоянства соединеній, постоянства въ смыслѣ сохраненія веществомъ своей природы.

**Разложеніе дѣйствіемъ электричества.** Разложенія производимыя электрическимъ разрядомъ различаются между собою прежде всего по формѣ самого разряда: *электролизъ*, *разложеніе электрическою искрою* и *разложеніе тихимъ разрядомъ*. Разложеніе искрою, а вѣроятно и тихимъ разрядомъ, усложнено значительнымъ нагрѣваніемъ разлагаемыхъ частицъ, вслѣдствіе чего самое разложеніе можетъ быть слѣдствіемъ высокой температуры, а не прямого дѣйствія электрическаго разряда. Напротивъ того электролизъ происходитъ часто при температурахъ столь низкихъ, что сами по себѣ онѣ бываютъ недостаточны для разложенія электролита; а потому электролизъ составляетъ такое же непосредственное дѣйствіе электрическаго разряда, какъ магнитныя, тепловыя и механическія дѣйствія его.

**Электролизъ.** Электролизу подвергаются жидкости, проводящія токъ; разлагаемое вещество можетъ быть приводимо въ жидкое состояніе плавле-

<sup>1)</sup> Marignac, Jahresb. f. Ch. 1853, 324.

нiемъ или растворенiемъ. Проведенiе тока въ этихъ жидкостяхъ (электролитахъ) сопровождается разложенiемъ, и безъ разложенiя токъ чрезъ нихъ не проходитъ. Разложенiе въ этомъ случаѣ всегда сопровождается накопленiемъ продуктовъ разложенiя на двухъ противоположныхъ концахъ линiи, представляющей направленiе тока въ жидкости. Разлагаемое вещество, какъ бы оно составлено ни было, распадается на двѣ разнородныя половины, изъ которыхъ каждая можетъ быть образована или элементомъ, или соединенiемъ болѣе простаго состава, чѣмъ электролитъ, или смѣсью нѣкоторыхъ составныхъ частей его. Но эти половины всегда собираются въ двухъ противоположныхъ концахъ, одна тамъ, гдѣ токъ входитъ въ жидкость (анодъ или положительный электродъ), другая тамъ, гдѣ токъ выходитъ изъ жидкости (катодъ или отрицательный электродъ). За разложенiемъ электролита наступаетъ очень часто вторичное химическое дѣйствiе, независящее отъ электричества, но происходящее просто вслѣдствiе того, что оказываются въ прикосновенiи другъ съ другомъ вещества, прикосновенiе которыхъ всегда влечетъ за собою реакцiю между ними. Продукты первоначальнаго разложенiя могутъ быть таковы, что стануть дѣйствовать химически или на самый электролитъ, или на растворитель и другiя примѣшиваемыя къ нему вещества, или на материалъ электродовъ. Поэтому могутъ образоваться новыя химическiя соединенiя, и окончательно получаться вещества, которыя вовсе не были первыми продуктами дѣйствiя тока. Это обстоятельство значительно затрудняетъ изученiе электролиза и вносить въ эту область не мало произвольныхъ толкованiй.

Слѣдую принятому плану въ этомъ сочиненiи, я не буду останавливаться на описанiи приборовъ, въ которыхъ производится электролизъ, и прямо обращаюсь къ результатамъ <sup>1)</sup>. При этомъ сначала останавлиюсь на качественной сторонѣ реакцiи, именуемой электролизомъ, потомъ разсмотрю количественную сторону ея (электролитическiе законы), затѣмъ упомяну о механическихъ явленiяхъ, сопровождающихъ электролизъ, и о превращенiи силъ при электролизѣ.

Электролизу подвергаются жидкiя вещества. Представляютъ ли что нибудь подобное электролизу газы—неизвѣстно. Вещества, разлагаемыя токомъ въ расплавленномъ состоянiи, въ твердомъ состоянiи болѣею частiю не разлагаются, а являютъ проводниками или непроводниками, подобно, напр. твердымъ элементамъ. По нѣкоторымъ показанiямъ однако электролитическое разложенiе возможно въ твердомъ состоянiи веществъ. По наблюденiямъ Бееца и Буффа <sup>2)</sup>, стекло разлагается токомъ за долго раньше плавленiя. На

<sup>1)</sup> Интересующимся опытною стороною электролиза указываю Wiedemann, Die Lehre vom Galvanismus, v. I; 1872.

<sup>2)</sup> Beetz, Buff, Jahresb. f. Ch. 1854, 251.



холоду стекло не проводитъ электричество. При нагреваніи оно дѣлается хорошимъ проводникомъ; вмѣстѣ съ тѣмъ обнаруживаются слѣды разложенія. Это бываетъ немного выше  $200^{\circ}$ , между тѣмъ какъ стекло размягчается около  $500^{\circ}$ . О разложеніи стекла заключаютъ въ этомъ случаѣ изъ того, что два совершенно одинаковые платиновые или ртутные электрода, погруженные въ стекло, обнаруживаютъ гальваническую поляризацію, т. е. на мѣстѣ прикосновенія ихъ со стекломъ развивается токъ, противоположный тому току, который дѣйствовалъ первоначально на стекло. Дѣйствительно, если между двумя совершенно одинаковыми веществами помѣщено третье, то хотя прикосновеніе его съ ними и можетъ быть источникомъ электровозбудительной силы, но такъ какъ она равна и противоположна на двухъ концахъ, то тока и не получается. Если же въ такихъ условіяхъ является токъ, то это служитъ признакомъ, что среднее вещество, помѣщенное между двумя тождественными веществами потеряло свою однородность на двухъ противоположныхъ концахъ, что и составляетъ характерное явленіе для электролиза. Въ этомъ случаѣ остается однако нерѣшеннымъ, разлагается ли дѣйствительно твердое, а не размягченное стекло. Во-первыхъ по температурѣ пространства, въ которомъ нагревается стекло, трудно судить о томъ, какая температура получается въ точкахъ прикосновенія электродовъ со стекломъ, вслѣдствіе нагревающего дѣйствія самаго тока. А во вторыхъ, Риссезъ нашелъ, что плавленіе металлическихъ проволокъ во время прохожденія по нимъ электрическаго разряда совершается при температурахъ значительно низшихъ, чѣмъ ихъ обыкновенныя точки плавленія<sup>1)</sup>. Для нѣкоторыхъ другихъ твердыхъ веществъ, напр. сѣрнистаго серебра, іодистой ртути и пр., тоже показано разложеніе ихъ токомъ. Высказанныя сейчасъ соображенія относятся и къ нимъ.

Далеко не всѣ жидкія вещества оказываются способными къ электролизу. Если они не разлагаются токомъ (при употребленіи ихъ въ чистомъ состояніи), то обыкновенно и не проводятъ токъ, т. е. представляютъ изоляторы. Тѣ вещества, которыя разлагаются токомъ, показываютъ возрастаніе электропроводности при возвышеніи температуры. Вліяніе температуры здѣсь слѣдовательно прямо противоположно вліянію ея на электропроводность металловъ, которая при нагреваніи уменьшается. Твердые вещества разлагаемы токомъ ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , стекло) тоже при возвышеніи температуры; подобно жидкимъ электролитамъ, увеличиваютъ свою электропроводность. Изъ жидкостей не разлагаются токомъ: хлориды сѣры, фосфора (Фарадей), мышьяка, сурьмы

<sup>1)</sup> Напр. для тонкой платиновой проволоки въ моментъ плавленія ея, по его вычисленію, основанному на законахъ нагреванія проводниковъ токомъ, была температура  $250^{\circ}$ ; тогда какъ настоящая точка плавленія платины лежитъ  $2000-2500^{\circ}$ .

(Вуффъ), бора, углерода, кремниа (Фарадей), четырехъ-хлористое олово (Фарадей), сѣрный ангидридъ (Магнусъ, Гейтеръ), сѣрнистый ангидридъ (Магнусъ), борный ангидридъ (Ланнигъ и Тихановичъ), хлорокись фосфора (Вуффъ), хромовый ангидридъ и хлорокись хрома (Гитторфъ), жидкая углекислота (Ниманъ), сѣрнистый углеродъ, терпентинное масло, абсолютный спиртъ, эфиръ (Ланнигъ и Тихановичъ) и пр. Рядомъ съ этими множествомъ другихъ хлоридовъ, окисей и сѣрнистыхъ соединенийъ оказываются способными къ электролизу въ расплавленномъ состояннн. Такъ разлагаются (въ расплавленномъ состояннн): галоидныя соединения свинца, серебра, ртути, мѣди, щелочно-земельныхъ и щелочныхъ металовъ, хлористый алюминнй, хлористый магннй, шести-хлорное желѣзо, безводное ѣдкое кали (т. е. соединеннн КНО), окиси свинца, висмута, сурьмы, молибденовая и ванадовая кислоты, вода (очень трудно)<sup>1)</sup>, сѣрнистое серебро, полусѣрнистая мѣдь, соли окисикислотъ (сѣрной, азотной и пр.). Замѣчательно, что въ то время, какъ четырехъ-хлористое олово токомъ не разлагается, двуххлористое разлагается (Фарадей). Изъ сдѣланныхъ перечисленнй видно, что разложенню подвергаются преимущественно галоидныя и кислородныя соединення металовъ, а сопротивляются этому разложенню преимущественно галоидныя и кислородныя соединення металовъ. Иногда соединення одного и того же метала различно относятся къ току. Такъ соединеннн сурьмы съ хлоромъ не разлагается токомъ, а окись сурьмы разлагается, четырехъ-хлористое олово не разлагается, а двуххлористое разлагается. Двуххлористая, двубромистая и двуиодистая ртуть съ трудомъ разлагаются токомъ (и въ расплавленномъ состояннн, и въ растворѣ), тогда какъ каломель и одиобромистая ртуть легко разлагаются токомъ. Повидимому соединення металовъ тѣмъ труднѣе разлагаются токомъ, чѣмъ больше наситъ металоида (галоида, кислорода) они содержатъ.

Гитторфъ, основываясь на извѣстной теорнн электролиза Гротгуса (о которой рѣчь дальннн), полагалъ, что электролизу способны подвергаться только тѣ соединення, составныя части которыхъ легко входятъ въ двойныя разложення, потому что во время электролиза, по теорнн Гротгуса происходитъ постоянная мѣна составныхъ частей между соедѣнными частичками электролита. Это мнѣннн опровергается однако приведенными данными, потому что хлориды фосфора, мышьяка, сурьмы въ высшей степени обладаютъ способ-

<sup>1)</sup> Чистую воду, въ золотыхъ или платиновыхъ сосудахъ, разлагалъ токомъ Деви въ 1806 г. (см. Gilbert's Annalen der Physick, 28, 2—16; 1808), послѣ него Вуффъ и др. Обыкновенно же разложеннн воды происходитъ въ присутствнн сѣрной кислоты, жидкость тогда легче проводить токъ, но здѣсь разлагается не вода, а растворенный гипратъ сѣрной кислоты. Съ вѣнннней стороны процессъ очень похожъ на разложеннн воды, потому что выдѣляются водородъ и кислородъ въ количествѣ 2 об. перваго на 1 об. втораго.

ностью вымѣнивать свой хлоръ на другія вещества, а между тѣмъ все они принадлежатъ къ непроводникамъ. Связь между способностью соединений разлагаться токомъ и ихъ постоянствомъ въ другихъ отношеніяхъ, а также и съ количествомъ выделяемаго тепла при образованіи соединенія, тоже не усматривается. Напр. вода постояннѣ хромоваго или сѣрнаго ангидрида, а вода токомъ разлагается, эти же ангидриды не разлагаются. Хлористый калий при своемъ образованіи на 1 пай калия выделяетъ 105 кал., а трехъ-хлористая сурьма на 1 пай сурьмы выделяетъ 86 к., и всетаки хлористый калий электролитъ, а хлористая сурьма не электролитъ. То обстоятельство, что хлориды и окиси металовъ большею частію разлагаются токомъ, а соединенія металлоидовъ не разлагаются, невольно напоминаетъ другой фактъ: металлы бывають обыкновенно проводники электричества, а металлоиды—непроводники. И такъ какъ соединенія одного и того же металла, содержація мало металлоида, токомъ разлагаются, а содержація много—не разлагаются, то все это вмѣстѣ заставляетъ думать, что электролизъ есть слѣдствіе проводимости тока соединеніемъ, а электропроводность соединенія обуславливается электропроводностію составныхъ частей.

Разложеніе перечисленныхъ выше соединеній происходитъ такимъ образомъ, что на положительномъ полюсѣ (анодѣ) при разложеніи окисловъ 1-го порядка является кислородъ, при разложеніи хлоридовъ, бромидовъ, іодидовъ,—галогидъ и наконецъ при разложеніи окиселей смѣсь кислорода и кислотнаго ангидрида, напр. при разложеніи расплавленнаго борнокислаго свинца на анодѣ выделяется кислородъ и борный ангидридъ. На отрицательномъ же полюсѣ (катодѣ) при разложеніи солей и окисловъ металл, а при разложеніи воды водородъ, во многихъ отношеніяхъ подобный металламъ.

Электролизъ чистыхъ соединеній изслѣдовался сравнительно мало; гораздо болѣе изучали въ этомъ отношеніи растворы, въ которыхъ явленія происходятъ конечно сложнѣе. Мы видѣли уже въ прежнихъ главахъ, что состояніе веществъ въ растворѣ не всегда достовѣрно извѣстно; одни вещества, растворяясь въ водѣ, могутъ входить въ болѣе или менѣе полное разложеніе съ нею, другія же образуютъ соединенія съ растворителемъ, иногда въ нѣсколькихъ пропорціяхъ и вмѣстѣ съ тѣмъ находяціяся въ состояніи диссоціаціи. Уже это показываетъ, что вопросъ при изученіи электролиза растворовъ усложняется <sup>1)</sup>. Затѣмъ, вслѣдствіе нахождения втораго вещества, вто-

<sup>1)</sup> Напр., чистое  $\text{SnCl}_2$  не разлагается токомъ, но при дѣйствіи тока на водный растворъ его выделяется хлоръ и олово. Гиторфъ полагаетъ однако, что въ растворѣ находится свободный хлористый водородъ и растворенная оловянная кислота, токъ разлагаетъ  $\text{HCl}$  на  $\text{Cl}$  и  $\text{H}$ , послѣдній выделяетъ олово изъ  $\text{SnO}$ , или изъ избытка неразложеннаго еще  $\text{SnCl}_2$ .

ричные реакціи, наступающія по разложеніи токомъ, могутъ быть здѣсь болѣе многочисленны и разнообразны, чѣмъ при разложеніи чистыхъ веществъ.

При электролизѣ растворовъ замѣчается обыкновенно такой фактъ, что при извѣстномъ процентномъ составѣ раствора и при извѣстной температурѣ, токами небольшой плотности разлагается только одна составная часть раствора, но что при нарастаніи плотности тока наступаетъ моментъ, когда разлагается и другая составная часть <sup>1)</sup>. При какой плотности тока совершится эта перемена въ продуктахъ электролиза, зависитъ отъ процентнаго состава раствора и температуры. Напр. если имѣется водный растворъ мѣднаго купороса, то при извѣстныхъ условіяхъ выдѣляется на катодѣ только мѣдь; но въ очень слабыхъ растворахъ или при большой плотности тока, выдѣляется на катодѣ не только мѣдь, но и водородъ. При электролизѣ воднаго раствора хлороводорода на анодѣ выдѣляется одинъ хлоръ лишь въ томъ случаѣ, когда содержаніе хлороводорода не менѣе 23% (Бунзенъ) <sup>2)</sup>. Если растворъ слабѣе, то вмѣстѣ съ хлоромъ выдѣляется на анодѣ кислородъ. Концентрація раствора, при которой наступаетъ выдѣленіе кислорода, зависитъ здѣсь также отъ плотности тока. Тоже самое замѣчается и при разложеніи растворовъ, заключающихъ двѣ соли, напр. растворъ азотнокислой мѣди и серебра. При извѣстномъ процентномъ содержаніи ихъ и при извѣстной плотности тока выдѣляется на катодѣ только одинъ металл, а при возрастаніи плотности тока, или при возрастаніи относительнаго содержанія второй соли начинаетъ выдѣляться и ея металл. Этотъ фактъ можно толковать различно. Или токъ проходитъ при неслишкомъ большой плотности его только чрезъ одну составную часть смѣси, представляющую ему менѣе сопротивленія, и лишь по достиженіи извѣстнаго напряженія получаетъ способность разлагать и другой электролитъ. Или же токъ проходитъ чрезъ оба электролита и оба разлагаетъ, но затѣмъ наступаетъ вторичная реакція, независи-

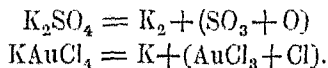
<sup>1)</sup> *Плотностью тока* (Dichtigkeit des Stroms) называютъ частное отъ дѣленія силы тока на величину поверхности электрода, чрезъ которую токъ входитъ въ жидкость; поэтому при той же силѣ тока электродъ, представляемый проволокою, даетъ болѣшую плотность тока, чѣмъ электродъ въ видѣ пластинки (когда токъ выходитъ со всей плоскости ея обращенной къ другому электроду). Понятно, что токъ малой плотности проходитъ одновременно чрезъ большее число частицъ электролита, чѣмъ токъ большей плотности при той же силѣ тока. Для полученія большой плотности въ электролитѣ употребляютъ между прочимъ такъ называемыя Воластоновы острія, состоящія изъ платиновыхъ проволокъ, впаянныхъ въ стеклянную трубку, такъ что свободнымъ остается только кончикъ проволоки, чрезъ который и входитъ токъ въ жидкость.

<sup>2)</sup> Это содержаніе соответствуетъ составу  $\text{HCl} + 6,2\text{H}_2\text{O}$ , т. е. близко къ тому, для котораго, по Вертелю, замѣчается выдающаяся точка кривой, изображающей измѣненіе свойствъ растворовъ хлороводорода при разбавленіи ихъ (ср. гл. XV, с. 460).

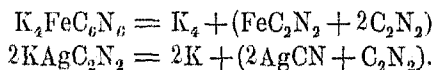
шая отъ тока: элементъ, выдѣленный изъ одного электролита, вытѣсняетъ аналогичный элементъ другого электролита. Напр. токъ разлагаетъ и воду, и мѣдный купоросъ; изъ первой выдѣляетъ на катодъ водородъ, а изъ второй мѣдь. Но водородъ въ моментъ выдѣленія дѣйствуетъ на неразложенный еще мѣдный купоросъ и вытѣсняетъ изъ него мѣдь. Если же при очень слабой концентраціи раствора или при очень большомъ напряженіи тока вмѣстѣ съ мѣдью выдѣляется на катодъ водородъ, то это можетъ быть потому, что водородъ при выдѣленіи своемъ не успѣваетъ встрѣтить достаточнаго количества мѣднаго купороса, чтобы пойти безъ остатка на реакцію съ этимъ веществомъ, т. е. выдѣленіе водорода происходитъ такъ быстро, что убыль разложеннаго мѣднаго купороса не успѣваетъ пополняться посредствомъ дифузіи. Все это вмѣстѣ взятое даетъ понятіе, на сколько достовѣрны наши объясненія явленій при электролизѣ растворовъ. Естественно поэтому, что даже такое давно извѣстное и ежедневно повторяемое явленіе, какъ электролизъ раствора мѣднаго купороса, до сихъ поръ еще допускаетъ различныя толкованія.

Всѣ вещества, разлагаемыя токомъ въ расплавленномъ состояніи, показываютъ разложеніе и при дѣйствіи тока на ихъ растворы. Продукты разложенія или тѣже самыя, или представляютъ результаты химическихъ реакцій между тѣми веществами, которыя выдѣлились бы при электролизѣ чистаго вещества, съ тѣми веществами, которыя присутствуютъ при ихъ выдѣленіи (растворитель, электроды, и пр.). При этомъ замѣчается, что вещества трудно разложимыя токомъ въ расплавленномъ состояніи въ отсутствіи воды, съ трудомъ разлагаются и въ растворахъ (если только они не разлагаются водою), напр. сулема, двубромистая и двуіодистая ртуть (Питторфъ). Кромѣ того въ растворахъ изслѣдовался электролизъ многихъ веществъ, разложеніе которыхъ токомъ въ чистомъ видѣ не изучалось. Выдѣляемыя токомъ вещества могутъ быть элементы, или сложныя вещества, или смѣсь веществъ. Мѣдный купоросъ, хлористая мѣдь, азотнокислое серебро, хлористый цинкъ, и пр. выдѣляютъ на отрицательномъ полюсѣ мѣдь, серебро, цинкъ, а на положительномъ полюсѣ сѣрную кислоту + кислородъ, хлоръ, азотную кислоту + кислородъ, хлоръ и пр. Растворы щелочныхъ солей, напр. сѣрнокислаго кали, натра, хлористаго калия, натрія, даютъ на катодѣ свободную щелочь и водородъ, а на анодѣ хлоръ или кислородъ + кислоту. Растворъ хлористаго водорода выдѣляетъ на катодѣ водородъ, а на анодѣ, смотря по крѣпости раствора, температурѣ и пр., или одинъ хлоръ, или смѣсь хлора и кислорода. Растворы океникислотъ (сѣрной, азотной) выдѣляютъ на катодѣ тоже водородъ, а на анодѣ кислородъ, и вмѣстѣ съ тѣмъ около анода сгущается кислота. Для сѣрной кислоты это было доказано съ

одной стороны Даниелемъ, а съ другой Бургуаномъ<sup>1)</sup>). При электролизѣ хлороксида урана (хлористаго уранила  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ ) на анодѣ выдѣляется хлоръ, а на катодѣ сложное вещество закись урана ( $\text{UO}_2$ ), которая играетъ роль металла, представляетъ нѣкоторыя физическія и химическія свойства металловъ и была первоначально принята за металлъ<sup>2)</sup>). Соли аміака при электролизѣ выдѣляютъ на катодѣ смесь аміака и водорода, т. е. составныя части радикала  $\text{NH}_4$ , несуществующаго въ свободномъ состояніи, но замѣщающаго въ соляхъ настоящіе металлы. Двойныя галоидныя соединенія относятся къ току совершенно какъ окисели; тѣ и другія представляютъ соединенія 3 элементовъ, разница только въ томъ, что въ первыхъ кислородъ замѣщенъ галоидомъ. И дѣйствительно, отношеніе ихъ къ току совершенно такое же, какъ окиселей: на анодѣ выдѣляется щелочный металлъ, или, точнѣе говоря, водородъ и щелочь, а на катодѣ все остальное, т. е. галоидъ и соединеніе электроотрицательнаго металла съ галоидомъ, напр.  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{AuCl}_3$  и пр. Напр.



Если подвергаются току соединенія еще болѣе сложныя, чѣмъ составленныя изъ 3 элементовъ, то законы разложенія совершенно тѣже. Такъ двойныя цианистыя соли распадаются на основной (электроположительный) металлъ на катодѣ и все остальное—цианъ и второй цианистый металлъ—на анодѣ. Напр.



При электролизѣ двойной окис-соли тоже болѣе основной металлъ на катодѣ, а все остальное на анодѣ. Напр. такъ называемая фосфорная или микроосемическая соль, представляющая кислый фосфорнокислый натръ и аміакъ,  $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ , выдѣляетъ на катодѣ натрій, а на анодѣ кислородъ и фосфорнокислый аміакъ (Даниель и Миллеръ). Точно также виннокислый натръ-аміакъ выдѣляетъ на катодѣ только натръ, а аміакъ не выдѣляется.

Таковы реакціи, наблюдаемыя при электролизѣ растворовъ въ большинствѣ случаевъ, напр. когда концентрація средняя, токъ не особенно силенъ, и пр. Не говоря уже о дальнѣйшихъ усложненіяхъ этихъ реакцій, сами онѣ допускаютъ различныя толкованія. Обыкновенно принимаютъ, что появленіе водорода и щелочей при электролизѣ солей щелочныхъ металловъ составляетъ слѣдствіе вторичной реакціи. Именно предполагаютъ, что и здѣсь, какъ при электролизѣ мѣдныхъ, серебряныхъ, цинковыхъ, кадміе-

<sup>1)</sup> Bourgoin, Ann. de Chim. Phys. [4], 14, 178; 1868.

<sup>2)</sup> Хлористый уранилъ разлагается токомъ тоже въ расплавленномъ состояніи.

ныхъ солей, разложеніе происходитъ на металл и галогидъ или сложную электроотрицательную группу, входящую въ составъ соли и эквивалентную галогиду ( $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_3$ ). Но калий и натрій разлагаютъ воду, выдѣляя водородъ и образуя свободную щелочь. Въ тоже время сложная электроотрицательная группа является въ видѣ свободного кислорода и ангидрида кислоты ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ), который тотчасъ же соединяется съ водою и образуетъ такимъ образомъ у положительнаго полюса свободную кислоту. Это разложеніе соли на щелочь и кислоту, какъ извѣстно, можетъ быть легко обнаружено, если жидкость подкрасить какииъ нибудь красящимъ веществомъ, измѣняющимъ свой цвѣтъ отъ кислотъ и щелочей, напр. лакмусомъ, и расположить приборъ такимъ образомъ, чтобы жидкости, находящіяся у электродовъ, не могли слишкомъ легко смѣшиваться, напр., погружая электроды въ два отдѣльные сосуда, жидкости которыхъ сообщаются другъ съ другомъ посредствомъ сифона, и т. п. Тогда лакмусъ окрашивается въ синій цвѣтъ у катода и въ красный цвѣтъ у анода. Прежде принимали, что токъ разлагаетъ одновременно соль на кислоту и щелочь, и воду на кислородъ и водородъ. Это мнѣніе однако опровергнуто; во-первыхъ, потому что оно противорѣчитъ электролитическому закону Фарадея, по которому токъ производитъ во всѣхъ электролитахъ, поставленныхъ другъ за другомъ, выдѣленіе одного эквивалента электроположительной или электроотрицательной составной части. Между тѣмъ, если токъ проходитъ сперва черезъ растворъ щелочной соли, а потомъ черезъ вольтметръ съ водою, подкисленной сѣрною кислотою, то одновременно съ выдѣленіемъ извѣстнаго количества водорода въ вольтметрѣ, въ растворѣ выдѣляется на катодѣ такое же количество водорода  $+1$  эквивалентъ основанія. Такимъ образомъ въ растворѣ токъ производитъ какъ бы двойную работу противъ той, которая совершается въ вольтметрѣ, что несогласно съ закономъ Фарадея. Сверхъ того, если катодъ изъ ртути, токъ очень сильный и растворъ крѣпкій, то получается амальгама щелочнаго металла: металлъ по мѣрѣ выдѣленія растворяется въ ртути и не успѣваетъ дѣйствовать на воду. Такимъ способомъ напр. приготовилъ Вунзентъ амальгамы цезія и рубидія. Магній, барій, стронцій, кальцій, хромъ и марганецъ тоже могутъ быть получены (при употребленіи очень плотныхъ токовъ) въ металлическомъ видѣ при электролизѣ крѣпкихъ растворовъ этихъ солей <sup>1)</sup>.

Съ другой стороны электролизъ солей тяжелыхъ металловъ тоже объясняютъ различно. Такъ напр. нѣкоторые полагаютъ, что разлагается токкомъ вода, и водородъ въ моментъ выдѣленія вытѣсняетъ около катода металлъ, серебро, мѣдь, цинкъ и пр. Хотя водородъ, въ обыкновенномъ со-

<sup>1)</sup> См. Bunsen, Pogg. Ann. 91, 619; 1851 (Wiedemann, Galv. I, 504).

стояніи, не вытѣсняетъ изъ водныхъ растворовъ не только цинка и мѣди, но даже и серебра, но изъ этого еще нельзя заключить, что электрической водородъ не будетъ производить этихъ реакцій. Ибо по показаніямъ Озана и другихъ, электролитической водородъ обладаетъ бѣльшею способностью входить въ реакціи, чѣмъ обыкновенный водородъ. Выдѣленіе серебра водородомъ изъ азотнокислой соли, по мнѣнію Гиторфа, опровергается однако тѣмъ, что послѣ электролиза жидкость у катода имѣетъ нейтральную реакцію, чего бы не было, если бы водородъ выдѣлялъ серебро и слѣдовательно образовалъ азотную кислоту <sup>1)</sup>.

Если подвергается электролизу водный растворъ одного вещества и если электроды относятся химически индифферентно къ присутствующимъ веществамъ, то послѣ за электролизомъ могутъ произойти слѣдующія превращенія:

1) Изомерное превращеніе одного изъ выдѣленныхъ веществъ, если оно выдѣляется въ состояніи неустойчивомъ для данныхъ условий.

2) Соединеніе выдѣленнаго вещества съ избыткомъ электролита, т. е. образованіе высшихъ и низшихъ степеней окисленія и охлоренія, чѣмъ самъ электролитъ.

3) Реакціи между водородомъ и раствореннымъ веществомъ.

Физическое состояніе веществъ, выдѣляемыхъ токомъ изъ ихъ соединений очень часто бываетъ не то, какъ при выдѣленіи ихъ путемъ чисто химическихъ реакцій, и, смотря по условіямъ, сопровождающимъ электролизъ, оно можетъ быть очень различно. Замѣчательно, что вещества выдѣляются токомъ часто въ состояніяхъ болѣе активныхъ, чѣмъ обыкновенныя состоянія ихъ. Такъ кислородъ выдѣляется въ видѣ озона, сурьма въ видѣ болѣе активнаго аморфнаго состоянія, и пр. Это обстоятельство дало даже поводъ Шенбейну предложить теорію электролиза, по которой причина разложенія заключается именно въ превращеніи составныхъ частей электролита подъ вліяніемъ электричества въ эти активныя состоянія, въ которыхъ онѣ въ высшей степени подвижны, легко входятъ въ соединенія, но и легко выдѣляются изъ соединений, подобно напр. кислороду въ перекиси водорода, находящемуся въ ней, по мнѣнію Шенбейна, въ видѣ озона. Выдѣленіе въ активныхъ состояніяхъ при электролизѣ указано для водорода, кислорода, хлора, сурьмы и серебра.

Озанъ (въ 1853 г.), кажется, первый утверждалъ, что электролитическій водородъ имѣетъ нныя свойства, чѣмъ обыкновенный водородъ, получаемый напр. дѣйствіемъ цинка на кислоту. Показанія его оспаривались Магнусомъ <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Гиторфъ доказалъ также, что при электролизѣ желѣзнаго купороса выдѣленіе желѣза на катодѣ производится токомъ непосредственно (см. Wiedemann, I. с. 490).

<sup>2)</sup> Magnus, Jahresb. f. Ch. 1858, 65.



и другими, но опровергнуты не были. Осанъ утверждалъ, что электролитическій водородъ обладаетъ способностью выдѣлять серебро изъ раствора сѣрнио-кислаго серебра, что не можетъ производить обыкновенный водородъ. Далѣе если въ два одинаковые колокола, опущенные надъ кружкой азотною кислотою, ввести въ одинъ водородъ электролитическій, а въ другой обыкновенный, но тщательно очищенный водородъ, и затѣмъ ввести подъ каждый колоколъ по платиновой пластинкѣ, покрытой платиновою чернью, то электролитическій водородъ печезаетъ гораздо скорѣе, чѣмъ обыкновенный <sup>1)</sup>. Осанъ говоритъ, что онъ много разъ повторялъ свои опыты, убѣждался въ отсутствіи примѣсей въ электролитическомъ водородѣ (напр. мышьяковистаго водорода), и результатъ всегда былъ тотъ же самый. Но онъ замѣчаетъ, что для удачи опыта необходимо брать для подкисленія электролизуемой воды химически чистую сѣрную кислоту и при томъ недавно перегнанную. Послѣ Осана, въ 1873 г., Шалерье <sup>2)</sup> замѣтилъ, что водородъ, подвергнутый дѣйствию тихаго разряда въ трубкѣ Гузо, получаетъ свойство возстановлять потомъ влажную свѣжеприготовленную окись серебра, чего тоже не производитъ обыкновенный водородъ. Такимъ образомъ водородъ электролитическій или подвергнутый дѣйствию тихаго разряда, является подобно озону въ болѣе активномъ состояніи, чѣмъ обыкновенный водородъ. Поэтому превращеніе его въ обыкновенный кислородъ должно сопровождаться выдѣленіемъ тепла. Дѣйствительно, при электролизѣ подкисленной воды наблюдалось выдѣленіе тепла, которое приписываютъ превращенію водорода изъ активнаго состоянія въ пассивное (Фавръ). Но это выдѣленіе тепла, какъ показано будетъ ниже, можетъ быть объяснено и иначе. Наконецъ Макалузо <sup>3)</sup> наблюдалъ, что платиновый или угольный электродъ, заряженный электролитическимъ водородомъ обнаруживаетъ при погруженіи въ электролитъ сильнѣйшую поляризацию, чѣмъ тотъ же электродъ насыщенный обыкновеннымъ водородомъ. По его опытамъ наибольшая сила поляризаціи платиновой пластинки электролитическимъ водородомъ, которой можно было достигнуть при погруженіи поляризованной пластинки въ соляную кислоту и противопологая ей чистую платиновую пластинку, относилась къ электровозбудительной силѣ платиновой пластинки, насыщенной обыкновеннымъ водородомъ и расположенной такимъ же образомъ, какъ 94:68. Если прервать поляризующій токъ, то чрезъ 5 минутъ электровозб. с. платиновой пластинки, заряженной электролитическимъ водородомъ падаетъ до величины, соотвѣтствующей обыкновенному водороду.

<sup>1)</sup> Osann, Journ. f. pr. Ch. 69, 1; 1856.

<sup>2)</sup> Chalierier, C. R. 75, 536.

<sup>3)</sup> Macaluso, Berichte d. königl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig, Math-Phys. Cl., 1873, 348.

Измѣненіе температуры отъ 17 до 90° почти не вліяло на величину электровозб. с. поляризаціи электролитическимъ водородомъ. Но если токъ слабъ, то поляризація замѣтно ослабѣваетъ при возвышеніи температуры. Эти наблюденія Макадузо тоже говорятъ въ пользу того, что электролитическій водородъ не тождественъ съ обыкновеннымъ. Не смотря на всѣ эти показанія, вопросъ о состояніи водорода, выдѣляемаго токомъ, нельзя считать окончательно рѣшеннымъ.

Что *кислородъ* выдѣляется при электролизѣ въ активномъ состояніи, томъ самомъ, въ которомъ онъ получается при дѣйствіи тихаго разряда на обыкновенный кислородный газъ,—никто не сомнѣвается. Выдѣленіе кислорода въ видѣ озона при электролизѣ подкисленной воды было открыто Шенбейномъ (въ 1840 г.). Собственно говоря, собранный въ колоколѣ электролитическій кислородъ содержитъ только незначительныя количества озона (напр. <sup>1</sup>/<sub>253</sub>); но онъ могъ уже послѣ выдѣленія своего перейти въ обыкновенное состояніе. Количество озона въ электролитическомъ кислородѣ измѣняется, смотря по температурѣ воды и тѣмъ веществамъ, которыя находятся въ растворѣ подвергаемому электролизу. Чѣмъ ниже температура, тѣмъ больше образуется озона (Соре) <sup>1</sup>). При электролизѣ кипящей воды озона вовсе не образуется (Андрьюсь) <sup>2</sup>). При электролизѣ раствора хромовой кислоты получается больше озона, чѣмъ при электролизѣ сѣрной кислоты (Соре, Баумертъ). Количество озона возрастаетъ съ увеличеніемъ концентраціи сѣрной кислоты. При электролизѣ растворовъ щелочей, а также солей многихъ тяжелыхъ металловъ (железа, марганца), озонъ не образуется (Озанъ) <sup>3</sup>). Наибольшее количество озона въ электролитическомъ кислородѣ получаютъ Соре при электролизѣ слабой сѣрной кислоты (конц. <sup>1</sup>/<sub>5</sub>), при чемъ электроды были изъ проволоки сплава платины и иридія, а электролитъ охлаждался смѣсью эфира и соли; при этихъ условіяхъ кислородъ содержалъ болѣе 2% озона. Вышеупомянутыя вліянія температуры и растворенныхъ веществъ на выходъ озона объясняются превращеніемъ озона въ обыкновенный кислородъ. Такъ пары воды при 100° быстро разрушаютъ озонъ (Андрьюсь); ѣдкое кали дѣйствуетъ такъ же (Соре) <sup>4</sup>), соли марганца окисляются озономъ и пр. Даже такое химически индифферентное вещество, какъ платина, можетъ разрушать озонъ контактнымъ дѣйствіемъ <sup>5</sup>). И потому прикосновеніе выдѣлившагося кислорода съ электродами должно значи-

<sup>1</sup>) Wiedemann, Galv. 1, 529.

<sup>2</sup>) Andrews, Ann. de Chim. Phys. [3], 47, 190; 1856.

<sup>3</sup>) Osaun, Pogg. Ann. 75, 386; 1848.

<sup>4</sup>) Soret, C. R. 61, 942; 1865.

<sup>5</sup>) Schönbein, Ann. de Chim. Phys. [4], 7, 103; 1866.

тельно уменьшать въ немъ содержаніе озона. Рундспаденъ <sup>1)</sup> пытался опредѣлить наибольшее количество озона, образующагося при электролизѣ слѣдующимъ непрямымъ способомъ. Онъ дѣлалъ положительный электродъ изъ серебра, которое превращается озономъ въ перекись серебра, но не измѣняется обыкновеннымъ кислородомъ и перекисью водорода, и по количеству образовавшейся перекиси серебра судить о количествѣ озона. Такимъ образомъ онъ нашелъ, что при электролизѣ слабой сѣрной кислоты выдѣляется разъ въ 8 болѣе озона, чѣмъ обыкновенно принимаютъ.

*Хлоръ*, судя по наблюденіямъ Макалузо (l. c.), тоже выдѣляется при электролизѣ въ болѣе дѣятельномъ состояніи, чѣмъ обыкновенный хлоръ. По крайней мѣрѣ поляризація платины или угля электролитическимъ хлоромъ представляетъ большую электровозб. с., чѣмъ поляризація обыкновеннымъ хлоромъ. Электровозб. с. платины, насыщенной электролитическимъ хлоромъ и погруженной вмѣстѣ съ чистою платиновою пластинкою въ соляную кислоту, относится къ электровозб. с. платины, насыщенной обыкновеннымъ хлоромъ, какъ 1,08:0.6. Электролитическій хлоръ является такимъ образомъ болѣе электро-отрицательнымъ веществомъ, чѣмъ обыкновенный хлоръ. Сила поляризаціи платины, заряженной электролитическимъ хлоромъ, быстро понижается по прекращеніи поляризующаго тока, но не исчезаетъ вполнѣ и послѣ вытиранія пластинки на сухо и лежанія ея на воздухѣ 18 часовъ. Поляризація электролитическимъ хлоромъ убываетъ при возвышеніи температуры быстрѣе, чѣмъ поляризація обыкновеннымъ хлоромъ.

О выдѣленіи *сурьмы* въ активномъ состояніи при электролизѣ ея галлонныхъ соединеній говорилось уже раньше <sup>2)</sup>.

*Серебро* изъ крѣпкихъ нейтральныхъ растворовъ азотнокислой соли выдѣляется въ сплошномъ видѣ или въ кристаллахъ. Но если растворъ очень слабъ, а плотность тока велика, то серебро выдѣляется въ видѣ мелкаго чернаго порошка, который по прекращеніи тока измѣняется самъ собою, дѣлаясь сѣровато-бѣлымъ и кристаллическимъ (при чемъ не выдѣляется изъ него газовъ). Это превращеніе происходитъ тотчасъ, если осадокъ приходитъ въ прикосновеніе съ разбавленными минеральными кислотами или аммиакомъ. Прежде полагали, что это водородистое серебро, но Погендорфъ доказалъ, что оно не содержитъ водорода <sup>3)</sup>. Вѣроятно это состояніе серебра тождественно или близко съ тѣмъ аморфнымъ серебромъ, которое получилъ Стассъ посредствомъ возстановленія сахаромъ въ щелочномъ растворѣ <sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Rundspaden, Liebig's Ann. 151; 1869.

<sup>2)</sup> См. гл. IV, с. 121.

<sup>3)</sup> Wiedemann, l. c. 499.

<sup>4)</sup> См. гл. IV, 122. Повидимому электролитическое *железо* тоже представляетъ состояніе болѣе активное, чѣмъ обыкновенное железо, см. Lenz, Bull. de l'Acad. St. Pétersbourg, VIII, 195; 1869 и Кальете, Ж. X. О. 1875, [2], 155.

2) Химическое дѣйствіе выдѣленныхъ токомъ веществъ на электролитъ наблюдалось напр. въ слѣдующихъ случаяхъ. При электролизѣ двухлористой мѣди мѣдь, выдѣляемая токомъ, соединяется съ избыткомъ двухлористой мѣди, и на катодѣ появляется однохлористая мѣдь. При электролизѣ хлорнаго желѣза ( $Fe_2Cl_6$ ) подобнымъ же образомъ на катодѣ образуется двухлористое желѣзо. При электролизѣ свинцовыхъ солей или раствора окиси свинца въ бѣломъ кали на положительномъ полюсѣ образуется перекись свинца; подобныя же образованія перекисей висузута, никеля, кобальта бывають при электролизѣ винновислыхъ солей этихъ металовъ.

3) При электролизѣ водныхъ растворовъ не только кислотъ (солей водорода), но и солей настоящихъ металовъ, можетъ выдѣляться водородъ; наконецъ онъ выдѣляется также вслѣдствіе вторичной реакціи выдѣленныхъ токомъ щелочныхъ металовъ. Этотъ водородъ можетъ вступать въ реакціи съ электролитомъ. Такъ іодная кислота выдѣляется на катодѣ, вслѣдствіе возстановленія водородомъ, іодъ <sup>1)</sup>; крѣпкая сѣрная кислота выдѣляется на катодѣ мало водорода, но за то образуется сѣра и сѣроводородъ, и выдѣленіе сѣры тѣмъ значителнѣе, чѣмъ выше температура (Варбургъ); крѣпкая азотная кислота раскисляется въ аміакъ. При электролизѣ воды, содержащей хлоръ, бромъ, іодъ получаютъ  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ . При электролизѣ азотнокислыхъ солей  $Ba$ ,  $Sr$ ,  $Ca$  получается азотистокислая соль. Щелочные металы выдѣляемые токомъ, производятъ подобныя же реакціи возстановленія. Такъ бываетъ напр. при гальваническомъ золоченіи и серебреніи, основанныхъ на разложеніи токомъ растворовъ соединений ціанистаго серебра и золота съ ціанистымъ калиемъ. Двойная ціанистая соль распадается на калий, который выдѣляется на катодѣ, и все остальное на анодѣ. Но калий въ моментъ выдѣленія вытѣсняетъ серебро или золото, которыя осаждаются на катодѣ.

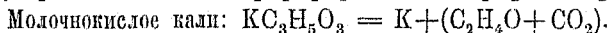
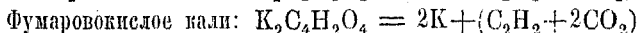
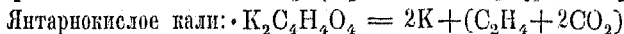
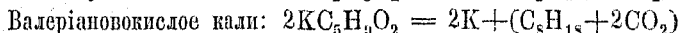
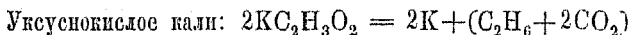
4) Окисленія, производимыя электролитическимъ кислородомъ въ моментъ выдѣленія токомъ, представляютъ тоже очень распространенныя вторичныя дѣйствія тока. Такъ при электролизѣ аміачныхъ солей или воднаго аміака на анодѣ образуется азотная кислота. Сѣристокислыя соли образуютъ сѣрно-кислыя и пр. Образование перекиси водорода при электролизѣ слабыхъ растворовъ кислотъ представляетъ подобное же побочное окисленіе электролитическимъ кислородомъ <sup>2)</sup>. Но Гофману при электролизѣ чистой воды перекиси

<sup>1)</sup> Что іодъ выдѣляется здѣсь не прямо токомъ доказали Гиторъ (Wiedemann, I. c. 519) и Буфъ (Liebig's Ann. 110, 265, 1859).

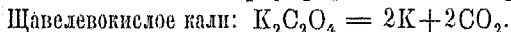
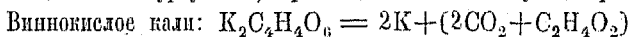
<sup>2)</sup> Нужно, впрочемъ, замѣтить, что образованіе перекиси водорода при электролизѣ еще оспаривается. По показаніямъ Броди (1864 г.) жидкость, получаемая при электролизѣ подкисленной воды не обнаруживаетъ всѣхъ реакцій перекиси водорода; она хотя обезцвѣчиваетъ индиго, но не дѣйствуетъ ни на хромовую, ни на марганцовую кислоту. Поэтому и на основаніи нѣкоторыхъ

водорода не образуется. Количество перекиси водорода, образующейся въ растворѣ сѣрной кислоты, въ извѣстныхъ предѣлахъ возрастаетъ вмѣстѣ съ содержаніемъ ея въ жидкости. Чѣмъ выше температура, тѣмъ меньше образуется перекиси (Мейдингеръ). Съ возрастаніемъ плотности тока на положительномъ электродѣ количество перекиси тоже возрастаетъ. Образование перекиси водорода бываетъ причиною того, что объемъ кислорода, выдѣленнаго въ вольтаметрѣ, можетъ быть нѣсколько меньше теоретическаго. Къ вторичнымъ окисленіямъ принадлежатъ также реакціи, наблюдаемыя при электролизѣ солей органическихъ кислотъ.

Электролизомъ солей *органическихъ кислотъ* занимался впервые Колбе <sup>1)</sup>. Онъ показалъ, что при дѣйствіи тока на крѣпкой и щелочной растворъ валеріановокислаго кали на отрицательномъ полюсѣ выдѣляется водородъ и щелочь, а на положительномъ—углекислота и бутиль, или октанъ ( $C_8H_{18}$ ); точно также при электролизѣ уксуснокислаго кали на анодѣ выдѣляется углекислота и метиль, или этанъ ( $C_2H_6$ ). При электролизѣ молочнокислаго кали на анодѣ получаютъ углекислота и альдегидъ <sup>2)</sup>. Кекуле <sup>3)</sup> затѣмъ нашелъ, что при электролизѣ янтарнокислаго кали получается на анодѣ вмѣстѣ съ углекислотою этиленъ ( $C_2H_4$ ), а изъ фумаровокислаго кали ацетиленъ. Эти разложенія происходятъ по слѣдующимъ уравненіямъ;



По наблюденіямъ Бургуана <sup>4)</sup> происходятъ еще слѣдующія разложенія:



Всѣ приведенныя сейчасъ разложенія щелочныхъ солей органическихъ кислотъ Бургуанъ называетъ *характеристическою реакціею органическихъ кислотъ*. Электролизъ происходитъ здѣсь такъ же, какъ и для солей минеральныхъ кислотъ: соль распадается на металлъ, который идетъ къ катоду и на кислородъ + ангидридъ кислоты, которые идутъ къ аноду. Ще-

другихъ соображеній полагаютъ (Броди, Шене), что при электролизѣ подкисленной воды получается не перекись водорода, а *перекись сульфуріла*, подобная перекисямъ органическихъ кислотъ, открытымъ Броди. См. Шене, Изслѣд. надъ перекисью водорода, Москва, 1875.

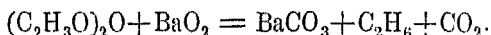
<sup>1)</sup> Kolbe, Liebig's Ann. 64; 1848, ib. 69; 1849.

<sup>2)</sup> Kolbe, ib. 113; 1860.

<sup>3)</sup> Kekule, ib. 131, 1864.

<sup>4)</sup> Bourgoin, Ann. de Chim. Phys. [4], 14; 1868.

лочной металл выдѣляетъ изъ воды водородъ и превращается въ свободную щелочь; которая получается при катодѣ. Съ другой стороны электролитическій кислородъ окисляетъ ангидридъ кислоты, превращая его частью въ углекислоту, при чемъ остальные элементы ангидрида являются или въ видѣ углеводорода, или въ видѣ окисленнаго углеводороднаго вещества (альдегидъ, уксусная кислота). Бургуанъ очень удачно сблизаетъ это окисленіе ангидрида кислоты съ реакціею, открытою Шютценбергеромъ, который, дѣйствуя перекисью барія на уксусный ангидридъ, получилъ этанъ и углекислоту. т. е. тѣ же самые продукты, которые получаются при электролизѣ уксуснокислаго кали. Реакція Шютценбергера:

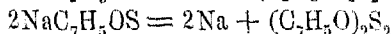
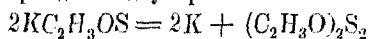


Легко видѣть, что электролитическія окисленія другихъ органическихъ кислотъ совершенно подобны этому. Уксусная кислота одноосновна; соответственно этому выдѣляется 1 пай  $CO_2$  на 1 пай уксусной кислоты. Другія одноосновныя кислоты, валеріановая, молочная, выдѣляютъ тоже по 1 пай  $CO_2$ . Двухъ-основныя кислоты, щавелевая, янтарная, фумаровая и винная, выдѣляютъ по 2 пая  $CO_2$  соответственно тому, что каждая изъ нихъ заключаетъ въ 1 мол. какъ бы 2 мол. одноосновной кислоты. То, что выдѣляется рядомъ съ кислотою на анодѣ, бываетъ углеводородомъ въ томъ случаѣ, когда кислота представляетъ исключительно кислотныя функціи. Если же подвергается электролизу кислота смѣшанной функціи, именно спирто-кислота (молочная, винная), то остатокъ на анодѣ является въ видѣ окси-углеводороднаго вещества (альдегидъ, уксусная кислота). Кислоты другихъ смѣшанныхъ функціи, амидо-, амина-, альдегидо-, кетоно-кислоты до сихъ поръ не подвергались электролизу.

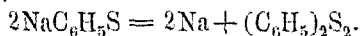
Въ некоторыхъ случаяхъ окисленіе идетъ дальше, чѣмъ въ вышеприведенныхъ уравненіяхъ. Это бываетъ тогда, когда подвергаются электролизу тѣ же соли въ присутствіи избытка щелочи. Тутъ разлагается токомъ не только соль, но и щелочь; послѣдняя на металл на катодѣ и на воду съ кислородомъ на анодѣ. Будетъ ли разлагаться эта щелочь вмѣстѣ съ солью или нѣтъ, зависитъ отъ относительнаго количества ея и отъ плотности тока. При такихъ условіяхъ углеводородный остатокъ, выдѣляющійся на анодѣ вмѣстѣ съ углекислотою, можетъ разрушиться въ свою очередь, образуя углекислоту, окись углерода, воду (Бургуанъ).

Если подвергаются электролизу соли органическихъ тіокислотъ, т. е. кислотъ, въ которыхъ часть кислорода замѣщена серою, и при томъ именно та часть, которая выдѣлилась бы при электролизѣ въ свободномъ состояніи; то замѣчается, что сера эта не выдѣляется въ свободномъ состояніи, а соединяется съ тіоангидридомъ, который долженъ бы образоваться—какъ это

показалъ Бунге <sup>1)</sup>. Такъ моно-тіоуксусное кали даетъ двуэфринистый ацетилъ, а монотіобензойный натръ даетъ двуэфринистый бензоилъ.



Такимъ же образомъ при электролизѣ натроваго соединенія тіофенола является двуэфринистый фенилъ:



Слѣдовательно здѣсь выдѣляются въ видѣ одного вещества составныя части соли, которыя при электролизѣ нормальныхъ кислотъ (т. е. въ которыхъ не замѣненъ кислородъ сѣрою) выдѣлялись бы на анодѣ въ видѣ по крайней мѣрѣ двухъ веществъ: кислорода и ангидрида кислоты. Мы видѣли выше <sup>2)</sup>, что есть основаніе подозрѣвать и при электролизѣ нормальныхъ кислотъ образованіе перекисей, напр. перекиси сульфуріла, состава  $SO_4$ . А потому можетъ быть Бунге правъ въ своемъ предположеніи, что и соли нормальныхъ кислотъ разлагаются также какъ тіокислоты, т. е. все, что направляется къ аноду, является первоначально въ видѣ одного соединенія, которое уже потомъ распадается на кислородъ и ангидридъ кислоты.

До сихъ поръ мы разсматривали вторичныя реакціи, происходящія при электролизѣ, оставляя безъ вниманія вещество самихъ электродовъ. Но вещество электродовъ очень часто тоже играетъ роль въ явленіяхъ, сопровождающихъ электролизъ. Дѣйствіе электродовъ бываетъ тройное. Газы, кислородъ, водородъ, могутъ поглощаться веществомъ электродовъ, т. е. растворяться въ нихъ. Такъ платина насыщается водородомъ или кислородомъ. Подобнымъ же образомъ металы, выдѣляемые токомъ на ртутныхъ электродахъ, растворяются въ нихъ, образуя амальгамы. При электролизѣ аміачныхъ солей ртутный катодъ превращается въ тусклую очень объемистую массу такъ называемой амальгамы амонія, которую, какъ мы видѣли раньше <sup>3)</sup>, слѣдуетъ разсматривать какъ смѣсь газовъ, аміака и водорода, со ртутью. Затѣмъ вещество электрода можетъ вызывать контактнымъ дѣйствіемъ превращенія въ веществахъ, на немъ выдѣляющихся; такъ платина переводитъ озонъ въ кислородъ. Наконецъ вещество электрода можетъ вступать въ настоящія химическія реакціи. Такъ паладій, употребленный какъ отрицательный электродъ въ вольтметрѣ, образуетъ водородистый паладій. Анодъ изъ всѣхъ металовъ кромѣ золота и платиновыхъ металовъ окисляется электролитическимъ кислородомъ, напр. серебро превращается въ перекись и пр.; въ присутствіи же кислотъ, выдѣляющихся на анодѣ, эти металы растворяются даже въ жидкости.

<sup>1)</sup> Бунге, Къ вопросу объ электролизѣ химич. соедин., Кіевъ, 1870 или въ Jahresb. f. Ch. 1870, 155.

<sup>2)</sup> См. подстрочное примѣч. на с. 626.

<sup>3)</sup> См. гл. VI, 174.

Такъ мѣдный анодъ при электролизѣ мѣднаго купороса переходитъ постепенно въ растворъ, образуя вновь мѣдную купоросъ; не смотря на то, что при обыкновенной температурѣ сѣрная кислота въ присутствіи газообразнаго кислорода не дѣйствуетъ на мѣдь. Различіе это можетъ объясняться тѣмъ, что кислородъ выдѣляется при электролизѣ въ видѣ озона. При электролизѣ мѣднаго купороса съ мѣднымъ анодомъ можно достигнуть того, что ровно такое количество мѣди растворится изъ анода, какое выдѣлится на катодѣ. Только при большой плотности тока на анодѣ можетъ раствориться меньше мѣди, чѣмъ выдѣлится на катодѣ вслѣдствіе того, что сѣрная кислота и кислородъ выдѣляются въ такомъ большомъ количествѣ, что не успѣваютъ насыщаться мѣдью.

Познакомившись съ явленіями, происходящими при электролизѣ растворовъ, рассмотримъ какъ измѣняются они отъ *измѣненія силы и плотности тока*, отъ *температуры* и отъ *концентраціи* растворовъ. Вліянія этихъ измѣненій довольно разнообразны, потому что процессы происходящіе при электролизѣ, очень сложны и состоятъ изъ многихъ простыхъ превращеній, которыя могутъ относиться различно къ измѣненію условій электролиза. Только вліяніе силы тока оказывается одинаково во всѣхъ электролитическихъ разложеніяхъ: съ возрастаніемъ ея они ускоряются; подробности объ этомъ будетъ изложено ниже.

Измѣненіе *плотности тока* оказываетъ слѣдующія вліянія. Съ уменьшеніемъ плотности тока металлы получаютъ способность выдѣляться въ болѣе плотномъ состояніи на катодѣ, т. е. или покрываютъ его въ видѣ сплошнаго покрова или выдѣляются въ видѣ кристалловъ. Такъ напр. при выдѣленіи мѣди для гальванопластическихъ оттисковъ должно употреблять токи малой плотности; при большей же плотности тока мѣдь выдѣляется въ видѣ отдѣльныхъ агрегатовъ. Точно также серебро выдѣляется токами большой плотности въ видѣ аморфнаго чернаго порошка, а токами малой плотности въ видѣ бѣлыхъ кристалловъ (Кастнеръ, Риттеръ). Цинкъ и кадмій слабыми токами выдѣляются въ сплошномъ видѣ, а сильными—въ порошокъ. При большой плотности тока желѣзо выдѣляется въ губчатомъ видѣ, а при малой—въ сплошномъ. Затѣмъ вліяніе плотности тока сказывается на вторичныхъ реакціяхъ, производимыхъ токомъ, т. е. на дѣйствіи выдѣленныхъ веществъ на электролитъ, растворитель и электроды. Можно сказать, что болѣею частію, чѣмъ плотнѣе токъ, тѣмъ слабѣе происходятъ вторичныя реакціи, т. е. тѣмъ большая доля вещества выдѣленнаго токомъ является въ первоначальномъ своемъ состояніи. Быстрота электролиза въ этомъ случаѣ превышаетъ быстроту дальнѣйшей реакціи. Сюда относятся слѣдующія наблюденія. Образование солей закиси мѣди вслѣдствіе растворенія мѣди, выдѣленной на катодѣ, въ избыткѣ окисной мѣдной соли (въ  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ),



происходить тѣмъ значительнѣе, чѣмъ меньше плотность тока (Якоби, Юнасъ). Количество перекисей свинца, серебра, висмута, кобальта, марганца, образующихся на анодѣ при электролизѣ растворовъ солей этихъ металовъ бываетъ тѣмъ больше, чѣмъ меньше плотность тока (Веринке и другіе)<sup>4)</sup>. Металы разлагающіе воду, каковы щелочные и щелочно-земельные, могутъ быть получены электролизомъ изъ крѣпкихъ растворовъ или изъ твердыхъ солей смоченныхъ водою только при употребленіи токовъ большой плотности (Вунзепъ и др.). При электролизѣ крѣпкой азотной кислоты водородъ, выдѣляемый на катодѣ, весь идетъ на раскисленіе азотной кислоты, и только при большей плотности тока выдѣляется въ свободномъ состояніи (Шенбейнъ). Раствореніе мѣднаго анода при электролизѣ мѣднаго купороса замедляется, такъ что часть кислорода выдѣляется въ свободномъ видѣ, если плотность тока возрастаетъ. Если электролизъ сопровождается выдѣленіемъ газовъ, то выдѣленіе ихъ на электродахъ тѣмъ значительнѣе, чѣмъ меньше ихъ поверхность, при той же силѣ тока, потому что тѣмъ меньше газа успѣваетъ растворяться въ водѣ. Это особенно имѣетъ значеніе при употребленіи очень слабыхъ токовъ, потому что тогда можетъ даже случиться, что газъ вовсе не будетъ выдѣляться, не смотря на то, что токъ проходитъ сквозь жидкость. Это обстоятельство давало между прочимъ поводъ утверждать, что слабые токи могутъ проходить чрезъ жидкость, напр. чрезъ подкисленную воду, не разлагая ея (Фарадей). Употребляя проволочные электроды съ очень малою поверхностью, Буффъ доказалъ, что такіе слабые токи тоже производятъ выдѣленіе гремучаго газа изъ воды. При электролизѣ мѣдныхъ, серебряныхъ и другихъ солей въ водномъ растворѣ токи небольшой плотности выдѣляютъ только металлъ, при возрастаніи плотности наступаетъ моментъ, когда вмѣстѣ съ тяжелымъ металомъ выдѣляется на катодѣ водородъ.

При возвышеніи *температуры* проводимость тока электролитами возрастаетъ. Слѣдовательно при употребленіи той же батареи, сила тока увеличивается; значитъ въ 1 времени при болѣе высокой температурѣ разлагается токомъ больше вещества, чѣмъ при низкой. Съ другой стороны известно, что возвышеніе температуры само по себѣ способно разлагать хи-

<sup>4)</sup> Напротивъ того, образованіе перекиси водорода при электролизѣ растворовъ кислотъ возрастаетъ при увеличеніи плотности тока. Это противорѣчитъ высказанному сейчасъ замѣчанію, что вторичныя дѣйствія происходятъ тѣмъ слабѣе, чѣмъ больше плотность тока. Видеманъ объясняетъ вліяніе плотности тока на образованіе  $H_2O_2$  тѣмъ, что это соединеніе разлагается контактнымъ дѣйствіемъ платинового электрода, а при большой плотности тока образованіе  $H_2O_2$  происходитъ скорѣе, чѣмъ разложеніе ея дѣйствіемъ платины. Но если вѣрно предположеніе Броди, что на самомъ дѣлѣ образуется не перекись водорода, а перекись сульфурила, то и этотъ случай не составляетъ исключенія изъ общаго правила.

мическія соединенія; во-вторыхъ извѣстно, что нагреваніе вообще ускоряетъ большую часть процессовъ. Характеръ продуктовъ электролиза при возвышеніи температуры измѣняется въ направленіи противоположномъ тому, какъ измѣняется онъ при возрастаніи плотности тока. При болѣе высокихъ температурахъ продукты электролиза болѣею частію представляютъ менѣе активныя состоянія, чѣмъ при низкихъ. Количество озона и перекиси водорода при электролизѣ подкисленныхъ растворовъ мѣднаго купороса, хлористаго свинца, хлористаго золота и пр. уменьшается при возвышеніи температуры (Варбургъ). Сюда же относится наблюденіе Гейтера, подтвержденное Варбургомъ, что крѣпкая сѣрная кислота только при низкихъ температурахъ выдѣляетъ на катодѣ водородъ; при возвышеніи же температуры выдѣленіе водорода уменьшается, а вмѣсто того является сѣра, и при извѣстной температурѣ, зависящей отъ концентраціи раствора и вещества отрицательнаго электрода, выдѣленіе водорода совершенно прекращается. Такимъ образомъ всевозможныя вторичныя дѣйствія тока усиливаются при возрастаніи температуръ.

При электролизѣ водныхъ растворовъ характеръ продуктовъ зависитъ отъ *концентраціи растворовъ*. Во всѣхъ случаяхъ замѣчается, что выдѣленіе водорода на катодѣ уменьшается и выдѣленіе другихъ металловъ (Cu, Ag, Ba, Sr, Mg и пр.) увеличивается при возрастаніи крѣпости растворовъ. Для различныхъ солей конечно должно быть различно предѣльное содержаніе ихъ въ растворѣ, при которомъ на катодѣ осаждается металлъ безъ одновременнаго выдѣленія водорода. При возрастаніи содержанія соли въ растворѣ усиливается химическое дѣйствіе ея на выдѣляемое токомъ вещество. Такъ при электролизѣ двухлористой мѣди тѣмъ большее количество мѣди, выдѣляемой на катодѣ, превращается въ однохлористую мѣдь, чѣмъ крѣпче растворъ. При электролизѣ хлорнаго желѣза ( $Fe_2Cl_6$ ), если растворъ крѣпокъ, то желѣзо по мѣрѣ выдѣленія превращается въ  $FeCl_2$ ; если же растворъ слабъ, то оно превращается въ гидратъ окиси выдѣляя водородъ изъ воды. При электролизѣ водной соляной кислоты въ крѣпкихъ растворахъ выдѣляется на анодѣ только хлоръ, а въ слабыхъ—хлоръ въ смѣси съ кислородомъ. При выдѣленіи металловъ токомъ возрастаніе концентраціи содѣйствуетъ появленію ихъ въ сплошномъ и кристаллическомъ видѣ, но не въ порошокатомъ. Количество озона при электролизѣ слабой сѣрной кислоты возрастаетъ при возрастаніи концентраціи до извѣстной степени, при дальнѣйшемъ возрастаніи содержанія сѣрной кислоты оно уменьшается. Вліяніе концентраціи такимъ образомъ довольно разнообразно.

*Количество веществъ, выдѣляемыхъ токомъ.* Количественныя отношенія при электролизѣ опредѣляются двумя законами, открытыми Фарадеемъ (въ 1833 г.).

1) Количество разложеннаго вещества въ одно и тоже время пропорціо-нально силѣ тока, измѣренной тангенсомъ угла отклоненія магнитной стрѣлки. Такъ какъ быстрота электролиза пропорціональна силѣ тока, то одно и тоже вещество, будучи вставлено въ разныя мѣста одной и той же цѣпи, въ volta-метрахъ различнаго сопротивленія, въ равныя времена даетъ равныя коли-чества продуктовъ разложенія. Слѣдовательно здѣсь явленіе происходитъ нѣ-сколько иначе, чѣмъ въ тепловыхъ дѣйствіяхъ тока. Въ то время какъ токъ въ различныхъ частяхъ цѣпи можетъ обнаружить различныя выдѣленія тепла соотвѣтственно различной величинѣ сопротивленія этихъ частей, при электролизѣ напр. воды вольтметръ большаго сопротивленія даетъ ровно столько гремячаго газа, какъ вольтметръ малаго сопротивленія, вставленный въ ту же цѣпь.

2) Если токъ проходитъ послѣдовательно чрезъ нѣсколько сложныхъ ве-ществъ, которые разлагаются, то количества выдѣленныхъ токомъ веществъ относятся между собою какъ или какъ кратныя ихъ <sup>1)</sup>). Фарадей форму-лировалъ этотъ законъ нѣсколько иначе, но послѣдующія работы Бекерели, Буффа и др. заставили расширить формулированіе его. Въ силу этого за-кона, если токъ проходитъ сперва чрезъ подкисленную воду, потомъ чрезъ мѣдный купоросъ, чрезъ каломель, чрезъ сулему и пр., то на катодѣ вы-дѣляются на 1 ч. водорода, 31,6 ч. мѣди, 200 ч. ртути изъ каломели и 100 ч. ртути изъ сулемы. Въ тоже время на анодѣ выдѣляются 8 ч. кис-лорода изъ подкисленной воды, 8 ч. кислорода изъ мѣднаго купороса, 35,5 ч. хлора изъ каломели и 35,5 ч. хлора изъ сулемы. Пайные вѣса этихъ эле-ментовъ: водорода 1, мѣди 63,4, ртути 200, кислорода 16, хлора 35,5 ч. Такимъ образомъ въ приведенныхъ примѣрахъ выдѣленные на электродахъ количества элементовъ (электрическіе эквиваленты ихъ) или равны пайнымъ вѣсамъ или вдвое меньше. Но могутъ быть и другія отношенія.

Фарадей, открывшій эти законы, видоизмѣнялъ условія опыта различ-ными способами, дѣйствуя напр. токомъ то на растворъ, то на расплавлен-ное вещество въ отсутствіи воды, измѣняя концентрацію растворовъ, веще-ство электродовъ и пр., и результатъ былъ одинъ и тотъ же. Такъ онъ пропускалъ одинъ и тотъ же токъ чрезъ расплавленный хлористый свинецъ и чрезъ водный растворъ его, и количества свинца выдѣленнаго въ двухъ сосудахъ были одинаковы. Затѣмъ вмѣсто платиновыхъ электродовъ бралъ электроды изъ графита, мѣди, олова, но это не измѣнило количественныхъ отношеній между элементами, выдѣленными одновременно въ нѣсколькихъ сосудахъ, послѣдовательно проходимыхъ однимъ и тѣмъ же токомъ. Изъ этого Фарадей заключилъ, что химическое средство вещества электрода не

<sup>1)</sup> Въ такой формѣ изложенъ законъ Буффомъ (Liebig's Ann. 110, 284; 1859).

имѣетъ никакого вліянія на первичное выдѣленіе на немъ веществъ вслѣдствіе электролиза. Мы видѣли выше, что этимъ средством обуславливаются вторичные химическіе процессы, отъ тока независящіе непосредственно.

Если электролизу подвергается вещество, составленное изъ трехъ элементовъ, напр. окен-соль, то какъ показано было выше, на катодъ выдѣляется металлъ, а на анодъ все остальное, т. е. кислородъ и металлодъ. При этомъ часть кислорода является обыкновенно въ свободномъ видѣ, а все остальное въ видѣ ангидрида кислоты. Разложеніе этихъ тройныхъ соединений управляется тѣми же электролитическими законами, какъ и разложенія бинарныхъ соединений. Такъ напр. при электролизѣ, расплавленного борно-кислого свинца на катодъ выдѣляется 1 электрической эквивалентъ свинца, въ то время какъ въ вольтметрѣ, вставленномъ въ ту же цѣпь, выдѣляется 1 ч. водорода; на анодъ же выдѣляются 1 электр. эквив. кислорода и 1 электр. эквив. борнаго ангидрида. Тоже самое и при электролизѣ солей въ водныхъ растворахъ, съ тою только разницею, что тамъ ангидридъ кислоты соединяется по мѣрѣ своего образованія съ водою.

Если же въ растворѣ разлагается токомъ не только соль, но и вода, то сумма выдѣленного на катодъ водорода и метала (напр. мѣди) должна быть эквивалентна выдѣленному въ тоже время водороду въ вольтметрѣ. Тоже самое должно быть, если въ растворѣ 2 соли, напр. мѣдная и серебряная. Количественное отношеніе между 2-ми элементами, выдѣляемыми изъ одной и той же смѣси на одномъ и томъ же электродѣ измѣняется съ температурою, плотностью тока и относительными количествами смѣшанныхъ веществъ.

Послѣ Фарадея электролитическіе законы подвергались неоднократно опытной повѣркѣ. Пропорціональность разложенія силѣ тока была провѣряема Буффомъ <sup>1)</sup>. Въ цѣпи находилась тангенса бусоль и растворъ азотнокислаго серебра. Черезъ вставленіе въ цѣпь различныхъ сопротивленій, сила ока измѣнялась какъ 1:2:4. При этомъ въ равныя времена выдѣлялись количества серебра :0,1307, 0,2589 и 0,5183. Имѣ, а также Соре <sup>2)</sup> провѣряли и второй законъ Фарадея.

Пропорціональность разложенія силѣ тока позволяетъ пользоваться электролизомъ для измѣренія силы тока. Аппараты, въ которыхъ такое измѣреніе производится, называются вольтметрами.

*Движеніе жидкостей между электродами.* Электролизъ всегда сопровождается поступательнымъ движеніемъ частицъ въ жидкости: выдѣленные токомъ вещества, или такъ называемые *іоны*, собираются на двухъ

<sup>1)</sup> Buff, Lieb's Ann. 85; 1853 (Wiedemann, l. c. 473).

<sup>2)</sup> Soret, Ann. de Chim. Phys. [4] 42; 1854 (Wiedemann, l. c. 372), Buff, Lieb's Ann. 110; 4859.

противоположныхъ электродахъ; слѣдовательно изъ всей разлагаемой жидкости движутся въ двухъ противоположныхъ другъ другу направленіяхъ. Происходить особаго рода дифузія, отличающаяся отъ обыкновенной дифузіи тѣмъ, что она происходитъ независимо, по влѣдствію дѣйствія вѣкторной вѣбнней силы. Эта вѣбнняя сила, электрическій токъ, вообще, какъ извѣстно, способна вызывать различныя движенія: притягиваніе и отталкиваніе токовъ другъ другомъ, движеніе магнитовъ, разрывы и разбрасыванія проводниковъ, и пр. Точно также и въ жидкостяхъ обнаруживаются разнаго рода движенія во время электрическаго разряда въ нихъ.

Движенія, наблюдаемыя въ жидкостяхъ во время электролиза, бываютъ двухъ родовъ, или переносятся жидкость цѣлкомъ, безъ нарушенія ея однородности, отъ одного полюса къ другому (такъ называемый *электрическій эндосмосъ*), или токъ вызываетъ въ жидкости особаго рода дифузію, измѣняющую ея однородность (такъ называемое *движеніе ионовъ къ электродамъ*). Последняго рода движеніе повидимому само имѣетъ сложный характеръ и еще недостаточно выяснено.

*Электрическій эндосмосъ* представляетъ механическій переносъ частицъ жидкости отъ одного полюса къ другому, подобно тому какъ напр. переносятся частицы угля съ одного угольнаго электрода на другой, или какъ отталкиваются наэлектризованныя частицы воздуха отъ тѣла, ихъ наэлектризовавшаго. Этотъ переносъ стремится слѣдовательно нарушить горизонтальную поверхность жидкости, приподнять ее у одного полюса и опустить у другаго. Но такъ какъ это измѣненіе горизонтальной поверхности встрѣчаетъ сопротивленіе въ тяжести, то при пропусканіи тока чрезъ жидкость, находящуюся въ простомъ сосудѣ его обыкновенно не бываетъ. Чтобы доказать существованіе такого эндосмоса должно раздѣлить сосудъ на два отдѣла посредствомъ пористой перегородки и помѣстить электроды по обѣ стороны этой перегородки. Тогда равновѣсіе, нарушенное переносомъ частицъ жидкости изъ одного отдѣла сосуда въ другой, не можетъ быть такъ быстро восстановлено дѣйствіемъ тяжести, какъ при отсутствіи перегородки,

Это явленіе было открыто въ Москвѣ Рейссомъ (Reuss) въ 1807 г. Если помѣстить пробку изъ песку, глины и пр. въ стѣбъ трубки U, наполнить ее водою, опустить въ каждое колѣно по электроду и ввести въ гальваническую цѣпь, то жидкость кониается въ колѣнѣ, заключающемъ положительный электродъ, и повышается въ колѣнѣ, заключающемъ отрицательный электродъ. Чѣмъ хуже проводится токъ жидкостью, тѣмъ рѣзче выражено явленіе переноса жидкости. Если пористая перегородка, раздѣляющая два электрода, состоитъ изъ мелкихъ частицъ легко отрываеваемыхъ, напр. когда она образована глиною, то это движеніе воды увлекаетъ за собою и мелкія частицы, входящія въ составъ перегородки (Бекерель). Въ отсутствіи пористой

перегородки въ широкихъ сосудахъ мелкія частицы, суспензированныя въ жидкости, остаются во время пропуска гальваническаго тока безъ движенія (Фарадей). Но при дѣйствіи прерывистыхъ разрядовъ электричества большаго напряженія легкія суспензированныя частицы располагаются правильными рядами отъ одного электрода къ другому, какъ наблюдалъ Фарадей на обрѣзкахъ шелковинокъ, плавающихъ въ терпентинномъ маслѣ, въ которое погружены острія электродовъ и чрезъ которые пропускался рядъ искръ. Въ капиллярныхъ же трубкахъ суспензированныя частицы могутъ приходить въ движеніе по направленію къ одному изъ электродовъ и при дѣйствіи гальваническаго тока (Квинке, и др.). Быстрота движенія этихъ частицъ пропорціональна силѣ тока, она возрастаетъ вмѣстѣ съ плотностью его, но не зависитъ отъ разстоянія до электродовъ.

Законы электрическаго переноса жидкостей изучалъ Видеманнъ и нашелъ, что количество жидкости, переносимой въ 1 времени изъ одного отдѣла сосуда въ другой, прямо пропорціонально силѣ тока и не зависитъ ни отъ толщины перегородки, ни отъ ея поверхности.

Въ то время какъ вода и водные растворы переносятся токомъ отъ положительнаго полюса къ отрицательному, абсолютный спиртъ движется (по Квинке) отъ отрицательнаго полюса къ положительному. Терпентинное масло въ капиллярныхъ трубкахъ движется отъ положительнаго полюса къ отрицательному; въ тѣхъ же трубкахъ, покрытыхъ внутри тонкимъ слоемъ сѣры, оно движется въ обратномъ направленіи. Точно также движеніе суспензированныхъ твердыхъ частицъ въ капиллярныхъ трубкахъ происходитъ иногда отъ положительнаго электрода къ отрицательному, иногда наоборотъ. Чаше наблюдается движеніе суспензированныхъ частицъ отъ отрицательнаго полюса къ положительному, тогда какъ для жидкостей преимущественно наблюдалось обратное движеніе.

Рядомъ съ переносомъ всей жидкости и суспензированныхъ въ ней частицъ токъ производитъ еще другое движеніе, такъ называемое *движеніе ионовъ* къ электродамъ. Какъ уже упоминалось выше, это явленіе представляетъ особаго рода диффузію, имѣющую сложный характеръ. Дѣло въ томъ, что послѣ пропуска тока однородность раствора, находящагося между электродами оказывается измѣненною по направленію отъ одного электрода къ другому, и это измѣненіе основано частію на перенесеніи продуктовъ электролиза къ двумъ противоположнымъ электродамъ, частію на перенесеніи раствореннаго вещества отъ одного полюса къ другому. Растворенныя вещества повидимому могутъ такъ же переноситься отъ одного электрода къ другому, какъ переносятся суспензированныя частицы.

Представимъ себѣ, что подвергается электролизу растворъ мѣднаго купороса между платиновыми электродами, и что приборъ, въ которомъ совер-

нается электролизъ, можетъ быть во всякое время раздѣленъ на двѣ равныя половины какъ разъ на средній разстояніи между электродами; напр. когда электроды опущены въ два сосуда, и эти сосуды сообщаются между собою сифономъ, наполненнымъ тѣмъ же растворомъ и заключающимъ на средній стеклянный крайъ, закрывая который, мы разобщаемъ два равныя отдѣленія прибора. По окончаніи электролиза, по запертіи крана, опредѣлимъ все количество мѣди, находящейся въ сосудѣ *A*, заключающемъ катодъ, и затѣмъ въ сосудѣ *B*, заключающемъ анодъ. Количество металлической мѣди, выдѣленной на катодѣ, въ силу втораго электролитическаго закона, должно составлять 1 эквивалентъ съ количествомъ водорода, выдѣленнымъ въ тоже время въ вольтметрѣ. Поэтому еслибы электролизъ не усложнился электрическою диффузіею неразложившей соли, то въ сосудѣ *A*, содержащемъ катодъ, должно заключаться всей мѣди (выдѣленной въ видѣ метала и растворенной) на  $\frac{1}{2}$  эквивалента больше, чѣмъ до электролиза; а въ сосудѣ *B*, содержащемъ анодъ, количество всей мѣди должно уменьшиться на  $\frac{1}{2}$  эквивалента, которые перейдутъ въ сосудъ *A* и тамъ выдѣлятся въ видѣ метала. Такимъ образомъ послѣ электролиза количество всей мѣди въ сосудѣ *A* будетъ на 1 эквив. больше, чѣмъ въ сосудѣ *B*. На самомъ же дѣлѣ замѣчается, что все количество мѣди (выдѣленной и растворенной) въ отрицательномъ сосудѣ только на  $\frac{1}{3}$  эквив. больше, чѣмъ до электролиза. Слѣдовательно явленіе произошло такъ, что какъ будто часть раствореннаго мѣднаго купороса, во время электролиза, продиффундировала безъ разложенія отъ отрицательнаго электрода къ положительному. И именно  $\frac{1}{6}$  эквив. должны были перейти изъ *A* въ *B*, чтобы, несмотря на выдѣленіе 1 эквив. мѣди на катодѣ, все содержаніе ея въ сосудѣ *A* было бы только на  $\frac{1}{3}$  больше прежняго <sup>1)</sup>. Такимъ образомъ концентрація раствора у катода уменьшается быстрѣе, чѣмъ у анода; такъ что при достаточно долгомъ электролизѣ получаютъ наконецъ у катода чистую воду, какъ наблюдалъ Ковалевскій.

Движеніе іоновъ изучалось преимущественно Гитторфомъ <sup>2)</sup>, который изслѣдовалъ въ этомъ отношеніи множество солей. Онъ нашелъ, что дробь эквивалента, на которую превышаетъ содержаніе іона въ одной изъ половинъ сосуда, заключающаго электролитъ, различна для различныхъ іоновъ напр. для разныхъ металовъ, и для одного и того же метала она измѣняется при измѣненіи концентраціи раствора. Такъ при электролизѣ мѣднаго купо-

<sup>1)</sup> Потому что въ сосудѣ *A* вслѣдствіе электролиза пришло  $\frac{1}{2}$  эквив. мѣди. Значить, если до электролиза въ немъ было  $a$  эквивалентовъ мѣди, то потеря вслѣдствіе электрической дифузіи равна  $a + \frac{1}{2} - (a + \frac{1}{3}) = \frac{1}{6}$ .

<sup>2)</sup> Кроме того занимались этимъ вопросомъ Даніель, Видеманъ, Магнусъ, Вейсге.

роса, возрастаніе количества мѣди у катода составляетъ 0,276 эквивалента, когда на 1 ч. купороса 6,35 ч. воды въ растворѣ, 0,288 экв. когда 9,56 ч. воды, 0,325 экв. когда 18,08 ч. воды: при электролизѣ азотнокислаго серебра возрастаніе количества серебра у катода 0,532 экв., когда на 1 ч. соли 2,48 воды, 0,522 экв. когда 2,73 ч. воды, 0,505 экв. когда 5,18 ч. воды, 0,49 экв. когда 10,38 ч. воды. Соли повидимому движутся преимущественно къ положительному полюсу, а кислоты къ отрицательному. Особенно сильный переносъ къ положительному электроду представляютъ галлонныя соединенія кадмія и цинка, какъ въ водныхъ, такъ и въ спиртовыхъ растворахъ; напр. содержаніе іода у анода при электролизѣ іодистаго кадмія въ спиртовомъ растворѣ возрастаетъ (при извѣстной концентраціи) на 2 эквивалента, въ то время какъ въ вольтметрѣ выдѣляется 1 экв. серебра. Ни одна изъ другихъ солей не показывала такого сильнаго переноса.

Переносъ растворенныхъ веществъ отъ одного полюса къ другому объясняется различными способами. Гитторфъ объяснялъ напр. различною скоростью движенія двухъ іоновъ, выдѣленныхъ изъ соли, по двумъ противоположнымъ направленіямъ; д'Альмейда предполагалъ различную скорость электролиза у двухъ электродовъ, что уже прямо противорѣчитъ законамъ Фарадея; Бургуанъ объяснялъ разложеніемъ гидратовъ растворенныхъ веществъ, и пр. Изъ всѣхъ этихъ объясненій необходимо остановиться только на последнемъ такъ какъ оно дѣйствительно правдоподобно для нѣкоторыхъ растворенныхъ веществъ.

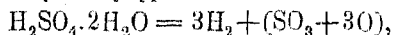
Бургуанъ <sup>1)</sup> наблюдалъ при электролизѣ раствора сѣрной кислоты слѣдующее. Если электролизъ производится въ сосудѣ раздѣленномъ на двѣ половины перегородкою съ тонкимъ отверстіемъ, допускающимъ проведеніе тока изъ одного отдѣленія въ другое, но затрудняющимъ самостоятельное перемѣшиваніе жидкости; то на каждый эквивалентъ водорода, выдѣляющагося на катодѣ, на анодѣ собирается не 1 эквивалентъ сѣрной кислоты, а меньше. Еслибы происходило разложеніе гидрата состава  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на  $\text{H}_2$  и  $\text{SO}_4$ , и затѣмъ не было бы электрической диффузіи, то на 1 экв.  $\text{H}$  (на катодѣ) долженъ отдѣляться въ положительномъ отдѣленіи сосуда 1 экв.  $\text{SO}_4$  ( $=^1_2$  ная), который, реагируя съ водою, даетъ 1 эквивалентъ кислорода и 1 экв. сѣрной кислоты. Поэтому послѣ электролиза въ положительномъ отдѣленіи прибора содержаніе сѣрной кислоты должно на 1 экв. превышать содержаніе ея въ отрицательномъ отдѣленіи. На самомъ же дѣлѣ оказывается, что оно превышаетъ только на  $\frac{1}{3}$  эквив. Это отношеніе, по опытамъ Бургуана, было постоянно при измѣненіи содержанія воды въ первоначальной жидкости отъ 3 до 125 эквив. на 1 эквив. кислоты <sup>2)</sup>. Изъ такого постоянства от-

<sup>1)</sup> Bourgoain, Jahresb. f. Ch. 1869, 151; 1872, 109.

<sup>2)</sup> Этому противорѣчатъ однако показанія Гитторфа, см. Wiedemann, l. с. 560.



ношенія Бургуанъ заключаетъ, что на самомъ дѣлѣ электролизу подвергается не гидратъ состава  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , какъ обыкновенно принимаютъ, а гидратъ  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  по слѣдующему уравненію:



въ которомъ дѣйствительно количество выдѣленнаго  $\text{SO}_3$  составляетъ  $\frac{1}{3}$  экв. по отношенію къ выдѣленному въ тоже время водороду. Но существованіе такого гидрата сѣрной кислоты не доказано. Бургуанъ электролизировалъ и другія кислоты и находилъ такое же явленіе: избытокъ кислоты въ положительномъ отдѣленіи прибора не равняется 1 эквиваленту, а всегда меньше. Такъ при разложеніи азотной кислоты отношеніе между кислотою, выдѣленною на анодѣ, и водородомъ такое, что какъ будто разлагается непосредственно гидратъ  $2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , при электролизѣ щавелевой кислоты разлагается гидратъ  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; и между тѣмъ существованіе этихъ двухъ гидратовъ въ растворѣ вѣроятно и по другимъ соображеніямъ <sup>1)</sup>. Этотъ взглядъ на электролизъ растворовъ распространяютъ и на другіе случаи. Такъ Бунге <sup>2)</sup> считаетъ вѣроятнымъ, что при дѣйствіи тока на растворъ мѣднаго купороса электролизу подвергается не безводная соль, а одноводный гидратъ,  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , причемъ на катодѣ выдѣляется  $\text{Cu}$  и  $\text{H}$ . Если принять затѣмъ, что этотъ водородъ вытѣсняетъ мѣдь изъ избытка соли, то сдѣлается понятнымъ, отчего на катодѣ разрушается больше мѣднаго купороса, чѣмъ на анодѣ. Синій цвѣтъ раствора, свойственный гидрату  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ , и пониженіе точки замерзанія воды соотвѣтственно закону Рудорфа не можетъ служить здѣсь препятствіемъ допущенію существованія гидрата  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ; потому что гидратъ  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  можетъ находиться въ состояніи диссоціаціи, и по мѣрѣ разложенія токомъ гидрата  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  будетъ постоянно образоваться новое количество его. Этотъ же гидратъ, какъ извѣстно, отличается особеннымъ постоянствомъ, потому что при нагреваніи, 5-ый пай воды уходитъ значительно труднѣе первыхъ 4-хъ.

Участіе гидратовъ при электролизѣ растворовъ не можетъ однако объяснить всѣ случаи переноса іоновъ, потому что переносъ раствореннаго вещества безъ разложенія его отъ одного электрода къ другому представляютъ и такія соли, для которыхъ образованіе гидратовъ неизвѣстно, напр. азотно-кислое серебро (Гитторфъ, Видеманъ), хлористый калий (Гитторфъ, Вейске), азотнокислое кали (Гитторфъ) и пр. Такимъ образомъ въ этихъ случаяхъ токъ способенъ переносить растворенное вещество такъ же, какъ переносить онъ въ извѣстныхъ условіяхъ суспензированное вещество <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Гидратъ щавелевой кислоты  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  существуетъ въ кристаллахъ, а относительно гидрата азотной кислоты ср. гл. IX, 262.

<sup>2)</sup> Бунге, Къ вопросу объ электролизѣ, 10.

<sup>3)</sup> Если не ошибаюсь, такой взглядъ на переносъ іоновъ высказанъ Видеманомъ.

Послѣ того, что мы знаемъ о способности электрическаго тока переносить частицы жидкихъ, твердыхъ и газообразныхъ веществъ отъ одного электрода къ другому, насъ не должно удивлять появленіе продуктовъ разложенія не гдѣ нѣкогда въ жидкости, а именно на электродахъ. То обстоятельство, что одни вещества являются на положительномъ, тогда какъ другія на отрицательномъ электродахъ, согласно съ тѣмъ, что какъ мы видѣли выше <sup>1)</sup>, направленіе «электрическаго эндосмоса» опредѣляется природою жидкости и природою веществъ, находящихся съ нею въ прикосновеніи. Совершенно такимъ же образомъ, какъ терпентинное масло въ стеклянныхъ трубкахъ движется въ одномъ направленіи, а въ трубкахъ, выложенныхъ внутри слоемъ сѣры, въ другомъ, іодъ изъ іодистаго калия движется къ положительному полюсу, а изъ бромистаго іода къ отрицательному. Трудность заключается въ томъ, что разложеніе происходитъ по всей длинѣ пути между электродами, и продукты разложенія выдѣляются на электродахъ; а между тѣмъ мы не видимъ непосредственно этого движенія. Это обстоятельство заставило Гротгуса (въ началѣ нынѣшняго столѣтія) высказать гипотезу, принимаемую большинствомъ физиковъ и въ наше время, что переносъ совершается посредствомъ поперебншаго соединенія и разложенія частицъ. Напр. разложилась гдѣ нибудь между электродами частица воды на водородъ и кислородъ. Водородъ тотчасъ же разлагаетъ сосѣднюю частицу воды, лежащую отъ 1-й частицы (которая только что разложилась) въ сторону отрицательнаго электрода, вытѣсняетъ водородъ этой частицы, а вытѣсненный водородъ разлагаетъ 3-ю частицу воды, лежащую еще ближе къ катоду, и т. д. пока наконецъ не разложится послѣдняя частица воды, лежащая подлѣ самого электрода. Водородъ, вытѣсненный изъ этой частицы водородомъ сосѣдней частицы, не имѣетъ рядомъ воды, которую могъ бы еще разложить, и потому выдѣляется въ свободномъ видѣ на электродахъ. Такая же исторія происходитъ и съ кислородомъ. Эта гипотеза Гротгуса принадлежитъ къ числу такихъ, которыя не доказываются, что видно изъ того, что, несмотря на существованіе ея болѣе  $\frac{1}{2}$  вѣка и на очень большую извѣстность ея въ наукѣ, она всетаки не получила какихъ либо доказательствъ въ свою пользу. Съ другой стороны, нельзя также утверждать, чтобы никакое другое объясненіе было немислимо кромѣ объясненія Гротгуса. Ибо, если мы предположимъ, что продукты разложенія являются въ крайне раздробленномъ видѣ, при томъ сохраняютъ эту раздробленность до тѣхъ поръ, пока не встрѣтятъ твердую поверхность проводящую электричество (металлической электродахъ); то дѣлается понятнымъ, отчего движеніе ихъ невидимо непосредственно, и дѣлается видимымъ только на электродахъ. Это конечно гипотеза, но она служитъ доказательствомъ, что гипотеза Гротгуса не единственно-возможная.

<sup>1)</sup> См. с. 636.

*Превращеніе силъ при электролизѣ.* Электролизу подвергаются экзотермическія соединенія, т. е. образованныя съ выдѣленіемъ тепла; поэтому при разложеніи ихъ токомъ должна быть сообщена энергія, утраченная ими во время соединенія. Въ гальваническомъ токѣ энергія переносится по проводникамъ изъ мѣста прикосновенія разнородныхъ веществъ, служащихъ источникомъ электричества, къ тому мѣсту гдѣ обнаруживается эта энергія какими нибудь дѣйствіями, и въ томъ числѣ электролизъ. Мы видѣли въ гл. V, что началомъ обнаруженія электричества служитъ прикосновеніе разнородныхъ веществъ. Но если прикосновеніе не возобновляется, или если не сообщается тепло одной изъ точекъ прикосновенія разнородныхъ веществъ; то тока не получается. Способы возобновленія прикосновенія могутъ быть различны, въ гидро-электрическихъ цѣпяхъ прикосновеніе обыкновенно возобновляется вслѣдствіе химической реакціи между металлами и жидкостями. Но мы видѣли, что по опытамъ Бекереля, возобновленіе поверхности прикосновенія металла съ жидкостью простымъ, механическимъ, движеніемъ его, можетъ тоже вызвать электрическій токъ въ замкнутой цѣпи. Затѣмъ токъ, проходя чрезъ жидкость гальваническаго элемента, разлагаетъ ее; и потому образованіе тока въ обыкновенныхъ гальваническихъ батареяхъ всегда сопровождается химическими превращеніями въ самихъ элементахъ. При этомъ оказывается, что въ обыкновенныхъ гидро-электрическихъ элементахъ существуетъ извѣстная количественная связь между работою, производимую токомъ во всей цѣпи, (а слѣдовательно и электролизомъ) и химическими реакціями, происходящими въ самомъ элементѣ, служащемъ источникомъ тока.

Работа тока, производимая при электролизѣ химическаго соединенія, почти пропорціональна количеству тепла, поглощаемого веществомъ при разложеніи. Правда, что во время электролиза происходитъ еще движеніе частицъ къ электродамъ, на что тоже затрачивается нѣкоторое количество силы, такъ какъ это движеніе производится не самостоятельнымъ взаимодействіемъ частицъ (какъ бываетъ напр. при дифузіи), а подъ вліяніемъ импульса, находящагося внѣ ихъ и заключающагося въ гальваническомъ токѣ; но эта затрата въ сравненіи съ главною затратою силы на разложеніе незначительна, и ею обыкновенно пренебрегаютъ. Такъ какъ тепло, поглощаемое при электролизѣ веществомъ, которое разлагается, пропорціонально количеству разложеннаго вещества, то работа тока тоже пропорціональна этому количеству. Это положеніе составляетъ первый электролитическій законъ Фарадея: количество разложеннаго вещества пропорціонально силѣ тока. И измѣреніе силы тока вольтметромъ есть въ сущности измѣреніе силы по ея работѣ.

Такъ какъ химическое дѣйствіе тока одинаково во всѣхъ частяхъ цѣпи, при чемъ количества разнородныхъ веществъ разлагаемыхъ одновременно однимъ и тѣмъ же токомъ, пропорціональны ихъ электрическимъ эквивален-

тамъ; то въ жидкостяхъ, входящихъ въ составъ самихъ гальваническихъ элементовъ, должны разложиться количества веществъ, эквивалентныя количествамъ веществъ, подвергаемыхъ электролизу тѣмъ же токомъ въ то же время. Такимъ образомъ, чтобы выдѣлить напр. 1 эквивалентъ водорода изъ воды въ вольтметрѣ, нужно неизбежно разложить въ тоже время 1 эквивалентъ воды или другаго электролита въ самомъ гальваническомъ элементѣ. И если, какъ въ большинствѣ гальваническихъ элементовъ, электроположительнымъ металломъ будетъ цинкъ, то на немъ выдѣлится 1 эквивалентъ кислорода, который окислитъ цинкъ, и такимъ образомъ для разложенія 1 эквивалента воды въ вольтметрѣ потребуется растворить 1 экв. цинка въ самомъ гальв. элементѣ. Если употребляется батарея изъ многихъ элементовъ, соединенныхъ послѣдовательно, то въ каждомъ изъ нихъ происходитъ тоже самое, и слѣдовательно одновременно съ разложеніемъ 1 экв. воды въ 1 вольтметрѣ растворится столько эквивалентовъ цинка, сколько элементовъ входитъ въ составъ батареи.

Фавръ <sup>1)</sup> старался опредѣлить непосредственными измѣреніями связь между количествомъ тепла, поглощаемымъ при электролизѣ и количествомъ тепла, которое выдѣляется въ химической реакціи, происходящей въ самомъ элементѣ, и которое служитъ источникомъ потенциальной энергіи, переносимой въ цѣпи изъ одного мѣста въ другое. Фавръ измѣрилъ въ калориметрѣ количество тепла, выдѣляемое 5 гальв. элементами, которые состояли изъ цинка, слабой сѣрной кислоты и платины; и нашелъ, что внутри самихъ элементовъ на 1 эквивалентъ цинка, растворившагося во всей батарее (слѣдовательно на  $\frac{1}{5}$  экв. въ каждомъ элементѣ), выдѣлилось 7,975 кал. Такъ какъ по его опредѣленію при раствореніи 1 экв. цинка въ сѣрной кислотѣ въ батарею выдѣляется 19,954 кал., то на работу тока въ самихъ элементовъ въ приведенномъ опытѣ потреблялось  $19,954 - 7,975 = 11,979$  к. Въ томъ же опытѣ находился въ цѣпи вольтметръ съ подкисленною водою, въ немъ конечно разложилась  $\frac{1}{5}$  эквив. воды, при чемъ должно было поглотиться 6,747 кал., величина слѣдовательно значительно меньшая той, которая составляетъ расходъ выдѣляемой энергіи при раствореніи цинка въ батарею. Такъ какъ въ этомъ опытѣ проводники были коротки и вообще малаго сопротивленія, и никакой работы кромѣ электролиза не производилось, то значить теплота во время электролиза затрачивается въ вольтметрѣ на что то еще кромѣ потенциальной энергіи продуктовъ разложенія. Дѣйствительно, въ вольтметрѣ кромѣ скрытаго тепла въ продуктахъ электролиза выдѣляется явное тепло, Фавръ объясняетъ это выдѣленіе въ обыкновенномъ вольтметрѣ, содержащемъ подкисленную воду тѣмъ, что водородъ и кисло-

<sup>1)</sup> Favre, Jahresb. f. Ch. 1866, 88.

родъ выделяются при электролизѣ въ активныхъ состояніяхъ, въ которыхъ они заключаютъ больше потенціальной энергіи чѣмъ въ обыкновенныхъ состояніяхъ. А потому трата тепла на электролизъ превышаетъ величину 6,747. Затѣмъ по выдѣленіи изъ воды большая часть этихъ двухъ газовъ превращается въ обыкновенныя свои состоянія и это сопровождается выдѣленіемъ тепла. Но излишекъ затрачиваемого на электролизъ тепла можетъ происходить и отъ другой причины. Ибо калориметрическіе опыты надъ электролизомъ производились обыкновенно не съ чистою водою, а съ разбавленною сѣрною кислотою, и на самомъ дѣлѣ электролизу подвергается по всей вѣроятности не вода, а гидратъ сѣрной кислоты. Для разложенія же этого гидрата на сѣрный ангидридъ, водородъ и кислородъ, нужно затратить не только теплоту горѣнія водорода, но и теплоту, развиваемую при соединеніи сѣрнаго ангидрида съ водою; а эта теплота очень значительна. Уже вслѣдствіе одной этой причины поглощеніе тепла вольтаметромъ должно превышать обыкновенную теплоту горѣнія водорода. Выдѣленный на анодѣ сѣрный ангидридъ является тамъ не въ свободномъ видѣ, а вновь соединяется съ водою, которая находится въ избыткѣ, и потому вновь долженъ освободить то тепло, которое было затрачено токомъ на разложеніе гидрата на воду и ангидридъ. Электровозбудительная сила поляризаціи въ вольтаметрѣ точно также можетъ быть результатомъ не одного только соединенія водорода съ кислородомъ, но соединенія водорода, кислорода и сѣрнаго ангидрида, или можетъ быть водорода и перекиси сульфурила. Изъ опредѣленной электровозбудительной силы поляризаціи въ водяномъ вольтаметрѣ, Восха вычисляетъ слѣдующія количества тепла, поглощаемыя вольтаметромъ при разложеніи воды <sup>1)</sup>.

Имена наблюдателей, измѣрившихъ электровозб. с. поляризаціи въ вольтаметрѣ.	Электровозб. с. поляризаціи въ вольтам., если электроз. с. элемента Даниеля=1.	Количество тепла, поглощаемое при электролизѣ 9 гр. воды, вычисленное изъ электровозб. с. поляризаціи.
Буффъ	2,47	58,60 больш. кал.
Сванбергъ	2,28	54,10 »
Уитстонъ	2,33	55,26 »
Ленцъ и Савельевъ	2,34	55,43 »
Восха	2,32	54,96 »

Къ этому нужно прибавить, что Фавръ, какъ упомянуто выше, опредѣлялъ калориметрическимъ путемъ поглощеніе тепла вольтаметромъ въ 11,98 к. на  $\frac{1}{6}$  эквивалента воды, и слѣдовательно 59,9 к. на 9 гр. воды. Такимъ образомъ найденныя числа для тепла, поглощеннаго при электролизѣ разбавленной сѣрной кислоты колеблются отъ 54,1 до 59,9 к. на 1 эквив.;

<sup>1)</sup> Voscha, Ann. de Chim. Phys. [3], 65, 367; 1862 (въ резерватѣ Verdet сама же работа напечатана въ Pogg. Ann. 101, 103, 105; 1857—1858).

среднее же изъ всѣхъ этихъ опредѣленій 56,37. Между тѣмъ по прямымъ термохимическимъ опредѣленіямъ:

при соединеніи Н съ О въ воду	выдѣл. 34,5 к. на 1 экв.
» » $\text{SO}_2$ съ $\text{H}_2\text{O}$ въ $\text{H}_2\text{SO}_4$	» 9,9 <sup>1)</sup> »
» растворенія $\text{H}_2\text{SO}_4$ въ избытокѣ воды	» 8,8 <sup>2)</sup> »

---

Всего 53,2

Изъ этого видно, что реакція разложенія раствореннаго гидрата сѣрной кислоты на водородъ, кислородъ и сѣрный ангидридъ поглощаетъ количество тепла немногимъ меньше того, которое найдено при электролизѣ. Небольшой избытокъ тепла, найденный послѣднимъ путемъ, можетъ быть и происходить отъ выдѣленія кислорода и водорода въ активномъ состояніи <sup>3)</sup>.

Не все тепло, выдѣляемое въ реакціи, происходящей въ гальваническомъ элементѣ, потребляется на работы производимыя токомъ внѣ батареи; часть всегда выдѣляется въ видѣ тепла въ самомъ элементѣ. Фавръ <sup>4)</sup> заставлялъ токъ производить только выдѣленіе тепла, безъ какой либо другой работы и измѣрялъ въ калориметрѣ это выдѣленіе тепла. Для этого онъ погружалъ гальваническіе элементы и проводники въ муфели своего ртутнаго калориметра, и при этомъ нашелъ, что все тепло выдѣляемое въ цѣпи, какъ въ самихъ элементахъ, такъ и въ проводникахъ замыкающихъ ихъ, приблизительно равно количеству тепла, выдѣляемаго при совершеніи той же самой реакціи, которая даетъ начало току, если бы она совершалась внѣ замкнутой цѣпи <sup>5)</sup>. Затѣмъ онъ опредѣлялъ, какая доля всего тепла выдѣляется въ батареѣ, и какая доля въ проводникѣ ее замыкающемъ: оказалось, что тѣмъ больше сопротивленіе проводника въ сравненіи съ сопротивленіемъ батареи, тѣмъ большая доля теплоты реакціи приходится на проводникъ и тѣмъ меньшая на батарею. Если сопротивленіе проводника незначительно, то почти все тепло, способное выдѣлиться въ данной реакціи, выдѣляется въ самой батарее. То тепло, которое выдѣляется въ самой батарее, и которое не равно нулю даже при самыхъ большихъ сопротивленіяхъ части цѣпи внѣ батареи, по мнѣнію Фавра, есть слѣдствіе электролиза, происходящаго въ самихъ элементахъ; именно оно представляетъ тепло, выдѣляющееся при совершеніи вторичныхъ превращеній, напр. перехода выдѣленныхъ элементовъ изъ актив-

<sup>1)</sup> По Вертелю.

<sup>2)</sup> По Шоундлеру.

<sup>3)</sup> Нужно, впрочемъ, имѣть въ виду, что превращеніе озона въ кислородъ выдѣляетъ по Вертелю +4,9 к. на 8 гр. кислорода.

<sup>4)</sup> Favre, Ann. de Chim. Phys. [3], 40, 293; 1854.

<sup>5)</sup> Совпаденіе чиселъ, однако, не вполне удовлетворительное; ср. числа, приводимыя Фавромъ въ цитированной сейчасъ статьѣ съ теплотою растворенія цинка въ кислоту (19,954 к.), приводимую Фавромъ въ Jahresb. f. Ch. 1866, 88.

наго состоянія въ обыкновенное, и т. п., другими словами здѣсь происходить тоже самое, что и въ вольтметрѣ.

Изъ только что приведенныхъ опытовъ Фавра видно, что способность тока производить работу, или сила тока пропорціональна количеству тепла выдѣляемаго въ реакціи, служащей источникомъ тока. А такъ какъ сила тока по закону Ома прямо пропорціональна электровозбудительной силѣ, то значить и электровозбудительная сила пропорціональна количеству тепла, выдѣляемому въ реакціи, дающей токъ. Слѣдовательно та реакція, которая выдѣляетъ больше тепла, даетъ при прочихъ равныхъ условіяхъ и болѣе сильный токъ. Напр. электровозбудительная сила въ элементѣ, образованномъ цинкомъ, азотною кислотою и платиною, меньше, чѣмъ въ элементѣ, образованномъ изъ цинка, сѣрною кислоты и платины; и дѣйствительно при реакціи 1 экв. цинка на азотную кислоту должно выдѣлиться  $+18,0$  к., а при реакціи 1 экв. цинка на сѣрную кислоту должно выдѣлиться  $+19,9$  к. (Томсенъ). Это является однако въ противорѣчіи съ тѣмъ, что было говорено въ V гл. (с. 148), гдѣ было показано, что электровозбудительная сила, измѣренная Кольраушемъ (посредствомъ электрометра) при прикосновеніи разнородныхъ веществъ оказывается вовсе непропорціональною количествомъ выдѣляемаго тепла въ реакціяхъ, такъ напр. платина съ азотною кислотою давала большую электровозб. с., чѣмъ цинкъ съ сѣрною кислотою. Противорѣчіе это можетъ быть разрѣшено вполнѣ только новыми опытами, хотя существуютъ попытки объясненія нѣкоторыхъ изъ явленій, наблюденныхъ Кольраушемъ. Такъ малую электровозб. с. при прикосновеніи цинка съ сѣрною кислотою объясняютъ присутствіемъ въ цинкѣ постороннихъ металовъ, которые относятся къ кислотѣ въ электрическомъ отношеніи противоположно цинку и оттого уменьшаютъ электрическую разность. По этой же причинѣ амальгамированный цинкъ представляетъ съ кислотою большую электрическую разность, чѣмъ не амальгамированный; ибо предполагается, что во время натирания поверхности цинка ртутью удаляются посторонніе металы, что впрочемъ не доказано. Это предполагаемое удаленіе постороннихъ металовъ съ поверхности цинка дѣлаетъ амальгамированный цинкъ нерастворимымъ въ кислотахъ, такъ какъ по Делариву химически чистый цинкъ въ кислотахъ нерастворимъ. Но едва ли этого рода объясненія могутъ вполнѣ разрѣшить указанное противорѣчіе. Стоитъ только вспомнить, что Вегерель получалъ токъ при вращеніи платиновой пластинки въ водѣ, а Линманъ замѣчалъ измѣненіе электрической разности между ртутью и водою всякій разъ, когда ртуть приходила въ движеніе. Поэтому мнѣ кажется возможнымъ, что электровозбудительная сила, обнаруженная при однократномъ прикосновеніи металла съ жидкостью, когда не успѣетъ установиться электролизъ этой жидкости, различна по величинѣ отъ электровозбудительной силы прикосновенія

тѣхъ же веществъ. если оно длится долгое время, какъ обыкновенно въ батареяхъ, въ которыхъ за первымъ приспособленіемъ наступаетъ и продолжается во все время дѣйствія ихъ электролизъ. Все наблюденія, старающіяся установить пропорціональность электровозбудительной силы количеству тепла, выделяемаго въ реакціи, именно относятся къ такимъ случаямъ продолжительнаго приспособленія, сопровождаемаго электролизомъ <sup>1)</sup>.

*Разложенія, производимыя электрическимъ разрядомъ, имѣющимъ высокую температуру.* Сюда относятся все разложенія производимыя электрическою искрою, тихимъ разрядомъ и вольтовой дугою. Общая черта этихъ способовъ разряда состоитъ въ выдѣленіи тепла сопровождающемъ разрядъ. Но мы знаемъ, что электролизъ тоже сопровождается выдѣленіемъ тепла въ электролитъ, и потому рѣзкаго различія между нимъ и этими формами разряда быть не можетъ. Особенность послѣднихъ состоитъ скорѣе въ количествѣ выделяемаго тепла и въ высокой температурѣ, чѣмъ въ самомъ фактѣ выдѣленія тепла. Именно искра, тихій разрядъ и вольтова дуга представляютъ выдѣленіе тепла столь значительное, что совершается большею частью накаиваніе частицъ проходимыхъ электричествомъ. Исключеніе представляетъ мало изслѣдованная форма тихаго разряда, именуемая *темнымъ разрядомъ* (*dunkle Entladung*), а также возможно, что въ свѣтящемся тихомъ разрядѣ выдѣленіе свѣта отчасти, какъ въ фосфоресцирующихъ тѣлахъ, самостоятельное, а не вслѣдствіе высокой температуры. Электролизъ имѣетъ ту характерную черту, что на электродахъ выдѣляются разнородные продукты разложенія. Но разложенія искрою, и пр., не на столько еще изучены, чтобы можно было утверждать, что и въ нихъ не происходитъ ничего подобнаго.

Электрическая искра получается, когда разрядъ, при достаточно сильномъ напряженіи электричества, совершается между двумя проводниками чрезъ непроводникъ—газы, воду, терпентинное масло, спиртъ, стекло и пр., и самый разрядъ, отрывистый. Искра представляетъ переходъ электричества чрезъ узкій продольный слой частицъ, которыя при этомъ накаиваются до очень высокой температуры. При измѣненіи условій, искра можетъ постепенно переходить въ тихій разрядъ, несопровождаемый трескомъ, свойственнымъ искрѣ. Тихій разрядъ можетъ проходить видимо, или отъ одного проводника къ другому чрезъ непроводникъ, или изъ проводника въ непроводникъ, постепенно ослабѣвая и теряясь въ послѣднемъ, вслѣдствіе распространенія на большую поверхность подобно расходящимся лучамъ; напр., когда

<sup>1)</sup> Фавръ (*Ann. de Chim. Phys.* [3], 40, 309; 1859) прямо говоритъ, что для полученія точныхъ чиселъ необходимо производить измѣреніе выделяемаго тепла не тотчасъ по погруженіи цинка и платины въ серную кислоту, а спустя нѣкоторое время. Онъ, впрочемъ, даетъ этому факту не то объясненіе, какое дано здѣсь.



электричество вытекаетъ изъ конца наэлектризованнаго проводника въ видѣ свѣтовой кисти или сплошнаго свѣченія (Glimmlight). Какъ въ томъ, такъ и въ другомъ случаѣ тихій разрядъ отличается отъ искры еще тѣмъ, что совершается чрезъ болѣе широкіе поперечные разрѣзы, чѣмъ искра, а потому и напряженіе электричества и температура въ каждой частицѣ обыкновенно ниже чѣмъ въ искрѣ.

Такъ называемая вольтова дуга, получаемая пропусканіемъ гальваническаго тока чрезъ два электрода, между которыми находится газъ, представляетъ тоже тихій разрядъ. Для полученія его требуется очень сильная гальваническая батарея и для начала явленія необходимо, чтобы или электроды касались другъ друга въ моментъ замыканія тока, или перескочила бы между ними искра. Поэтому полагаютъ, что переходъ электричества въ этомъ случаѣ совершается главнымъ образомъ посредствомъ механически оторванныхъ частицъ, перелетающихъ съ одного электрода на другой <sup>1)</sup>.

Цвѣтъ искры, тихаго разряда и вольтовой дуги, а слѣдовательно и спектры ихъ, зависятъ какъ отъ природы веществъ, образующихъ концы электродовъ, такъ и отъ природы газа, проходимаго разрядомъ. Вліяніе вещества электродовъ на характеръ свѣта обуславливается тѣмъ, что всегда отрываются мельчайшія частицы отъ оконечностей электродовъ, и эти оторванные частицы, перелетающія съ одного электрода на другой, накаляются такъ же, какъ и частицы газа, лежащаго между электродами. Относительное количество этихъ оторванныхъ частицъ, зависящее въ свою очередь отъ сѣвленія вещества электродовъ и другихъ обстоятельствъ, опредѣляетъ характеръ спектра свѣтящагося разряда, дѣлая его то по преимуществу спектромъ газа, лежащаго между полюсами, то спектромъ веществъ, образующихъ электроды.

Электрическая искра способна разлагать многія очень постоянныя газообразныя вещества, которыя не удавалось разложить непосредственнымъ нагрѣваніемъ всей массы газа. Обыкновенно принимаютъ, что разложеніе обуславливается здѣсь исключительно высокою температурою, соединенною съ очень быстрымъ охлажденіемъ. Но не слѣдуетъ упускать изъ виду, что при разрядѣ искрою совершается не одно только нагрѣваніе проходимыхъ частицъ, но въ тоже время онѣ служатъ проводникомъ скрытой силы, именуемой электрическимъ токомъ. Поэтому очень возможно, что нѣкоторыя изъ

<sup>1)</sup> О тихомъ разрядѣ и искрѣ см. также въ XV гл., с. 436. Способы полученія тихаго разряда, вольтовой дуги и искры см. въ учебникахъ физики. Приборы для дѣйствія тихаго разряда на газы изобразилъ между прочимъ Бертелло въ Ann. de Chim. Phys. [5], 10, 75; 1877. Кроме того см. статьи Дю-Монселя Бабо, Гузо, Буало, Броди и др., употреблявшихъ тихій разрядъ для различныхъ цѣлей.

разложеній, производимых искрою, не удастся осуществить такимъ же возвышеніемъ температуры безъ содѣйствія электричества.

Токомъ искръ были разлагаемы водяной паръ, углекислота, окись углерода, болотный газъ, ацетиленъ, цианъ, амиакъ, окислы азота, сѣроводородъ, сѣрнистый ангидридъ, фосфористый водородъ, хлористый водородъ<sup>1)</sup>. Многи изъ этихъ разложеній ограничены предѣломъ, потому что продукты разложенія способны тоже соединяться подъ вліяніемъ электрической искры. Во многихъ случаяхъ одинъ изъ элементовъ, выдѣленныхъ дѣйствіемъ искры, способенъ при условіяхъ опыта соединяться съ избыткомъ не разложеннаго вещества, и такимъ образомъ въ числѣ продуктовъ разложенія являются, какъ и во многихъ случаяхъ обыкновеннаго термоллиза или электролиза, новыя степени соединенія тѣхъ же элементовъ, которые образуютъ разлагаемое соединеніе. Такъ сѣрнистый ангидридъ распадается на сѣру и сѣрный ангидридъ (Девиль, Буффъ, и Гофманъ) окись углерода даетъ углекислоту (Девиль). Изъ разложеній, ограниченныхъ предѣломъ, вслѣдствіе способности выдѣленныхъ элементовъ вновь соединяться при дѣйствіи искры, можно назвать разложеніе амиака (Девиль) и ацетилена (Бертелло). Предѣлъ разложенія амиака однако близокъ къ 100%, т. е. остается только очень немного амиака не разложеннымъ на водородъ и азотъ. И здѣсь, какъ всегда въ реакціяхъ, ограниченныхъ предѣломъ, реакція разложенія идетъ до конца, если поглощать какимъ либо способомъ одинъ изъ продуктовъ разложенія. Такъ болотный газъ можно разложить искрами совершенно, если поглощать ацетиленъ по мѣрѣ его образованія амиачнымъ растворомъ закиси мѣди. Предѣлъ разложенія искрами ацетилена зависитъ отъ давленія, подъ которымъ находится газъ; такъ при измѣненіи давленія отъ 0,41 до 3,46 метровъ ртути около 12,0% при давленіи 0,31 м. 6,5% при давленіи отъ 0,10 до 0,23 м. 3,1—3,5% ацетилена остаются въ смѣси газовъ неразложенными при продолжительномъ пропусканіи искръ (Бертелло). Извѣстно, что водородъ вновь соединяется съ углеродомъ въ ацетиленъ при дѣйствіи вольтовой дуги. Поэтому нужно принять, что на пути искры устанавливается равновѣсіе между водородомъ, газообразнымъ углеродомъ и ацетиленомъ. Дѣйствительно, если пресѣчь путь искры холоднымъ предметомъ, напр. стеклянною палочкою, то на ней осаждаются налетъ угля; и разложеніе ацетилена въ такомъ случаѣ должно идти дальше, потому что одно изъ участвующихъ веществъ удаляется изъ сферы взаимодѣйствія по мѣрѣ образованія своего.

Разложеніе углекислоты на кислородъ и окись углерода и водянаго пара, на кислородъ и водородъ, какъ показалъ Бертелло, не достигаетъ никакого

<sup>1)</sup> См. Plücker, Jahresb. f. Ch. 1857, 22. Buff u. Hoffmann, ib. 1860, 26. Andrews u. Tait, ib. 31; Deville, ib. 1865, 59; Berthollet Ann. de Chim. Phys.; [4], 18, 156; 1869.

постояннаго предѣла. Именно, если пропускать электрическія искры напр. черезъ углекислоту и время отъ времени брать изъ евдіометра небольшія порціи газа и анализировать, то оказывается, что по мѣрѣ продолженія опыта количество углекислоты въ смѣси постоянно убываетъ, но затѣмъ начинаетъ возрастать, достигаетъ нѣкотораго максимума, опять уменьшается и т. д. безъ конца. Эти максимумы и минимумы тоже не представляютъ постоянныхъ чиселъ. Все это видно изъ слѣдующей таблицы, въ которой показано процентное содержаніе углекислоты послѣ извѣстнаго времени пропусканія тога искръ.

Послѣ 5 минутъ	13,0	Послѣ 84 минутъ	7,0
» 12 »	10,0	» 110 »	6,0
» 14 »	9,5	» 128 »	6,0
» 24 »	7,5	» 143 »	5,0
» 39 »	5,5	» 153 »	7,0
» 54 »	10,0	» 163 »	10,0
» 99 »	12,5		

Бертело объясняетъ такое неправильное отношеніе углекислоты (и водянаго пара) къ дѣйствию искръ тѣмъ, что искра кромѣ непосредственнаго дѣйствія на тѣ частицы газа, чрезъ которыя она проходитъ, оказываетъ вліяніе своею высокою температурою на сосѣднія частицы, не лежація въ ея пути, и эти два дѣйствія по всей вѣроятности различны. Такъ непосредственное дѣйствіе искры на частицы, проходимыя ею, можетъ имѣть результатомъ очень малый предѣлъ неразложеной углекислоты, тогда какъ нагревательное дѣйствіе ея на сосѣднія частицы можетъ вызывать въ нихъ реакцію соединенія окиси углерода и кислорода (и даже взрывъ—какъ наблюдали Буффъ и Гофманъ). Такимъ образомъ, когда послѣ извѣстнаго времени дѣйствія искры непосредственно на ея пути получается смѣсь  $\text{CO}$ ,  $\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , способная горѣть медленно или быстро (смотря по процентному содержанію углекислоты, что опять зависитъ отъ длины искры и можетъ быть отъ другихъ условій) наступаетъ соединеніе окиси углерода съ кислородомъ сначала въ частицахъ, лежащихъ близъ искры и распространяется потомъ далѣе, что можетъ происходить или вслѣдствіе выдѣленія тепла въ реакціи соединенія  $\text{CO}$  съ  $\text{O}$ , или вслѣдствіе диффузіи несгорѣвшихъ частицъ въ со-сѣдство съ искрою.

Большая часть газовъ, разлагаемыхъ искрами, разлагается и тихимъ разрядомъ, причемъ бываетъ различіе двойкаго рода: предѣлъ разложенія можетъ получиться иной, и продукты разложенія могутъ быть другіе. Вліяніе на предѣлъ видно напр. на разложеніи аміака, который искрами разлагается почти совершенно, а при дѣйствіи тихаго разряда оставляетъ неразложеными 3% (Бертело). Слѣдующіе примѣры разложеній, производимыхъ тихимъ разрядомъ, показываютъ особенности получаемыхъ при этомъ продук-

товъ. Такъ углекислота разлагается тихимъ разрядомъ полифе, чѣмъ искрами, и кислородъ является частію въ видѣ озона. Окись углерода дѣйствіемъ тихаго разряда разлагается на углекислоту и конденсированные окислы углерода, главнымъ образомъ  $C_2O_3$  (Броди, Бертелло). Подобнымъ же образомъ сѣроводородъ распадается отъ дѣйствія тихаго разряда на водородъ, сѣру и многосѣристый водородъ; селеноводородъ относится такъ же. Фосфористый водородъ даетъ водородъ и твердый фосфористый водородъ  $P_2H$ . Углеводороды ( $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ) даютъ ацетиленъ, водородъ и конденсированные углеводороды (Бертелло). Вообще, при дѣйствіи тихаго разряда замѣчается стремленіе къ образованію конденсированныхъ соединеній, заключающихъ много аевъ элементовъ въ молекулѣ. Вѣроятно образованіе этихъ уплотненныхъ продуктовъ имѣетъ своею причиною сравнительно низкую температуру тихаго разряда <sup>1)</sup>.

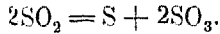
**Разложенія производимыя свѣтомъ или фотолизъ.** Способность разлагаться свѣтомъ, подобно способности къ электролизу, не представляетъ такого общаго свойства химическихъ соединеній, какъ ихъ термолизъ. Поэтому разложенія, производимыя свѣтомъ, сдѣлались извѣстны сравнительно недавно, около того же времени, когда узнали о способности электрическаго тока производить разложенія, т. е. въ концѣ прошлаго или въ началѣ нынѣшняго столѣтія. Съ тѣхъ поръ сдѣлалось извѣстно уже много веществъ, разлагаемыхъ свѣтомъ при такихъ температурахъ, при которыхъ они въ темнотѣ не разлагаются. Вместе съ этимъ познавались также изомерныя превращенія и соединенія, вызываемыя свѣтомъ <sup>2)</sup>. Такимъ образомъ въ наукѣ явился цѣлый классъ свѣточувствительныхъ веществъ, т. е. веществъ, способныхъ такъ или иначе превращаться при дѣйствіи свѣта. Какъ извѣстно, этого рода вещества нашии себѣ примѣненіе въ фотографіи, а въ послѣднее время показали присутствіе подобныхъ веществъ въ свѣтчатой оболочкѣ глаза и вѣроятное участіе ихъ въ процессѣ видѣнія. Здѣсь однако я не буду разсматривать всѣхъ превращеній, вызываемыхъ свѣтомъ. Часть изъ нихъ, фотосинтезъ, была уже разсмотрѣна въ XV гл.; объ изомерныхъ превращеніяхъ, вызываемыхъ свѣтомъ, придется говорить въ послѣдней главѣ. Поэтому здѣсь ограничусь только разложеніями, производимыми свѣтомъ.

*Вещества, разлагаемая свѣтомъ.* Не имѣя возможности перечислять всѣ эти вещества, приведу только наиболѣе извѣстныя. Сѣристый ангидридъ

<sup>1)</sup> О разложеніи газовъ тихимъ разрядомъ см. Berthelot, Ann. de Chim. Phys. [5] 10; рефер. этой работы въ Ж. Х. О. 1877, № 1.

<sup>2)</sup> Нужно замѣтить, впрочемъ, что одна группа реакцій, совершаемыхъ подъ вліяніемъ свѣта, выцвѣтаніе растительныхъ красокъ на солнцѣ, извѣстно какъ фактъ уже съ незапамятныхъ временъ.

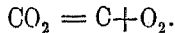
разлагается свѣтомъ, какъ въ видѣ газа, такъ и въ видѣ воднаго раствора. Въ томъ и другомъ случаѣ реакція происходитъ такъ же, какъ при нагреваніи или при дѣйствіи электрическихъ искръ: образуется сѣра и сѣрный ангидридъ,



Разложение газообразной сѣрнистой кислоты наблюдалъ Моренъ (въ 1869). Водный растворъ  $\text{SO}_2$  по наблюденіямъ Лѣва (Loew, 1870) въ теченіи двухъ мѣсяцевъ дѣйствія на него солнечнаго свѣта оставался совершенно прозрачнымъ, но затѣмъ начала выдѣляться сѣра и образоваться сѣрная кислота <sup>1)</sup>. Разложение сѣрнистой кислоты свѣтомъ интересно въ виду химической аналогіи сѣрнистой кислоты съ углекислотою, которая разлагается свѣтомъ въ растеніяхъ. Для сѣрнистаго углерода, другаго аналога углекислоты тоже указано разложеніе подъ вліяніемъ свѣта. По наблюденіямъ Сидо, чистый сѣрнистый углеродъ при сохраненіи въ темнотѣ одного или въ прикосновеніи съ серебромъ, ртутью, не измѣняется; но при дѣйствіи прямаго солнечнаго свѣта въ теченіи нѣсколькихъ мѣсяцевъ сѣрнистый углеродъ, какъ одинъ, такъ и въ прикосновеніи съ серебромъ и другими металлами измѣняется, выдѣляя твердое клочковатое вещество краснаго цвѣта. При дальнѣйшемъ изученіи этого разложенія Сидо показалъ, что этотъ красный осадокъ имѣетъ составъ односѣрнистаго углерода; вмѣстѣ съ тѣмъ въ растворѣ найдена сѣра, такъ что при дѣйствіи свѣта, по всей вѣроятности, происходитъ такая реакція.



Сама углекислота, какъ извѣстно разлагается растеніями подъ вліяніемъ не только прямаго солнечнаго свѣта, но и разсѣяннаго свѣта. При этомъ на каждый объемъ углекислоты, поглощенный растеніемъ, выдѣляется 1 объемъ кислорода. Изъ этого видно, что углекислота образуетъ здѣсь какой-то газообразный продуктъ возстановленія. Выдѣленіе изъ углекислоты объема кислорода, равнаго ея собственному, отвѣчаетъ полному распаденію ея на углеродъ и кислородъ.

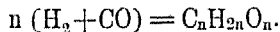


Но уголь при этомъ не является въ свободномъ видѣ. Одновременно съ выдѣленіемъ кислорода замѣчается въ растеніяхъ (тоже не иначе какъ подъ вліяніемъ свѣта) накопленіе гидратовъ углерода, и главнымъ образомъ крахмала. Составъ гидратовъ углерода:  $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ , т. е. какъ бы соединеніе углерода съ водою. Поэтому въ процессы усвоенія углекислоты растеніями, участвуетъ необходимо вода, и мы не можемъ сказать, выдѣляется ли дѣй-

<sup>1)</sup> Раньше Морена и Лева Стассъ наблюдалъ, что водный растворъ сѣрнистой кислоты подъ вліяніемъ свѣта измѣняется.

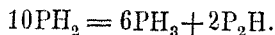
<sup>2)</sup> Sidot, C. R. 74 (Jahresb. 1872, 131), ib. 81 (Jahresb. 1875, 184).

ствительно кислородъ одною углекислою, и углеродъ въ моментъ выдѣленія соединяется съ водою, или кислородъ образуется чрезъ разложеніе углекислоты и воды, первой до окиси углерода, а второй до водорода, и затѣмъ остатки соединяются:



Такимъ образомъ механизмъ этого основнаго процесса въ питаніи и ростѣ растений остается до сихъ поръ неизвѣстенъ. Способна ли углекислота одна сама по себѣ, разлагаться отъ дѣйствія свѣта, хотя бы только до окиси углерода и въ самомъ незначительномъ количествѣ, тоже остается пока неизвѣстнымъ. Во всякомъ случаѣ, если даже такое разложеніе происходитъ, то оно должно быть очень слабо въ сравненіи съ разложеніемъ углекислоты свѣтомъ въ присутствіи растительной кѣтки; потому что иначе, оно было бы давно замѣчено.

Изъ соединений, образованныхъ одними металлоидами и способныхъ разлагаться отъ дѣйствія свѣта, можно назвать еще жидкій фосфористый водородъ и азотную кислоту. Жидкій фосфористый водородъ, имѣющій составъ  $\text{PH}_2$ , разлагается свѣтомъ на газообразный и твердый фосфористый водородъ (П. Тенаръ):



Безводная или очень крѣпкая азотная кислота, какъ извѣстно, краснѣетъ на свѣту, выдѣляя въ тоже время кислородъ (Шееле, Гей-Люсакъ). Вѣроятно здѣсь происходитъ та же реакція, какъ при нагрѣваніи:



Гораздо больше извѣстно свѣточувствительныхъ веществъ между металлическими производными. Изъ металлическихъ окисловъ разложеніе свѣтомъ наблюдалось на окиси ртути <sup>1)</sup>, закиси ртути <sup>2)</sup>, окиси серебра <sup>3)</sup>, окиси золота, перекиси свинца <sup>4)</sup>. Эти разложенія совершаются въ твердомъ состояніи этихъ веществъ и обнаруживаются переменною ихъ цвѣтовъ. Совершенно нейтральный растворъ трехъ-хлористаго золота при стояніи въ стеклянномъ сосудѣ обнаруживаетъ постепенное выдѣленіе металлическаго золота, въ видѣ сплоннаго слоя на сторонѣ стклянки, обращенной къ свѣту (Берцелиусъ). Чувствительны къ свѣту хлористыя соединения серебра, мѣди, ртути, бромистыя соединения серебра и мѣди, іодистыя соединения серебра, ртути (закисное), мѣди и свинца. Но происходятъ ли во всѣхъ этихъ слу-

<sup>1)</sup> Подъ водою на солнечномъ свѣтѣ выдѣляетъ кислородъ, чернѣетъ и образуетъ закись ртути (Донованъ).

<sup>2)</sup> На дневномъ свѣтѣ разлагается на ртуть и окись ртути (Донованъ).

<sup>3)</sup> Въ сухомъ видѣ, при полномъ отсутствіи органическихъ веществъ (Гентъ, Нунт).

<sup>4)</sup> Указано Деви и потомъ Векерелемъ.

чаяхъ разложенія или только изомерныя превращенія—не вполне выяснено. Нѣсколько подробнѣе слѣдуетъ остановиться на свѣточувствительности галлоидныхъ соединеній серебра, такъ какъ они были предметомъ болѣе многочисленныхъ изслѣдованій.

Шееле показалъ, что хлористое серебро, представляющее въ свѣжеприготовленномъ состояніи бѣлый осадокъ, темнѣетъ на свѣту, выдѣляя въ то же время хлоръ; въ темнотѣ же остается безъ измѣненія. Послѣ Шееле измѣненія хлористаго серебра на свѣту изучались много разъ, но уяснить вполне это явленіе не удалось и до сихъ поръ. Начиная съ Шееле, большинство химиковъ принимали, что при этомъ происходитъ настоящее разложеніе съ выдѣленіемъ хлора, но существуетъ также мнѣніе (Бибры), что потемнѣніе хлористаго серебра состоитъ въ простомъ изомерномъ превращеніи; при чемъ выдѣленію хлора несомнѣнно доказанному, почему-то не приписывается значенія. Но и тѣ, которые принимаютъ разложеніе, не согласны между собою относительно продуктовъ разложенія. Большинство принимаетъ, что рядомъ съ хлоромъ образуется полухлористое серебро,  $Ag_2Cl$  (Ветцларъ, А. Фогель, Даусонъ, Германъ Фогель, Бекерель и др.). Но нѣкоторые находятъ болѣе вѣроятнымъ, что хлористое серебро разлагается на хлоръ и серебро; это принималъ Шееле, а послѣ него Гутри, Дрэперъ, Даванъ и другіе. Причина такого разногласія заключается въ томъ, что хлористое серебро, выставленное даже на сильный свѣтъ темнѣетъ только на поверхности, внутри же остается бѣлымъ. Выдѣленіе хлора несомнѣнно доказано качественными реакціями, но выдѣленіе это такъ незначительно, что не удавалось его обнаружить потерю въ вѣсѣ хлористаго серебра (Г. Фогель, Бибра). Бибра <sup>1)</sup> оставлялъ хлористое серебро на долгое время подъ дѣйствіемъ свѣта, перемѣшивая безпрестанно вещество, и всетаки не могъ замѣтить уменьшенія въ вѣсѣ. Такимъ образомъ нельзя было выдѣлить темноцвѣтный продуктъ дѣйствія свѣта на хлористое серебро и анализировать его; пришлось ограничиться изученіемъ однихъ качественныхъ измѣненій, претерпѣваемыхъ потемнѣвшимъ хлористымъ серебромъ при дѣйствіи на него различныхъ реактивовъ.

Чистое хлористое серебро, сухое и во влажномъ состояніи, сплавленное или природное, находясь въ свѣтломъ мѣстѣ, темнѣетъ болѣе и болѣе. Осажденное или сплавленное хлористое серебро принимаетъ при этомъ фіолетовый цвѣтъ, переходящій подъ конецъ въ буровато-фіолетовый. Потемнѣніе не доходитъ однако до чернаго цвѣта (Г. Фогель). Измѣненіе цвѣта происходитъ какъ въ присутствіи воздуха, такъ и въ отсутствіи его (Гутри), слѣдовательно оно не основано на вытѣсненіи хлора кислородомъ. Одноре-

1) v. Vibra, Journ. f. pr. Ch. [2], 12, 39; 1875.

менно съ потемнѣніемъ хлористаго серебра замѣчаютъ выдѣленіе слѣдовъ хлора, открываемаго по запаху, по окрашиванію воды въ желтый цвѣтъ, если осадокъ выставленъ на свѣтъ подъ водою, и по окрашиванію іодокрахмальной бумажки, повѣшенной надъ сухимъ хлористымъ серебромъ во время его инсолированія. Если хлористое серебро инсолируется подъ водою, то въ ней появляются слѣды соляной кислоты <sup>1)</sup>. Что касается самого потемнѣвшаго вещества, то оно ничего не отдаетъ азотной кислотѣ; изъ чего и заключаютъ, что въ немъ нѣтъ металлическаго серебра. Съ другой стороны при обработкѣ воднымъ аміакомъ, часть переходитъ въ растворъ, часть въ осадкѣ. Въ растворѣ получается хлористое серебро, а въ осадкѣ, который сѣраго цвѣта, находится металлическое серебро. Доказательствомъ послѣдняго служитъ то, что осадокъ при нажиманіи стеклянною палочкою получаетъ бѣлый цвѣтъ и блескъ серебра, а также то, что онъ растворяется безъ остатка въ азотной кислотѣ. А такъ какъ полухлористое серебро, приготовленное другимъ путемъ <sup>2)</sup>, относится къ аміаку совершенно такъ же, то и заключаютъ, что потемнѣвшее отъ свѣта хлористое серебро есть тоже полухлористое серебро. Правда, что  $Ag_2Cl$  приготовленное дѣйствіемъ хлоридовъ на серебро чернаго цвѣта и изъ лимоннокислой закиси серебра—темнобураго; тогда какъ хлористое серебро отъ дѣйствія свѣта принимаетъ фіолетовое окрашиваніе. Но Г. Фогель показалъ, что это можетъ происходить отъ значительной примѣси въ послѣднемъ случаѣ бѣлаго хлористаго серебра. И дѣйствительно, если облить соляною кислотою кристаллическую окись серебра, немного разложившуюся подъ вліяніемъ свѣта, или черное соединеніе закиси серебра съ закись-окисью желѣза <sup>3)</sup>; то образуется совершенно такое же фіолетоваго цвѣта вещество, какъ хлористое серебро, измѣненное свѣтомъ. Вотъ главныя соображенія, заставляющія принимать, что фіолетовое хлористое серебро, образовавшееся подъ вліяніемъ свѣта, содержитъ полухлористое серебро,  $Ag_2Cl$ . Изъ приведенныхъ реакцій оспариванію подвергается преимущественно отношеніе фіолетоваго хлористаго серебра къ азотной кислотѣ. Съ одной стороны утверждаютъ (Гутри), что серебро, выдѣленное свѣтомъ изъ хлористаго серебра, можетъ находиться въ пассивномъ состояніи, подобномъ пассивному желѣзу. На это можно только замѣтить, что пока подобнаго пассивнаго серебра, приготовленнаго какимъ-либо инымъ способомъ, неизвѣстно. Съ другой стороны, Вибра приводитъ свое

<sup>1)</sup> Образование  $HCl$  объясняется способностью хлора вытѣснять кислородъ изъ воды подъ вліяніемъ свѣта.

<sup>2)</sup> Дѣйствіемъ двухлористой мѣди или хлорнаго желѣза на металлическое серебро или дѣйствіемъ соляной кислоты на лимоннокислую закись серебра.

<sup>3)</sup> Получается дѣйствіемъ раствора желѣзнаго купороса на аміачное азотно-кислое серебро.



наблюденіе, по которому низшая степень окисленія серебра, получаемая дѣйствіемъ соляной кислоты на лимоннокислую закись серебра, обладаетъ способностью при дѣйствіи азотной кислоты переходить частію въ растворъ; именно до 20% вещества при этомъ растворяется въ азотной кислотѣ. Тогда какъ изъ фіолетоваго хлористаго серебра азотная кислота не растворяетъ ни слѣда. Этотъ фактъ можетъ только указывать, что вещество образующееся при дѣйствіи свѣта на обыкновенное хлористое серебро и продуктъ дѣйствія соляной кислоты на лимоннокислую закись серебра не тождественны; но истожество можетъ быть основано на изомеріи, а не на одной только разницѣ въ составѣ. Во всякомъ случаѣ выдѣленіе хлора при изолированіи хлористаго серебра наблюдалось несомнѣнно и многими наблюдателями, въ томъ числѣ и самимъ Биброю. Что Бибра, не смотря на это выдѣленіе хлора, не замѣтилъ уменьшенія въ вѣсѣ, показываетъ только, что разложилось очень незначительное количество вещества и что качественные признаки хлора чувствительнѣе обыкновенно употребляемыхъ химическихъ вѣсовъ<sup>1)</sup>.

Измѣненіе хлористаго серебра, производимое свѣтомъ, т. е. потемнѣніе его и выдѣленіе хлора не происходитъ въ темнотѣ при нагрѣваніи довольно сильномъ. Такъ можно расплавить хлористое серебро, что совершается выше 200°, безъ малѣйшаго потемнѣнія его (Шульцъ-Селакъ). При болѣе же высокой температурѣ, хлористое серебро вѣроятно диссоциируетъ.

Бромистое серебро, которое принимаетъ на свѣту сначала сѣрый цвѣтъ и подъ конецъ грязный сѣро-фіолетовый, по изслѣдованіямъ Г. Фогеля, относится какъ хлористое, т. е. тоже образуетъ при этомъ низшую степень обрѣженія, вѣроятно  $Ag_2Br$ . Фогель тоже наблюдалъ выдѣленіе слѣдовъ брома (по окрашиванію іодо-крахмальной бумажки) при дѣйствіи свѣта на  $AgBr$ .

Іодистое серебро представляетъ нѣсколько иные отношенія къ свѣту, чѣмъ хлористое серебро. Во-первыхъ, не всѣ видоизмѣненія, или говоря точнѣе, не всѣ препараты іодистаго серебра обладаютъ свѣточувствительностью. Тогда какъ хлористое серебро въ различныхъ препаратахъ представляетъ различіе только въ количественномъ отношеніи, по чувствительности къ свѣту имѣютъ всѣ. Во-вторыхъ, здѣсь никому не удалось обнаружить выдѣленіе іода при дѣйствіи свѣта, не смотря на то, что существуютъ

<sup>1)</sup> Въ IV гл. (131) я высказался нѣсколько иначе о потемнѣвшемъ хлористомъ серебръ; болѣе подробное изученіе относящейся сюда литературы показало мнѣ, что изомерія фіолетоваго серебра съ бѣлымъ—дѣло далеко не доказанное. О продуктахъ дѣйствія свѣта на хлористое серебро см. Gmelin, Handb. III, 615 (1853); Guthrie, Jahresb. f. Ch. 1857, 254; Draper, ib.; H. Vogel, Pogg. Ann. 119, 500 (1863); Becquerel, la Lumière II, 61 (1868); v. Bibra, l. c.

столь чувствительные реактивы на іодъ. Выдѣленіе не происходило даже тогда, когда дѣйствіе свѣта соединялось съ нагреваніемъ іодистаго серебра (Ш.-Селакъ). Поэтому разложеніе іодистаго серебра дѣйствіемъ свѣта подвергается еще большому оспариванію, чѣмъ фотолизъ хлористаго серебра.

Я упомянулъ сейчасъ, что іодистое серебро относится совершенно различно къ свѣту, смотря по способу приготовленія. Имѣемъ ли мы здѣсь физическую изомерию, или это различіе обуславливается присутствіемъ другихъ веществъ,—тоже рѣшить невозможно. Іодистое серебро, получаемое осажденіемъ азотнокислаго серебра *избыткомъ* іодистаго калия, отъ свѣта вовсе не измѣняется (Шнаусъ, Г. Фогель, Рейссигъ)<sup>1)</sup>. Этотъ осадокъ ( $\text{AgI}_2$  Г. Фогеля) порошковатый, плохо садится на дно, проходитъ сквозь фильтръ и вообще дурно процѣживается и промывается. Напротивъ того измѣняются отъ свѣта: іодистое серебро, осажденное избыткомъ азотнокислаго серебра (Шнаусъ, Г. Фогель) и іодистое серебро, образованное на поверхности серебрянной пластинки дѣйствіемъ паровъ іода (Дагеръ и другіе). Іодистое серебро, получаемое осажденіемъ іодистаго калия избыткомъ азотнокислаго серебра и промывкою водою до исчезанія реакціи на серебро въ фильтратѣ, названо Фогелемъ  $\text{AgI}_3$ ; оно представляетъ творожистый осадокъ, который легко садится на дно и хорошо процѣживается.  $\text{AgI}_3$  окрашено гуще въ желтый цвѣтъ, чѣмъ  $\text{AgI}_2$ . Последнее вовсе не измѣняетъ своей окраски при дѣйствіи свѣта, тогда какъ  $\text{AgI}_3$  окрашивается на свѣту въ сѣрый цвѣтъ съ зеленоватымъ оттѣнкомъ. Іодистое серебро, образуемое на серебрянной пластинкѣ при дѣйствіи паровъ іода (какъ при приготовленіи пластинокъ для дагеротипа), относится въ этомъ случаѣ какъ  $\text{AgI}_3$ , т. е. тоже темнѣетъ подъ вліяніемъ свѣта. Эти два свѣточувствительные препарата іодистаго серебра претерпѣваютъ на свѣту и другое измѣненіе, къ которому способны также  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$ , и которое состоитъ въ томъ, что несолированное вещество пріобрѣтаетъ способность осаждавать на своей поверхности, предпочтительно предъ другими поверхностями, капли ртути при охлажденіи ея паровъ на дагеротипныхъ пластинкахъ или металлическое серебро въ моментъ его возстановленія изъ раствора.  $\text{AgI}_2$  не имѣетъ этой способности.

Не смотря на неудачныя попытки доказать выдѣленіе іода изъ несолированного іодистаго серебра, нѣкоторые (Даванъ, Бекерель, Шульцъ-Селакъ) все-таки считаютъ болѣе вѣроятнымъ разложеніе, чѣмъ простую изомерию; при чемъ говорятъ, что выдѣленіе іода слишкомъ незначительно, чтобы обнаружиться реактивами. Но возможно, что и безъ выдѣленія іода происходитъ

<sup>1)</sup> По Шульцъ-Селаку оно измѣняется тоже отъ дѣйствія свѣта, но гораздо слабѣе, чѣмъ далѣе описанное видоизмѣненіе  $\text{AgI}_3$ .

при дѣйствіи свѣта химическая реакція. Въ самомъ дѣлѣ, при дѣйствіи свѣта на іодистое серебро, находящееся на Дагеровой пластинкѣ, присутствуетъ подъ слоемъ его металлическое серебро, и потому возможно, что іодъ при дѣйствіи свѣта не выдѣляется, а передается отъ іодистаго серебра (которое само переходитъ въ полуіодистое) металлическому серебру. Въ пользу такого мнѣнія Ш. Селакъ <sup>1)</sup> приводитъ свой опытъ, въ которомъ іодировался тонкій слой серебра, осажденный на стеклѣ въ видѣ зеркала, и затѣмъ подвергался дѣйствію свѣта. Въ іодистое серебро былъ превращенъ только верхній слой серебра, такъ что подъ нимъ оставался непосредственно на стеклѣ слой нетронутаго метала. Послѣ дѣйствія свѣтоваго изображенія на эту пластинку со стороны, покрытой іодистымъ серебромъ, оказывалось, что въ мѣстахъ, соотвѣтствующихъ наиболѣе свѣтлымъ частямъ изображенія, не только темнѣло іодистое серебро, но исчезалъ также металлическій слой, т. е. терялъ свою зеркальность, что легко было видѣть при разматриваніи пластинки сзади. Что же касается  $AgI_2$ , получаемаго осажденіемъ іодистаго калия избыткомъ азотнокислаго серебра, то здѣсь мыслимо другое объясненіе.  $AgI_2$  неизмѣняющееся само по себѣ при дѣйствіи свѣта, темнѣетъ, если выставлено на свѣтъ подъ растворомъ азотнокислаго серебра. Возможно, что и  $AgI_2$  содержитъ примѣсь азотнокислаго серебра, неудаляемаго промывками водою (подобно азотнокислому бариту изъ сѣрно-кислаго) и затѣмъ при дѣйствіи свѣта іодъ по мѣрѣ выдѣленія изъ іодистаго серебра реагируетъ съ азотнокислымъ серебромъ, образуя быть можетъ тоже полуіодистое серебро (Рейсслъ <sup>2)</sup>).

Кромѣ галоидныхъ соединеній серебра свѣтъ разлагаетъ многія органическія соли его, представляющія обыкновенно безцвѣтные кристалы или бѣлые осадки, которые часто чернѣютъ подъ вліяніемъ свѣта, напр. муравьинокислое серебро, щавелевокислое серебро; послѣднее при слабомъ нагрѣваніи.

Свѣтъ разлагаетъ затѣмъ нѣкоторыя соли окиси желѣза, когда онѣ находятся въ растворѣ. Такъ основная азотнокислая окись желѣза, (по Шереръ-Кестнеру <sup>3)</sup>), разлагается на окись желѣза (остающуюся въ растворѣ) и среднюю азотнокислую соль. Тоже разложеніе можно произвести нагрѣваніемъ. Растворъ щавелевокислой окиси желѣза въ щавелевой кислотѣ, не измѣняющійся въ темнотѣ даже при нагрѣваніи до  $100^{\circ}$ , разлагается дѣйствіемъ свѣта, выдѣляя углекислоту и осажая щавелевокислую закись же-

<sup>1)</sup> Schulz-Sellack, Pogg. Ann. 143, 446; 1871.

<sup>2)</sup> О продуктахъ дѣйствія свѣта на  $AgI$  см. Hermann Vogel, Pogg. Ann. 119, 502 (1863); Reissig, Jahresb. f. Ch. 1865, 280; Becquerel, la Lumière, II; Schulz-Sellack, l. c.

<sup>3)</sup> Scheurer-Kestner, Jahresb. f. Ch. 1859, 211.

лѣза <sup>1)</sup>). Феррицианистый калий (красная соль Гмелина), находясь въ водномъ растворѣ, разлагается отъ дѣйствія свѣта, образуя фероцианистый калий (желтое синильное кали) (Гершель). Нитропруссидное кали разлагается съ выдѣленіемъ окиси азота, образуя тоже желтое синильное кали (Руссент). Хлорноватистокислыя соли при дѣйствіи прямого солнечнаго свѣта образуютъ кислородъ, хлористый металл и хлорноватокислую соль (Шенбейнъ); ту же реакцію, какъ извѣстно, претерпѣваютъ хлорноватистокислыя соли при нагрѣваніи. Пары азотнокислаго амиака разлагаются свѣтовыми лучами съ выдѣленіемъ окиси азота и какого-то трудно-летучаго вещества (Тиндаль). Растворы молибденовой кислоты въ сѣрной (а по нѣкоторымъ показаніямъ и азотнокислый растворъ молибденоваго амиака), щавелевокислой окиси урана въ водѣ и пр., тоже разлагаются свѣтомъ. По наблюденіямъ Шене саморазложеніе перекиси водорода, происходящее при обыкновенной температурѣ въ темнотѣ, замѣтно ускоряется подѣ влияніемъ свѣта.

Если теперь просмотримъ только что перечисленныя разложенія, совершаемыя свѣтомъ, то увидимъ слѣдующее. Фотолизу подвергаются твердыя вещества (напр. окиси благородныхъ металловъ), жидкія вещества (многіе растворы, сѣрнистый углеродъ) и газы (сѣрнистый ангидридъ, пары аммиаконитрита). Но главное физическое состояніе здѣсь не безразлично, потому что въ твердомъ состояніи невозможна дифузія веществъ, самостоятельное перемѣшиваніе ихъ по мѣрѣ нарушенія ихъ однородности. Тогда какъ въ газахъ и жидкостяхъ при нарушеніи однородности дифузія тотчасъ начинается и постоянно приносить къ сторонѣ, обращенной къ источнику свѣта, новыя еще неразложенныя частицы. Разложеніе жидкихъ веществъ нерѣдко сопровождается образованіемъ твердыхъ продуктовъ, нерастворимыхъ въ жидкости, или газовъ, что конечно тоже содѣйствуетъ безпрестанному приведенію неразложенныхъ частицъ въ сферу дѣйствія. Такимъ образомъ мы видимъ что въ жидкомъ и газообразномъ состояніи разложеніе свѣтомъ должно быть въ большинствѣ случаевъ полное (если только при данныхъ условіяхъ не существуетъ обратности, т. е. возобновленія разлагаемаго вещества). Твердыя же вещества только тогда дадутъ полное разложеніе, безъ содѣйствія внѣшняго перемѣшиванія, если продукты разложенія поверхностныхъ слоевъ не поглощаютъ тѣхъ свѣтовыхъ лучей, которые разлагаютъ данное вещество. А такъ какъ очень часто этой прозрачности не бываетъ, то и наблюдается въ большинствѣ случаевъ разложеніе твердыхъ веществъ свѣтомъ только на поверхности. Поэтому количество разложеннаго вещества бываетъ небольшое и отличить настоящее разложеніе отъ изомернаго превращенія дѣлается затруднительно.

<sup>1)</sup> Döbereiner, Lieb'ig's Ann. 3, 339; 1832. После Диберейнара эту реакцію изучалъ Дрәперъ, и другіе.

Что касается качественного состава веществъ, разлагаемыхъ свѣтомъ, то мы встрѣчаемъ между ними преимущественно:

1) Сѣрнистыя соединенія:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ .

2) Соединенія, содержащія окисленный азотъ: азотная кислота, аммиакъ, нитритъ, нитро-пруссидныя соли, азотно-кислая окись желѣза.

3) Различныя производныя окиснаго желѣза: азотнокислая, щавелево-кислая, виннокислая соль окиси, феррицианистый калий.

4) Окиси и галоидныя соединенія металовъ свинцовой группы: свинца, ртути, серебра, мѣди.

5) Вещества, способныя легко выдѣлять кислородъ: азотная кислота, хлорноватистокислыя соли, перекись водорода, окислы благородныхъ металовъ, можетъ быть также хромовая и марганцовыя кислоты.

Связи между способностью соединеній разлагаться свѣтомъ и количествомъ тепла, выдѣляемымъ при ихъ образованіи, не замѣчается. Напр.  $\text{AgCl}$  разлагается свѣтомъ, легче  $\text{AgI}$ , а выдѣляетъ при своемъ образованіи больше тепла,  $\text{HBr}$  при своемъ образованіи выдѣляетъ меньше тепла, чѣмъ  $\text{S}(\text{O}_2)$ , но свѣтомъ не разлагается и т. п. Разлагаются свѣтомъ, какъ экзотермическія, такъ и эндотермическія соединенія. Большая часть примѣровъ, приведенныхъ выше, относилась къ разложенію экзотермическихъ соединеній; изъ эндотермическихъ соединеній свѣтъ разлагаетъ напр. перекись водорода, хлористый ангидридъ ( $\text{Cl}_2\text{O}_3$ ); послѣдній при дѣйствіи прямого солнечнаго свѣта разлагается со взрывомъ. При разложеніи эндотермическихъ соединеній свѣтъ бываетъ только толчкомъ, освобождающимъ скрытую энергію; при разложеніи экзотермическихъ соединеній онъ дѣйствуетъ и какъ толчокъ и какъ источникъ энергіи, которая переходитъ въ продуктахъ разложенія въ скрытое состояніе.

*Скрытое дѣйствіе, предшествующее фотолізу.* Предшествуетъ ли разложенію свѣтомъ періодъ скрытаго дѣйствія, подобный фотохимической индукціи при соединеніи водорода съ хлоромъ? На вопросъ этотъ, какъ и на многіе другіе вопросы, касающіеся фотоліза, нельзя дать совершенно опредѣленнаго отвѣта. Изъ всѣхъ веществъ, разлагаемыхъ свѣтомъ, въ этомъ отношеніи изучались сколько-нибудь только галоидныя соединенія серебра. Но и эти вещества, сколько мнѣ извѣстно, не изучались по отношенію къ предварительному періоду дѣйствія свѣта въ ихъ чистомъ видѣ, а всегда въ присутствіи другихъ веществъ, которыя могли относиться не безразлично къ разлагаемымъ веществамъ. Именно показанія имѣются для іодистаго серебра, образованнаго на Дагеровыхъ пластинкахъ, т. е. находящагося въ присутствіи металлическаго серебра, и для всѣхъ трехъ галоидныхъ соединеній серебра, осажденныхъ на поверхности и въ порахъ фотографической бумаги или же въ пленкѣ колодія, т. е. въ нитроцелюлозѣ.

Для всѣхъ этихъ серебряныхъ препаратовъ хорошо извѣстно, что при дѣйствіи свѣта раньше измѣненія цвѣта ихъ происходитъ невидимое измѣненіе, состоящее въ томъ, что инсолированное вещество получаетъ способность осаждать на своей поверхности преимущественно предъ инсолированными поверхностями мелкораздробленные металы, именно капельки ртути при охлажденіи паровъ ея или частицы серебра въ моментъ возстановленія его изъ растворовъ разными реактивами <sup>1)</sup>). Это дѣйствіе свѣта Г. Фогель называетъ *фотографическимъ дѣйствіемъ* его, потому что на немъ основывается фотография. Дѣйствительно галоидныя соединенія серебра, хотя и темнѣютъ отъ дѣйствія свѣта, но это совершается очень медленно. Напротивъ того, непродолжительное дѣйствіе свѣта бываетъ достаточно, чтобъ сообщить имъ это невидимое измѣненіе. Такимъ образомъ пластинка, вынутая изъ камеръ-обскуры послѣ непродолжительнаго нахождения на ней изображенія предмета, не показываетъ непосредственно этого изображенія, но проявляетъ его послѣ дѣйствія растворовъ, заключающихъ азотнокислое серебро и какое-нибудь возстановляющее вещество, напр. пирогаллий, желѣзный купоросъ. Свойство іодированной серебряной пластинки получать подъ вліяніемъ свѣта способность фиксировать капельки ртути, было открыто Дагеромъ въ 1839 г. Іодистое серебро, сгустившее на своей поверхности ртуть, получаетъ бѣлый цвѣтъ. Послѣ такого проявленія изображенія парами ртути можно удалить неизмѣнившееся іодистое серебро растворомъ сѣрниоватистокислаго натра, который его растворяетъ, не дѣйствуя въ тоже время на изображеніе, проявленное ртутью. Способность бумаги, пропитанной галоидными соединеніями серебра, проявлять невидимый свѣтовой отпечатокъ при дѣйствіи возстановляющихъ веществъ, была открыта Тальботомъ въ 1841 г. Но только послѣ него Шнауссъ и другіе показали, что это проявленіе возстановляющими веществами происходитъ лишь въ присутствіи азотнокислаго серебра и основано на фиксированіи инсолированными мѣстами бумаги мелкораздробленнаго серебра, выдѣляемаго изъ азотнокислой соли посредствомъ возстановляющихъ веществъ.

Мнѣнія о томъ, что происходитъ съ галоидными соединеніями серебра при сообщеніи имъ свѣтомъ способности фиксировать мелкораздробленные металы, — различны. Но прежде чѣмъ разсматривать эти мнѣнія, необходимо привести нѣкоторыя фактическія данныя для этой способности.

Во первыхъ оказывается, что галоидныя соединенія серебра не одарены

<sup>1)</sup> Ртуть въ моментъ выдѣленія ея изъ раствора, содержащаго азотнокислую закись ртути и пирогаллий, тоже осаждается преимущественно на инсолированныхъ мѣстахъ іодистаго серебра (Карей Ли). Іодированная мѣдная пластинка, т. е. мѣдь покрытая слоемъ полуюдистой мѣди, тоже подъ вліяніемъ свѣта получаетъ способность фиксировать капельки ртути изъ паровъ ея (Ш. Селакъ).

эту способность въ одинаковой степени. Но порядокъ, въ которомъ они стоятъ по величинѣ своей чувствительности, различенъ. смотря по способу проявленія невидимаго отпечатка свѣта. Йодистое серебро, инсолированное при одинаковыхъ условіяхъ съ хлористымъ и бромистымъ серебромъ, темнѣетъ сильнѣе всѣхъ при проявленіи кислымъ растворомъ лимона и желѣзнаго купороса или пирогаллина. Хлористое серебро въ этихъ условіяхъ темнѣетъ слабѣе всѣхъ. Если же проявляютъ слабощелочнымъ растворомъ лимона и пирогаллина, то сильнѣе всѣхъ темнѣетъ бромистое серебро, затѣмъ слѣдуетъ хлористое и слабѣе всѣхъ йодистое. Непосредственно же отъ дѣйствія свѣта хлористое серебро темнѣетъ сильнѣе всѣхъ, а йодистое слабѣе всѣхъ (Г. Фогель). Замѣчательно при этомъ еще то, что смѣсь йодистаго и бромистаго серебра имѣетъ еще большую фотографическую способность при проявленіи вышеупомянутымъ кислымъ растворомъ, чѣмъ йодистое серебро. Такъ какъ хлористое серебро не обладаетъ наибольшою фотографическою способностью, то въ фотографіи его и не употребляютъ, а берутъ обыкновенно или йодистое серебро, или смѣсь его съ бромистымъ, или чистое бромистое серебро.

Фотографическое дѣйствіе свѣта не достигаетъ мгновенно постоянной величины, но нарастаетъ въ теченіи пзмѣряемаго промежутка времени, хотя довольно быстро. По достиженіи максимума при дальнѣйшемъ дѣйствіи свѣта, фотографическое дѣйствіе уменьшается. Это значитъ, что послѣ очень короткаго выставленія на свѣтъ галогидныя соединенія серебра чернѣютъ въ проявляющей ваннѣ слабо; при болѣе долгомъ выставленіи на свѣтъ потемнѣніе при проявленіи все усиливается, пока не дойдетъ до максимума. Тогда еще болѣе продолжительное дѣйствіе свѣта имѣетъ своимъ результатомъ опять менѣе сильное потемнѣніе при проявленіи. Появленіе блѣдныхъ фотографическихъ отпечатковъ при слишкомъ долгомъ дѣйствіи свѣта называется *соларизаціею* (Solarisation). Явленіе соларизаціи наблюдалось не только на бумагахъ или колодіѣ, пропитанныхъ галогидными соединеніями серебра, но и на дагеротипныхъ пластинкахъ. Время наступанія максимума фотографическаго дѣйствія свѣта находится въ большой зависимости отъ силы свѣта; оно конечно тѣмъ меньше, чѣмъ сильнѣе свѣтъ. Въ опытахъ Фогеля надъ фотографическою бумагою, пропитанною бромистымъ или йодистымъ серебромъ, при употребленіи рассеяннаго свѣта въ разныхъ условіяхъ, время наступанія максимума измѣнялось отъ 10 секундъ до 1 минуты <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Н. Vogel, Pogg. Ann. 119. Карей Ли (Carey Lea, Jahresb. f. Ch. 1866 263) утверждаетъ, что йодистому серебру можно сообщать способность фиксировать мелкоиздробленное серебро сильнымъ давленіемъ. Въ его опытахъ части йодистаго серебра подвергавшіяся сильному давленію, осаждали на своей поверхности при погруженіи въ проявляющую ванну больше серебра, чѣмъ части его не подвергавшіяся давленію.

Я уже упомянулъ выше, что сущность невидимаго измѣненія галогидныхъ соединеній серебра, предшествующаго потемнѣнiю ихъ отъ дѣйствiя свѣта, остается пока не выясненною. Здѣсь возможно предполагать 1) начало разложенiя, когда количество разложеннаго вещества такъ незначительно, что не открывается глазомъ непосредственно, 2) физическую изомерию, или же наконецъ 3) преходящее измѣненiе подобное напр. фосфоресценци. Всѣ эти три предположенiя и высказываются. Бекерель считаетъ болѣе вѣроятнымъ разложенiе. Г. Фогель не высказывается опредѣленно, считаетъ ли онъ измѣненiе галогидныхъ соединенiй серебра при фотографическомъ дѣйствiи свѣта преходящимъ или постояннымъ; но во всякомъ случаѣ онъ отличаетъ его отъ химическаго дѣйствiя свѣта, т. е. разложенiя. Дрэнперъ <sup>1)</sup> и Карей-Ли <sup>2)</sup> доказываютъ, что это измѣненiе iодистаго серебра преходяще, подобно измѣненiю тѣлъ при фосфоресценци или при упругомъ послѣдствiи. Дрэнперъ нашелъ, что iодированная серебрянная пластинка, получившая подъ влiянiемъ свѣта невидимое измѣненiе, если не обработана тотчасъ парами ртути, теряетъ мало-по-малу при лежанiи въ темнотѣ это измѣненiе. Но Бунзенъ и Роско, на основанiи своихъ опытовъ надъ бумагою, пропитанною хлористымъ серебромъ, утверждаютъ, что при инсолированiи послѣдняго не замѣчается ничего подобнаго фотохимической индукци, т. е. не происходитъ въ хлористомъ серебрѣ предъ его потемнѣнiемъ отъ свѣта никакого невидимаго измѣненiя способнаго пропадать въ темнотѣ. Бунзенъ и Роско <sup>3)</sup> подвергали дѣйствiю одинаковаго свѣта различные кусочки бумаги, пропитанной хлористымъ серебромъ и имѣвшей одинаковую свѣточувствительность, заставляя дѣйствовать свѣтъ сквозь прорѣзы быстро-вращающагося непрозрачнаго кружка. Быстрота вращенiя различныхъ кружковъ, подъ которыми находились кусочки бумаги, измѣнялась отъ 30 до 316 оборотовъ въ минуту; но когда всѣ кружки были пущены въ движенiе одновременно и затѣмъ всѣ разомъ остановлены, то оказалось, что всѣ кусочки бумаги почернѣли въ одинаковой степени. Изъ этого они заключили, что при дѣйствiи свѣта на хлористое серебро не бываетъ такого предварительнаго измѣненiя его, которое способно исчезать потомъ въ темнотѣ. Ибо, еслибы такое преходящее измѣненiе было, то при различной продолжительности періодовъ затемнѣнiя подъ различными кружками, оно исчезало бы въ различной степени, а потому получалась бы различная сумма видимаго измѣненiя на разныхъ кусочкахъ бумаги. Но возможно, что предварительное измѣненiе хлористаго серебра не исчезаетъ съ такою быстротою, съ какою перемѣщались въ опы-

<sup>1)</sup> Draper, Philos. Magaz. [4] 44, 422; 1873.

<sup>2)</sup> Carey Lea, l. c.

<sup>3)</sup> Bunzen и Roscoe, Pogg. Ann. 117, 541; 1862.



тахъ Бунзена и Роско темныя части кружковъ надъ бумагою. Въ противномъ случаѣ для объясненія разногласія между показаніями Бунзена и Роско съ одной стороны и Дрэпера и Карей-Ли—съ другой, остается только принять, что іодистое и хлористое серебро относятся различно, и что одно представляетъ, а другое не представляетъ періода скрытаго дѣйствія.

*Зависимость разложеній отъ качества свѣта.* Относительно зависимости разложенія отъ качества свѣта должно замѣтить тоже самое, что и о зависимости соединеній отъ свѣта, т. е. что всѣ части спектра не относятся одинаково къ какому нибудь веществу; въ то время какъ лучи одной преломляемости дѣйствуютъ сильно, лучи другой преломляемости дѣйствуютъ слабо. Прежде полагали, что только сильно преломляемая часть спектра, лучи синіе, фіолетовые и ультра-фіолетовые обладаютъ способностью вызывать химическія соединенія и разложенія, и потому ихъ называли *химическими лучами*. Но ближайшее знакомство съ фактами показало, что всѣ части спектра способны къ химическому дѣйствію, только дѣйствіе ихъ неодинаково. Какъ кажется, Дрэперъ былъ первый, который высказалъ это положеніе (въ сороковыхъ годахъ). Всякій лучъ свѣта, который совершаетъ разложеніе вещества, при этомъ поглощается, погашается; такъ что въ свѣтѣ, прошедшемъ сквозь вещество, уже нѣтъ этихъ лучей. И потому свѣтъ, прошедшій однажды чрезъ нѣкоторое количество разлагаемаго вещества, не можетъ разложить новую порцію того же вещества. Дрэперъ доказалъ это прямыми опытами на щавелевокислой окиси желѣза, а также на іодистомъ серебрѣ, что было подтверждено и другими. Хотя всякій лучъ, разлагающій вещество, поглощается имъ, но не всякій поглощаемый лучъ производитъ разложеніе. Дѣйствительно, мы знаемъ, что разложеніе соединеній есть только одна изъ формъ работы свѣта при потребленіи его веществами, что кромѣ разложенія свѣтъ можетъ произвести нагрѣваніе въ поглощающемъ его веществѣ, а также явленія фосфоресценціи и флуоресценціи. Множество цвѣтныхъ веществъ, неспособныхъ разлагаться отъ свѣта, служатъ доказательствомъ этого, такъ какъ цвѣтъ вещества указываетъ на поглощеніе тѣхъ или другихъ частей спектра. Напр. хлоръ, желтозеленый газъ, при дѣйствіи свѣта тотчасъ увеличивается въ объемѣ (Будде); очевидно вслѣдствіе того, что нѣкоторая часть спектра поглощается имъ и превращается въ теплоту, которая и обнаруживается расширеніемъ газа. Поэтому-то химическія свойства свѣта могутъ сильно измѣняться чрезъ прохожденіе его сквозь химически индифферентныя вещества, даже сквозь безцвѣтныя. Безцвѣтность прозрачнаго тѣла указываетъ только на то, что не поглощается видимая часть спектра, но она вовсе не гарантируетъ прохожденія невидимыхъ ультра-фіолетовыхъ лучей, химическое дѣйствіе которыхъ перѣдко столь

спльно. Напр. по наблюденіямъ Алленъ-Миллера <sup>1)</sup> пропускаютъ вполнѣ лучи, разлагающіе газодныя соединенія серебра, изъ безцвѣтныхъ веществъ: вода, ледъ, горный хрусталь, каменная соль; менѣе совершенно пропускаютъ тѣ же лучи сѣрникокселый баритъ и сѣрникокселыя соли щелочей; поглощаютъ химическіе лучи въ значительной степени соли азотнококселыя, сѣрнистокселыя и сѣрноватистокселыя. Стекло и слюда поглощаютъ тоже много этихъ лучей.

Такимъ образомъ для каждаго вещества разлагаемаго свѣтомъ существуютъ специфическіе лучи, производящіе фотолізъ. Здѣсь было бы неумѣстно вдаваться въ изложеніе того, какія части спектра для какаго вещества бываютъ химически-дѣйствующими. Достаточно привести нѣсколько примѣровъ.

Не всѣ изслѣдователи согласны между собою относительно границъ частей спектра, способныхъ разлагать газодныя соединенія серебра, хотя всѣ указываютъ приблизительно на одну и ту же часть спектра, какъ производящую наибильнѣйшее дѣйствіе. По Бекерелю <sup>2)</sup> чистое хлористое серебро, насыпанное на индифферендную поверхность напр. на стекло, показываетъ начало фіолетоваго окрашиванія при проицированіи на него солнечнаго спектра въ въ фіолетовой части его. Но по мѣрѣ дѣйствія свѣта это потемнѣніе продолжается съ одной стороны въ ультра-фіолетовой части, а съ другой—въ синей. Если хлористое серебро до проицированія на него спектра не подвергалось дѣйствію бѣлаго свѣта, то потѣмненіе въ ультра-фіолетовой части послѣ долгаго дѣйствія спектра простирается до линіи *P*, а въ синей немного не доходитъ до линіи *F*. Наибильнѣйшее потемнѣніе находится между Фраунгоферовыми линіями *G* и *H*, ближе къ *G*. Такимъ же образомъ относится, по наблюденіямъ Бекереля, колодій пропитанный хлористымъ серебромъ или іодированная серебряная пластинка. Если хлористое серебро (приготовленное въ темнотѣ) лежитъ очень долго подѣ дѣйствіемъ спектра, то замѣчается наконецъ разложеніе его и въ менѣе преломляемыхъ частяхъ спектра. Такъ что представляется, какъ будто всѣ части спектра болѣе или менѣе слабо (т. е. медленно) разлагаютъ хлористое серебро. Но Бекерель объясняетъ это иначе. Онъ говоритъ, что очень трудно получить чистый спектръ, и потому къ каждой части его примѣшивается немного бѣлаго свѣта. Дрэперъ (I. c.) утверждаетъ однако, что всѣ части спектра при достаточно долгомъ проицированіи на іодированную серебряную пластинку оказываются дѣйствующими независимо отъ какой либе примѣси бѣлаго

<sup>1)</sup> Allen Miller, Jahresb. f. Ch. 1863, 104. Подобныя изслѣдованія Стокса и Маспара см. тамъ же.

<sup>2)</sup> Becquerel, l. c. 82.

свѣта <sup>1)</sup>). Онъ заключаетъ это изъ того, что если во время дѣйствія спектра нарочно принимать къ нему бѣлый свѣтъ, то дѣйствіе получается иное. Когда дѣйствуетъ чистый спектръ (долгое время), то по проявленіи парами ртути получается бѣлая полоса на всемъ пространствѣ, занятомъ передъ тѣмъ спектромъ. Если же дѣйствовалъ одновременно со спектромъ бѣлый свѣтъ, то въ менѣе преломляемой части при проявленіи вовсе не сгущается паровъ ртути, и она кажется болѣе темною.

Бекерель тоже признаетъ за красными, желтыми и зелеными лучами способность дѣйствовать на хлористое серебро, но только при одномъ условіи—если оно было предварительно подвергнуто очень непродолжительному дѣйствію бѣлага свѣта. Онъ говоритъ, что красные лучи имѣютъ способность продолжать дѣйствіе, начатое фіолетовыми, и называетъ послѣдніе *rayons excitateurs*, тогда какъ первые—*rayons continuatours*. По мнѣнію Фогеля <sup>2)</sup> это явленіе объясняется тѣмъ, что при дѣйствіи бѣлага свѣта на хлористое серебро образуется нешиого полухлористаго серебра, которое имѣетъ способность разлагаться красными лучами <sup>3)</sup>.

Однохлористая мѣдь ( $\text{CuCl}$ ) подвергнута дѣйствію спектра представляетъ 2 максимума потемнѣнія: одинъ находится около Фраунгоферовой линіи *D*, а другой между линіями *I* и *H*, ближе къ *I*. Первая темная полоса занимаетъ почти всю видимую часть спектра, отъ ультра красныхъ лучей до мѣста въ спектрѣ, лежащаго между *G* и *H*, и максимумъ ея соотвѣтствуетъ наиболѣе яркой части спектра. Слѣдовательно эта часть спектра дѣйствуетъ на однохлористую мѣдь приблизительно такъ же, какъ на человѣческой глазъ. Отъ второй полосы, которая занимаетъ всю ультрафіолетовую часть, первая полоса отдѣлена незначительнымъ промежуткомъ. Однобромистая мѣдь ( $\text{CuBr}$ ) относится приблизительно такъ же. Но іодистая мѣдь ( $\text{Cu I}$ ) относится иначе, она измѣняется отъ свѣта медленнѣе хлористой мѣди, и имѣетъ только одинъ максимумъ близъ линіи *H*; отъ него потемнѣвшая полоса простирается до промежутка между *H* и *G* съ одной стороны и до *P* съ другой (Бекерель).

Разложеніе углекислоты растеніями сильнѣе всего въ менѣе преломляемой части спектра, какъ это показали еще Дрэнперъ, а потомъ подтвердили другіе. Максимумъ дѣйствія находится въ желтомъ цвѣтѣ.

*Связь между цвѣтомъ разлагаемаго вещества и цвѣтомъ лучей*

<sup>1)</sup> Тоже самое утверждаетъ Фогель (Berl. Ber. 1874, 88, 545) относительно всѣхъ трехъ галогидныхъ соединеній серебра.

<sup>2)</sup> Н. Vogel, Berl. Ber. 1873, 1498.

<sup>3)</sup> Для  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$  это явленіе, продолженіе красными лучами дѣйствія фіолетовыхъ, менѣе строго доказано, чѣмъ для  $\text{AgCl}$ , и Фогель считаетъ его для нихъ маловероятнымъ.

его разлагающихся. Между цветом разлагаемых веществ и тою частию спектра, которая способна производить разложение, нередко замѣчается связь. Если бы каждый лучъ, поглощаемый веществомъ способнымъ разлагаться, потреблялся исключительно на химическую работу, то цветъ этого вещества неизбежно былъ бы дополнительный къ поглощеннымъ лучамъ. Но такъ какъ поглощенный свѣтъ можетъ употребиться и на другіе виды работы, то и нѣтъ необходимости, чтобы прошедшій сквозь вещество свѣтъ всегда имѣлъ бы цветъ дополнительный къ потребленному на химическое разложение. Тѣмъ не менѣе этого рода связи между химическими лучами и цветомъ веществъ, замѣченная впервые Гротгусомъ, встрѣчается нередко. Именно замѣчается: 1) что часто обыкновенный цветъ вещества дополнителенъ къ лучамъ его разлагающимъ; 2) что если можно получить вещество въ нѣ, сколькихъ состояніяхъ имѣющихъ различные цвета, то состояніе представляющее цветъ дополнительный къ лучамъ, разлагающимъ это химическое соединеніе, оказывается наиболѣе чувствительнымъ къ свѣту изъ всѣхъ; 3) примѣнивая къ веществу химически индифферентныя цвѣтныя вещества, можно сдѣлать чувствительнымъ первое вещество къ тѣмъ частямъ спектра, которыя поглощаются оптически (безъ химическаго дѣйствія) примѣшаннымъ веществомъ. Такимъ образомъ цветъ веществъ независимо отъ ихъ химической природы можетъ обуславливать ихъ способность къ разложенію. Это видно изъ слѣдующихъ примѣровъ.

Гротгусъ и потомъ Гернелъ (въ 1842 г.) замѣтили, что растительные пигменты разрушаются лучами, соединеніе которыхъ даетъ цветъ дополнительный къ свѣту этихъ пигментовъ. Азотистокислый амиль имѣетъ желтоватый цветъ (въ жидкомъ состояніи) и разлагается (въ парахъ) сильнѣе всего синими лучами (Тиндаль). По наблюденіямъ Ш. Селака <sup>1)</sup> фотографическое дѣйствіе на галондныя соединенія серебра, при не слишкомъ долгомъ дѣйствіи свѣта, принадлежитъ приблизительно тѣмъ же частямъ спектра, которыя поглощаются оптически этими веществами. Но это совпаденіе неполное, такъ что часть поглощаемого свѣта затрачивается еще на какую то другую работу. При этомъ замѣчательно, что смѣсь бромистаго и іодистаго серебра, обнаруживая большую чувствительность къ свѣту, чѣмъ составляющія ее вещества отдѣльно взятая, впечатлительна (при короткомъ выставленіи на свѣтъ) не только къ синимъ, фіолетовымъ и ультрафіолетовымъ лучамъ, но также и къ зеленымъ, вплоть до промежутка между линиями *D* и *E*. Но соответственно большей доли спектра, способной дѣйствовать химически на эту смѣсь, и цветъ ея темнѣе, чѣмъ у обонхъ веществъ. Сплавъ  $\text{AgBr}$  съ  $\text{AgI}$  окрашенъ въ желтокрасный цветъ, а та же смѣсь,

<sup>1)</sup> Schulz-Sellack, Pogg. Ann. 148, 161; 1871.

осажденная, имѣеть болѣе густой желтый цвѣтъ, чѣмъ іодистое или бромистое серебро въ чистомъ видѣ.

Что одно и тоже вещество можетъ представлять различную свѣточувствительность, смотри по цвѣту, который оно имѣеть, можно видѣть на іодистомъ серебрянѣ. Если подвергать серебряную пластинку дѣйствию паровъ іода различное время, то образующіеся слой іодистаго серебра имѣеть различную толщину. Можно получить этотъ слой очень незначительной толщины, и такъ какъ вещество прозрачно, и подъ нимъ находится металлическій слой, хорошо отражающій свѣтъ, то получаютъ интерференціонныя цвѣта тонкихъ пластинокъ. А характеръ этихъ цвѣтовъ измѣняется при измѣненіи толщины прозрачнаго слоя. Такимъ образомъ Дрэнперъ <sup>1)</sup>, измѣняя толщину слоя  $AgI$ , могъ получить его различныхъ цвѣтовъ, и именно въ слѣдующемъ порядкѣ по мѣрѣ возрастанія толщины: 1) лимонножелтый, 2) золотистожелтый, 3) красный, 4) синій, 5) фіолетовосиній, 6) металлическій, 7) темножелтый, 8) красный, 9) зеленый. При этомъ оказалось, что наиблизѣйшее фотографическое дѣйствіе свѣтъ производитъ на полосы іодистаго серебра, имѣющія желтый цвѣтъ № 2 и № 7. Желтый же цвѣтъ дополнителенъ къ синему и фіолетовому, въ которыхъ находится максимумъ фотографическаго дѣйствія на іодистое серебро.

Вліяніе примѣсанныхъ цвѣтныхъ веществъ на чувствительность галоидныхъ соединеній серебра къ тѣмъ или другимъ частямъ спектра открыто было Г. Фогелемъ <sup>2)</sup> и потомъ подтверждено Бекерелемъ <sup>3)</sup>. Фогель нашелъ, что если бромистое серебро слабо окрасить кораллономъ <sup>4)</sup>, который поглощаетъ желтую часть спектра, то бромистое серебро дѣлается очень чувствительно къ желтымъ лучамъ, почти такъ же сильно, какъ къ синимъ. Если вмѣсто кораллина взять зеленую анилиновую краску (Anilindgrün), представляющую поглощеніе красной части спектра, то бромистое серебро дѣлается чувствительно къ краснымъ лучамъ. Подобныя наблюденія были сдѣланы также на хлористомъ и іодистомъ серебрянѣ. Но при этомъ оказалось, что далеко не всѣ красящія вещества обладаютъ способностью усиливать свѣточувствительность галоидныхъ соединеній серебра къ различнымъ частямъ спектра, и что различныя галоидныя соединенія серебра относятся не одинаково къ одному и тому же красящему веществу. Если какое нибудь красящее вещество обладаетъ способностью усиливать свѣточувствительность галоиднаго соединенія серебра къ извѣстной части спектра, то безразлично

<sup>1)</sup> Draper, Philos. Mag. [4], 44, 422; 1873; рефер. въ Ж. Х. О. за 1873.

<sup>2)</sup> Herm. Vogel, Berl. Ber. 1873, 1302; ib. 1874, 545, 476; ib. 1875, 95, 1635.

<sup>3)</sup> Becquerel, C. R. 79, 185; 1874.

<sup>4)</sup> Красная краска получаемая при дѣйстви сѣрной кислоты на смѣсь щавелевой кислоты и оснола.

относительное количество этого красящаго вещества. При больших количествах не получается никакого дѣйствія, а только малые количества краски способны возвышать свѣточувствительность. Кроме кораллина и анилиновой зелени Фогель наблюдалъ эту способность у красной нафталиновой краски (Naphthalinroth) и фуксина. Бекерель замѣтилъ, что хлорофилъ увеличиваетъ чувствительность въ  $AgBr$  и  $AgI$  въ красной и желтой части спектра, какъ разъ въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ находятся абсорбціонныя полосы хлорофила. Пикриновая кислота, индиго, пурпуринъ и другія краски не способны увеличивать свѣточувствительность галогидныхъ соединений серебра. Въ то время какъ нафталиновая красная краска производитъ усиленіе чувствительности къ желтымъ лучамъ, какъ у бромистаго, такъ и у хлористаго серебра; фуксинъ относится къ этимъ двумъ веществамъ очень различно. Въ бромистомъ серебрѣ фуксинъ возвышаетъ чувствительность къ желтымъ лучамъ (которые онъ способенъ поглощать), въ хлористомъ же серебрѣ почти не измѣняетъ чувствительности къ желтому цвѣту, возвышая однако чувствительность къ фіолетовому.

*Вліяніе примѣшанныхъ веществъ.* Но не одни цвѣтныя вещества обладаютъ способностью усиливать свѣточувствительность галогидныхъ соединений серебра. Въ фотографіи давно извѣстны уже вещества, называемыя *сенсеблизаторами*, которые возвышаютъ свѣточувствительность серебряныхъ соединений. Но съ другой стороны извѣстны также вещества, понижающія свѣточувствительность. Выше приведенныя красящія вещества конечно тоже должны назваться сенсеблизаторами. На чемъ основывается роль безцвѣтныхъ сенсеблизаторовъ, не выяснено вполнѣ. Конечно многіе изъ нихъ могутъ играть ту же роль относительно ультрафіолетовыхъ лучей, какъ цвѣтныя сенсеблизаторы относительно видимыхъ лучей. Но имъ приписываютъ также способность поглощать галогиды по мѣрѣ выдѣленія ихъ свѣтомъ. Однимъ словомъ принимаютъ здѣсь существованіе болѣе сложныхъ реакцій, чѣмъ простое разложеніе. Роль ихъ тогда та же, какъ напр. возстановляющихъ веществъ по отношенію къ хлорной водѣ: хлоръ вытѣсняетъ кислородъ изъ воды уже самъ по себѣ, но въ присутствіи легко окисляющихся веществъ конечно это вытѣсненіе происходитъ значительно.

Первое мѣсто между безцвѣтными сенсеблизаторами занимаетъ азотно-кислое серебро, которое усиливаетъ свѣточувствительность трехъ галогидныхъ соединений серебра. Выше было приведено, что вѣроятное различіе въ свѣточувствительности двухъ препаратовъ іодистаго серебра можетъ быть основано на присутствіи слѣдовъ азотнокислаго серебра. Какъ дѣйствуетъ азотно-кислое серебро при этомъ, не выяснено. Возможно, какъ предполагаетъ Рейсигъ, и кажется Фогель, что япниесъ дѣйствуетъ какъ поглотитель іода и другихъ галогидовъ. Но въ виду того, что по наблюденіямъ Миллера азотно-

кислыя соли обладаютъ способностью довольно сильно поглощать лучи, производящіе фотографическое дѣйствіе, возможно, что лишеть, поглощая ультрафіолетовые лучи, дѣйствуетъ подобно цвѣтному сенсibiliзатору. Кромѣ этого известны, какъ сенсibiliзаторы морфинъ <sup>1)</sup>, танинъ, орѣшковая кислота, двухлористое олово, мышьяковисто-кислый натръ, и др.

Напротивъ того понижаютъ свѣточувствительность галодныхъ соединений серебра различныя кислоты, и въ особенности азотная кислота, сулема, желѣзный купоросъ. Иодистое серебро теритъ свѣточувствительность подь іодистымъ каіемъ. Нѣкоторыя изъ этихъ веществъ преинтвуютъ фотолузу вслѣдствіе образованія химическихъ соединений съ серебряными преаратами. Такъ относится, по Фогелю, дымящаяся сѣрная кислота, подь которую  $\text{AgCl}$  остается на свѣту совершенно бѣлымъ, и вмѣстѣ съ тѣмъ образуется повидимому соединеніе хлористаго серебра съ сѣрнымъ ангидридомъ. Фогель полагаетъ, что на образованіи химическаго соединенія основана также нецвѣтность хлористаго серебра подь свѣтомъ въ присутствіи сулемы. Замѣчательно, что оба вещества ( $\text{HgCl}_2$  и  $\text{AgCl}$ ) въ чистомъ видѣ разлагаются свѣтомъ, а смѣсь ихъ нечувствительна къ свѣту; здѣсь слѣдовательно смѣшеніе имѣетъ противоположный результатъ тому, какъ при смѣшеніи бромистаго и іодистаго серебра. Многія изъ веществъ, понижающихъ свѣточувствительность, оказываются дѣйствующими на основаніи свойства поглощать химическіе лучи. Такъ подь растворомъ желѣзнаго купороса хлористое серебро остается бѣлымъ какъ въ томъ случаѣ, когда оно лежитъ въ самомъ растворѣ, такъ и въ томъ, когда оно отдѣлено отъ раствора стеклянною перегородкою; такъ что свѣтъ, пройдя чрезъ растворъ купороса, теряетъ всѣ лучи, дѣйствующіе на хлористое серебро. Но другія вещества, напр. азотная кислота, дѣйствуютъ не исключительно на основаніи поглощенія свѣта; такъ какъ хлористое серебро можетъ оставаться совершенно бѣлымъ, если лежитъ въ растворѣ, и нѣсколько темнѣть, если лежитъ подь стекляннымъ сосудомъ съ тѣмъ же растворомъ. Такимъ образомъ способность примѣшаннаго вещества поглощать какіе нибудь лучи свѣта можетъ иногда повышать, иногда понижать свѣточувствительность серебряныхъ соединений. Отчего зависитъ такое различное отношеніе, еще не выяснено <sup>2)</sup>.

Громадное вліяніе примѣшанныхъ веществъ, химически индифферентныхъ, на свѣточувствительность серебряныхъ соединений объясняется намъ, отчего

<sup>1)</sup> Растительные алкалоиды по Стоку (Jahresb. 1. Ch. 1863) обладаютъ значительною поглощательною способностью по отношенію къ лучамъ, дѣйствующимъ химически на серебряныя соединенія.

<sup>2)</sup> Ср. Н. Vogel, Berl. Ber. 1874, 976, гдѣ онъ предлагаетъ попытку объясненія роли цвѣтныхъ сенсibiliзаторовъ на основаніи аномальнаго свѣторазсѣянія.

углекислота, до сихъ поръ неразложенная свѣтомъ въ чистомъ видѣ, разлагается имъ въ растительныхъ клеткахъ. Очевидно, что въ этихъ послѣднихъ присутствуютъ какія то вещества, играющія роль сенсбилизаторовъ <sup>1)</sup>.

*Зависимость разложеній отъ силы свѣта.* Для опредѣленія количественной зависимости между свѣтомъ и разложеніемъ нужно условиться прежде всего въ измѣреніи силы свѣта. Но такъ какъ каждое разложеніе вызывается лучами извѣстной длины волны, то понятно, что какой нибудь свѣтъ, показывающій значительную химическую силу по отношенію къ одному веществу, можетъ оказаться слабымъ по отношенію къ другому. Поэтому различные способы, которые предлагались для измѣренія химической силы свѣта, всегда имѣли только условное значеніе; они измѣряли химическую силу только по отношенію къ той реакціи, которая служила для ихъ измѣренія. Напр. предлагали измѣрять силу свѣта по количеству закиси желѣза, образующейся изъ щавелевокислой окиси желѣза при разложеніи ея свѣтомъ, но очевидно, что эта реакція измѣряетъ силу свѣта только по отношенію къ ней самой. Измѣрять же химическую способность свѣта по отношенію напр. къ углекислотѣ въ растеніяхъ эта реакція не можетъ, такъ какъ щавелевокислая окись желѣза разлагается такими лучами, которые индифферентны для разложенія углекислоты. Такимъ образомъ общаго мѣрила химической силы не существуетъ, и если говорить о химической силѣ свѣта, то должно прибавлять—для какой реакціи.

Что касается самыхъ способовъ измѣренія химической силы, то конечно они очень разнообразны <sup>2)</sup>. Одни основываются на опредѣленіи вѣса осадка, образующагося въ растворѣ (напр. золота въ смѣси щавелевокислой окиси желѣза, подвергавшейся дѣйствию свѣта, и хлористаго золота); другіе на опредѣленіи количества выдѣляемаго газа (напр. количества  $\text{CO}_2$  при разложеніи щавелевокислой окиси желѣза), третьи, на силѣ окрашиванія, сообщаемой полоскѣ бумаги, пропитанной извѣстнымъ реактивомъ (напр. хлористое серебро); наконецъ Бекерель предложилъ электрическій токъ. Эта послѣдняя метода измѣренія основывается на измѣреніи силы тока, получаемой при дѣйствіи свѣта на гальваническую пару, составленную изъ двухъ серебрянныхъ пластинокъ, покрытыхъ полухлористымъ серебромъ, изъ которыхъ одна ставится подъ дѣйствіе свѣта, а другая остается въ темнотѣ. Обѣ пластинки погружаются въ воду, подкисленную сѣрною кислотою. Бе-

<sup>1)</sup> По Дрѣперу этиолированныя (т. е. выросшныя въ темнотѣ) растенія, будучи перенесены на свѣтъ, разлагаютъ углекислоту раньше, чѣмъ зеленѣютъ; изъ чего слѣдуетъ, что, независимо отъ хлорофила, въ нихъ присутствуютъ другіе сенсбилизаторы, неимѣющие зеленого цвѣта.

<sup>2)</sup> См. перечисленіе этихъ способовъ съ указаніемъ литературы въ Becquerel, La Lumière, II, 147.



керель находилъ однако, что не существуетъ простой пропорциональности между количествомъ свѣта и силою получаемаго тока. Именно если увеличить силу свѣта падающаго на хлорированную пластинку вдвое, то изолированную поверхность ея нужно уменьшить не вдвое, а въ меньшее число разъ, чтобы получить прежнюю силу тока <sup>1)</sup>.

Здѣсь слѣдуетъ остановиться нѣсколько на способѣ измѣренія, предложенномъ Бунзеномъ и Роско <sup>2)</sup> и основанномъ на измѣреніи времени выставлянія на свѣтъ, необходимаго для получения извѣстной степени потемнѣнія фотографической бумаги, пропитанной хлористымъ серебромъ <sup>3)</sup>. Они доказали, что равныя окрашиванія этой бумаги получаются, если произведенія изъ силы свѣта на время дѣйствія его равны. Такимъ образомъ, если въ одномъ случаѣ дѣйствуетъ свѣтъ, химическая сила котораго (по отношенію къ AgCl) равна 1, а въ другомъ случаѣ свѣтъ съ химическою силою въ  $n$  разъ большею; то въ обоихъ случаяхъ на кусочкахъ одной и той же бумаги получаются одинаковыя окрашиванія, когда время дѣйствія свѣта въ первомъ опытѣ превышаетъ въ  $n$  разъ время дѣйствія во второмъ. Въ опытахъ Бунзена и Роско, изъ которыхъ выведена эта обратная пропорциональность между временемъ и силою свѣта, сила свѣта измѣнялась отъ 1 до 25. Для доказательства этого закона, а также для измѣренія химической силы свѣта, они построили слѣдующій приборъ. Въ приборѣ этомъ качается маятникъ, а къ стержню его прикрѣпленъ конецъ зачерненной пластинки слюды, которая движениемъ маятника то открываетъ, то закрываетъ нѣкоторый прорѣзъ въ непрозрачной стѣнкѣ. Подъ прорѣзомъ помѣщается фотографическая бумага, пропитанная хлористымъ серебромъ. Время качанія маятника извѣстно изъ длины его, а слѣдовательно извѣстно также время, на которое обнажается та или другая часть прорѣза. Такъ какъ разныя части прорѣза при такомъ устройствѣ прибора подвергаются освѣщенію различное время, то полоска бумаги подъ прорѣзомъ окрашивается неравномѣрно вдоль всего прорѣза, и показываетъ постепенное затемнѣніе къ одному концу. Получивши подобную, постепенно затемненную къ одному концу, полоску бумаги, сравниваютъ ее при свѣтѣ натроваго пламени съ окрашиваніемъ другой полоски бумаги, окрашиваніе которой (посредствомъ смѣси огня цинка съ сажею) принято за единицу. Именно отыскиваютъ, которое мѣсто изолированной полоски бумаги одинаково окрашено съ постояннымъ цвѣтомъ, принятымъ за норму. По положенію этого мѣста на прорѣзѣ аппарата, узнаютъ время дѣй-

<sup>1)</sup> Въ послѣднее время Егоровъ (Ж. Физич. Общ. 1877, 84) вновь изслѣдовалъ этотъ способъ измѣренія силы свѣта.

<sup>2)</sup> Bunsen и Roscoe, Pogg. Ann. 117, 529; 1862.

<sup>3)</sup> Раньше Бунзена и Роско, Клоде устроивалъ приборъ, служащій для измѣренія времени, необходимаго для получения извѣстнаго фотографическаго дѣйствія.

ствія на него свѣта. Тогда обратная величина этого времени будетъ прямо пропорціональна силѣ свѣта. Когда же принята условно извѣстная сила свѣта за 1, то обратная величина времени даетъ непосредственно химическую силу свѣта (по отношенію къ  $\text{AgCl}$ ). Конечно для этихъ опытовъ необходимо употреблять бумагу одинаковой чувствительности, и Бунзенъ и Роско даютъ подробное указаніе для приготовленій бумаги съ постоянною чувствительностью.

Эти различные способы употреблялись для измѣренія химической силы дневнаго свѣта въ разные времена дня и года и въ различныхъ мѣстахъ, а также для сравненія различныхъ источниковъ свѣта. Съ этими наблюденіями слѣдуетъ сопоставить еще измѣренія химической силы свѣта по отношенію къ реакціи соединенія хлора съ водородомъ. Та часть этихъ наблюденій, которая относится къ солнечному свѣту, входитъ уже въ метеорологію. Здѣсь же достаточно упомянуть въ самыхъ краткихъ словахъ о нихъ. Что касается разсѣяннаго солнечнаго свѣта, то химическое дѣйствіе его на хлористое серебро лѣтомъ больше, чѣмъ зимою, возрастаетъ къ полудню и убываетъ къ утру и вечеру, а также быстро падаетъ, когда солнце завлакивается облаками. При одинаковой высотѣ солнца химическое дѣйствіе на хлористое серебро весною сильнѣе, чѣмъ осенью <sup>1)</sup>. Употребляя для измѣренія химической силы солнечнаго свѣта смѣсь хлора съ водородомъ, Бунзенъ и Роско нашли, что въ теченіи дня бываютъ два момента, одинъ раньше, другой послѣ полудня, когда химическое дѣйствіе разсѣяннаго свѣта, отраженнаго отъ небеснаго свода, равно химическому дѣйствію прямого солнечнаго свѣта. Со смѣсью же хлора и водорода тѣже изслѣдователи узнали сравнительное химическое дѣйствіе свѣта въ различныхъ странахъ. Если количество хлороводорода, образовавшагося при дѣйствіи солнечнаго свѣта изъ смѣси хлора и водорода въ Петербургѣ во время равноденствія выразить 2806, то въ Гейдельбергѣ въ тоже время образуется 4136, а въ Каиро 6437. Такимъ образомъ съ приближеніемъ къ экватору, химическая сила свѣта увеличивается. Но увеличеніе это не такъ значительно, какъ можно было думать на основаніи простаго сравненія странъ. Причина заключается въ значительномъ разсѣяннѣ свѣта атмосферою <sup>2)</sup>.

Различные источники свѣта обнаруживаютъ химическое дѣйствіе на томъ или другомъ веществе вовсе не пропорціонально оптической силѣ ихъ. Это происходитъ оттого, что составъ свѣта испускаемаго различными источниками, не одинаковъ. Бунзенъ и Роско сравнили солнечный свѣтъ съ свѣтомъ горящаго магнія по дѣйствію ихъ на смѣсь хлора съ водородомъ и нашли, что въ то время какъ солнечный свѣтъ и магnezіальный свѣтъ при извѣст-

<sup>1)</sup> Bunsen и Roscoe, Pogg. Ann. 117, 560; 1862. Roscoe, Jahresb. f. Ch. 1867, 108.

<sup>2)</sup> Becquerel, la Lumière II, 160.

ныхъ условіяхъ относилась по оптической силѣ какъ 525 : 1, химическое дѣйствіе ихъ на смѣсь хлора съ водородомъ относилось какъ 37 : 1. Физикъ и Фуко сравнивали солнечный свѣтъ, электрической свѣтъ и Друмондовъ свѣтъ по отношенію къ дѣйствію ихъ на дагеротипную пластинку, т. е. на іодированную серебряную пластинку. Отношеніе между оптическими силами электрическаго и Друмондова свѣта оказалось почти тоже самое, какъ отношеніе между химическими силами ихъ, именно около 35:1. Отношеніе между химическою силою солнца и электрическаго свѣта было около 1000:240, но отношеніе между ихъ оптическими силами было меньше, такъ что солнце испускаетъ сравнительно больше лучей дѣйствующихъ на іодистое серебро, чѣмъ электрической свѣтъ получаемый посредствомъ угля (Vesquelet, l. c.). Богатствомъ лучей, производящихъ фотографическое дѣйствіе, отличается свѣтъ, получаемый при горѣніи сѣрнистаго углерода въ окиси азота (лампа Деллачаналя и Мерме), такимъ же свойствомъ отличается свѣтъ горющей (въ тиглѣ) сѣры, на поверхность которой постоянно притекаетъ кислородъ (Риншъ и Барди).

Кромѣ разложеній теплотою, свѣтомъ, электричествомъ и контактными дѣйствіями, извѣстны еще разложенія, возбуждаемые *механическими дѣйствіями*, ударомъ, треніемъ, сотрясеніемъ, разрывомъ. Немногое, что извѣстно въ этомъ отношеніи приводилось уже въ I гл. (с. 21). Прибавлю здѣсь еще одинъ примѣръ, указывающій на возможность разложенія химическаго соединенія посредствомъ механическаго разрыва. Шредеръ <sup>1)</sup> утверждаетъ, что кристаллы многихъ водныхъ солей, напр. купоросовъ, будучи совершенно сухи и не заключая въ себѣ пустотъ, содержащихъ маточный растворъ, обнаруживаютъ при раскалываніи ихъ присутствіе свободной воды на плоскостяхъ спайности. Такимъ образомъ кристаллизационная вода выдѣляется частію при разрывѣ кристалла.

Наконецъ извѣстны также самопроизвольныя разложенія, когда вещества разлагаются повидимому безъ какой либо перемѣны въ физическихъ условіяхъ существованія ихъ съ самаго начала образованія. Относящіеся сюда примѣры приводились уже въ I гл: (с. 25). вѣроятно большая часть этихъ самопроизвольныхъ разложеній окажутся при ближайшемъ разсмотрѣніи принадлежащими или къ термолизу, происходящему при обыкновенной температурѣ или къ разложеніямъ однихъ веществъ другими.

<sup>1)</sup> Schröder, Berl. Ber. 1-75, 196.

## ГЛАВА XIX.

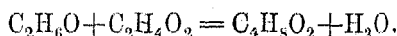
### РАЗЛОЖЕНІЯ ОДНИХЪ ВЕЩЕСТВЪ ДРУГИМИ.

Въ предъидущей главѣ мы познакомились съ различными способами разложенія химическихъ соединеній, независящими отъ природы прикасающихся веществъ. Предметомъ настоящей главы будутъ разложенія, совершеніе которыхъ опредѣляется не только чисто физическими условіями, извѣстною температурою, свѣтомъ, электрическимъ состояніемъ, давленіемъ и пр., но и природою присутствующихъ веществъ. Это дѣйствіе присутствующихъ веществъ можетъ быть различное. Или они не входятъ въ составъ продуктовъ разложенія перваго вещества, или входятъ въ нихъ. Перваго рода дѣйствіе присутствующихъ веществъ представляетъ *контактныя дѣйствія и совместныя разложенія*, подобныя одновременному разложенію окиси серебра и перекиси водорода. Втораго рода дѣйствіе присутствующихъ веществъ представляютъ реакціи *вытѣсненія, металенсіи и двойнаго разложенія*.

Случаи перваго рода разложенія однихъ веществъ другими немногочисленны. Въ нихъ разлагается вещество на свои составныя части, не входя въ какія либо новыя соединенія съ присутствующими веществами или ихъ составными частями; такъ что продукты разложенія получаютъ такіе, какіе могли бы получиться дѣйствіемъ одного тепла, свѣта, электричества. Присутствующее вещество здѣсь повидимому только понижаетъ температуру разложенія, все равно какъ въ другихъ случаяхъ температура разложенія понижается свѣтомъ или электричествомъ. Какъ примѣры разложеній, производимыхъ контактными дѣйствіями, можно привести разложеніе перекиси водорода фибриномъ, хлороугольного эфира цинкомъ, и муравьиной кислоты платиною или родіемъ <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> См. гл. V, 162. Таково же разложеніе муравьинокислой извести на углекислую известь, углекислоту и водородъ подъ вліяніемъ фермента, находящагося въ грязи водосточныхъ трубъ, открытое Поповымъ (Archiv für Physiologie u. Pflüger, 10, 113).

**Вытѣсненіе.** Вытѣсненіемъ я буду называть такую реакцію, въ которой одно вещество вытѣсняетъ въ другомъ какую нибудь составную часть, становясь само на ея мѣсто, причѣмъ выдѣленная составная часть не соединяется съ первымъ веществомъ. Напр., когда хлоръ вытѣсняетъ сѣру изъ сѣроводорода, и выдѣленная сѣра не соединяется съ хлоромъ. Различіе между вытѣсненіемъ, металеніемъ и двойнымъ разложеніемъ заключается только въ химическомъ отношеніи продуктовъ реакціи къ первоначальнымъ веществамъ, т. е. въ отношеніи состава продуктовъ къ составу дѣйствующихъ веществъ. Но и это различіе въ нѣкоторыхъ случаяхъ условное. Въ самомъ дѣлѣ вытѣсненіе можетъ проходить не только между элементами, или между элементомъ и сложнымъ веществомъ, т. е. когда элементъ вытѣсняетъ другой элементъ или сложное вещество; но также между сложными веществами, когда одно сложное вещество вытѣсняетъ другое. А въ такихъ случаяхъ отношеніе состава между продуктами реакціи и первоначальными веществами можетъ быть такое, что дѣлается мыслимо двойное разложеніе. Напр. образованіе сложнаго эфира изъ спирта и кислоты. Если этильный спиртъ и уксусная кислота приходятъ въ прикосновеніе, то изъ нихъ мало по малу образуются уксусный этиль и вода:

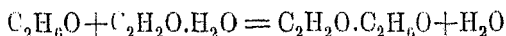


Эту реакцію можно разсматривать какъ происходящую 4-мя способами.

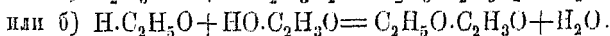
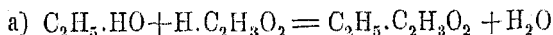
1) Возможно, что уксусная кислота вытѣсняетъ воду изъ спирта:



2) Возможно, что спиртъ вытѣсняетъ воду изъ уксусной кислоты:



3) Возможно что составныя части воды берутся какъ изъ спирта, такъ и изъ кислоты:



Большинство химиковъ, основываясь на аналогіи этой реакціи съ полученіемъ сложныхъ эфировъ изъ солей и галондъ-ангидридовъ спиртовъ или изъ алкоолатовъ и галондъ-ангидридовъ кислотъ <sup>1)</sup>, предпочитаетъ разсматривать и этотъ случай какъ двойное разложеніе.

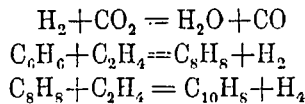
Какъ бы то ни было, существуетъ ли химическое различіе между вытѣсненіемъ и двойнымъ разложеніемъ или нѣтъ, общіе законы совершенія тѣхъ и другихъ, какъ мы увидимъ, въ сущности тѣже самые. Именно мы встрѣчаемся здѣсь все съ тѣми же явленіями, которыя свойственны всякимъ пре-

<sup>1)</sup>  $C_2H_5I + C_2H_3AgO_2 = C_2H_5(C_2H_3O)_2 + AgI$   
 $C_2H_5NaO + C_2H_3OCl = C_2H_5(C_2H_3O)_2O + NaCl.$

вращеніямъ. Только одна общая черта здѣсь нова—вліяніе *массъ* реагирующихъ веществъ. Относительныя массы или количества веществъ могутъ опредѣлить направленіе вытѣсненій. Такъ напр. если водородъ по количеству преобладаетъ надъ окисью желѣза, то онъ можетъ вытѣснить все желѣзо, образовавъ воду; на оборотъ если желѣзо находится въ избыткѣ, въ сравненіи съ водою, то оно можетъ вытѣснить весь водородъ изъ воды, образовавъ окись желѣза.

Реакціи вытѣсненія можно разсматривать, какъ происходящія въ растворѣ или въ отсутствіи растворителя. Затѣмъ въ каждомъ изъ этихъ случаевъ можно различать опять два: реакцію въ однородной средѣ и реакцію въ неоднородной средѣ. Для этихъ различныхъ родовъ реакцій можно привести слѣдующіе примѣры изъ числа лучше изученныхъ

*Вытѣсненія въ отсутствіи растворителей.* Изъ вытѣсненій въ однородной газообразной средѣ можно привести слѣдующія:



Всѣ 3 реакціи происходятъ при высокихъ температурахъ; послѣднія 2 въ началѣ краснокалиннаго жара, а первая при дѣйствіи электрическихъ искръ. Ни одна изъ нихъ не идетъ до конца, т. е. до полного исчезанія веществъ, изображенныхъ на лѣвой сторонѣ уравненій. Нѣсколько ближе изучена реакція между водородомъ и углекислотою; въ этой реакціи водородъ вытѣсняетъ окисъ углерода. Но такъ какъ въ тѣхъ же условіяхъ возможна противоположная реакція, вытѣсненіе водорода изъ воды окисью углерода; то при дѣйствіи недостаточнаго количества кислорода на смѣсь водорода и окиси углерода, происходитъ распредѣленіе кислорода между обоими веществами, какъ показалъ Бузенъ. Образуется такимъ образомъ окончательно смѣсь углекислоты, воды, окиси углерода и водорода. При этомъ, какъ уже упоминалось раньше, отношеніе между количествомъ образовавшихся углекислоты и воды найное или кратное пайнаго отношенія; сверхъ того при постепенномъ измѣненіи относительныхъ количествъ СО и Н въ извѣстныхъ предѣлахъ, отношеніе между образовавшимися СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>О остается постояннымъ, но достиженіи же извѣстной величины отношенія между СО и Н это второе отношеніе разомъ увеличивается на большую величину<sup>1)</sup>

Если отношеніе между количествами окиси углерода и водорода остается постояннымъ, но измѣняется количество кислорода (оставаясь все-таки недостаточнымъ для сожженія всего количества горючихъ газовъ); то отношеніе между количествами продуктовъ горѣнія СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>О опять измѣняется

<sup>1)</sup> См. гл. XIV, 418.

скачками, будучи въ извѣстныхъ предѣлахъ измѣненія количества кислорода постояннымъ (Е. Мейеръ) <sup>1)</sup>. Такъ напр. при отношеніи Н къ СО въ горючей смѣси какъ 1:1 и при измѣненіи количества О отношеніе между объемами образовавшихся  $H_2O$  и  $CO_2$  было:

Кислородъ на 100 об. горючей смѣси.	Отношеніе $H_2O$ къ $CO_2$ .
31,95	2 : 1
17,75	3 : 1
19,25	3 : 1

Отношеніе между количествами углекислоты и воды, образующихся при взрывѣ, измѣняется не только при измѣненіи относительныхъ количествъ 3 веществъ, находящихся первоначально въ реакціи, но также и при перемѣнѣ другихъ условій. Такъ въ присутствіи индифферентнаго газа, азота, увеличивается количество углекислоты въ сравненіи съ водою; напротивъ того уменьшеніе діаметра евдіометра увеличиваетъ количество воды въ продуктахъ горѣнія. Уменьшеніе содержанія кислорода въ смѣси, уменьшеніе діаметра евдіометра и присутствіе азота должны имѣть своимъ результатомъ пониженіе температуры въ моментъ взрыва; но несмотря на эту общую черту всѣхъ трехъ способовъ измѣненія условій опыта, результатъ ихъ оказывается различнымъ, представляя то увеличеніе, то уменьшеніе содержанія воды въ продуктахъ. Изъ этого слѣдуетъ, что при перемѣнѣ названныхъ условій, измѣняется не одна температура, но и другія обстоятельства, существенныя для реакціи кислорода съ водородомъ и окисью углерода.

Ту же реакцію окисленія производилъ Е. Мейеръ и при низкой температурѣ, но подъ влияніемъ губчатой платины. При этомъ оказалось, что вообще при окисленіи губчатой платиною образуется больше углекислоты по сравненію съ тѣмъ, что бываетъ при взрывѣ. Такъ напр. при взрывѣ смѣси, состоящей изъ равныхъ объемовъ водорода и окиси углерода, смотри по количеству кислорода, образуется 2 или 3 об. водянаго пара на 1 об. углекислоты, и чтобы получить углекислоту и воду въ равныхъ объемахъ должно брать отъ 2,24 до 2,87 об. СО на 1 об. Н (по опытамъ Бунзена). Напротивъ того, при окисленіи губчатой платиною при обыкновенной температурѣ, даже при употребленіи смѣсей, содержащихъ большіе объемы водорода чѣмъ окиси углерода, получается въ продуктахъ горѣнія преобладаніе углекислоты надъ водою. Для того же чтобы получить смѣсь равныхъ объемовъ воды и углекислоты, должно брать 100 об. водорода на 26,5 об. СО (при 38 об. О). Отношеніе между образовавшимися водою и углекислотою при измѣненіи отношенія между Н и СО и здѣсь измѣняется скачками.

<sup>1)</sup> E. Meyer, Journ. f. pr. Ch. [2], 10, 273.

Относительныя количества  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  зависят здѣсь также отъ содержанія кислорода и отъ присутствія индифферентныхъ газовъ. Возростаніе количества кислорода вліяетъ при окисленіи губчатую платину противоположно тому, какъ при взрывахъ; именно съ возростаніемъ содержанія кислорода (при постоянствѣ отношенія между  $\text{H}$  и  $\text{CO}$ ) относительное количество воды возростаетъ. Азотъ вліяетъ здѣсь такъ же, какъ при взрывѣ: уменьшаетъ относительное количество воды. Такимъ образомъ средство водорода къ кислороду при возвышеніи температуры въ сравненіи со средствомъ окиси углерода къ тому же газу повидимому возростаетъ. Но изъ тѣхъ же опытовъ видно, что на отношеніе средствъ ихъ къ кислороду вліяетъ не одна температура.

Изъ вытѣсненій безъ участія растворителя, но въ разнородной средѣ изучены подробно вытѣсненіе водорода въ водѣ желѣзомъ и взаимное вытѣсненіе галондовъ въ ихъ соединеніяхъ съ металлами.

Давно извѣстно, что желѣзо при нагрѣваніи въ струѣ водянаго пара окисляется, выдѣляя водородъ, и что обратно, окись желѣза возстановляется нагрѣваніемъ въ струѣ водорода. Такимъ образомъ реакціи эти дѣлались при огромномъ избыткѣ того или другаго газообразнаго реактива, т. е. воды или водорода. Девиль <sup>1)</sup> изслѣдовалъ эту реакцію вытѣсненія въ запертномъ пространствѣ при слѣдующихъ условіяхъ. Въ запертномъ пространствѣ, наполненномъ парами воды известной упругости и заключавшемъ избытокъ жидкой воды, нагрѣвалось желѣзо до различныхъ температуръ, и измѣрялась упругость газа, устанавливающаяся въ этомъ пространствѣ. Вычитая изъ этой упругости известную упругость водянаго пара, которая, вслѣдствіе присутствія избытка жидкой воды, не уменьшалась при разложеніи, Девиль опредѣлялъ упругость чистаго водорода въ аппаратѣ. Такія же опредѣленія производились и съ обратною системою, состоящею изъ окиси желѣза, нагрѣваемой въ атмосферѣ водорода въ присутствіи водянаго пара. Чтобы имѣть известную и постоянную упругость водянаго пара въ аппаратѣ, приводили послѣдній въ сообщеніе съ ретортою, заключавшею воду, которую поддерживали при постоянной температурѣ, всегда значительно низшей той, которую имѣла часть аппарата, заключавшая желѣзо. Такимъ образомъ, зная температуру воды въ ретортѣ, Девиль могъ опредѣлять, посредствомъ имѣющихся таблицъ, упругость ея пара. Желѣзо нагрѣвалось отъ 200 до 1600°. При этомъ оказалось, что упругость водорода при постоянной температурѣ желѣза и при постоянной упругости водянаго пара (т. е. при постоянной температурѣ воды въ ретортѣ, соединенной съ аппаратомъ) отъ количества

<sup>1)</sup> H. Sainte-Claire Deville, Liebig's Ann. 157, 71; 1871 (оригин. въ C. R. 70 и 71; 1870).



взятого желѣза не зависятъ. Тоже самое и при дѣйствиіи влажнаго водорода на закись—окись желѣза ( $F_3O_4$ ): водородъ разлагаетъ ее до тѣхъ поръ, пока оставшійся водородъ не будетъ имѣть ту же самую упругость, какъ водородъ, выдѣленный желѣзомъ изъ водянаго пара той же упругости и при той же температурѣ; при чемъ упругость водорода тоже не зависитъ отъ количества окиси желѣза. Такъ напр.

Упругость сухаго водорода <sup>1)</sup>.

Темпер.	При нагреваніи желѣза въ колпачокъ паръ.	При нагрев. закись-окиси желѣза въ водородѣ.
860°	12,8 мм.	12,8 мм.
1040	9,2 »	9,4 »
1600	5,1 »	5,4 »

Такимъ образомъ вытѣсненіе водорода желѣзомъ совершается до извѣстнаго предѣла, и предѣлъ тотъ же самый, какой получается при вытѣсненіи желѣза водородомъ при той же температурѣ. И этотъ предѣлъ, какъ всегда въ превращеніяхъ, сопряженныхъ съ переходомъ въ газообразное состояніе, опредѣляется не вѣсовыми количествами веществъ, а количествами ихъ, встречающимся въ поверхности, разграничивающей двѣ разнородныя среды. Это и значитъ, что предѣлъ реакціи опредѣляется упругостью водорода, т. е. содержаніемъ его въ 1 объема, и отъ количества присутствующаго желѣза или окиси желѣза не зависитъ. Мы знаемъ уже, что при диссоціаціи, сопряженной съ переменою главнаго физическаго состоянія, и при испареніи жидкости, наблюдается совершенно тоже самое.

При постепенномъ возвышеніи температуры желѣза (если упругость водянаго пара поддерживается постоянною), упругость водорода постепенно понижается. Это видно изъ слѣдующаго ряда опытовъ, сдѣланныхъ съ разными количествами желѣза при упругости водянаго пара = 4,6 мм., т. е. когда реторта, содержащая воду, была окружена тающимъ льдомъ.

Температура желѣза.	Упругость сухаго водорода.
200°	95,9 мм.
265	64,2 »
360	40,4 »
440	25,9 »
860	12,8 »
1040	9,2 »
1600	5,1 »

<sup>1)</sup> Упругость водянаго пара 4,6 мм. Количество желѣза въ опытахъ перваго столбца варіировало отъ 4 до 11 гр., количество окиси желѣза въ опытахъ 2-го столбца отъ 10 до 20 гр.

Если упругость водорода въ аппаратѣ увеличивается, напр. выпусканіемъ въ него водороднаго газа, то чрезъ нѣкоторое время, при сохраненіи температуры постоянною, упругость его опять падаетъ до прежней нормы. Это происходитъ оттого, что все излишнее количество водорода идетъ на разложение окиси желѣза, а упругость водянаго пара, который при этомъ образуется, поддерживается постоянною сохраненіемъ той же температуры воды въ ретортѣ. Напротивъ того, если возрастаетъ упругость водянаго пара внутри аппарата, при сохраненіи прочихъ условій безъ перемѣны, то упругость водорода не остается постоянною, а тоже возрастаетъ. При этомъ, какъ показываютъ опыты Девиля, возрастаніе упругости водорода непропорціонально возрастанію упругости воды, а менѣе значительно. Напр. при упругости водянаго пара въ 4,6 мм. при 360° упругость сухаго водорода 40,4 мм., при той же температурѣ, но при упругости водянаго пара въ 9,5 мм. упругость сухаго водорода 76,3 мм., а должна быть еслибы возрастаніе упругости водорода было пропорціонально возрастанію упругости воды 83,4 мм. Эта разность между вычисленною и найденною упругостью становится повидимому тѣмъ больше, чѣмъ выше температура <sup>1)</sup>).

Температуры, при которыхъ водородъ начинаетъ вытѣснять различные металлы изъ ихъ окисловъ, очень различны. По опытамъ Мюллера <sup>2)</sup> водородъ начинаетъ разлагать окислы при слѣдующихъ температурахъ:

Окись серебра	при 75°	окись кадмія	при 250—260°
Желтую окись ртути	» 127	» желѣза	» 285
Окись мѣди	» 135	» свинца	» 310—315
Оловянную кислоту	» 174	» цинка	въ краснок. жару.
Красную окись ртути	» 220—230.		

Вліяніе температуры на направленіе вытѣсненій метала и водорода видно изъ опытовъ Девиля и Троста надъ возгонкою сѣрнистыхъ металловъ въ струѣ водорода <sup>3)</sup>. Аморфный сѣрнистый цинкъ, при нагрѣваніи въ струѣ водорода до свѣтлокраснаго жара, образуетъ на болѣе холодныхъ мѣстахъ трубки кристаллы сѣрнистаго цинка, но сѣрководородъ при этомъ не выдѣляется. Такъ какъ сѣрнистый цинкъ при этой температурѣ самъ по себѣ не летучъ, что доказывается отсутствіемъ образованія кристалловъ при замѣнѣ въ предъидущемъ опытѣ струи водорода сѣрководородомъ; то Девиля и

<sup>1)</sup> Изъ этихъ опытовъ надъ измѣненіемъ температуры и упругости водянаго пара трудно дѣлать какія-нибудь заключенія объ измѣненіи средствъ водорода и желѣза къ кислороду; потому что при постоянной упругости водянаго пара въ ретортѣ, но при измѣненіи температуры желѣза, должно измѣняться въѣсовое количество воды въ 1 объема пространства надъ желѣзомъ.

<sup>2)</sup> Müller, Pogg. Ann. 153, 321; 1875.

<sup>3)</sup> Deville u. Troost, Jahresb. f. Ch. 1861, 4.

Гроустъ объявляютъ возгонку тѣмъ, что въ болѣе горячей части трубыи водородъ вытѣсняетъ цинкъ, который переходитъ въ пары, а въ болѣе холодной части снова пары цинка вытѣсняютъ водородъ изъ сѣроводорода, образуя опять сѣрнистый цинкъ.

Исслѣдованія надъ взаимнымъ вытѣсненіемъ газондовъ въ ихъ соединеніяхъ съ металлами производились Потылицыномъ <sup>1)</sup>. Давно извѣстно, что хлоръ вытѣсняетъ бромъ и іодъ. Потылицынъ показалъ, что при извѣстныхъ условіяхъ и бромъ способенъ вытѣснить хлоръ. Изъ хлористаго барія бромъ, взятый въ избыткѣ, начинаетъ вытѣснять хлоръ около 200°; но даже при употребленіи значительнаго избытка брома, вытѣсняется сравнительно мало хлора. Чѣмъ выше температура, тѣмъ больше хлора вытѣсняется при дѣйствіи избытка брома. Напротивъ того хлоръ начинаетъ вытѣснять бромъ изъ бромистаго барія немного выше 100°; при обыкновенной температурѣ изъ бромистаго барія нѣтъ ни слѣда вытѣсненія. Но замѣчательно, что изъ водной соли бромъ вытѣсняется хлоромъ уже при — 10°; присутствие воды здѣсь такъ же необходимо, какъ и при совершеніи нѣкоторыхъ соляныхъ реакцій. При возвышеніи температуры вытѣсненіе брома хлоромъ тоже возрастаетъ.

Относительныя количества газондовъ играютъ при вытѣсненіи большую роль. Если производить вытѣсненіе въ запаянной трубкѣ, лишенной воздуха, внося на приблизительно одинаковый объемъ ся различныя вѣсовыя количества брома и одно и тоже количество хлористаго метала; то замѣчается, что чѣмъ больше взято брома, тѣмъ большая доля хлора вытѣсняется изъ соединенія. Реакція производилась при 400—420°. При этихъ условіяхъ вытѣсненіе происходитъ въ разнородной средѣ: газообразныя вещества входятъ въ взаимодѣйствіе съ твердыми или жидкими веществами, смотря по тому, расплавлены или нѣтъ взятые соединенія металовъ съ газондомъ. Вытѣсненіе хлора бромомъ не возрастаетъ пропорціонально возрастанію упругости брома, а въ слабѣйшей степени. Потылицынъ пытался установить количественную связь между возрастаніемъ массы брома, взятой для опыта, и возрастаніемъ вытѣсненной доли хлора. Въ извѣстныхъ предѣлахъ, если количества брома не слишкомъ велики, возрастаніе вытѣсненной доли хлора пропорціонально квадратному корню возрастанія взятаго количества брома. Напр. въ опытахъ съ хлористымъ баріемъ взятыхъ количества брома относились какъ 1, 4, 9, а вытѣсненная доля хлора въ процентахъ была: 9,86; 21,24; 29,0. Но неизвѣстно, какой законъ связываетъ эти два наростанія, когда масса брома относительно хлористаго метала очень мала, или напротивъ того очень велика.

<sup>1)</sup> Ж. Х. О. 1874 [1], 274; 1875, [1], 233; 1876 [1], 193.

Если брать бромъ не въ избыткѣ, а въ эквивалентномъ количествѣ по отношенію къ хлору, находящемуся въ соединеніи, то вытѣсненіе (при 400—420°) вестакъ происходитъ. Опыты надъ вытѣсненіемъ эквивалентными количествами брома въ соединеніяхъ различныхъ металовъ дали два общіихъ вывода:

1) Процентъ вытѣсненія хлора бромомъ при сравненіи соединеній аналогично составленныхъ (т. е. по общей формулѣ  $MCl_n$ , гдѣ  $n$  постоянная величина) возрастаетъ при возрастаніи пай металла, входящаго въ соединеніе, и при томъ очень правильно. Именно процентъ вытѣсненія пропорціоналенъ величинѣ пай. Напр.

Составъ хлорида	Пай металла	Изъ 100 ч. хлора, находящагося въ хлоридѣ, вытѣсняется бромомъ	
		Наблюд.	Вычисл. <sup>1)</sup>
$CaCl_2$	40	3,24	3,09
$SrCl_2$	87,5	6,72	6,72
$BaCl_2$	137	9,86	10,58
$HgCl_2$	200	15,17	15,44
$PbCl_2$	207	15,69	15,99

2) Другой общій выводъ при сравненіи разныхъ хлоридовъ, о которомъ упоминалось уже въ гл. XIV тотъ, что у металовъ съ близкими пайными вѣсами процентъ вытѣсненія уменьшается по мѣрѣ возрастанія эквивалентности; именно онъ (приблизительно) обратно пропорціоналенъ квадрату эквивалентности (атомности), при чемъ принимается, что эквивалентность  $K=1$ ,  $Ca=2$ ,  $Bi=3$ ,  $Sn=4$ ,  $Fe_2=6$ , и т. д. Напр.

Составъ.	Пай металла.	Процентъ вытѣсненія хлора бромомъ.
{ $KCl$	39,1	12,57
{ $CaCl_2$	40	3,24
{ $PbCl_2$	207	15,67
{ $BiCl_3$	208	6,47 <sup>2)</sup>
{ $SnCl_4$	118	1,94
{ $Fe_2Cl_6$	112 <sup>3)</sup>	0,95 <sup>4)</sup>

Такимъ образомъ, если обозначимъ чрезъ  $B$  процентъ вытѣсненія хлора бромомъ въ хлоридѣ металла, пай котораго  $A$ , и чрезъ  $E$  эквивалентность или атомность, то, какъ показываетъ Потылицыиъ, существуетъ слѣдующее уравненіе:

$$\frac{A}{BE^2} = 3,31.$$

<sup>1)</sup> Вычислено на основаніи процента вытѣсненія  $SrCl_2$  въ предположеніи, что величина вытѣсненія пропорціональна величинѣ пай.

<sup>2)</sup> Вычислено 6,96. <sup>3)</sup> Пай  $Fe_2 = 112$ . <sup>4)</sup> Вычислено 0,86.

Изъ приведенныхъ двухъ положеній Потылицына, относящихся до вытѣсненія въ различныхъ хлоридахъ, слѣдуетъ, что, чѣмъ меньше процентное содержаніе хлора въ какомъ нибудь хлоридѣ, тѣмъ большая доля этого хлора можетъ быть замѣщена бромомъ.

Хлоръ не вытѣсняетъ кислородъ изъ воды при обыкновенной температурѣ въ темнотѣ, но вытѣсняетъ его подъ вліяніемъ свѣта или рутенія (и другихъ платиновыхъ металовъ). Обратная реакція въ тѣхъ же условіяхъ неизвѣстна; но при высокой температурѣ кислородъ вытѣсняетъ хлоръ изъ хлороводорода. Іодъ, какъ извѣстно, не вытѣсняетъ кислорода изъ воды при обыкновенной температурѣ; но изъ перекиси водорода по Шенбейну вытѣсненіе кислорода происходитъ, при чемъ образуется іодоводородъ <sup>1)</sup>).

*Вытѣсненіе въ присутствіи растворителей.* Вытѣсненіе водорода металлами изъ кислотъ и обратно вытѣсненіе металовъ изъ солей водородомъ было предметомъ многихъ изслѣдованій, но результаты этихъ изслѣдованій несогласны между собою. Извѣстно, что подъ обыкновеннымъ давленіемъ большая часть металовъ, или при обыкновенной температурѣ, или при возвышенной вытѣсняетъ водородъ изъ сильныхъ кислотъ. Спрашивается, будетъ ли происходить это вытѣсненіе до конца, если выдѣленіе водорода происходитъ въ запертомъ пространствѣ, такъ что давленіе водорода постепенно возрастаетъ? Очевидно, что съ этимъ вопросомъ связывается другой, можетъ ли сжатый водородъ вытѣснять изъ солей такіе металы, которые онъ не вытѣсняетъ подъ обыкновеннымъ давленіемъ.

Нѣкоторые металы, которые сами не вытѣсняютъ водородъ изъ кислотъ, вытѣсняются водородомъ изъ ихъ солей уже подъ атмосфернымъ давленіемъ. Таковы платиновые металы. Серебро, которое при обыкновенной температурѣ не вытѣсняетъ водорода изъ сѣрной кислоты, можетъ, по изслѣдованіямъ Бекетова, вытѣсняться сжатымъ водородомъ изъ сѣрнокислой соли въ водномъ растворѣ. Но для цинка показанія расходятся. По Гмелину и Бертело <sup>2)</sup> выдѣленіе водорода цинкомъ не прекращается въ запаянныхъ трубкахъ, которыя наконецъ не выдерживаютъ и разрываются. По Гмелину взрывъ происходилъ, когда давленіе внутри было не менѣе 50 атмосферъ. Бертело полагаетъ, что въ его собственныхъ опытахъ выдѣленіе водорода цинкомъ происходило еще при 180 атмосферахъ <sup>3)</sup>. Напротивъ того Баббне (Gmelin, l. c.) утверждаетъ, что выдѣленіе водорода цинкомъ изъ сѣрной кислоты при  $+10^{\circ}$  прекращается подъ давленіемъ 13 атмосферъ, а при  $+25^{\circ}$  подъ давленіемъ 33 атмосферъ. Лотаръ Майеръ (1858)

<sup>1)</sup> Schönbein, Jahresb. f. Ch. 1861, 132.

<sup>2)</sup> Gmelin, Handbuch I, 122; Berthelot, Jahresb. f. Ch. 1869, 27.

<sup>3)</sup> Кальете замѣчаетъ, что показаніе Бертело о давленіи, при которомъ разрываетъ трубку, основано на гадательныхъ данныхъ.

нашелъ, что во всякомъ случаѣ давленіе при вытѣсненіи водорода цинкомъ можетъ превзойти предѣлы, указанныя Баблие, потому что онъ доходилъ до 66 атмосферъ при 0°. Но онъ замѣтилъ, что подъ давленіемъ реакція значительно замедляется. По Фавру (1860) выдѣленіе водорода цинкомъ происходитъ еще при 86 атмосферахъ давленія; но онъ тоже наблюдалъ замедленіе реакціи. Это замедленіе реакціи подъ давленіемъ замѣчали и другіе, даже тѣ, котор. е отрицають прекращеніе реакціи въ этихъ условіяхъ, напр. Бертело. Фавръ и Бертело объясняютъ его различными побочными обстоятельствомъ, отсутствіемъ перемѣшиванія и т. п. Кальете (1869) даже измѣрилъ это замедленіе реакціи. Въ то время какъ подъ атмосфернымъ давленіемъ количество раствореннаго цинка было 10, подъ давленіемъ 60 атмосферъ было 4,7, подъ давленіемъ 120 атмосферъ 0,1. При достаточно сильномъ давленіи, по его наблюденіямъ, выдѣленіе водорода совершенно прекращается. Вліяніе температуры онъ тоже наблюдалъ. Количество цинка, растворившееся въ слабой сѣрной кислотѣ при 0°, относилось къ количеству его, растворенному при 50°, какъ 1 : 2,8 подъ тѣмъ же самымъ давленіемъ. Наблюденія Кальете были подтверждены Пфаффомъ (1871), который нашелъ, что выдѣленіе водорода цинкомъ прекращается при 80 атмосферахъ (при 15—20°). Такимъ образомъ изъ сопоставленія всѣхъ этихъ показаній нужно заключить, что вѣроятно вытѣсненіе водорода цинкомъ прекращается, но только подъ очень большимъ давленіемъ водорода; прежде совершеннаго прекращенія происходитъ постепенное замедленіе выдѣленія газа; и наконецъ, чѣмъ выше температура, тѣмъ больше должно быть давленіе водорода, чтобы цинкъ пересталъ вытѣснять водородъ.

Для вытѣсненія металовъ другъ другомъ изъ солей въ растворахъ извѣстно только, что многіи изъ нихъ могутъ быть обращаемы. Напр. мѣдь вытѣсняетъ свинецъ, олово, но и обратно эти металы при извѣстныхъ условіяхъ вытѣсняютъ мѣдь (Одлингъ).

Вытѣсненіе водорода и металовъ въ растворахъ можетъ усложняться образованіемъ гальваническихъ токовъ. Деларивъ <sup>1)</sup> утверждаетъ, что химически чистый цинкъ, приготовленный гальваническимъ осажденіемъ, не растворяется въ 10% сѣрной кислотѣ. Напротивъ того продажный цинкъ растворяется въ этой кислотѣ очень легко. По мнѣнію Деларива происходитъ это оттого, что продажный цинкъ содержитъ примѣси другихъ болѣе отрицательныхъ металовъ, и при погруженіи такого цинка въ кислоту получаютъ токи между цинкомъ и этими примѣшанными металами, и этотъ токъ разлагаетъ кислоту, выдѣляя на цинкѣ, какъ на положительномъ электродѣ сѣрный ангидридъ и кислородъ, а на примѣшанномъ металлѣ—водородъ. Кислородъ

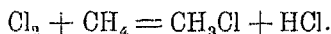
<sup>1)</sup> См. Wiedemann, Galvanismus, I, 596, 1872.

и сѣрный ангидридъ въ моментъ выдѣленія соединяются съ цинкомъ и такимъ образомъ его растворяютъ. Въ пользу этого объясненія Деларива говорить наблюдение, приводимое Видеманомъ, что если на полированную поверхность цинка положить намоченную куркумовую бумажку, то она въ нѣкоторыхъ мѣстахъ бурѣеть, а въ другихъ не измѣняется, а синія лакмусовая въ нѣкоторыхъ мѣстахъ краснѣеть, и мѣста, вызывающія побурѣнныя куркумы не тождественны съ мѣстами, вызывающими покраснѣнныя лакмуса. Что присутствіе электро-отрицательнаго металла можетъ способствовать выдѣленію водорода, мы видѣли уже раньше <sup>1)</sup>.

Подобнымъ же образомъ и вытѣсненіе одного металла другимъ изъ раствора объясняютъ образованіемъ тока между неоднородными мѣстами не вполне чистаго металла. Напр. когда желѣзо осаждаетъ мѣдь изъ раствора купороса, возможно, что между желѣзомъ и графитомъ, въ немъ находящимся, образуется токъ, который электролизуетъ мѣдный купоросъ, осажая мѣдь на желѣзѣ. Но такое объясненіе кажется не было проверено опытомъ съ химически чистымъ желѣзомъ. Вообще эти объясненія реакцій вытѣсненія металловъ и водорода посредствомъ электролиза нельзя считать окончательно доказанными.

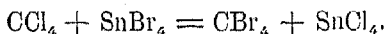
Вытѣсненіе кислотъ и основанийъ въ соляхъ см. ниже «соляныя разложения».

**Металлестія.** Металлестіей называютъ такую реакцію, въ которой часть одного элемента вытѣсняетъ другой изъ соединенія, при чемъ вытѣсненный элементъ соединяется съ другою частию перваго элемента. Таково замѣщеніе водорода галоидами въ органическихъ соединеніяхъ; при чемъ какъ бы мало не было взято галоида, всегда часть его идетъ на образованіе соединенія съ выдѣленнымъ водородомъ. Другими словами замѣщеніе водорода въ органическихъ соединеніяхъ хлоромъ, бромомъ протѣкаетъ не иначе, какъ при одновременномъ образованіи хлороводорода, бромоводорода. Напр.



Іодъ не способенъ замѣщать водородъ органическихъ соединеній при одновременномъ образованіи іодоводорода. Замѣщеніе іодомъ произойдетъ только тогда, когда этотъ іодоводородъ поглощается по мѣрѣ своего образованія какимъ-либо реактивомъ, напр. окисью ртути.

**Двойныя разложения.** Въ двойныхъ разложеніяхъ реагируютъ два сложные вещества, мѣняясь своими составными частями; напр.



<sup>1)</sup> См. въ V гл., 157.

*Двойныя разложенія въ отсутствіи растворителя.* Двойныя разложенія въ однородной средѣ были предметомъ обширныхъ работъ Бертело и Певанъ-де-Сенъ-Жиля <sup>1)</sup>, которые изслѣдовали общіе законы реакцій образованія сложныхъ эфировъ изъ спиртовъ и кислотъ. Сюда же должно отнести опыты Густавсона надъ двойными разложеніями между хлористыми и бромистыми соединеніями <sup>2)</sup>. Двойныя разложенія въ неоднородной средѣ (напр. дѣйствіе водянаго пара на хлористые металы), изучались сравнительно мало съ цѣлью познанія общихъ законовъ реакцій.

Спиртъ и кислота, приведенные въ прикосновеніе другъ съ другомъ, мало по малу реагируютъ, образуя сложный эфиръ и воду. Реакція происходитъ какъ при обыкновенной температурѣ, такъ и при 250°. Но она не идетъ до конца. Замедляясь болѣе и болѣе, она останавливается на различномъ предѣлѣ, смотря по относительнымъ количествамъ взятыхъ спирта и кислоты. Если спиртъ и кислота взяты въ эквивалентныхъ количествахъ (1 пай одноатомнаго спирта на 1 пай одноосновной кислоты), то реакція прекращается, когда около  $\frac{2}{3}$  всего взятаго спирта (или кислоты) превратились въ эфиръ. Получается слѣдовательно смѣсь 4 веществъ: сложнаго эфира, воды, спирта и кислоты. Эта же самая смѣсь, съ тѣмъ же количественнымъ составомъ, получается, если реагируетъ вода на сложный эфиръ, получающійся въ предыдущей реакціи. Вода разлагаетъ эфиръ на спиртъ и кислоту, и реакція тоже останавливается, когда  $\frac{1}{3}$  всего эфира исчезнетъ (если на 1 пай эфира былъ взятъ 1 пай воды). Такимъ образомъ разложеніе между спиртомъ и кислотою можетъ быть обращено при той же температурѣ, до конца не идетъ, а имѣетъ предѣлъ. Существованіе этого предѣла было доказано тѣмъ, что анализировали время отъ времени смѣсь спирта съ кислотою, опредѣляли въ ней количество образовавшагося эфира и такимъ образомъ находили, что по достиженіи известнаго момента, смѣсь при дальнѣйшемъ стояніи при той же температурѣ, не показывала увеличенія содержанія эфира. Дальнѣйшимъ доказательствомъ предѣла служило то, что смѣсь съ тѣмъ же содержаніемъ сложнаго эфира получалась, когда исходили изъ эквивалентно составленной смѣси сложнаго эфира и воды; и здѣсь наступалъ моментъ, когда при дальнѣйшемъ стояніи жидкости содержаніе въ ней эфира

<sup>1)</sup> Berthelot et Pean de Saint-Giles, Ann. de Chim. Phys. [3], 65, 66 (1862); ib. 68 (1863). Въ 65 т. излагаются экспериментальныя подробности этихъ изслѣдованій; въ 66 т. изслѣдованія надъ скоростью образованія и разложенія эфировъ; въ 68 т. разсматриваются предѣлы этеризаціи. Во время печатанія этой книги явились изслѣдованія Меншуткина надъ тѣмъ же предметомъ; см. Ж. Хим. Общ. 1877, [1], 316. Этими изслѣдованіями я не могъ здѣсь воспользоваться.

<sup>2)</sup> Густавсонъ, Опытъ изслѣдованія реакцій взаимнаго обмѣна въ отсутствіи воды, С. Петербургъ, 1873.



болѣе не уменьшалось. Самые анализы смѣсью Бертелю и Сень-Жиль производили такимъ образомъ, что опредѣляли титръ свободной кислоты посредствомъ баритовой воды и лакмуса. Баритовая вода нейтрализовалась только свободною кислотою, а та кислота, которая находилась въ скрытомъ состояніи, въ видѣ эфира, при достаточно быстромъ титрованіи, на баритъ не дѣйствовала.

Реакція спирта съ кислотою происходитъ медленно, не такъ какъ напр. реакціи основанийъ съ кислотами или двойныя разложенія солей въ растворахъ. Когда смѣшиваютъ растворъ щелочи съ растворомъ эквивалентнаго количества сѣрной кислоты, то соединеніе ихъ, нейтрализованіе происходитъ тотчасъ и до конца. Конечно и здѣсь долженъ быть извѣстный промежутокъ времени между началомъ прикосновенія и образованіемъ соединенія, но онъ чрезвычайно малъ, и мы его не замѣчаемъ. Не то при образованіи эфира. Напр. эквивалентныя количества уксусной кислоты и этиловаго спирта были смѣшаны и оставлены при 6—9°. Въ концѣ 1-го дня образовалось только 0,9% количества сложнаго эфира, которое должно образоваться, если бы все взятое количество обоихъ реактивовъ вошло въ реакцію. Черезъ 3 дня образовалось 2,7%, черезъ 72 дня 26,0% эфира и т. д.; даже черезъ годъ не только не перешли вполне спиртъ и кислота въ эфиръ, но и до предѣла, представляющаго  $\frac{2}{3}$  полной реакціи, образованіе эфира не дошло.

Быстрота, съ которою совершается превращеніе спирта и кислоты въ эфиръ и воду, измѣняется отъ множества условій. Нѣкоторыя изъ этихъ условій, какъ общія всемъ превращеніямъ, разсматривались уже въ I гл. Быстрота образованія эфира убываетъ по мѣрѣ приближенія къ предѣлу, возрастаетъ при повышеніи температуры, не измѣняется отъ давленія; въ газообразномъ состояніи она меньше, чѣмъ въ жидкомъ; при разрѣженіи матеріи (уменьшеніемъ давленія въ газахъ или разбавленіемъ индифферентнымъ растворителемъ) она убываетъ; измѣняется отъ природы какъ дѣйствующихъ въ реакціи, такъ и присутствующихъ веществъ, а также отъ ихъ относительныхъ количествъ. Въ доказательство сказаннаго привожу слѣдующія числа изъ опытовъ Бертелю и Сень-Жилья.

*Вліяніе температуры.*

Уксусная кислота и спиртъ, взятые по 1 паю; количество этеризованной кислоты отнесено къ 100 ч. первоначальной:

При 6—9°		При 100°	
Время въ дняхъ	Кол-во этеризованной кислоты	Время въ часахъ	Единица этеризованной кислоты
1	0,9	4	25,8
2	1,8	5	31,0
4	3,9	9	41,2
8	7,3	15	47,4

При 6—9°		При 100°	
Время въ дняхъ	Колич. этеризован- ной кислоты.	Время въ часахъ	Количество этеризован- ной кислоты
20	11,8	32	55,7
34	16,2	60	59,0
49	21,0	83	60,6
72	26,0	150	65,0
95	30,0		

*Вліяніе близости къ предѣлу.*

Уксусная кислота и спиртъ по 1 паку, первоначальное количество кислоты принято за 100, темп. 6—9° <sup>1)</sup>).

Промежутки между 2-мя последователь- ными опредѣленіями	Среднее количество этеризованной кислоты въ 1 день, въ теченіи каждого промежутка
1-ый и 2-ой день	0,90
3-ий и 4-ый „	1,05
отъ 4 дня до 8-го	0,85
„ 8 „ „ 20	0,375
„ 20 „ „ 34	0,31
„ 34 „ „ 49	0,32
„ 49 „ „ 72	0,23
„ 72 „ „ 95	0,17

Изъ этой таблицы видно, какъ уменьшается количество кислоты, этери-  
зующейся въ 1 день по мѣрѣ приближенія къ предѣлу. Общій ходъ этого  
уменьшенія нарушается вторымъ числомъ сверху (1,05), показывающимъ,  
что послѣ первыхъ 2 дней реакціи наступаетъ небольшое ускореніе. Это  
отступленіе отъ общаго хода чиселъ не случайное, не составляетъ слѣдствія  
ошибокъ опытовъ; потому, что оно наблюдается и во многихъ другихъ слу-  
чаяхъ. Въ особенности рѣзко это возрастаніе скорости реакціи въ началѣ,  
при образованіи валеріановаго этила. Что быстрота реакціи уменьшается по  
мѣрѣ приближенія къ предѣлу, можно объяснить себѣ тѣмъ, что реагирую-  
щія вещества съ прогрессомъ превращенія разбавляются болѣе и болѣе своими  
собственными продуктами, такъ какъ разбавленіе влечетъ за собою умень-  
шеніе скорости. Что же касается начального ускоренія реакціи, о которомъ  
сейчасъ было упомянуто, то по всей вѣроятности причина его та, что вза-  
имодѣйствію спирта съ кислотою предшествуетъ періодъ скрытаго дѣйствія,  
доказанный для столь многихъ химическихъ взаимодействій между двумя ве-  
ществами. Это начальное ускореніе реакціи соответствуетъ тому предвари-  
тельному дѣйствію свѣта на смѣсь хлора съ водородомъ, который называютъ  
фотохимическою индукціею <sup>2)</sup>).

<sup>1)</sup> Эта таблица вычислена Бертелло на основаніи опытовъ при 6—9°, приве-  
денныхъ въ предъидущей таблицѣ; при чемъ все количество эфира, образовав-  
шагося между 2-мя последовательными анализами жидкости, дѣлилось на число  
дней, протекшихъ между ними.

<sup>2)</sup> Ср. с. 370.

Чтобы изслѣдовать вліяніе давленія на скорость, Бертелло и Сент-Жиль наполняли запаянныя трубки жидкою смѣсью такимъ образомъ, что при осторожномъ нагреваніи, жидкость выполняла всю внутренность трубки и своимъ стремленіемъ къ дальнѣйшему расширенію отъ нагреванія производила давленіе на самую себя. Это давленіе приблизительно измѣрялось маленькимъ манометромъ, заключеннымъ въ ту же трубку. Такимъ образомъ оказалось, что въ 1 часъ 15 мин. при  $86^{\circ}$  безъ сжатія образовалось 5,9% эфира, а въ средѣ сжатой подъ давленіемъ 50 атмосферъ образовалось 5,6% эфира; при той же температурѣ въ 2 часа 15 мин. безъ давленія образовалось 12,8%, и подъ давленіемъ 50 атмосферъ 12,6%. Различія въ количествахъ эфира, образовавшагося подъ давленіемъ и безъ давленія, составляютъ десятыя доли процента, что уже находится въ предѣлахъ погрѣшностей опыта. Слѣдовательно, если вліяніе давленія на скорость образованія эфировъ (въ жидкой средѣ) существуетъ, то оно должно быть очень мало въ сравненіи съ другими вліяніями, такъ сильно измѣняющими скорость этой реакціи.

Въ газообразномъ состояніи реакція между спиртомъ и кислотою происходитъ гораздо медленнѣе, чѣмъ въ жидкомъ. Если нагревать при  $200^{\circ}$  смѣсь эквивалентныхъ количествъ уксусной кислоты и спирта въ трубкѣ такой емкости, что на каждый граммъ смѣси приходится 2,6 куб. с. м. пространства; то значительная часть ея при этой температурѣ сохраняетъ жидкое состояніе; и тогда въ 10 часовъ этеризуется 65,2% кислоты. Но если та же смѣсь, при той же температурѣ нагревается въ эвакуированномъ баллонѣ, заключающемъ такъ мало вещества, что на каждый граммъ его приходится 1351 куб. с. м. пространства; то вся жидкость при  $200^{\circ}$  находится въ парахъ; и тогда этеризуется въ тѣ же 10 часовъ только 10% кислоты; слѣдовательно слишкомъ въ 6 разъ меньше, чѣмъ въ предъидущемъ опытѣ.

Разрѣженіе смѣси спирта и кислоты, какимъ бы способомъ оно не производилось, вызываетъ уменьшеніе скорости реакціи. Такъ при  $200^{\circ}$  смѣсь эквивалентныхъ количествъ спирта и уксусной кислоты дала 47,8% эфира (на 100 ч. всего теоретически возможнаго количества), когда нагревалась 208 часовъ въ баллонѣ, представлявшемъ 555 куб. с. м. пространства на каждый граммъ вещества. Та же смѣсь при  $200^{\circ}$  превратила въ эфиръ почти тоже количество кислоты 49,0% въ 458 часовъ, когда 1 граммъ вещества занималъ 1562 куб. с. м. Слѣдовательно потребовалось вдвое больше времени для полученія того же результата, когда объемъ газа увеличился втрое. Замедленіе въ образованіи уксуснаго эфира замѣчается и въ томъ случаѣ, когда смѣсь уксусной кислоты и спирта разбавляется бензоломъ или обыкновеннымъ эфиромъ, и при томъ замедленіе тѣмъ больше, чѣмъ слабѣе полученный растворъ. Это видно напр. изъ слѣдующей таблицы.

*Вліяніє розбавленія.*

Укусная кисл. и спиртъ въ эквив. количествахъ, первоначальное кол. кислоты = 100; при 100°

Времи въ часахъ.	Количество кислоты, превращенной въ укус. эфиръ		
	въ смѣси реагентовъ безъ эфира	въ смѣси съ 5 объ- емями эфира	въ смѣси съ 12½ об. эфира.
15	47,4	5,9	0
32	55,7	19,3	8,3
83	60,6	29,9	13,8
500	66,5	60,4	—

Вліяніє природы веществъ на скорость реакціи можно изучать двояко, или измѣняя самыя вещества, участвующія въ реакціи, или примѣшивая къ нимъ постороннія вещества, въ самой реакціи неучаствующія непосредственно: что постороннія вещества различно вліяютъ на скорость, видно изъ сравненія опытовъ въ бензольномъ и эфирномъ растворѣ; оказалось, что скорости въ эфирномъ растворѣ при той же концентраціи значительно меньше, чѣмъ въ бензольномъ растворѣ. При замѣнѣ одной кислоты другою, скорость этеризаціи всегда измѣняется, если бы даже онѣ принадлежали къ одному гомологическому ряду. Такъ укусная кислота этеризуется медленнѣе муравьиной, а масляная медленнѣе укусной. Вообще при повышеніи въ гомологическомъ ряду кислотъ скорость этеризаціи ихъ уменьшается. Бензойная кислота этеризуется значительно медленнѣе укусной. Многоосновныя кислоты, винная и лимонная, этеризуются скорѣе одноосновныхъ кислотъ съ близкимъ эквивалентомъ. Спирты одного гомологического ряда имѣютъ одинаковую скорость этеризаціи; это наблюдалось на этильномъ, амилномъ и цетилномъ спиртахъ. Но спирты, принадлежащіе къ разнымъ рядамъ, показываютъ скорость различную, напр. холестеринъ или ментолъ медленнѣе превращаются въ укусные эфиры, чѣмъ этильный спиртъ. Глицеринъ сочетается съ укусною кислотою быстрѣе обыкновеннаго спирта. Такимъ образомъ кислоты оказываютъ болѣе могущественное вліяніе на легкость (быстроту) образованія эфира, чѣмъ спирты.

Возрастаніе относительнаго количества спирта или кислоты имѣетъ сложное вліяніе на скорость реакціи. Возрастаніе количества спирта производитъ сперва уменьшеніе скорости. Но по мѣрѣ образованія эфира, скорость реакціи при избыткѣ спирта уменьшается не такъ быстро, какъ въ отсутствіи избытка, такъ что наконецъ въ первыхъ смѣсяхъ она превосходитъ скорость во вторыхъ смѣсяхъ. Это видно изъ слѣдующихъ опытовъ произведенныхъ при 100°.

*Вліяніе количества спирта.*

1 экв. уксусной кисл. съ различнымъ числомъ эквив. спирта при 100°, первоначал. колич. кислоты = 100.

Промежутокъ времени	Среднія количества этеризованной кислоты въ 1 часъ.		
	1 эквив. спирта.	2 эквив. спирта.	5 эквив. спирта.
4 часа	6,45	6,95	4,4
отъ 4-го до 15-го часа	2,0	1,5	1,25
„ 15 „ 83 „	0,2	0,4	0,6

Небольшой избытокъ кислоты при обыкновенной температурѣ сначала мало измѣняетъ скорость; но потомъ по мѣрѣ реакціи, скорость образованія эфира увеличивается. Въ присутствіи же большого избытка кислоты при обыкновенной температурѣ, или съ малымъ избыткомъ при 100°, реакція происходитъ быстрѣе съ самаго начала. Такимъ образомъ и въ этомъ отношеніи кислота оказываетъ болѣе сильное вліяніе на скорость, чѣмъ спиртъ. Присутствіе продуктовъ реакціи—сложнаго эфира и воды—замедляетъ реакцію съ самаго начала.

Скорость при совершеніи обратной реакціи, при разложеніи эфира водою, измѣняется отъ различныхъ вліяній подобнымъ же образомъ, какъ и скорость образованія эфира. Но при одинаковыхъ условіяхъ эта скорость всегда меньше, чѣмъ въ прямой реакціи. Напр. при 100° въ 5 часовъ смѣсь эквивалентныхъ количествъ уксусной кислоты и спирта нейтрализовала 31% кислоты; смѣсь же уксуснаго эфира съ 1 частью воды, нагрѣвавшаяся вмѣстѣ съ предыдущею, въ тоже время показала разложеніе только 1%. Чтобы имѣть вполнѣ сравнимые случаи, слѣдующій опытъ былъ сдѣланъ въ газообразномъ состояніи. При 200° нагрѣвались уксусная кислота и спиртъ въ эквивалентныхъ количествахъ въ такомъ объемѣ, что на каждый граммъ приходилось 1351 куб. с. м.; тогда въ 10 часовъ этеризовалось 10% кислоты. Между тѣмъ какъ уксусный эфиръ въ смѣси съ 1 частью воды при той же температурѣ и при объемѣ въ 476 куб. с. м. на 1 гр. въ 142 часа не разложилъ ни слѣда эфира. Это уменьшеніе скорости въ свою очередь вліяетъ на точность опредѣленій въ этого рода опытахъ. Точность опредѣленій можетъ страдать и оттого, что болшею частію вода и сложный эфиръ не даютъ однородной жидкости. И потому опыты здѣсь были не столь многочисленны и не столь рѣзки, какъ опыты надъ скоростью образованія эфировъ. Разложеніе эфира водою происходитъ не только абсолютно медленнѣе, чѣмъ образованіе его, но и предѣлъ реакціи (который меньше чѣмъ при образованіи эфира) достигается въ болшее время. Тѣ эфиры, которые образуются медленнѣе другихъ и разлагаются водою тоже медленнѣе. Такъ эфиры одноосновныхъ кислотъ разлагаются медленнѣе эфировъ двухъоснов-

ныхъ кислотъ. Эфиры бензойной и стеариновой кислотъ разлагаются медленнѣе уксуснаго. Быстрѣе же всѣхъ разлагаются эфиры муравьиной и щавелевой кислотъ. Муравьиный этиль разлагается гораздо быстрѣе уксуснаго метила, съ нимъ метамернаго. Природа кислоты и здѣсь вліяетъ сильнѣе природы спирта на быстроту реакціи.

Образованіе сложнаго эфира изъ кислоты и спирта, какъ уже было упомянуто выше, никогда не бываетъ полное, но останавливается по достиженіи извѣстнаго предѣла. Оно и не можетъ быть полнымъ, ибо опытъ показалъ, что въ тѣхъ же условіяхъ, въ какихъ сочетаются спиртъ съ кислотою, совершается и противоположная реакція, разложеніе эфира водою на спиртъ и кислоту. Слѣдовательно если мы представимъ себѣ, что сочетаніе спирта съ кислотою совершилось бы напр. при обыкновенной температурѣ до конца, то образовавшіеся здѣсь эфиръ и вода тотчасъ начали бы снова образовывать спиртъ и кислоту. А такъ какъ опытъ доказываетъ, что разложеніе эфира водою происходитъ тогда уже, когда въ смѣси ихъ находится нѣкоторое, небольшое количество свободныхъ кислоты и спирта, то, значитъ, раньше полного превращенія спирта и кислоты въ эфиръ и воду должно наступить равновѣсіе, т. е. предѣлъ реакціи. Вообще, если въ какомъ нибудь превращеніи, простомъ или сложномъ, доказана возможность обратнаго превращенія при тѣхъ же условіяхъ (кромѣ относительныхъ количествъ превращающихся веществъ), то изъ этого необходимо слѣдуетъ, что и то и другое превращеніе ограничено предѣломъ. Въ противномъ случаѣ утверждалось бы, что сумма причинъ, тождественная по качеству и количеству, можетъ производить при однихъ и тѣхъ же условіяхъ прямо противоположныя дѣйствія. Дѣйствительно, мы можемъ дойти до смѣси уксуснаго эфира, воды, спирта и уксусной кислоты, содержащей 66,5 частей нейтрализованной кислоты на 33,5 частей свободной кислоты, съ соответственными количествами воды и спирта, исходя 1) изъ эквивалентныхъ количествъ уксусной кислоты и спирта; 2) изъ эквивалентныхъ количествъ эфира и воды. Но разъ достигнуто это тождественное состояніе, спрашивается, какая же причина можетъ заставить измѣниться его въ ту или другую сторону, если система этихъ веществъ остается при тѣхъ же условіяхъ неопредѣленно долгое время? Если бы вслѣдствіе различной быстроты прямого и обратнаго превращенія, предѣлъ былъ перейденъ, когда исходятъ изъ одного начальнаго состоянія, то, при достаточно долгомъ существованіи всѣхъ прочихъ условій безъ перемѣны, это нарушеніе предѣла мало по малу возстановилось бы путемъ обратнаго превращенія. И такъ существованіе обратнаго превращенія необходимо предполагаетъ предѣлъ въ такомъ превращеніи. Но нельзя утверждать обратнаго, что существованіе предѣла предполагаетъ совершеніе обратнаго превращенія при тѣхъ же условіяхъ, какъ прямое. Ибо не доказано, чтобы

продукты реакціи не могли въ извѣстныхъ случаяхъ препятствовать совершению реакціи, и нѣкоторыя разложения, о которыхъ упоминалось въ предшествующей главѣ (см. с. 602), заставляютъ думать, что такіе случаи дѣйствительно существуютъ.

Помимо существованія обратнаго превращенія существованіе предѣла при образованіи эфировъ доказывается тѣмъ, что количество эфира, по образованіи извѣстнаго количества его, при дальнѣйшемъ сохраненіи тѣхъ же условій не измѣняется. Не всякая смѣсь спирта и кислоты и не при всякой температурѣ можетъ удобно служить для этого рода опытовъ, потому что иногда реакція совершается въ высшей степени медленно. Слѣдующія числа, найденныя Бертелло и Сень-Жилемъ, показываютъ существованіе предѣловъ.

*Предѣлы при образованіи эфировъ.*

Уксусная кислота и глицеринъ въ эквив. колич. при обыкновен. температурѣ:

Время въ дняхъ.	Количество нейтрализованной кислоты по отношенію къ 100 ч. первоначальной.
45	39,9
346	62,9
580	68,8
735	69,9

5 эквив. уксусной кисл. и 1 экв. спирта при обыкновен. темпер.

Время въ дняхъ.	Колич. этеризованнаго спирта по отношенію къ 100 ч. первоначальнаго
41	43,4
169	90,4
190	97,0
330	97,2

5 эквив. уксусной кисл. и 1 эквив. спирта при 100°:

Время въ часахъ.	Количество этеризованнаго спирта.
4	57,6%
15	96,6
83	96,6

Уксусная кислота и спиртъ въ эквивал. количествахъ при 170—200°:

Температура.	Время въ часахъ.	Количество этеризованнаго спирта.
170°	3	64,1%
180	5	64,8
200	22	66,4
170	42	66,5

При разложеніи эфира водою долженъ получаться тотъ же предѣлъ, какъ и при образованіи эфира изъ спирта и кислоты. Это видно напр. изъ такого опыта: 1 пай бензойнаго эфира съ 1 паемъ воды нагревался при 200° 24 часа, осталось неразложеннымъ 66,4% эфира; при нагреваніи до той же температуры то же время смѣси бензойной кислоты и спирта въ эквивалентныхъ количествахъ образовалось 66,3% бензойнаго эфира.

При образованіи эфировъ предѣлъ бываетъ только тогда, когда реагирующая система веществъ находится въ присутствіи системы веществъ изъ нея происходящей. Дѣйствительно, если нагревать при  $215^{\circ}$  стеариновую кислоту съ эталемъ при такихъ условіяхъ, что вода по мѣрѣ образованія удаляется посредствомъ испаренія и поглощенія ея баритомъ, то превращеніе идетъ до конца, до полного исчезанія стеариновой кислоты.

Предѣлъ образованія эфировъ при измѣненіи температуры не измѣняется, если только не мѣняется при этомъ главное физическое состояніе. Но съ переходомъ жидкости въ паръ предѣлъ возрастаетъ. Напр. уксусная кислота и спиртъ въ эквивалентныхъ количествахъ въ жидкомъ состояніи при  $200^{\circ}$  имѣютъ предѣлъ 66,5%, а та же смѣсь при  $200^{\circ}$  въ газообразномъ состояніи имѣетъ предѣлъ 72,9% (при 24,4 куб. с. м. пространства на 1 граммъ).

При сравненіи разныхъ спиртовъ и кислотъ между собою по величинѣ ихъ предѣловъ при образованіи эфировъ Бертело и Сень-Жиль нашли, что природа ихъ вліяетъ сравнительно мало на предѣлъ. Напр. при употребленіи кислотъ и спиртовъ въ эквивалентныхъ количествахъ при  $200^{\circ}$  съ уксусною кислотою предѣлы были слѣдующіе:

метилловый спиртъ	67,5%	борнеоль	71,4%
этиловый	» 66,5	бензойный спиртъ	63,3
амиловый	» 68,2	холестеринъ	61,3
эталъ	68,4	глицеринъ	69,9
ментоль	60,0	гьяколь	68,8

При употребленіи различныхъ кислотъ этиловый спиртъ далъ слѣдующіе предѣлы: съ уксусною кислотою 66,5%, съ масляною 70,2, съ валеріановою 65,8, со стеариною 72, съ бензойною 66,5. Всѣ эти числа относятся къ жидкому состоянію; въ газообразномъ состояніи или въ пространствѣ, содержащемъ частію газъ, частію жидкость, получаютъ другіе предѣлы, большіе тѣхъ, что приведены здѣсь. Можно было бы думать, что различіе въ предѣлахъ у разныхъ спиртовъ или кислотъ основано на различіи въ какомъ-нибудь физическомъ свойствѣ этихъ веществъ. Напр. удѣльные вѣса различны; а опыты въ газообразномъ состояніи показали, что предѣлъ зависитъ отъ степени разрѣженія веществъ. Чтобы убѣдиться въ томъ, что предѣлы зависятъ отъ специфической природы веществъ, а не отъ варіаціи какого-нибудь одного физическаго свойства, Бертело и Сень-Жиль произвели рядъ опытовъ надъ метамерными смѣсями. Извѣстно, что метамерные эфиры, при тожествѣ состава и плотности пара, представляютъ большую близость и въ нѣкоторыхъ другихъ свойствахъ, въ точкахъ кипѣнія, удѣльныхъ вѣсахъ жидкости и пр. Оказалось, что несмотря на эту близость свойствъ, предѣлы при образованіи этихъ эфировъ различны. Напр. валеріановая кислота съ этиловымъ спиртомъ, взятыя въ эквивалентныхъ



количествахъ, имѣютъ предѣлъ 65,8%, а метамерная съ ними смѣсь уксусной кислоты съ амиловымъ спиртомъ имѣла предѣлъ 68,2%, при тѣхъ же условіяхъ.

Предѣлъ значительно измѣняется при измѣненіи относительныхъ количествъ реагирующихъ веществъ, какъ это видно изъ слѣдующей таблицы.

*Вліяніе относительныхъ количествъ кислоты и спирта на предѣлъ:*

1 эквивалентъ уксусной кислоты и  $n$  эквив. спирта, при 160—200°

$n$	Предѣлъ <sup>1)</sup>	$n$	Предѣлъ
0,20	19,3	2,8	85,6
0,45	39,0	3,0	88,2
0,50	42,9	4,0	90,2
0,67	54,6	5,4	92,0
1,0	66,5	12,0	93,2
1,5	77,9	19,0	95,0
2,0	82,8	50,0	Не дѣйствуетъ на лакмусл.

Такимъ образомъ прибавленіе спирта сверхъ 1 эквивалента стремится сдѣлать болѣе и болѣе полнымъ превращеніе кислоты въ эфиръ. Точно также избытокъ кислоты содѣйствуетъ болѣе полному превращенію взятаго спирта въ эфиръ. При постепенномъ нарастаніи количества кислоты или спирта предѣлъ измѣняется тоже постепенно, а не скачками. Если имѣется большое количество спирта и малое количество кислоты, то предѣльное количество сложнаго эфира пропорціонально количеству кислоты. Точно также и при дѣйствіи малаго количества спирта на большое количество кислоты, количество сложнаго эфира, образующагося окончателно въ смѣси, пропорціонально содержанію спирта.

Присутствіе продуктовъ реакціи, сложнаго эфира и воды, уменьшаетъ предѣлъ.

*Вліяніе избытка сложнаго эфира на предѣлъ:*

Спиртъ и уксусная кислота по 1 эквив., и  $n$  экв. уксуснаго эфира, при 180°

$n$	Предѣлъ	$n$	Предѣлъ
0	66,5	0,43	58,9
0,05	63,9	0,85	56,3
0,13	62,6	1,6	52,1

*Вліяніе избытка воды на предѣлъ:*

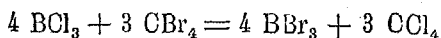
1 экв. спирта + 1 экв. бензойной кислоты +  $n$  экв. воды, при 200°

$n$	Предѣлъ	$n$	Предѣлъ
0	66,5	2	45,8
0,5	61,4	4	34,1
1,0	54,7	6,5	28,4
1,5	48,6	11,5	19,8

<sup>1)</sup> Предѣлъ отнесенъ къ 100 частямъ первоначальной кислоты.

Изъ этихъ чиселъ видно, что измѣненіе предѣла при постепенномъ возрастаніи количества воды или сложнаго эфира происходитъ непрерывно, а не скачками. Дѣйствіе сложнаго эфира и воды въ этомъ случаѣ специфическое, а не обусловленное простымъ разбавленіемъ смѣсн. Потому что, если нагревать смѣсн спирта и кислоты, растворенныя въ индифферентной жидкости, напр. въ обыкновенномъ эфирѣ или ацетонѣ, то уменьшенія предѣла не наблюдается: нейтрализуется такой же процентъ взятой кислоты, какъ и безъ этихъ примѣсей. Если съ большимъ количествомъ сложнаго эфира смѣшивается небольшое количество воды, то количество разложеннаго эфира бываетъ пропорціонально количеству воды.

Послѣ Вертело и Сень-Жиля двойныя разложенія въ однородной средѣ въ отсутствіи растворителей были предметомъ изученія Густавсона (1. с.), который изслѣдовалъ реакціи съ одной стороны между хлористымъ углеродомъ и бромистыми соединеніями нѣкоторыхъ элементовъ, а съ другой стороны—реакціи бромистаго углерода съ хлористыми соединеніями тѣхъ же элементовъ. Его изслѣдованія по отношенію къ природѣ взятыхъ веществъ представляли слѣдующія двѣ особенности. Во первыхъ, во взятыя системы веществъ не входила вода, ни какъ реагентъ, ни какъ продуктъ реакціи. Вода же обнаруживаетъ способность соединяться со многими веществами, образуя гидраты. Такіе гидраты для спиртовъ и кислотъ, хотя и диссоциированные, могутъ существовать при обыкновенной температурѣ. Поэтому по крайней мѣрѣ опыты надъ образованіемъ эфировъ на холоду могли бы представлять какія-нибудь усложненія вслѣдствіе существованія подобныхъ гидратовъ. Вертело и Сень-Жиль, правда, ничего не упоминаютъ о роли этихъ гидратовъ въ образованіи эфировъ; но въ началѣ 60-хъ годовъ, когда производились ихъ опыты, на подобные непрочныя гидраты вообще обращали мало вниманія. Во всякомъ случаѣ при температурахъ выше 100° внимательство этихъ гидратовъ и алколятовъ въ реакціи эфировъ невѣроятно, потому что тогда они по всей вѣроятности не существуютъ. Реакціи, изученныя Густавсономъ, такого усложненія представлять не могутъ, такъ какъ хлористый и бромистый углеродъ не соединяются съ бромидами и хлоридами, употребленными въ его опытахъ. Другая особенность веществъ въ опытахъ Густавсона заключается въ томъ, что здѣсь ни въ какомъ случаѣ нельзя разсматривать реакціи какъ вытѣсенія, тогда какъ образованіе и разложеніе эфировъ допускало такое разсмотрѣніе. Напр.



представляетъ настоящее двойное разложеніе, въ которомъ участвуютъ два вещества, образованныя изъ 4 различныхъ элементовъ, и самая реакція состоитъ въ измѣненіи распредѣленія этихъ 4 элементовъ между двумя веще-

ствами. Но Густавсонъ не изслѣдовалъ эти реакціи съ такою подробностію какъ Бертелло и Сенъ-Жюль, и по тѣмъ результатамъ, которые онъ получилъ, нельзя сказать, чтобы употребленія имъ вещества, несмотря на двѣ указанныя особенности ихъ, представляли какіе-либо иные общіе законы, чѣмъ наблюденныя на образованіи сложныхъ эфировъ.

Каждая чара веществъ въ опытахъ Густавсона состояла изъ такого галогиднаго соединенія, которое водою не разлагается, и такого, которое разлагается водою на холоду ииолиѣ. Первымъ былъ хлористый или бромистый углеродъ, вторымъ хлористыя или бромистыя соединенія бора, кремнія, титана, олова, мышьяка и сложнаго радикала PO. Смѣсь двухъ послѣднихъ соединеній держалась извѣстное время при извѣстной температурѣ и затѣмъ обрабатывалась водою. Вода разлагала только галогидныя соединенія перечисленныхъ сейчасъ элементовъ, образуя съ одной стороны галогидоводородную кислоту, а съ другой—борную, кремневую, титановую, оловянную, мышьяковую и фосфорную. Тогда опредѣленіе количества брома и хлора въ жидкости позволяло вычислить, какая часть веществъ претерпѣла двойное разложеніе, т. е. сколько напр. хлористаго бора превратилось въ бромистый боръ.

Такимъ образомъ найдено было, что во всѣхъ изслѣдованныхъ парахъ веществъ двойное разложеніе до конца не идетъ, но останавливается по достиженіи нѣкотораго предѣла, такъ что изъ двухъ веществъ получается 4. Напр. бромистый углеродъ и хлористый кремній, взятые въ найныхъ количествахъ, даютъ смѣсь хлористаго углерода, бромистаго углерода, хлористаго кремнія и бромистаго кремнія. Затѣмъ доказано было опытомъ для всѣхъ изслѣдованныхъ паръ существованіе обратныхъ реакцій. Опыты, имѣвшіе цѣлью опредѣленіе предѣла, производились при температурахъ отъ 155 до 210°. Предѣлъ въ этомъ интервалѣ измѣняется мало, но нельзя сказать съ полною увѣренностію, остается ли предѣлъ постояннымъ или все-таки измѣняется хотя и мало. Скорость реакцій для разныхъ веществъ была весьма различна, и иногда скорость обратной реакціи, какъ въ опытахъ Бертелло и Сенъ-Жюля, оказывалась значительно меньшею, чѣмъ въ прямой реакціи. Напр.  $4\text{AsCl}_3 + 3\text{CBr}_4$  при 123—125° въ 14 дней дали разложеніе 74,7% смѣси, тогда какъ обратная смѣсь,  $4\text{AsBr}_3 + 3\text{CCl}_4$ , въ то же время разложилась только въ количествѣ 3,1%. При возвышеніи температуры скорость реакцій возрастаетъ: та же смѣсь,  $4\text{AsBr}_3 + 3\text{CCl}_4$ , въ 14 дней при 200—210° дала разложеніе 26,7%. Для разныхъ паръ веществъ наблюденныя предѣлы были слѣдующіе (при 150—200°).

Прямая реакція.		Обратная реакція.		
Первоначальная система веществъ	Пределъ	Первоначальная система веществъ	Пределъ	Иа
$4\text{BCl}_3 + 3\text{CBr}_4$	10,12%	$4\text{BBr}_3 + 3\text{CCl}_4$	89,97%	$\text{B} = 11$
$\text{SiCl}_4 + \text{CBr}_4$	12,46	—	—	$\text{Si} = 28$
$\text{TiCl}_4 + \text{CBr}_4$	43,61	—	—	$\text{Ti} = 50$
$4\text{AsCl}_3 + 3\text{CBr}_4$	71,78	$4\text{AsBr}_3 + 3\text{CCl}_4$	28,91	$\text{As} = 75$
$\text{SnCl}_4 + \text{CBr}_4$	77,52	$\text{SnBr}_4 + \text{CCl}_4$	22,16	$\text{Sn} = 118$

Изъ этой таблицы видно, что чѣмъ выше паи элемента, соединеннаго съ хлоромъ, тѣмъ большая доля этого хлора замѣщается бромомъ при двойномъ разложеніи хлористаго соединенія съ бромистымъ углеродомъ. Мы видѣли выше <sup>1)</sup>, что подобную связь между величиною паи элемента, соединеннаго съ хлоромъ и способностью его хлористаго соединенія мѣнять хлоръ на бромъ, наблюдалъ Потылицынъ при дѣйствіи брома на хлористые металы <sup>2)</sup>.

Къ числу двойныхъ разложеній, происходящихъ въ однородной средѣ въ отсутствіи растворителя, т. е. въ отсутствіи химически индифферентнаго вещества, должно отнести тѣ соляныя разложенія, происходящія въ водныхъ растворахъ, въ которыхъ вода является или продуктомъ разложенія или какъ реагентъ, участвующій въ двойномъ разложеніи. Эти разложенія будутъ разсматриваться вмѣстѣ съ другими соляными разложеніями, совершающимися въ присутствіи воды и въ которыхъ вода химически индифферентна, потому что связь между тѣми и другими очень тѣсная.

*Соляныя разложенія въ присутствіи воды.*—Эти реакціи принадлежатъ къ числу напчаше всѣхъ встрѣчающихся въ химической практикѣ. Достаточно упомянуть, что это тѣ реакціи, которыя болѣе всего употребляются въ качественномъ и количественномъ минеральномъ анализѣ, и слѣдовательно съ нихъ начинается экспериментальное знакомство каждаго химика съ химическими явленіями. Конечно эти реакціи принадлежатъ къ наиболѣе давно извѣстнымъ въ химіи, и потому казалось бы, что механизмъ этихъ реакцій, всѣ законы ихъ должны быть извѣстны лучше другихъ. На дѣлѣ же оказывается, что, хотя мы знаемъ очень хорошо, какіе продукты образуются въ каждомъ случаѣ, законы этихъ реакцій извѣстны намъ далеко

<sup>1)</sup> См. с. 680.

<sup>2)</sup> Нужно замѣтить, что еще раньше Густавсона и Потылицына Векетовъ высказалъ существованіе закона, заключающаго выводы Густавсона и Потылицына, касающіеся вліянія величины паевъ, какъ частные случаи. Онъ утверждаетъ, что при двойныхъ разложеніяхъ элементы обнаруживаютъ стремленіе перемѣщаться въ сторону равенства массъ; т. е. стремятся образоваться соединеніе такихъ элементовъ, отношеніе паевъ которыхъ болѣе всего приближается къ 1:1 (см. Ж. Х. О. 1875, [1], 91). Но это правило встрѣчаетъ не мало исключеній.

не всегда, и о сущности послѣднихъ могутъ высказываться самыя несходныя взгляды. Причина такого состоянія дѣла заключается въ томъ, что реакціи въ растворахъ представляютъ часто не одни только двойныя разложения между двумя растворенными веществами, но болѣе сложныя явленія, вслѣдствіе вмѣшательства растворителя въ реакціи. Къ этому присоединяется еще неустановленность взглядовъ на сущность самаго растворенія. И такимъ образомъ въ результатъ получается, что такія обыкновеннѣйшія реакціи, какъ явленія нейтрализаціи кислотъ основаніями и соляныя двойныя разложения, толкуются различными способами.

Еще очень недавно между большинствомъ химиковъ было распространено мнѣніе, что въ соляныхъ реакціяхъ, происходящихъ въ водномъ растворѣ, растворитель относится совершенно индифферентно въ химическомъ отношеніи. Вмѣстѣ съ тѣмъ предполагалось, что актъ растворенія вліяетъ на реакцію только тѣмъ, что двойное разложеніе стремится образовать изъ двухъ солей съ близкою растворимостью соли съ различною растворимостью, т. е. разложеніе имѣетъ своимъ результатомъ образованіе осадка. Были, впрочемъ, извѣстны факты, показывающіе, что растворитель не всегда индифферентенъ, и что самое правило о совершеніи реакцій въ сторону образованія нерастворимой соли изъ растворимыхъ не всегда оправдывается. Но на эти факты мало обращали вниманія. Только въ недавнее время вслѣдствіе накопленія свѣдѣній, добытыхъ самыми разнообразными путями, стали обращать вниманіе на усложненія реакцій, происходящія вслѣдствіе растворенія и дополнили соотвѣтственнымъ образомъ теорію соляныхъ разложеній.

Свѣдѣнія, относящіяся до соляныхъ разложеній въ водныхъ растворахъ можно распредѣлить такимъ образомъ:

*Образованіе кислотныхъ солей въ растворѣ и разложеніе ихъ водою.*

*Дѣйствіе кислотъ на основанія и разложеніе нейтральныхъ солей водою.*

*Вытѣсненіе однихъ кислотъ другими.*

*Вытѣсненіе однихъ основаній другими.*

*Двойныя разложенія солей.*

Значительная часть этихъ реакцій, какъ уже замѣчено выше, имѣетъ довольно сложный характеръ, вслѣдствіе того, что многія кислоты, основанія и соли существуютъ въ водныхъ растворахъ въ видѣ гидратовъ. Иногда одно и то же вещество образуетъ въ растворѣ нѣсколько такихъ гидратовъ, находящихся обыкновенно даже на холоду въ состояніи диссоціаціи; такъ что въ растворѣ наравнѣ съ гидратами могутъ присутствовать и безводныя вещества, или рядомъ съ многоводными гидратами маловодные. Такимъ образомъ рядомъ съ какою нибудь реакціею двойнаго разложенія или вытѣ-

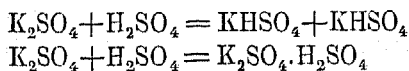
сненія, дающаго начало нѣкоторой соли, часто должно происходить выдѣленіе воды изъ гидратовъ или присоединеніе воды къ безводному веществу.

*Образованіе и разложеніе кислыхъ солей.* Къ образованію кислыхъ солей, какъ извѣстно, способны двухъ— и болѣе основныя кислоты. Это такія кислоты, пайное количество которыхъ представляетъ по своимъ кислотнымъ реакціямъ какъ бы соединеніе двухъ, трехъ и болѣе павъ одноосновной кислоты, такъ что всѣ главнѣйшія кислотныя реакціи, каково замѣщеніе водорода металомъ или сложнымъ радикаломъ, можетъ повторяться нѣсколько разъ на одномъ и томъ же пайномъ количествѣ кислоты. Напр. имѣется двухъ-основная кислота—сѣрная. Пайное количество ея выражается формулою  $H_2SO_4 = 98$ , если пай  $H = 1$ . Въ этомъ количествѣ ея можно замѣстить водородъ металами или спиртовыми радикалами ( $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ...) 2 раза. Напр. получается  $KHSO_4$   $K_2SO_4$ . Первое соединеніе, въ которомъ замѣщеніе водорода металомъ еще не полное, имѣеть свойства одноосновной кислоты и называется кислую солью. Черезъ замѣщеніе въ ней второй половинны или второго пая водорода калиемъ получается средняя соль  $K_2SO_4$ . Но мы знаемъ уже, что понятіе о пай совершенно условное, что для пая избирается одна изъ многихъ кратныхъ между собою величинъ, именно та, которая соответствуетъ наиболѣе простому приложенію стехіометрическихъ законовъ и наиболѣе простому изображенію реакцій, въ которыхы вступаетъ вещество. Мы знаемъ также, что рѣдко удается выбрать пай такимъ образомъ, чтобы онъ удовлетворялъ всѣмъ требованіямъ, принимая напр. пай, отвѣчающіе равнымъ объемамъ паровъ, нерѣдко приходится выражать главнѣйшія реакціи веществъ болѣе сложнымъ образомъ, чѣмъ при равенствѣ газообразныхъ объемовъ, и т. п. Такимъ образомъ, если изображаютъ кислыя соли какъ продукты половиннаго замѣщенія водорода въ одномъ пайѣ кислоты, то не слѣдуетъ принимать это за нѣчто непреложное, абсолютное. Почти съ такимъ же правомъ можно изображать эти соли какъ соединенія подобныхъ двойнымъ солямъ. Напр. кислое сѣрнокислое кали,  $K_2SO_4 + H_2SO_4$ , подобно двойной сѣрнокислой соли известны и кали,  $K_2SO_4 + CaSO_4$ , или даже подобно гидрату сѣрной кислоты  $H_2SO_4 + H_2O$ <sup>1)</sup>. Этотъ взглядъ на кислыя соли допускаетъ многія сближенія, незамѣтныя при другомъ взглядѣ. Такъ кислыя соли двухъ-основныхъ кислотъ могутъ разлагаться и при нагрѣваніи, и при дѣйствіи воды, на среднюю соль и кислоту, подобно тому, какъ разлагаются двойныя соли и гидраты. Выдѣленіе тепла при образованіи нѣкоторыхъ кислыхъ солей двухъ-основныхъ кислотъ изъ средней соли и кислоты не превосходитъ выдѣленіе тепла при образованіи соединеній солей съ

<sup>1)</sup> Если не ошибаюсь, такое сближеніе кислыхъ солей съ гидратами и съ двойными солями было сдѣлано впервые Менделѣевымъ. (Основы химіи, II, 32; 1870).

кристаллизаціонною водою. Напр. при образованіи кислаго щавелевокислаго натра изъ щавелевой кислоты и средней соли въ твердомъ состояніи бываетъ выдѣленіе тепла на 1 пай соли +3,8 к.; между тѣмъ какъ соединеніе уксуснокислаго натра съ 3 паями воды отвѣчаетъ выдѣленію +4,37 к., множество другихъ солей приведенныхъ въ XVI гл. (въ т. XVIII) при соединеніи съ кристаллизаціонною водою тоже выдѣляютъ больше тепла, чѣмъ кислый щавелевокислый натръ при своемъ образованіи. При разсмотрѣніи кислыхъ солей, какъ образованныхъ половицинымъ замѣщеніемъ въ одномъ паѣ кислоты, слѣдуетъ утверждать, что одноосновныя кислоты къ образованію кислыхъ солей неспособны, потому что пришлось бы допустить замѣщеніе  $\frac{1}{2}$  пая водорода или принять такой пайный вѣсъ кислой соли, въ которомъ паѣ метала и водорода вдвое меньше общепринятыхъ. А между тѣмъ одноосновныя кислоты даютъ кислыя соли, которые могутъ быть выдѣляемы въ кристаллическомъ видѣ, таковы кислыя уксуснокислыя соли кали и натра, кислый фтористоводородный калий, и пр. И эти кислыя соли ничѣмъ рѣзко не отличаются отъ кислыхъ солей, образованныхъ двуосновными кислотами. Такъ какъ эти кислыя соли (чтобы не дробить общепринятые паѣ) приходится изображать, какъ образованныя двумя паями кислоты, напр.  $\text{K}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , то аналогія ихъ съ кислыми солями двуосновныхъ кислотъ требуетъ подобнаго же изображенія послѣднихъ.

Эти соображенія о составѣ кислыхъ солей показываютъ, что образованіе ихъ можетъ быть разсматриваемо и какъ реакція двойнаго разложенія, и какъ реакція соединенія:



Соотвѣтственно тому и распаденіе кислой соли на кислоту и среднюю соль можетъ быть разсматриваемо или какъ двойное, или какъ простое разложеніе. Второй способъ разсмотрѣнія проще перваго.

Если образованіе кислой соли происходитъ въ водномъ растворѣ, то реакція сложнѣе, потому что кислоты въ большинствѣ случаевъ имѣются въ такомъ растворѣ въ видѣ гидратовъ. Напр. кислоты сѣрная, щавелевая, фтористоводородная, уксусная образуютъ гидраты. Гидраты нѣкоторыхъ кислотъ существуютъ въ водномъ растворѣ частію разложеныя; но можно ли сказать тоже самое про всѣ, мы не знаемъ. Напр. содержитъ ли водный растворъ сѣрной кислоты скольконибудь ея, хотя бы десятыя доли процента, въ видѣ моногидрата состава  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , или нѣтъ, неизвѣстно. А потому неизвѣстенъ вполне и механизмъ реакціи при образованіи ея кислой соли. Явленіе очевидно можетъ происходить двояко. Или сѣринокислосе кали соединяется только съ моногидратомъ, находящимся въ жидкости въ свободномъ состояніи, и по мѣрѣ исчезанія этого свободного моногидрата образуется изъ остальнаго

гидрата новое количество его, соответственно состоянію равновѣсія между моногидратомъ, водою и вторичными гидратами, при данной температурѣ. Или же сѣрниокислосое кали вытѣсняетъ воду изъ вторичныхъ гидратовъ сѣрной кислоты и само становится на ея мѣсто:



Хотя сущность реакціи между сѣрною кислотою и сѣрнокислымъ кали намъ неизвѣстна, но результаты этой реакціи и зависимость ихъ отъ разныхъ условій извѣстны. Образование кислаго сѣрнокислаго кали изъ кислоты и средней соли происходитъ не только въ отсутствіи воды, но и въ водныхъ растворахъ и даже въ довольно слабыхъ. Доказательствомъ образованія этой соли въ растворѣ служатъ отрицательныя выдѣленія тепла, наблюдаемыя при смѣшеніи растворовъ кислоты и соли. Такъ Бертелло <sup>1)</sup> наблюдая при смѣшеніи  $1/2$  пая сѣрной кислоты съ  $1/2$  паемъ сѣрнокислаго кали, при чемъ по 1 пая (выраженному въ граммахъ) каждого вещества растворено въ 2 литрахъ воды, поглощеніе тепла  $-1,04$  больш. кал. (на  $1/2$  пая  $H_2SO_4$ ). Это поглощеніе тепла служитъ здѣсь признакомъ реакціи по слѣдующимъ причинамъ. 1) При разбавленіи сѣрнокислаго кали и сѣрной кислоты взятыхъ отдѣльно ( $1/2$  пая раств. въ 1 литрѣ и разбавляется 1 литромъ воды), сумма тепловыхъ эффектовъ для обѣихъ жидкостей  $+0,06$  к., слѣдовательно, сравнительно ничтожная, и потому вышеуказанный довольно значительный тепловой эффектъ не можетъ быть приписанъ дѣйствию воды, въ которой растворена сѣрная кислота, на растворъ сѣрнокислаго кали, и дѣйствию воды втораго раствора на растворъ перваго. 2) При дѣйствиіи кислотъ недающихъ кислыхъ солей, напр. соляной, азотной, на ихъ соли получаютъ (въ слабыхъ растворахъ) столь же незначительныя выдѣленія тепла какъ при разбавленіи этихъ солей водою. Поглощеніе тепла при образованіи кислаго сѣрнокислаго кали въ растворѣ тѣмъ меньше, чѣмъ слабѣе растворъ; затѣмъ оно возрастаетъ при возрастаніи числа эквивалентовъ сѣрной кислоты на 1 экв. средней сѣрнокислой соли или при возрастаніи числа эквив. средней сѣрнокислой соли на 1 экв. кислоты. Въ послѣднихъ двухъ случаяхъ поглощеніе тепла приближается къ одному и тому же предѣлу  $-2,0$  к. на 1 экв. или  $1/2$  пая кислоты или соли. Такимъ образомъ, если судить по этимъ варіаціямъ въ выдѣленіи тепла при разныхъ условіяхъ о большей или меньшей полнотѣ образованія кислаго сѣрнокислаго кали, то должно заключить, что образованіе его подчиняется такимъ же законамъ, какъ образованіе сложныхъ эфировъ изъ кислоты и спирта. Ибо предѣлъ образованія эфира уменьшается съ возрастаніемъ количества присутствующей

<sup>1)</sup> Berthelot, Ann. de Chim. Phys. [4], 30, 433; рефер. въ Ж. Х. О. 1874 г., 139.



щей воды и возрастает при измененіи количества спирта или кислоты противъ отношенія 1 экв. : 1 экв.

Изъ раствора, полученнаго сливаніемъ сѣрной кислоты и сѣрнокислаго кали, выдѣляется при выпариваніи частію кислая, частію средняя соль. Такимъ образомъ часть кислаго сѣрнокислаго кали при этомъ разлагается. Тѣмъ не менѣе кислое сѣрнокислое кали можно перекристаллизовать, если обработать его количествомъ горячей воды, недостаточнымъ для растворенія всего вещества; при охлажденіи процѣженнаго раствора кристаллизуется соль состава  $\text{KHSO}_4$  <sup>1)</sup>. При этомъ вѣроятно въ маточномъ растворѣ остается свободная сѣрная кислота. Но если повторять перекристаллизованіе соли изъ большаго количества чистой воды, то получаютъ наконецъ кристаллы средней соли. Вода такимъ образомъ отнимаетъ всю кислоту. Это разложеніе водою доказывается и другими способами. Такъ Граамъ нашелъ, что если подвергать дифузіи кислое сѣрнокислое кали въ воду, то въ дифузатахъ отношеніе между сѣрною кислотою и сѣрнокислымъ кали не соответствуетъ формулѣ  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; но одна изъ составныхъ частей дифундируетъ скорѣе другой. Этого не могло бы быть, если бы кислая соль сохранялась въ водномъ растворѣ безъ разложенія. Термохимическія опредѣленія доказываютъ тоже самое. Бертелло нашелъ, что при разбавленіи раствора 1 экв. кислой соли въ 2 литрахъ равнымъ объемомъ воды выдѣляется + 0,33 к. на эквивалентъ, тогда какъ выдѣленіе тепла при подобномъ разбавленіи растворовъ солей, не измѣняющихся отъ воды, составляетъ только сотыя доли большой калоріи (на 1 эквив.). Соответственно этому, поглощеніе тепла при раствореніи кислаго сѣрнокислаго кали въ водѣ бываетъ тѣмъ больше, чѣмъ меньше воды берется. При раствореніи же большинства солей бываетъ наоборотъ: поглощеніе тепла тѣмъ больше, чѣмъ больше воды берется. Основываясь на количествахъ тепла поглощаемаго при образованіи кислаго сѣрнокислаго кали въ растворахъ различной концентраціи. Бертелло вычисляетъ, что при раствореніи 1 экв. кислой соли въ 2 литрахъ разлагается около  $\frac{1}{3}$  всей соли, при раствореніи въ 20 литрахъ—немного больше  $\frac{1}{2}$  всей соли.

Зная теплоту растворенія всѣхъ участвующихъ веществъ, можно вычислить, какому тепловому эффекту соответствуетъ образованіе твердаго кислаго сѣрнокислаго кали изъ твердой средней соли и твердой кислоты въ отсутствіи воды. Оказывается, что эта реакція соответствуетъ не поглощенію, а выдѣленію тепла + 7,5 к. (на  $\frac{1}{2}$   $\text{K}_2\text{SO}_4$ ).

Изъ другихъ кислыхъ солей слѣдуетъ упомянуть здѣсь о соляхъ органическихъ кислотъ, такъ какъ при изученіи ихъ былъ приложенъ еще дру-

<sup>1)</sup> Н. Rose, Pogg. Ann. 82, 549; 1851.

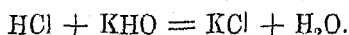
гой методъ, кромѣ приведенныхъ для сѣрной кислоты. Этотъ способъ состоялъ въ дѣйствиіи втораго растворителя, не смѣшивающагося съ водою, на водный растворъ кислой соли. Въ гл. X (с. 298) было указано, что при дѣйствиіи двухъ растворителей на одно и тоже вещество, оно распределяется между ними въ постоянномъ отношеніи, измѣняющемся только отъ концентрации и температуры, но не зависящемъ отъ количества обѣихъ жидкостей. Такимъ образомъ если взбалтывать съ эфиромъ водный растворъ какой-нибудь кислоты, для которой извѣстенъ коэффициентъ раздѣленія при разныхъ концентраціяхъ раствора и опредѣлять количество кислоты переходящей въ опредѣленный объемъ эфира, то, помножая это количество на коэффициентъ раздѣленія, узнаемъ, сколько данной кислоты находится въ томъ же объемѣ воднаго раствора. Слѣдовательно, подвергая такой обработкѣ водные растворы кислыхъ солей, которыя сами нерастворимы въ эфирѣ, а кислоты ихъ растворимы, можно узнать не только то, что разлагаются ли эти кислые соли водою, но и степень этого разложенія. Такимъ образомъ Бертелло и Сень-Мартенъ <sup>1)</sup> изслѣдовали кислые соли уксусной, бензойной, щавелевой, винной и янтарной кислотъ и нашли слѣдующее. Кислые соли уксусной и бензойной кислотъ разложены въ водныхъ растворахъ совершенно, такъ что эфиръ извлекаетъ изъ нихъ второй пай кислоты совершенно въ той же пропорціи, какъ и изъ раствора чистой кислоты. Кислые соли (съ 1 пайемъ металла на 1 пай кислоты) двуосновныхъ кислотъ, приведенныхъ выше, тоже разложены въ водныхъ растворахъ, но разложеніе ихъ несовершенное. Количество разложенной кислой соли этихъ кислотъ возрастаетъ при разбавленіи воднаго раствора, т. е. съ возрастаніемъ относительной массы воды. Напротивъ того, при прибавленіи избытка кислоты къ кислой соли или при прибавленіи средней соли, количество разложенной кислой соли уменьшается, и тѣмъ меньше разложеніе, чѣмъ больше избытокъ той или другой составной части кислой соли. Другими словами, наибольшее разложеніе кислой соли водою бываетъ тогда, когда отношеніе между количествами средней соли и кислоты представляетъ 1 пай на 1 пай. Разложеніе этихъ кислыхъ солей водою было потомъ подтверждено термохимическими опредѣленіями Бертелло.

*Основные соли* представляютъ аналоги кислыхъ солей. Къ образованію основныхъ солей способны не всѣ основанія, подобно тому, какъ и не всѣ кислоты способны давать кислые соли. Извѣстно, напр., что въ то время какъ щелочи, баритъ, окись серебра не даютъ основныхъ солей, окиси свинца, ртути, мѣди, желѣза и пр. ихъ образуютъ. Основные соли изслѣдованы однако менѣе кислыхъ. Большая часть ихъ представляетъ осадки не-

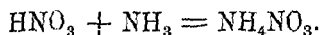
<sup>1)</sup> Berthelot u. Saint-Martin, Jahresb. f. Ch. 1869, 49.

растворимыя въ водѣ. И такъ какъ окиси, образующія эти соли, тоже не растворимы и хотя образуютъ гидраты, но болѣею частью не прямымъ соединеніемъ съ водою, а косвеннымъ путемъ, то дѣйствіе воды на основныя соли бываетъ нѣсколько иное, чѣмъ на кислыя соли. Если онѣ подвергаются разложенію водою, то въ дѣйствіе нестойкости средней соли, такъ что вода отнимаетъ не основаніе, а кислоту, переводя въ еще болѣе основную соль или даже въ чистую окись. Для нѣкоторыхъ основаній, напр.  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  извѣстны также растворимыя основныя соли. Но не доказано еще, не представляютъ ли растворы этихъ основныхъ солей просто растворы (или даже разбуханія) окисей въ среднихъ соляхъ.

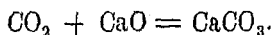
*Дѣйствіе кислотъ на основанія и разложеніе среднихъ солей водою.*—Кислотами называютъ сложныя вещества, способныя насыщать въ водномъ растворѣ, болѣе или менѣе полно, другія сложныя вещества, называемыя *основаніями*. При этомъ исчезаетъ значительная часть выдающихся химическихъ свойствъ тѣхъ и другихъ, и образуются *соли*, вещества въ химическомъ отношеніи болѣе индифферентныя, чѣмъ кислоты и основанія. Кислоты въ большинствѣ случаевъ заключаютъ водородъ, а основанія въ большинствѣ случаевъ содержатъ кислородъ. Но есть кислоты не содержащія водорода, такова углекислота  $CO_2$ , которая растворяется въ водѣ не образуя гидрата <sup>1)</sup>. Точно также есть основанія, не содержащія кислорода, таковы аміакъ и многіе замѣщенные аміаки, которые, какъ и аміакъ, растворяются въ водѣ, и хотя образуютъ гидраты, но очень нестойчныя и диссоціированныя при обыкновенной температурѣ. Кислоты, содержащія водородъ, реагируя на основанія, содержащія кислородъ, образуютъ соли реакціею двойнаго разложенія, выдѣляя воду. Напр.



Аміакъ и его продукты замѣщенія образуютъ съ водородными кислотами соли прямымъ соединеніемъ безъ выдѣленія воды. Напр.



Совершенно аналогично аміаку относится углекислота; она тоже способна образовать съ основаніями, содержащими кислородъ, соли прямымъ соединеніемъ. Напр.



Соединеніе безводородной кислоты съ безкислороднымъ основаніемъ тоже возможно; углекислота можетъ соединяться съ аміакомъ, и это соединеніе

<sup>1)</sup> Вертелло показываетъ, что образованіе гидрата углекислоты  $CO_2, H_2O$  изъ  $CO_2$  и  $H_2O$  соответствовало бы поглощенію тепла  $-2,3$  к. (Ann. de Chim. Phys. [4], 30, 499).

происходить даже въ водномъ растворѣ. Но полученное соединеніе карбаминвокислый аміакъ, рѣзко отличается отъ настоящихъ солей, получаемыхъ во всѣхъ прочихъ случаяхъ нейтрализованія кислотъ основаніями, тѣмъ, что онъ неспособенъ мѣнять *только* вещества, изъ которыхъ образовался, съ другими солями *немедленною* реакціею. Карбаминвокислый аміакъ представляетъ только частію соль, частію же это *амидъ*. Именно только половина вошедшаго въ него аміака можетъ вымѣниваться двойными разложеніями происходящими быстро, какъ въ другихъ соляхъ. Другая же половина его выдѣляется труднѣе <sup>1)</sup>. Такимъ образомъ безводородныя кислоты и безкислородныя основанія не могутъ уже считаться типическими представителями этихъ двухъ группъ, т. е. настоящими кислотами и основаніями.

Кислоты могутъ насыщаться кромѣ основаній еще другими сложными веществами, содержащими кислородъ; при чемъ образованіе среднихъ продуктовъ сопровождается выдѣленіемъ воды. Эти кислородныя вещества называются *спиртами*, и продукты нейтрализованія кислотъ спиртами называются *сложными эфирами*. Различіе между эфирами и солями такое же, какъ различіе между амидами и аміачными солями: эфиры не способны къ быстрымъ двойнымъ разложеніямъ. Кромѣ того спирты извѣстны исключительно между соединеніями углерода, а основанія (настоящія) свойственны преимущественно металамъ. Такимъ образомъ для солей характерна способность вступать въ водныхъ растворахъ въ быстрыя обмѣнные разложенія.

Кислоты различаютъ какъ *сильныя* и *слабыя*. Сильныя кислоты даютъ со щелочами соли, неразлагаемыя водою при обыкновенной температурѣ <sup>2)</sup>. Для нихъ слѣдовательно реакція, обратная образованію соли, при обыкновенной температурѣ неизвѣстна; сверхъ того образованіе соли неограничено предѣломъ, т. е. реакція идетъ до тѣхъ поръ, пока не исчезнетъ все основаніе или вся кислота, смотря по тому, которая изъ нихъ находится въ меньшемъ количествѣ. Слабыя кислоты, соединяясь со слабыми основаніями, каковы окись желѣза, глиноземъ, и пр. даютъ соли, разложимыя водою, и потому образованіе этихъ солей въ растворѣ не идетъ до конца, а ограничено предѣломъ. Понятіе о сильныхъ и слабыхъ кислотахъ и основаніяхъ суше-

<sup>1)</sup> Напр. при дѣйствіи  $2\text{CaCl}_2$  на  $2\text{NH}_4\text{NH}_2\text{CO}_2$  (карбаминвокислый аміакъ) получается въ водномъ растворѣ сперва  $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{NH}_2\text{CO}_2)_2 + \text{CaCl}_2$ , и только послѣ кипяченія выдѣляется вторая половина аміака, образуя:  $2\text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ ; при чемъ поглощаются 2 пня воды.

<sup>2)</sup> Что соли, образованныя сильными кислотами и сильными основаніями между собою, напр. хлористый калий, азотнокислый натръ, и пр. не разлагаются водою, доказалъ Мариньякъ, подверганъ ихъ дифузіи въ воду (См. Ж. Х. О. 1874, [2], 318). Несмотря на то, что быстрота дифузіи основаній, солей и кислотъ очень различна, онъ не могъ замѣтить свободной щелочи или свободной кислоты въ дифузатахъ.

ствуешь уже давно. Но только недавно далъ Бертелло, на основаніи своихъ термохимическихъ изслѣдованій, болѣе точное опредѣленіе имъ. Сильныя кислоты выдѣляются вполне слабыя кислоты, если даже взяты въ эквивалентномъ количествѣ, и все остается въ растворѣ, какъ это доказали калориметрическія опредѣленія. Теплота, выдѣляемая при нейтрализаціи 1 эквивалента ѣдкаго натра въ слабомъ растворѣ (40 гр. въ 2 литрахъ) сильными кислотами, варьируетъ отъ 13,3 до 15,85 к., а именно по опытамъ Бертелло и Томсена:

HCl	13,7	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	13,4
HNO <sub>3</sub>	13,7	$\frac{1}{2}$ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	14,3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	13,3	$\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15,85

Слабыя кислоты при соединеніи съ ѣдкимъ натромъ выдѣляютъ значительно меньше тепла, напр.

сѣрководородъ, $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> S,	выдѣл.	3,85 к.
синильная кислота, HCN,	»	2,9
углекислота, $\frac{1}{2}$ CO <sub>2</sub> ,	»	10,2

Разграпиченіе слабыхъ отъ сильныхъ кислотъ не рѣзкое, потому что одна и таже кислота можетъ съ однимъ основаніемъ выдѣлять столько же тепла, какъ типическія сильныя кислоты, и давать съ нимъ соль, неразложимую водою, тогда какъ съ другимъ основаніемъ выдѣленіе тепла незначительно и соль водою разлагается. Такъ уксусная кислота даетъ сравнительно стойкія соли со щелочами, т. е. съ сильными основаніями, <sup>1)</sup> и соли легко разлагаемыя водою, когда соединена съ окисью желѣза, окисью цинка и т. п. слабыми основаніями.

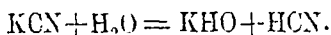
Разлагаются водою очень многія соли. Иногда разложеніе это сопровождается выдѣленіемъ нерастворимой основной соли. Такія разложенія солей давно извѣстны. Сюда принадлежитъ образованіе основныхъ солей окиси висмута, окиси сурьмы, окиси ртути, при дѣйствіи воды на хлористоводородныя <sup>2)</sup>, сѣрниокислыя, азотнокислыя соли ихъ. Труднѣе было подмѣтить разложеніе водою такихъ солей, продукты разложенія которыхъ остаются въ растворѣ, и потому эти разложенія сдѣлались извѣстны сравнительно недавно. Такъ вода разлагаетъ циановодородныя соли щелочей, различныя борно-

<sup>1)</sup> Хотя и эти соли, напр. уксуснокислый натръ, вѣроятно немного разлагаются водою; потому что водные растворы имѣютъ щелочную реакцію. Разложеніе однако на столько мало, что термохимическимъ путемъ не могло быть обнаружено.

<sup>2)</sup> Исключая хлористоводородной соли окиси ртути (т. е. сулемы), которая водою вовсе не разлагается.

кислые соли, растворимые соли окиси желѣза, глинозема, окиси хрома, окиси цинка и пр. <sup>1)</sup>).

Ціанистый калий подъ вліяніемъ воды получаетъ запахъ синильной кислоты. Это происходитъ оттого, что эта соль отчасти разлагается водою,



Это разложеніе ціанистаго калия водою было доказано одновременно и независимо другъ отъ друга, Поденомъ и Моцтолономъ <sup>2)</sup> съ одной стороны и Сорокинскимъ <sup>3)</sup> съ другой. Они пропускали индифферентный газъ, напр. водородъ, сквозь растворъ ціанистаго калия и въ этомъ газѣ послѣ прохожденія сквозь жидкость могли доказать присутствіе паровъ синильной кислоты. Такимъ образомъ въ жидкости должна находиться свободная синильная кислота, которая и испаряется въ пузыри проходящаго газа. Если жидкость содержитъ избытокъ щелочи, то газъ не пвлечаетъ паровъ синильной кислоты. По той же причинѣ нельзя индифферентнымъ газомъ выгнать всю синильную кислоту изъ раствора ціанистаго калия, такъ какъ чрезъ разложеніе его водою должна образоваться свободная щелочь. Такимъ образомъ присутствіе свободной щелочи совершенно такъ же повышаетъ предѣлъ образованія ціанистаго калия въ водѣ, какъ присутствие избытка спирта повышаетъ предѣлъ образованія сложнаго эфира. Изъ ціановодородныхъ солей только щелочныя легко разлагаются водою. Напротивъ того, соли тяжелыхъ металловъ гораздо постояннѣе, онѣ водою не разлагаются, а иногда не разлагаются кислотами. Соответственно этому при нейтрализаціи синильной кислоты щелочами выдѣляется гораздо меньше тепла, чѣмъ при нейтрализаціи ея окисью ртути, серебра и пр.

Растворъ 1 NaHO (въ 2 л.) съ 1 HCN (раств. въ 2 л.) выдѣл.	+ 2,9 к.
• 1 KHO	• + 3,0
Осадокъ $\frac{1}{2}$ HgO	• +15,5
• $\frac{1}{2}$ Ag <sub>2</sub> O	• +20,9

Тѣже соединенія при образованіи ихъ въ твердомъ состояніи въ отсутствіи воды, изъ металловъ и ціана, представляютъ обратный порядокъ по выдѣленію тепла:

KCN при образ. изъ	K + CN	выдѣл.	+86,7 к.
$\frac{1}{2}$ HgC <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	• $\frac{1}{2}$ Hg + CN	•	+30,8
AgCN	• Ag + CN	•	+22,4

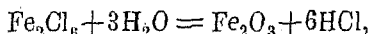
<sup>1)</sup> Разложеніе аміачныхъ солей въ водномъ растворѣ представляетъ, вѣроятно, такую же диссоціацію ихъ, какая наблюдается при испареніи ихъ въ сухомъ видѣ при высокихъ температурахъ. См. гл. XVIII, с. 596.

<sup>2)</sup> С. Р. 1876 г.

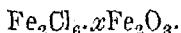
<sup>3)</sup> Ж. Х. О. 1877, [1], 126.

Разложение солей окиси желѣза водою было неоднократно предметомъ исследования <sup>1)</sup>. Здѣсь реакція двойнаго разложения (или вытѣсненія) между водою и солью усложняется тѣми измѣненіями, которыя способна претерпѣвать выдѣленная окись желѣза сама по себѣ, а также совершенно особенными явленіями растворенія, стоящими на рубежѣ между раствореніемъ собственно и разбуханіемъ. Вслѣдствіе всего этого реакція солей окиси желѣза съ водою остается до сихъ поръ не выясненною вполне.

Вода разлагаетъ не только уксуснокислую и муравьинокислую соль окиси желѣза, но также азотнокислую, хлористоводородную и сѣрнокислую. Но разложение это ограничено предѣломъ, который зависитъ отъ природы кислоты, съ которою соединена окись, отъ относительной массы воды, другими словами отъ степени разбавленія раствора, и отъ температуры. При прочихъ равныхъ условіяхъ уксусная и муравьиная соли разлагаются въ большей степени, чѣмъ соли минеральныхъ кислотъ. При разбавленіи растворовъ и при возвышеніи температуры разложение солей возрастаетъ. При этомъ образуется съ одной стороны свободная кислота, а съ другой стороны или окись желѣза, или основная соль. Образование свободной кислоты обнаруживается кислотою реакціею солей окиси желѣза и появленіемъ свободной кислоты въ диффузатахъ, когда подвергаютъ діализу водные растворы этихъ солей. Присутствіе свободной уксусной кислоты въ растворѣ уксуснокислой окиси желѣза обнаруживается даже уксуснымъ запахомъ этихъ растворовъ. Труднѣе опредѣлить природу другаго продукта разложения. Если разложение одноосновныхъ кислотъ происходитъ на холоду, то ничего не выдѣляется изъ раствора, а между тѣмъ извѣстно, что окись желѣза, а также ея гидраты, разъ выдѣленные изъ раствора, представляютъ вещества нерастворимыя въ водѣ. Поэтому и принимаютъ, что при дѣйствіи воды свободная окись не образуется, какъ бы слѣдовало напр. по уравненію



а получается основная соль



Но такія основныя соли были выдѣлены только изъ сѣрнокислой соли, изъ которой нѣкоторыя основныя соли получаютъ въ видѣ осадковъ. Изъ солей же одноосновныхъ кислотъ основныя соли не были выдѣлены, и вообще существованіе ихъ въ растворѣ ничѣмъ не доказано. А потому это

<sup>1)</sup> Разложение сѣрнокислой соли см. Scherer, въ Gmelin, Handb. III, 224; 1853. Разложение уксуснокислой соли, Péan de Saint-Giles, Ann. de Chim. Phys. [3], 46; 1856. Разложение азотнокислой соли, Scheurer-Kestner, Jahresb. f. Ch. 1859, 211. Разложение хлорнаго желѣза, Debrau, ib, 1869, 264 (Bull. Soc. Chim. [2], 12); Krescke, Journ. f. pr. Ch. [2], 3, 286; 1871. Кроме того ср. Berthelot, Ann. de Chim. Phys. [4], 30, 145; Wiedemann, рефер. въ Ж. Х. О. 1874, [2], 219.

предположеніе не исключаетъ другихъ. Именно здѣсь возможны еще два объясненія. 1) Окись желѣза можетъ выдѣляться въ видѣ растворимаго гидрата, представляющаго активный изомеръ обыкновеннаго гидрата окиси желѣза, нерастворимаго <sup>1)</sup>. 2) Гидратъ окиси желѣза, по мѣрѣ выдѣленія своего, растворяется въ избыткѣ хлорнаго желѣза, или вообще желѣзной соли, безъ образованія какихъ либо определенныхъ химическихъ соединеній. Во всякомъ случаѣ гидратъ окиси желѣза уже осажденный, но стоявшій неслишкомъ долго подъ жидкостью, будучи облитъ растворомъ хлорнаго желѣза, растворяется въ немъ въ значительномъ количествѣ, образуя темнокрасную жидкость. То обстоятельство, что можно удалить діализомъ большую часть хлорнаго желѣза, не выдѣляя въ тоже время окиси, не противорѣчитъ второму объясненію. Ибо послѣ діализа получается растворъ крайне нестойкій, въ высшей степени легко осаждающій растворенную окись при дѣйствіи разныхъ реактивовъ. Поэтому такой растворъ представляетъ нѣчто подобное пересыщеннымъ и переохлажденнымъ жидкостямъ. Эти растворы окиси желѣза въ хлорномъ желѣзѣ напоминаютъ растворы іода въ іодистомъ калиѣ. Сходство между ними заключается еще и въ томъ, что въ обоихъ случаяхъ раствореніе не отвѣчаетъ никакому выдѣленію тепла. Томсенъ наблюдалъ, что раствореніе іода въ іодистомъ калиѣ не сопровождается тепловымъ эффектомъ, а Бертелло нашелъ, что выдѣленіе окиси желѣза изъ діализованнаго раствора посредствомъ сѣрнокислаго кали сопровождается незначительнымъ выдѣленіемъ тепла <sup>2)</sup>.

Вслѣдъ за образованіемъ такъ называемой основной соли окиси желѣза въ растворѣ можетъ наступить образованіе осадка, состоящаго изъ гидрата окиси. Этотъ гидратъ можетъ выдѣлиться или самъ собою, или при нагреваніи, или по внесеніи въ жидкость нѣкоторыхъ нейтральныхъ солей, напр. сѣрнокислаго кали, хлористаго натрія, или кислотъ, напр. сѣрной, азотной. Растворъ, способный выдѣлять гидратъ окиси желѣза отъ небольшихъ количествъ растворимыхъ солей и кислотъ, представляетъ нѣкоторыя особенности, отличающія его отъ типическихъ соляныхъ растворовъ и приближающія его къ разбуханіямъ. Совершенно подобные растворы получаются изъ многихъ бѣловыхъ веществъ, также какъ изъ крахмала, кремнезема и др. такъ называемыхъ коллоидальныхъ веществъ. Иногда такой растворъ представляетъ слабую опалесценцію, иногда онъ кажется мутнымъ въ отраженномъ

<sup>1)</sup> Такое предположеніе, повидному, сдѣлалъ Дебрь.

<sup>2)</sup> Основная сѣрнокислая окись желѣза  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$  выдѣляетъ съ жидкимъ кали почти то же количество тепла, какъ средняя соль,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ , на то же количество сѣрной кислоты; следовательно и здѣсь предполагаемое соединеніе окиси желѣза (твердой) съ среднею солью (растворенною) почти не сопровождается тепловымъ эффектомъ.



свѣтъ и совершенно прозрачнымъ въ проходящемъ свѣтѣ. Несмотря на то, что окись желѣза невидимо распушена въ этой жидкости, ее нельзя обнаружить обыкновеннымъ реактивомъ на желѣзо—желтымъ синильнымъ кали, снѣгаго осадка съ этою солью не получается.

Гидратъ окиси желѣза, выдѣлившись изъ желѣзной соли, претерпѣваетъ затѣмъ рядъ медленныхъ измѣненій, сопровождаемыхъ повидимому освобожденіемъ тепла и выдѣленіемъ воды, причѣмъ окись желѣза превращается болѣе и болѣе въ инертное и трудно растворимое состояніе. Такимъ образомъ, при сохраненіи слабаго раствора уксуснокислой окиси желѣза чрезъ нѣкоторое время начинается выдѣляться осадокъ гидрата. Если выдѣленіе осадка произвести быстро прибавленіемъ сѣрнокислой соли къ раствору, въ которомъ уже находится окись желѣза въ видѣ псевдораствора или сильнаго разбуханія, то въ моментъ свертыванія замѣчается ничтожное выдѣленіе тепла. Но потомъ тепло выдѣляется еще долго, что указываетъ на какое-то измѣненіе въ осадкѣ (Бертело). Съ этимъ должно сопоставить наблюденіе Брексіуса (Brecsius), что окись желѣза, осажденная изъ ея соли аміакомъ, при стояніи подъ жидкостью, изъ которой выдѣлена, или просто подъ водою, дѣлается все менѣе и менѣе растворимою въ кислотахъ. При нагреваніи эти послѣдовательныя измѣненія окиси желѣза, переводящія ее въ малорастворимое состояніе, происходятъ быстро.

Термохимическія наблюденія надъ солями окиси желѣза согласуются съ непостоянствомъ этихъ солей въ водныхъ растворахъ. Такъ выдѣленіе тепла при образованіи средней азотнокислой соли 5,7—5,9 к. на  $\frac{1}{3}$  пая  $Fe_2O_3$  или на 1 пай  $HNO_3$ , тогда какъ со щелочами 1 пай  $HNO_3$  выдѣляетъ 13,7—13,8 к. Сверхъ того при прибавленіи избытка кислоты, напр. сѣрной къ сѣрнокислой соли, азотной—къ азотнокислой, происходитъ замѣтное выдѣленіе тепла; что указываетъ на болѣе полное образованіе средней соли.

Крѣпкіе растворы уксуснокислой соли представляютъ при сохраненіи на холоду медленное измѣненіе, чего не замѣчается на крѣпкихъ растворахъ азотнокислой соли. Но слабые растворы азотнокислой соли тоже измѣняются. Это измѣненіе раствора уксуснокислой соли выражается въ томъ, что долго сохранившійся растворъ выдѣляетъ съ ѣдкимъ кали больше тепла, чѣмъ свѣжеприготовленный. Послѣ 18 мѣсяцевъ стоянія, растворъ выдѣлялъ уже такое количество тепла, какъ чистая уксусная кислота взятая въ томъ же количествѣ, въ какомъ первоначально находилась она во взятой уксуснокислой соли желѣза. Можно было бы подумать, что здѣсь вода медленно разлагаетъ соль окиси желѣза подобно тому какъ разлагаетъ она сложные эфиры. Но явленіе допускаетъ еще другое толкованіе. Дѣйствіе воды на соль вѣроятно происходитъ быстро, но оно ограничено предѣломъ. Образовавшаяся окись желѣза хотя остается въ растворѣ, но претерпѣваетъ постепенное

измѣненіе, переводящее ее въ болѣе и болѣе недѣятельное состояніе, въ которомъ оно не реагируетъ со слабыми кислотами. Въ иныхъ случаяхъ это измѣненіе доходитъ до образованія осадка. Такимъ образомъ не только при выдѣленіи въ видѣ осадка, но даже и переходя лишь въ недѣятельное состояніе, окисъ желѣза выходитъ изъ сферы реакціи; и потому реакція воды на соль должна возобновиться, чтобы достигнуть до прежняго предѣла, и т. д. Такимъ образомъ медленность можетъ быть свойственна не дѣйствию воды на соль, а тому изомерному превращенію или обезвоживанію, которому подвергается уже образовавшійся гидратъ окиси желѣза. Во всякомъ случаѣ способность гидратовъ окиси желѣза претерпѣвать такое медленное измѣненіе, по крайней мѣрѣ когда они находятся въ осадкѣ, доказана (Брексіусъ и другіе).

Разложеніе водою среднихъ солей, сопровождаемое образованіемъ нерастворимой основной соли было недавно предметомъ изученія Дитта <sup>1)</sup>, который изслѣдовалъ сѣрниокислую окись ртути, азотнокислую окись висмута и хлористую сурьму. Во всѣхъ этихъ случаяхъ оказалось, что разложеніе средней соли водою ослабѣваетъ по мѣрѣ возрастанія содержанія свободной кислоты въ водѣ; и при извѣстномъ содержаніи ее вовсе прекращается. Такъ сѣрнокислая окись ртути,  $\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$ , разлагается водою на желтую основную соль состава  $3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$  и свободную сѣрную кислоту. Разложеніе это происходитъ до тѣхъ поръ, пока содержаніе  $\text{SO}_3$  въ 1 литрѣ жидкости не достигнетъ 67 граммовъ. Растворъ кислоты такой крѣпости уже не дѣйствуетъ на среднюю сѣрниокислую соль (при  $+12^\circ$ ), но растворяетъ ее безъ измѣненія. При болѣе высокихъ температурахъ вода разлагаетъ сильнѣе среднюю соль; и потому предѣльное содержаніе кислоты въ литрѣ, при которомъ разложеніе средней соли прекращается, съ температурою возрастаетъ. По этой причинѣ растворъ прозрачный на холоду можетъ помутиться при нагрѣваніи, но по охлажденіи муть снова исчезнетъ. Диттъ старается доказать, что основная сѣрниокислая соль окиси ртути,  $3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$ , растворяется въ сѣрной кислотѣ болѣе слабо, чѣмъ 67 гр.  $\text{SO}_3$  на литръ, а также въ другихъ разбавленныхъ кислотахъ, какъ таковая, не переходя въ среднюю соль. Разложеніе двухъ другихъ солей водою, изслѣдованныхъ Диттомъ, точно также зависитъ отъ присутствія свободной кислоты и тоже прекращается, когда содержаніе кислоты въ жидкости достигнетъ опредѣленнаго предѣла, измѣняющагося съ температурою <sup>2)</sup>.

*Вытѣсненіе однихъ кислотъ другими.* При вытѣсненіи однихъ кислотъ другими должно отличать два случая: однородность системы веществъ

<sup>1)</sup> Ditte, C. R. 79; рефер. въ Ж. Х. О. 1875, [2], 104.

<sup>2)</sup> Разложеніе водою осажденныхъ углекислыхъ солей Mg, Zn, Mn и др. см. Н. Rose, Pogg. Ann. 83 и слѣдующіе томы; также Joulin, C. R. 76, 558; 1873.

не нарушается, и однородность нарушается. Если все должно оставаться въ растворѣ, то обнаружить вытѣсненіе одной кислоты другою не совсѣмъ легко. Вслѣдствіе этого и могло держаться мнѣніе Бертелета, что въ такихъ случаяхъ никогда не происходитъ вытѣсненіе вполнѣ, но что основаніе распределяется между двумя кислотами пропорціонально ихъ силамъ притяженія (средствамъ) къ данному основанію и ихъ массамъ. Такимъ образомъ принималось, что кислота съ малымъ средствомъ, но находящаяся въ большомъ количествѣ, можетъ вытѣснять кислоту съ большимъ средствомъ, но присутствующую въ маломъ количествѣ.

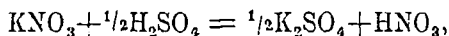
Чтобы изслѣдовать вытѣсненіе кислотъ кислотами, Бертелетъ употреблялъ двѣ методы: дѣйствіе двухъ растворителей и измѣреніе тепла выделяемаго при смѣшеніи растворовъ солей съ кислотами. Способъ двухъ растворителей состоялъ въ томъ, что водный растворъ соли какой нибудь кислоты смѣшивался съ другою кислотою и взбалтывался съ эфиромъ. Затѣмъ опредѣлялись количества обѣихъ кислотъ, перешедшія въ эфиръ. Тогда при помощи коэффициентовъ раздѣленія <sup>1)</sup> обѣихъ кислотъ между водою и эфиромъ вычислялись количества ихъ, находящіяся въ свободномъ видѣ въ водномъ растворѣ, что давало возможность узнать состояніе солей въ растворѣ. Такимъ способомъ найдено было, что уксусная кислота вытѣсняется изъ натровой соли вполнѣ или почти вполнѣ кислотами сѣрной, соляной, щавелевой и винной, взятыми въ эквивалентныхъ количествахъ. Напротивъ того соляная кислота изъ хлористаго натрія вытѣсняется щавелевою только отчасти.

Если смѣшивать растворъ азотнокислаго натра съ эквивалентнымъ количествомъ уксусной кислоты, при чемъ по 1 пау, выраженному въ грамахъ, каждаго вещества растворено въ 2 литрахъ, то выдѣленіе тепла очень незначительно, именно  $-0,06$  к. Это почти такое же количество тепла, какое выдѣляется при разбавленіи азотнокислаго натра водою ( $-0,09$ ). Изъ этого видно, что никакой реакціи при дѣйствіи уксусной кислоты на азотнокислую соль не происходитъ. Напротивъ того если смѣшать растворы уксуснокислаго натра и азотной кислоты, взятыхъ въ эквивалентныхъ количествахъ и въ той же концентраціи, то происходитъ болѣе значительное выдѣленіе тепла, именно  $+0,45$  к. Это выдѣленіе тепла составляетъ почти въ точности разность между теплотою нейтрализованія натра азотною и уксусною кислотою:  $13,7 - 13,3 = 0,4$ . Изъ этого можно заключить, что уксусная кислота вытѣсняется вполнѣ или почти вполнѣ, эквивалентнымъ количествомъ азотной кислоты, когда все было и остается въ растворѣ; но что обратно уксусная кислота, взятая въ количествѣ 1 эквивалента не вытѣсняетъ азотной кис-

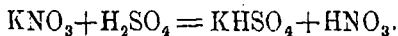
<sup>1)</sup> Ср. гл. X, 298.

лоты <sup>1)</sup>). Такое же отношеніе по выдѣленіямъ тепла между уксусною и солянною, уксусною и сѣрною кислотами; уксусная кислота вытѣсняется эквивалентными количествами ихъ вполне или почти вполне. Точно также угольная кислота вытѣсняется вполне сильными кислотами уже въ тѣхъ случаяхъ, когда растворы на столько разбавлены, что выдѣленная углекислота вся остается растворенною. Этотъ опытъ особенно важенъ въ томъ отношеніи, что обыкновенно утверждалось, будто бы углекислота потому вытѣсняется другими кислотами, что она должна выдѣляться въ газообразномъ состояніи и слѣдовательно постоянно уходитъ изъ сферы реакціи. Такъ <sup>1</sup>/<sub>2</sub> пая углекислаго натра, растворенные въ 13 литрахъ воды, выдѣлили съ 1 паемъ азотной кислоты, растворенной въ 2 литрахъ +3,41 к.; тогда какъ разность между теплотою нейтрализаціи азотной и угольной кислоты +3,47. Съ другой стороны растворъ углекислоты въ водѣ не производитъ никакого тепловаго эффекта съ растворомъ азотнокислой щелочи.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда вытѣсненіе одной кислоты другою неполное, то выдѣленіе тепла наблюдается какъ при дѣйствіи 1-й кислоты на соль 2-й, такъ и при дѣйствіи 2-й кислоты на соль 1-й. Это бываетъ напр. съ кислотами сѣрною и азотною по отношенію къ щелочамъ, <sup>1</sup>/<sub>2</sub> пая сѣрнокислаго кали (въ 2 литр.) съ 1 паемъ азотной кислоты (въ 2 л.) поглощаютъ —1,78 к.; а 1 пай азотнокислаго кали съ <sup>1</sup>/<sub>2</sub> паемъ сѣрной кислоты выдѣляетъ +0,19. И дѣйствительно, чтобы вытѣснить всю азотную кислоту изъ селитры, нужно брать не одинъ эквивалентъ (<sup>1</sup>/<sub>2</sub> пая) сѣрной кислоты, какъ бы слѣдовало по уравненію:



а 2 эквивалента (1 пай) сѣрной кислоты; такъ что образуется кислая сѣрнокислая соль:



Точно также при дѣйствіи 1 экв. азотной кислоты на 1 экв. сѣрнокислаго кали не вытѣсняется вся сѣрная кислота, а только половина, и образуется кислое сѣрнокислое кали. Сѣрная и щавелевая, сѣрная и винная, винная и щавелевая кислота показываютъ такое же неполное взаимное вытѣсненіе, причемъ тоже образуются кислыя соли.

Хотя опыты Бертелло и показали, что при употребленіи эквивалентныхъ количествъ и при полномъ сохраненіи однородности системы можно достигнуть полного вытѣсненія одной кислоты другою; тѣмъ не менѣе въ другихъ случаяхъ, влияніе массъ и нарушенія однородности на вытѣсненіе, въ томъ смыслѣ какъ указалъ Бертолетъ, несомнѣнно существуетъ. Такъ напр. вы-

<sup>1)</sup> Berthelot, Ann. de Chim. Phys. [4], 30, 456; 1873.

паривая нѣсколько разъ азотнокислую соль съ избыткомъ хлористоводородной кислоты можно превратить ее въ хлористоводородную соль, и наоборотъ хлористоводородная соль при повторенномъ выпариваніи съ избыткомъ азотной кислоты превращается въ азотнокислую. Подобное полное взаимное вытѣсненіе избыткомъ кислоты достигается только въ тѣхъ случаяхъ, когда эквивалентныя количества кислотъ не вытѣсняють одна другую вполне, но могутъ распредѣлить между собою основаніе, количество котораго недостаточно для насыщенія ихъ обѣихъ. Такъ напр. избыткомъ углекислоты нельзя вытѣснить хлористоводородную кислоту изъ хлористаго натрія.

*Вытѣсненіе однихъ основанийъ другими.* Явленія при вытѣсненіи однихъ основанийъ другими въ общихъ чертахъ тѣже, какъ и при вытѣсненіи кислотъ. Случаи вытѣсненія, въ которыхъ ничего не выдѣляется изъ раствора, могутъ изучаться термохимическимъ путемъ. Такія изслѣдованія показали напр. Бертело <sup>1)</sup>, что аміакъ вытѣсняется изъ соли тѣмъ же натромъ вполне, если даже овъ не выдѣляется въ газообразномъ состояніи. Такъ 1 пай нашатыря растворенный въ 2 литрахъ выдѣлилъ съ 1 паемъ тѣдаго натра (въ 2 л.)  $+1,07$  к., что составляетъ почти разность нейтрализованія соляной кислоты натромъ и аміакомъ ( $+1,12$ ). Напротивъ того при дѣйствіи 1 пая аміака на 1 пай хлористаго натрія (при той же концентраціи) выдѣленіе тепла ничтожное  $-0,05$ . Присутствіе избытка аміака, натра, хлористаго амонія или хлористаго натрія не измѣняетъ результатъ. Известь взятая въ эквивалентномъ количествѣ вполне вытѣсняетъ аміакъ (при обыкновенной температурѣ) изъ нашатыря въ водномъ растворѣ, какъ это показываютъ термохимическія измѣренія. Напротивъ того аміакъ (взятый въ эквивалентномъ количествѣ) не вытѣсняетъ извести изъ хлористаго кальція. Случай этотъ важенъ въ томъ отношеніи, что вытѣсненіе совершается даже при такой концентраціи растворовъ, когда часть извести въ осадкѣ, а весь аміакъ въ растворѣ. Такимъ образомъ вопреки правилу Бертолета, утверждающему, что направленіе соляныхъ реакцій опредѣляется выдѣленіемъ изъ раствора одного изъ продуктовъ, нерастворимое основаніе вытѣсняетъ растворимое основаніе, чтобы образовать растворимую соль (Бертело).

Распредѣленіе кислоты между двумя основаниями, находящимися въ избыткѣ, когда образуются изъ растворимыхъ основанийъ двѣ нерастворимыя соли изучалъ Дебусъ <sup>2)</sup>, который смѣшивалъ растворъ, содержащій тѣдкій баритъ и известь съ растворомъ свободной углекислоты; при чемъ растворъ барита и извести былъ въ значительномъ избыткѣ противъ количества углекислоты. Получался осадокъ, состоящій изъ смѣси углекислаго барита и угле-

<sup>1)</sup> Berthelot, Jahresb. f. Ch. 1875, 74.

<sup>2)</sup> Debus, Liebigs Ann. 55, 103 и 56, 156; 1853.

кислой извести. Этотъ осадокъ анализировался; при чемъ оказалось, что отноше́нiе въ немъ между количествами барита и извести никогда не было тоже самое, какъ въ растворѣ, изъ котораго углекислота выдѣляла этотъ осадокъ. Всегда отноше́нiе количества барита къ количеству извести въ углекисломъ осадкѣ было меньше, чѣмъ въ первоначальномъ растворѣ. Другими словами углекислота, встрѣчая въ одной и той же жидкости баритъ и известь, осаждаетъ известь въ сравнительно большемъ количествѣ, чѣмъ баритъ. Если отноше́нiе между количествами извести и барита въ первоначальной жидкости измѣняется, то измѣняется оно также и въ углекисломъ осадкѣ. При постепенномъ измѣненiи отноше́нiя въ первоначальной жидкости, отноше́нiе между баритомъ и известью въ осадкѣ въ извѣстныхъ предѣлахъ измѣняется тоже постепенно; но при переходѣ за извѣстный предѣлъ измѣняется разомъ на большую величину послѣ чего, при дальнѣйшемъ измѣненiи отноше́нiя въ первоначальной жидкости, опять измѣняется постепенно, до новаго предѣла, когда наступаетъ вторичное быстрое измѣненiе въ осадкѣ. Такъ при измѣненiи отноше́нiя между количествами барита и извести въ первоначальной жидкости отъ 0,63 до 2,24, отноше́нiе между ними въ осадкѣ варіировало отъ 0,077. до 0,293. Между тѣмъ какъ при переходѣ отноше́нiя въ жидкости отъ 2,24 къ 5,02 отноше́нiе въ осадкѣ разомъ измѣнилось изъ 0,293 въ 1,623, послѣ чего при дальнѣйшемъ измѣненiи отноше́нiя между ВаО и СаО въ жидкости до 20,6 измѣнялось тоже постепенно до 5,21. При переходѣ отноше́нiя въ жидкости отъ 20,6 къ 45,5 отноше́нiе между ВаО и СаО въ осадкѣ перешло разомъ отъ 5,21 къ 22,6. Изъ этихъ чиселъ видно также, что при возрастанiи количества барита надъ известью въ жидкости, отноше́нiе между ихъ количествами въ осадкѣ стремится приблизиться къ тому отноше́нiю, какое существуетъ въ растворѣ <sup>1)</sup>).

*Двойныя разложенiя солей между собою.* Если смѣшиваются растворы двухъ солей, которыя составлены изъ двухъ различныхъ основанiй и двухъ различныхъ кислотъ, такъ что чрезъ мѣну ихъ составныхъ частей могли бы образоваться двѣ новыя соли; то бывають два случая. Или выдѣляется осадокъ, представляющiй одну изъ солей, могущихъ образоваться, или смѣшенiе не сопровождается выдѣленiемъ осадка. Но двойное разложене́е можетъ произойти и при сохраненiи однородности жидкости, если оно имѣетъ результатомъ образованiе двухъ солей, растворимыхъ въ водѣ. Въ этихъ случаяхъ нужно прибѣгнуть къ какимъ либо косвеннымъ способамъ, чтобы узнать о совершенiи реакцiи.

<sup>1)</sup> О вытѣсненiи нерастворенныхъ основанiй другъ другомъ изъ растворимыхъ хлористоводородныхъ солей, см. Потылицынь, Ж. Х. О. 1872, 137. Въ этихъ опытахъ, однако реакцiя частiю усложнена разлагающимъ дѣйствiемъ воды на хлориды (Zn, Mg).

Въ наукѣ высказывались различныя взгляды на состояніе солей въ смѣшанныхъ растворахъ. Такъ Бертолетъ полагалъ, что при смѣшеніи растворовъ двухъ солей образуются всегда 4 соли, если ничего не выдѣляется. Напр. изъ хлористаго магнія и сѣрникокселаго натра получаютъ хлористый натрій, хлористый магній, сѣрникокселая магnezія и сѣрникокселый натръ. Относительное количество каждой изъ этихъ солей въ растворѣ, по мнѣнію Бертолета, опредѣляется: 1) химическимъ средствомъ каждой кислоты къ каждому основанію и 2) массою, т. е. относительнымъ количествомъ каждой кислоты и каждого основанія. Такимъ образомъ между двумя кислотами и двумя основаніями устанавливается извѣстное равновѣсіе, которое можетъ быть нарушено, если при измѣненіи температуры, концентраціи или природы растворителя, одна изъ 4 возможныхъ солей начнетъ выдѣляться въ твердомъ видѣ. Выдѣленіе ея изъ раствора уменьшаетъ количество одной кислоты и одного основанія въ жидкости, и потому равновѣсіе, которое, какъ сказано, зависитъ отъ относительныхъ количествъ, въ жидкости нарушится. Вслѣдствіе этого произойдетъ снова реакція двойнаго разложенія, и образуется новое количество той соли, которая выдѣлилась; и это количество ея выдѣлится въ свою очередь, равновѣсіе опять нарушится, и т. д. Такимъ образомъ въ результатѣ можетъ получиться полное или почти полное выдѣленіе одной изъ 4 солей; и слѣдовательно въ жидкости останется исключительно или преимущественно одна соль, по составу дополнительная къ выдѣлившейся. Такъ напр. если при низкой температурѣ изъ 4 вышеупомянутыхъ солей труднѣе всѣхъ растворимъ сѣрникокселый натръ, то почти весь натръ и почти вся сѣрная кислота выдѣляются изъ жидкости въ видѣ этой соли, и въ жидкости должна тогда оставаться преимущественно соль дополнительная сѣрникокселому натру въ этомъ случаѣ—хлористый магній. Точно также и образованіе осадка при сливаніи двухъ солей происходитъ, по Бертолету, не оттого что кислота и основаніе, входящія въ составъ этого осадка имѣютъ наибольшее средство другъ къ другу изъ всѣхъ возможныхъ паръ кислоты и основанія въ данномъ растворѣ, какъ это думали другіе химики, а именно вслѣдствіе постоянного удаленія одной изъ 4-хъ солей изъ сферы дѣйствія. Другими словами физическія свойства одной изъ 4-хъ солей, ея нерастворимость или сравнительно большое «сцѣпленіе», опредѣляютъ окончательный результатъ двойнаго разложенія.

Гей-Люссакъ <sup>1)</sup> видоизмѣнилъ теорію Бертолета такимъ образомъ, что совершенно отвергъ существованіе какихъ либо опредѣленныхъ солей въ растворѣ, содержащемъ нѣсколько кислотъ и нѣсколько основаній. По его мнѣнію кислоты и основанія перемѣшаны здѣсь безразлично, образуя то, что

<sup>1)</sup> Gay-Lussac, Ann. de Chim. Phys. [2], 70. 420; 1839.

называетъ онъ *équirrolence chimique*<sup>1)</sup>. Соляныя разложенія, говоритъ Гей-Люсакъ, можно объяснить, если принять, «что въ моментъ смѣшенія, прежде чѣмъ что либо выдѣлится, существуетъ полнѣйшій безпорядокъ (*pêle-mêle*) между кислотами и основаніями, т. е. что кислоты соединяются безразлично съ основаніями и обратно; все равно какой порядокъ соединенія, лишь бы кислотность и щелочность были насыщены (*satisfaites*), и ясно, что онѣ будутъ насыщены при всякой перестановкѣ кислотъ и основаній». Образование опредѣленныхъ солей, по мнѣнію Гей-Люсака, начинается только тогда, когда происходитъ выдѣленіе какой нибудь соли изъ раствора; при чемъ нерастворимость какой нибудь соли при данныхъ условіяхъ опредѣляетъ ея образованіе изъ хаоса, находящагося въ растворѣ.

Наконецъ возможно еще такое мнѣніе, что смѣшиваемыя соли въ водномъ растворѣ, если не выдѣляются осадки, остаются безъ перемѣны. Напр. при раствореніи хлористаго калия и сѣрниокислаго натра получаютъ въ растворѣ только эти соли, а при раствореніи хлористаго натрія и сѣрниокислаго калия опять-таки только двѣ послѣднія соли.

Всѣ эти мнѣнія допускаютъ однако опытную повѣрку. Оказалось, что въ растворѣ соляныхъ смѣсей существуютъ совершенно опредѣленные соли; что въ большинствѣ случаевъ при смѣшеніи двухъ солей, у которыхъ и кислоты и основанія различны, происходитъ двойное разложеніе, если даже ничего не выдѣляется изъ раствора; что распредѣленіе двухъ кислотъ и двухъ основаній въ 4 соли въ какомъ нибудь растворѣ при пзвѣстной температурѣ, не зависитъ отъ способа приготовленія его, т. е. получается одно и тоже распредѣленіе при выходѣ изъ противоположныхъ паръ солей, участвующихъ въ двойномъ разложеніи. Далѣе оказалось, что двойное разложеніе при сохраненіи однородности раствора можетъ быть полное или неполное. Если оно неполное, т. е. ограниченное предѣломъ, то выдѣленіе той или другой соли зависитъ отъ температуры, и процессъ совершается дѣйствительно такъ, какъ изобразилъ его Бертолетъ. Бертолетъ ошибся только въ томъ, что принималъ всѣ двойныя разложенія солей въ растворахъ какъ ограниченныя предѣломъ, чего въ дѣйствительности нѣтъ.

Существованіе опредѣленныхъ солей въ растворѣ слѣдуетъ изъ того, что кислоты при сливаніи съ основаніями выдѣляютъ большое количество тепла, значительно превосходящее то тепло, которое сопровождаетъ выдѣленіе соли изъ раствора. Этого не могло бы быть еслибы соль образовалась въ моментъ выдѣленія изъ раствора.

Двойныя разложенія, не сопровождаемыя образованіемъ осадка, доказываются тѣмъ, что растворъ смѣси двухъ солей, способныхъ мѣняться своими

<sup>1)</sup> Химическая равно-плярность.



составными частями, представляеть многія свойства, отличныя по своей мѣрѣ отъ простой суммы свойствъ обѣихъ взятыхъ солей. Но особенно важно здѣсь то, что растворъ получается съ тождественными свойствами при образованіи его изъ двухъ противоположныхъ паръ солей. Такъ Граамъ <sup>1)</sup> нашелъ, что если подвергать дифузіи въ воду смѣсь эквивалентныхъ количествъ хлористаго калия и сѣрниокислаго натра, и рядомъ съ этою смѣсью, въ другомъ сосудѣ, при тѣхъ же условіяхъ, подвергать дифузіи противоположную смѣсь хлористаго натрія и сѣрниокислаго кали; то по прошествіи одного и того же времени дифузаты въ обѣихъ сосудахъ оказываются составленными одинаково. Не смотря на различную быстроту при дифузіи хлористаго калия, хлористаго натрія, сѣрниокислаго кали и сѣрниокислаго натра, количества хлора, сѣрной кислоты, калия и натрія въ дифузатѣ одного сосуда тѣже самыя какъ въ дифузатѣ другого. Такъ какъ при дифузіи въ воду такія постоянныя соли, какъ хлориды и сульфаты калия и натрія, не разлагаются на кислоту и основаніе; то полученный результатъ можно объяснить только тѣмъ, что растворъ, приготовленный изъ хлористаго натрія и сѣрниокислаго кали, содержитъ тѣже самыя соли, какъ и растворъ, приготовленный изъ хлористаго калия и сѣрниокислаго натра. Слѣдовательно или одна пара солей, или обѣ пары претерпѣваютъ двойное разложеніе. Точно также Герландъ <sup>2)</sup> показалъ, что упругость паровъ воды, выдѣляющихся изъ раствора смѣсеей  $K_2SO_4$  съ  $NaCl$ , таже самая какъ изъ  $KCl + Na_2SO_4$ , изъ  $KNO_3 + NaCl$  таже, какъ изъ  $KCl + NaNO_3$  и пр. Упругость паровъ воды, какъ извѣстно, уменьшается при раствореніи въ ней различныхъ солей, и каждая соль понижаетъ упругость въ различной степени. Слѣдовательно равенство упругостей въ двухъ смѣсяхъ показываетъ присутствіе въ нихъ одинаковыхъ солей въ одинаковыхъ количествахъ.

Приведенные сейчасъ опыты Граама и Герланда указываютъ на то, что въ растворахъ должны происходить двойныя разложенія даже тогда, когда ничего не выдѣляется изъ раствора. Они не рѣшаютъ однако, происходитъ ли двойное разложеніе только въ одной системѣ солей, при чемъ она превращается вполне въ противоположную систему солей, или двойное разложеніе совершается въ обѣихъ противоположныхъ системахъ (напр. какъ въ  $KCl + NaNO_3$ , такъ и въ  $NaCl + KNO_3$ ), вслѣдствіе чего и та, и другая система образуетъ 4 соли. Слѣдующіе опыты Тана указываютъ на двойныя разложенія, происходящія по второму способу, въ которыхъ слѣдовательно реакція не идетъ до конца, но ограничена предѣломъ. Танъ <sup>3)</sup> замѣчаетъ, что для полученія насыщеннаго раствора, содержащаго 2 пая сѣрной кислоты,

<sup>1)</sup> Graham, Jahresb. f. Ch. 1861, 67.

<sup>2)</sup> Gerland, Jahresb. f. Ch. 1865, 71.

<sup>3)</sup> Than, ib. 1865, 692.

4 пая хлористоводородной, 4 пая натрія и 4 пая калия, при 20° на 2,912 гр. сухой смѣси солей вычисляются слѣдующія количества воды, на основаніи растворимости отдѣльных солей, входящихъ въ составъ смѣси:

для	2 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 4 NaCl . . . . .	17,752 гр. воды
„	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2 NaCl + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2 KCl . . .	14,476 „
„	2 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 4 KCl . . . . .	11,200 „

Если же на самомъ дѣлѣ растворить смѣсь 2 павей сѣрниокислаго натра (1,420 гр.) и 4 павей хлористаго калия (1,492 гр.), то полное раствореніе 2,912 гр. смѣси совершается не въ 11,200 гр. воды, какъ требуется по вычисленію, а въ около 14,476 гр. Изъ этого слѣдуетъ, что въ полученномъ растворѣ находятся 4 соли: KCl, NaCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Подобные же результаты дали опыты со смѣсями азотнокислаго кали и хлористаго натрія <sup>1)</sup>.

При смѣшеніи растворовъ двухъ солей, могущихъ вступать въ двойное разложеніе безъ выдѣленія чего-либо изъ раствора, термометръ не показываетъ значительнаго выдѣленія тепла, если соли образованы слабыми кислотами. Такъ при смѣшеніи азіачныхъ солей съ солями калия или натрія наблюдались слѣдующія выдѣленія тепла <sup>2)</sup>.

{	1/2(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KNO <sub>3</sub> . . . . .	-0,10 к.
{	1/2K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> . . . . .	+0,04
{	1/2(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KCl . . . . .	0
{	1/2K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	-0,02
{	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + KCl . . . . .	+0,11
{	KNO <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	-0,11

При простомъ разбавленіи водою (равнымъ объемомъ) участвующія въ этихъ двойныхъ разложеніяхъ соли (при той же первоначальной концентраціи) показываютъ слѣдующія выдѣленія тепла.

<sup>1)</sup> Танъ замѣчаетъ, что возрастаніе растворимости многихъ солей въ смѣси съ другими солями основывается именно на двойномъ разложеніи солей. Ни при гипсѣ значительно лучше растворяется въ водѣ содержащей NaCl, чѣмъ въ чистой водѣ, вслѣдствіе образованія CaCl<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. По той причинѣ расчеты анализомъ минеральныхъ водъ, основанные на допущеніи присутствія въ жидкости наипаче растворимыхъ изъ всѣхъ возможныхъ солей, вовсе не выражаютъ дѣйствительнаго состава ихъ. Танъ полагаетъ, что даже CaCO<sub>3</sub>, выдѣляющаяся при кипяченіи нѣкоторыхъ природныхъ водъ, не всегда находится въ нихъ вполнѣ въ видѣ двууглекислой, но можетъ существовать отчасти въ видѣ CaCl<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. По крайней мѣрѣ смѣсь CaCl<sub>2</sub> съ избыткомъ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> по отцѣживанію отъ осадка CaCO<sub>3</sub>, образовавшагося на холоду, при кипяченіи образуетъ новое количество CaCO<sub>3</sub>. Но этотъ опытъ допускаетъ еще иное толкованіе. Именно возможно, что самое осажденіе замедлено. Ср. ниже наблюденія Жбулена надъ осажденіемъ MnCO<sub>3</sub>.

<sup>2)</sup> Berthelot, Jahresb. f. Ch. 1871, 95. 1 эквив. каждой соли растворенъ въ 2 литрахъ.

$\frac{1}{2}K_2SO_4$	-0,07 к.	$\frac{1}{2}(NH_4)_2SO_4$	+0,02 к.
KCl	+0,09	$NH_4Cl$	+0,01
$KNO_3$	-0,16	$NH_4NO_3$	-0,10

Сравнение чиселъ этой таблицы съ числами предыдущей показываетъ, что нельзя объяснять выдѣленія тепла, наблюдаемаго при смѣшиваніи нейтральныхъ соляныхъ растворовъ, способныхъ входить въ двойныя разложе-нія, однимъ разбавленіемъ двухъ смѣшиваемыхъ солей. Больше значительный тепловой эффектъ наблюдается при смѣшеніи растворовъ такихъ солей, которыя даютъ при двойномъ разложеніи соединеніе сильнаго основанія съ сильною кислотою и слабого основанія со слабою кислотою; такъ что образуется соль, способная диссоціироваться или разлагаться водою при обыкновенной температурѣ. Такъ

{	$\frac{1}{2}K_2CO_3 + NH_4NO_3$	выдѣляютъ	-3,22 к.
	$\frac{1}{2}(NH_4)_2CO_3 + KNO_3$	>	-0,12
	$\frac{1}{2}K_2CO_3 + \frac{1}{2}(NH_4)_2SO_4$	>	-3,18
	$\frac{1}{2}(NH_4)_2CO_3 + \frac{1}{2}K_2SO_4$	>	-0,10
	$\frac{1}{2}Na_2CO_3 + NH_4Cl$	>	-3,06
{	$\frac{1}{2}(NH_4)_2CO_3 + NaCl$	>	-0,02

Подобные же результаты получены для взаимодѣйствія солей аміака съ борнокислыми солями калия и натрія, а также съ ихъ фенатами и ціанидами. Во всѣхъ этихъ случаяхъ при смѣшеніи аміачной соли, образованной слабою кислотою съ солью калия или натрія, образованною сильною кислотою, выдѣленіе тепла ничтожно, и соответствуетъ дѣйствию одной воды на объ смѣшиваемыхъ соли. Напротивъ того, при смѣшеніи аміачной соли сильной кислоты съ калиною или натровою солью слабой кислоты происходитъ значительный тепловой эффектъ. Это указываетъ, что въ первомъ случаѣ никакой реакціи не происходитъ, тогда какъ во второмъ происходитъ. Знакъ и количество выдѣляемаго тепла показываютъ, что во второмъ случаѣ образуется аміачная соль слабой кислоты. Аміакъ, соединяясь съ сильною кислотою, выдѣляетъ немногимъ меньше тепла, чѣмъ натръ или кали, но при соединеніи со слабыми кислотами значительно меньше, чѣмъ эти основанія. Напр. выдѣляютъ

	съ HCl	съ $HNO_3$	съ $\frac{1}{2}H_2SO_4$	съ $\frac{1}{2}CO_2$
NaHO	13,7	13,7	15,85	10,2
$NH_3$	12,45	12,5	14,5	5,2
Разность	1,25	1,2	1,35	4,9

Потому при обѣихъ разложеніи, когда изъ аміачной соли сильной кислоты должна образоваться аміачная соль слабой кислоты, должно вмѣстѣ съ тѣмъ происходить довольно сильное поглощеніе тепла; что дѣйствительно наблюдается. Такимъ образомъ термическія наблюденія показываютъ, что

при смѣшеніи солей сильная кислота стремится соединиться съ сильнымъ основаніемъ, а слабая кислота со слабымъ основаніемъ. Къ тѣмъ же результатамъ приводятъ наблюденія надъ двойными разложеніями щелочныхъ солей съ солими тяжелыхъ металовъ, напр. сѣрнокислая или хлористоводородная окись желѣза при смѣшиваніи съ уксуснокислымъ натромъ даетъ сѣрнокислый или хлористоводородный натръ и уксуснокислую окись желѣза, что тоже сопровождается поглощеніемъ тепла <sup>1)</sup>.

Двойныя соляныя разложенія, сопровождаемыя образованіемъ осадка были предметомъ изслѣдованія Бертело и Жюлена. Бертело <sup>2)</sup> изучалъ выдѣленія тепла при этомъ происходиціи, и нашелъ, что термическій эффектъ въ этихъ реакціяхъ представляетъ результатъ болѣе сложнаго процесса, чѣмъ въ реакціяхъ, происходящихъ безъ нарушенія однородности раствора. Большею частію выдѣленіе тепла здѣсь растягивается на болѣе или менѣе длинный промежутокъ времени. Замедленіе процесса можетъ происходить по слѣдующимъ причинамъ. Реакція, дающая начало осадку, можетъ совершаться не вдругъ, а постепенно; это наблюдалъ напр. Жюлень для осажденія углекислой закиси марганца изъ сѣрнокислой соли его и углекислаго натра. Разъ образовавшійся осадокъ можетъ претерпѣвать рядъ послѣдующихъ измѣненій, состоящихъ или въ переходѣ аморфнаго вещества въ кристаллическое ( $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{PbCO}_3$ ), или въ переходѣ изъ одного аморфнаго видоизмѣненія въ другое ( $\text{AgI}$ ), или въ образованіи гидрата соли ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ), или въ разложеніи средней соли на кислоту и основную соль ( $\text{ZnCO}_3$ ). Напр. при сливаніи эквивалентныхъ количествъ азотнокислаго свинца и углекислаго натра (каждый растворенъ въ 2 л.) въ первые 10—12 секундъ выдѣляется +0,40 к., черезъ 1,5 минуты все выдѣленіе тепла +2,11, чрезъ 5 минутъ все выдѣленіе тепла +2,86, и осадокъ сдѣлался кристаллическимъ. При осажденіи азотнокислаго серебра (1 экв. въ 2 л.) іодистымъ калиемъ (1 экв. въ 8 л.) въ первую минуту выдѣленіе тепла +23,1 к., а въ 3—4 минуты выдѣленіе тепла +26,4. При осажденіи углекислаго цинка разложеніемъ эквивалентныхъ количествъ сѣрнокислаго цинка и углекислаго натра (каждый въ 2 л.) непосредственно по смѣшеніи поглощеніе тепла —2,15, а въ слѣдующія 10 минутъ еще поглотивлось —0,24 к. и т. п.

Жюлень <sup>3)</sup> изслѣдовалъ образованіе двойнымъ разложеніемъ (изъ ра-

<sup>1)</sup> Изслѣдованія Малагути надъ осажденіемъ спиртомъ водныхъ растворовъ соляныхъ смѣсей указываютъ на такой же законъ рассредѣленія кислотъ и оснований въ соляныхъ смѣсяхъ. Но его методъ не безупреченъ, потому что нарушается однородность жидкости. См. Malaguty, Ann. de Chim. Phys. [3] 37, 198; 1853.

<sup>2)</sup> Berthelot, Jahresb. f. Ch. 1871, 107, ср. также C. R. 77, 973; 1874.

<sup>3)</sup> Joulin, C. R. 76, 558; 1873.

створа) углекислой закиси марганца и нѣкоторыхъ другихъ углекислыхъ солей. Онъ остановился преимущественно на двухъ обстоятельствахъ, на образованіи основной соли и на времени реакціи. Что касается послѣдняго, то Жулень нашелъ слѣдующее. Если тотчасъ по смѣшеніи эквивалентныхъ количествъ растворовъ соды и сѣрнокислаго марганца и по образованіи перваго осадка процѣдить жидкость, то въ ней находится еще нѣкоторое количество соды, которое можно измѣрить алкаиметрическимъ путемъ. Если, не процѣживая, оставить стоять жидкость, то количество осадка  $MnCO_3$  постепенно возрастаетъ. Количество углекислаго марганца, осѣвшее сразу, и время, въ теченіе котораго довершается это осажденіе, зависятъ отъ разныхъ условій. При  $0^\circ$  осажденіе происходитъ медленно, а при  $100^\circ$  бы- стрѣе, чѣмъ при обыкновенной температурѣ. Присутствіе избытка сѣрнокислаго марганца или углекислаго натра значительно замедляетъ осажденіе и тѣмъ значительно, чѣмъ больше избытокъ; сѣрнокислый натръ (соль образующаяся при реакціи) тоже замедляетъ осажденіе. Конечно, разбавленіе жидкости тоже увеличиваетъ время осажденія. Напр. при концентраціи  $1/10$ , при смѣшеніи эквивалентныхъ количествъ, при обыкновенной температурѣ въ первыя 5—6 минутъ осѣло 94% всего количества  $MnCO_3$  могущаго образоваться, при концентраціи  $1/100$  осѣло въ то же время 88,9%, при конц.  $1/1000$  59,3% и т. д. При концентраціи  $1/1000$  черезъ 1 день осѣло 78,8%, черезъ 2 дня 79,8, черезъ 4 дня 86,5, черезъ 30 дней 94,9%. Въ чемъ заключается причина замедленія реакціи при образованіи углекислаго марганца, опыты Жулена не объясняютъ. Возможно, что здѣсь какъ при раз- ложеніи уксуснокислой окиси желѣза водою образуется сперва растворимое видоизмѣненіе углекислаго марганца, которое постепенно переходитъ въ не- растворимое состояніе. Но возможно также, что и сама реакція между угле- кислымъ натромъ и сѣрнокислымъ марганцомъ въ слабыхъ растворахъ со- вершается медленно <sup>1)</sup>).

Въ заключеніе очерка соляныхъ реакцій должно упомянуть о случаяхъ, въ которыхъ вытѣсненіе или двойное разложеніе затрудняется или даже вовсе не совершается въ отсутствіи воды, не смотря на то, что въ самой реакціи вода не участвуетъ. Такъ сѣрникъ кислота, въ разбавленномъ состоя- нии легко дѣйствующая на цинкъ, желѣзо, сѣрнистое желѣзо, дѣйствуетъ на нихъ очень трудно въ отсутствіи воды. Это объясняютъ тѣмъ, что обра- зуются сѣрнокислыя соли, нерастворимыя въ сѣрной кислотѣ и потому препятствующія прикосновенію ея съ металомъ. Можетъ быть также отсут- ствію воды должно приписать то, что безводный жидкій хлористый водородъ,

<sup>1)</sup> Это замедленное осажденіе не лишено также сходства съ пересыщенностью растворовъ.

по наблюдениямъ Гора (1865), не дѣйствуетъ на щелкъ, окиси металовъ, ихъ сѣринистыя соединенія, углекислую известь, и пр.; но здѣсь возможно также вліяніе низкой температуры, часто дѣлающей вещества химически-индифферендными. По наблюдениямъ Пелуза <sup>1)</sup>, хлороводородъ растворенный въ абсолютномъ спиртѣ, не разлагаетъ углекислаго кали, но разлагаетъ другія углекислыя соли. Такъ же относится щавелевая кислота. Уксусная кислота, растворенная въ абсолютномъ спиртѣ, не дѣйствуетъ на углекислое кали, углекислый баритъ, углекислую известь и пр. Какое значеніе имѣетъ вода въ этихъ реакціяхъ, не выяснено. Раньше мы видѣли, что напротивъ того, предполагаемое присутствіе безводнаго хлороводорода въ дымящейся соляной кислотѣ служило объясненіемъ болѣе энергичнаго дѣйствія этой кислоты въ сравненіи съ разбавленною.

### Общія явленія при вытѣсненіяхъ и двойныхъ разложеніяхъ.

Оставляя въ сторонѣ разложенія, вызываемыя контактными дѣйствіями, индукцірованіе однихъ разложеній другими и явленія металеписи, какъ необширный и мало извѣстный кругъ реакцій, бросимъ общій взглядъ на то, что происходитъ при вытѣсненіяхъ и двойныхъ разложеніяхъ. Если мы захотимъ обобщить отдѣльныя черты, свойственныя разнымъ вышеописаннымъ вытѣсненіямъ и двойнымъ разложеніямъ, то намъ пришлось бы остановиться на способахъ возбужденія вытѣсненій и двойныхъ разложеній, на ихъ теченіи, явленіяхъ, которыми они сопровождаются, результатахъ этихъ реакцій, а также на общей характеристикѣ веществъ, способныхъ къ нимъ. Но лишь только мы приступимъ къ болѣе подробному разсмотрѣнію этихъ различныхъ сторонъ вопроса, такъ тотчасъ найдемъ, что значительная часть чертъ свойственныхъ двойнымъ разложеніямъ и вытѣсненіямъ, не составляетъ ихъ особенности, а представляетъ буквальное повтореніе того, что свойственно и другимъ реакціямъ или даже превращеніямъ вообще. Поэтому, чтобы не повторяться, я' отошлю читателя къ XIII гл. (с. 357), гдѣ говорится о реакціяхъ вообще, и къ I гл., гдѣ говорится о превращеніяхъ вообще. Остаповлюсь же здѣсь лишь на томъ, что составляетъ особенность разложеній однихъ веществъ другими и на томъ, что не могло быть представлено въ только что приведенныхъ главахъ съ достаточною подробностію вследствие самаго хода изложенія. Такимъ образомъ здѣсь придется разсмотрѣть *вліяніе массъ* (т. е. относительныхъ количествъ реагирующихъ веществъ) на двойныя разложенія и вытѣсненія, *измѣненіе объемовъ* и *выдѣленіе тепла* при этихъ реакціяхъ, и наконецъ *вещества способныя вступать въ двойныя разложенія и вытѣсненія*. Вопросъ о веществахъ вступающихъ въ

<sup>1)</sup> См. Gmelin, Handb. I, 110 (1852); IV, 595, 627 (1848).

эти разложения, есть вмѣстѣ съ тѣмъ вопросъ о *постоянствѣ соединеній* и о *сродствѣ*.

Какъ извѣстно, Бертолетъ былъ первый, который утверждалъ, что вытѣсненіе одного вещества другимъ изъ соединенія обуславливается не только ихъ сродствами но также и *массами*, что вещество *A* съ малымъ сродствомъ, находясь въ большомъ количествѣ въ сравненіи съ веществомъ *B*, имѣющимъ большое сродство къ третьему веществу *C*, можетъ вытѣснить изъ соединенія съ послѣднимъ вещество *B*. Новѣйшія изслѣдованія, хотя подтвердили вліяніе массъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ, но показали, что рядомъ съ этими случаями существуютъ другіе, въ которыхъ вліяніе массъ не имѣетъ мѣста. Массы вліяютъ на результатъ реакцій въ тѣхъ случаяхъ, когда третье вещество, находясь въ присутствіи избытка двухъ другихъ, съ которыми оно можетъ соединяться, распределяется между ними въ извѣстной пропорціи, а не соединяется исключительно съ однимъ изъ нихъ. Эти вещества представляютъ взаимное вытѣсненіе, т. е. если *A* вытѣсняетъ *B* изъ соединенія съ *C*, то и обратно *B* вытѣсняетъ *A*. Такихъ случаевъ извѣстно много, напр. взаимное вытѣсненіе окиси углерода и водорода изъ соединенія съ кислородомъ, взаимное вытѣсненіе металовъ и водорода, вытѣсненіе галондовъ другъ другомъ, кислотъ, оснований, и пр. Образование эфировъ изъ кислоты и спирта можетъ быть относимо сюда же. Но кромѣ этихъ реакцій извѣстны другія, въ которыхъ вытѣсненіе идетъ только въ одну сторону и до конца; тогда распределеніе 3-го вещества между 2 другими, находящимися въ избыткѣ, не бываетъ. Дѣйствительно, мы видѣли выше, что слабыя кислоты и слабыя основанія вытѣсняются въ водныхъ растворахъ сильными кислотами и сильными основаніями совершенно даже въ томъ случаѣ, когда все остается въ растворѣ, и количества веществъ, вытѣсняющихъ другъ друга, эквивалентны между собою. Это найдено было Бертело, частію термохимическимъ путемъ, частію по способу двухъ растворителей.

Во всѣхъ случаяхъ вытѣсненія, ограниченнаго предѣломъ вслѣдствіе существованія обратной реакціи, процентъ вытѣсненія тѣмъ больше, чѣмъ больше масса вытѣсняющаго элемента. Ближайшая зависимость между процентомъ вытѣсненія и массою различна въ разныхъ реакціяхъ. Въ большинствѣ случаевъ при постепенномъ нарастаніи массы вытѣсняющаго вещества процентъ вытѣсненія возрастаетъ тоже непрерывно. Но въ нѣкоторыхъ случаяхъ ( $\text{CO}$  и  $\text{H}$  съ  $\text{O}$ ,  $\text{BaO}$  и  $\text{CaO}$  съ  $\text{CO}_2$ ) процентъ вытѣсненія представляетъ періодическое нарастаніе: оставаясь въ извѣстныхъ предѣлахъ массъ постояннымъ или измѣняющимся столь же постепенно, какъ и сами массы, при извѣстныхъ величинахъ массъ онъ возрастаетъ разомъ на значительную величину. По Бертело и Сентъ-Жюлю при вытѣсненіи спирта

водою пѣчь эфира, если количество воды очень мало <sup>1)</sup>, процентъ разложеннаго эфира прямо пропорціоналенъ количеству воды; точно также при реакціи малаго количества кислоты на большое количество спирта или малаго количества спирта на большое количество кислоты, количество образующагося сложнаго эфира прямо пропорціонально количеству вещества, представляющаго малую относительную массу. Потылицинь нашелъ другую зависимость между количествомъ вытѣсняющаго вещества и количествомъ вытѣсненія или реакціи. Но у него вытѣсняющій элементъ (бромъ) не былъ, какъ въ опытахъ Бертелло и Сень-Жилья, въ количествѣ самой малой массы. Напротивъ того въ его опытахъ бромъ брался въ избыткѣ; напр. 4. 9 эквивалентовъ на 1 экв. хлора и 1 экв. металла. Онъ при этихъ условіяхъ нашелъ, что вытѣсненіе при возрастаніи массы вытѣсняющаго элемента возрастаетъ пропорціонально квадратному корню этого наростанія. При употребленіи очень большихъ массъ возрастаніе вытѣсненія при возрастаніи количества вытѣсняющаго вещества происходитъ вѣроятно еще менѣе быстро. Съ другой стороны при употребленіи массъ брома значительно меньшихъ 1 эквивалента можетъ быть оказалась бы та же прямая пропорціональность, какую нашелъ Бертелло и Сень-Жилья въ своихъ опытахъ надъ эфирами. Во всякомъ случаѣ нѣкій законъ, выражающій связь между количествомъ вытѣсненія хлора бромомъ и массою брома пока неизвѣстенъ.

Массы вліяютъ не только на предѣлъ или результатъ вытѣсненія, но также и на скорость. Въ этомъ случаѣ вліяніе массъ двойное. Скорость вытѣсненія, какъ и всякой реакціи зависитъ отъ абсолютныхъ массъ, заключенныхъ въ 1 объема; чѣмъ бѣлая масса сосредоточена въ 1 объема, тѣмъ скорѣе совершается вытѣсненіе, какъ это показали изслѣдованія надъ реакціями образованія и разложенія эфировъ. Но кромѣ того скорость вытѣсненія зависитъ отъ относительныхъ массъ участвующихъ веществъ, напр. при употребленіи эквивалентнаго количества вытѣсняющаго вещества скорость получается иная, чѣмъ при употребленіи нѣсколькихъ эквивалентовъ. Такъ какъ скорость вытѣсненія зависитъ отъ степени ступенія массы въ данномъ объемѣ, то можно было бы думать, что различная скорость реакціи, представляемая различными веществами, происходитъ отъ различнаго удѣльнаго вѣса ихъ. Но это опровергается фактами; напр. газообразныя вещества, хлоръ и сѣроводородъ, представляютъ болѣе быстрое вытѣсненіе, чѣмъ жидкія смѣси спирта и кислоты; кромѣ того смѣси съ одинаковыми удѣльными вѣсами (при образованіи сложныхъ эфировъ) представляютъ различную скорость. Такимъ образомъ природа веществъ во всякомъ случаѣ оказываетъ специфическое вліяніе на скорость реакцій, въ которыя они вступаютъ.

<sup>1)</sup> Значительно менѣе 1 пая.



Что касается *объемовъ* при двойныхъ разложеніяхъ, то они болѣею частью не измѣняются во время реакцій. Это замѣчается въ газообразномъ состояніи и менѣе точно въ жидкомъ.

О *выдѣленіи тепла* при двойныхъ разложеніяхъ нельзя сказать того же самаго, что объ измѣненіяхъ объемовъ. Приблизительное отсутствіе термическаго явленія замѣчается только въ одномъ частномъ случаѣ, при двойномъ разложеніи солей, образованныхъ двумя сильными кислотами и двумя сильными основаніями. Это такъ называемая *термонейтральность*. Но эта термонейтральность не только не бываетъ въ томъ случаѣ, когда сильная кислота мѣняетъ свое мѣсто со слабою кислотою, но и для двухъ сильныхъ кислотъ она имѣетъ мѣсто только въ растворахъ, слѣдовательно, когда реакція двойнаго разложенія усложнена другими процессами, напр. разложеніемъ и образованіемъ гидратовъ, и т. п. Даже и въ растворахъ при смѣшиваніи двухъ солей, показывающихъ термонейтральность, тепловой эффектъ не равенъ нулю, а представляетъ хотя малую, но измѣримую величину.

Вытѣсенія и двойныя разложенія, совершающіеся въ отсутствіи другихъ побочныхъ превращеній, сопровождаются обыкновенно выдѣленіемъ тепла, и при томъ болѣею частью положительнымъ выдѣленіемъ тепла. Совершеніе вытѣсеній и двойныхъ разложеній въ сторону наибольшаго положительнаго выдѣленія тепла представляетъ частный случай термохимическаго закона реакцій, который мы разсмотрѣли въ XVI гл. Но уже тамъ было замѣчено, что этотъ законъ, не смотря на множество реакцій его подтверждающихъ, не можетъ считаться всеобщимъ закономъ. Здѣсь слѣдуетъ разсмотрѣть подробности главнѣйшія противорѣчія съ термохимическимъ закономъ реакцій.

Во *первыхъ*, въ предшествующей главѣ мы познакомились съ термолізомъ многихъ экзотермическихъ соединений. Разложеніе всѣхъ этихъ соединений происходитъ очевидно съ поглощеніемъ тепла. Слѣдовательно здѣсь реакція происходитъ противоположно требованію термохимическаго закона. Этотъ законъ однако говоритъ, что только тѣ реакціи ему удовлетворяютъ, которыя совершаются прямо, безъ затраты посторонней энергіи. Поэтому можетъ быть термолізъ экзотермическихъ соединений объясняется тѣмъ, что при совершеніи его затрачивается посторонняя энергія. Но въ такомъ случаѣ, что понимать подъ постороннею энергіею? Слѣдуетъ ли подъ нею понимать только сообщеніе энергіи химическихъ реагентовъ, или и теплота можетъ быть «постороннею энергіею»? Если теплота можетъ быть постороннею энергіею, то относится ли это только къ теплотѣ высокой температуры или ко всякой теплотѣ, слѣдовательно и теплотѣ обыкновенной температуры? Но если мы признаемъ, что теплота низкой температуры можетъ быть тоже постороннею энергіею, то всякая граница между реакціями совершающимися безъ посторонней энергіи и съ постороннею энергіею исче--

заетъ. Если при смѣшиваніи сѣрной кислоты съ аміакомъ при обыкновенной температурѣ реакція между ними, сопровождаемая выдѣленіемъ тепла, совершается *сама собою*; то я не вижу, почему нельзя считать происходящимъ *само собою* разложеніе при обыкновенной температурѣ свѣжеосажденного углекислаго цинка на углекислоту (растворенную въ водѣ) и основную соль, что совершается съ поглощеніемъ тепла. Аміакъ и сѣрная кислота, вступающіе въ реакцію при одной температурѣ, могутъ не вступать въ реакцію при другой, напр. при очень низкой температурѣ. Слѣдовательно и здѣсь можетъ быть необходима извѣстная температура. Съ другой стороны углекислый цинкъ, сѣроводородъ, вода, окислы металловъ, и пр., разъ достигнувъ извѣстной температуры, тотчасъ же начинаютъ разлагаться, несмотря на то, что это разложеніе поглощаетъ тепло. И тепло это можетъ поглощаться изъ самихъ веществъ; потому что если вещество разлагается при обыкновенной температурѣ, понижая температуру окружающихъ тѣлъ, въ реакціи не участвующихъ (напр. термометра), то это можетъ произойти не иначе, какъ послѣ охлажденія самаго реагирующаго вещества ниже окружающей температуры. Тоже самое должно происходить и при высокихъ температурахъ. Напр. водяной паръ, получившій температуру  $2000^{\circ}$  <sup>1)</sup>, долженъ затѣмъ охлаждать окружающія тѣла, имѣющія ту же температуру. Понятно само собою, что если должно разложиться экзотермическое соединеніе, то энергія должна быть сообщена ему въ какой-нибудь формѣ извнѣ, тогда какъ для совершенія экзотермическихъ реакцій часто достаточно бываетъ одного только толчка. Но термохимическій законъ реакцій утверждаетъ не это. Онъ говоритъ, что реакція не совершается сама собою, если требуется поглощеніе тепла. А опытъ показываетъ между тѣмъ, что такіи реакціи совершаются «сами собою» въ такой же мѣрѣ, какъ можно говорить о совершеніи «само собою» реакцій экзотермическихъ.

Среди вытѣсненій противорѣчіе съ термохимическимъ закономъ представляетъ тотъ фактъ, что бромъ можетъ при высокой температурѣ вытѣснить хлоръ изъ соединеній его съ металами, несмотря на то, что хлоръ выдѣляется съ металами больше тепла, чѣмъ бромъ. Но здѣсь дѣло можетъ быть не такъ просто. Возможно, что хлористые и бромистые метала уже при  $400^{\circ}$  находятся въ состояніи диссоціаціи. Если же такая диссоціація, хотя бы въ весьма слабой степени, существуетъ, то поглощеніе тепла будетъ требоваться собственно не на вытѣсненіе, а на термализъ. Представимъ себѣ, что немного хлористаго метала разложилось. Часть освободившагося метала, встрѣчая огромный избытокъ брома, соединяется съ этимъ элемен-

<sup>1)</sup> Разложеніе, какъ извѣстно, совершается большею частію медленно нагрѣванія, а потому водяной паръ можетъ имѣть такую температуру, прежде, чѣмъ разложится.

томъ. Но чрезъ это уменьшается количество свободного металла и следовательно равновѣсіе между металомъ, хлоромъ и хлористымъ металомъ для данной температуры нарушится. Поэтому должно образоваться новое количество металла и хлора, что вызоветъ новое образование бромистаго металла, и т. д. до тѣхъ поръ, пока не установится извѣстное равновѣсіе между бромистымъ металомъ, бромомъ и свободнымъ металомъ, равновѣсіе, которое въ присутствіи хлора и хлористаго металла можетъ быть иное, чѣмъ въ отсутствіи ихъ. Такимъ образомъ, если такая диссоціація происходитъ, то этотъ случай противорѣчія съ термохимическимъ закономъ войдетъ въ предъдущій<sup>1)</sup>. При вытѣсненіи хлора бромомъ отношеніе количествъ тепла, выделяемаго этими элементами при соединеніи съ металомъ, все-таки отражается въ процентахъ вытѣсненія. Именно бромъ, выделяющій меньше тепла, чѣмъ хлоръ, овладѣваетъ менѣе, чѣмъ  $\frac{1}{2}$  всего количества металла, когда 1 экв. металла приходится на 1 экв. Cl + 1 экв. Br; другими словами вытѣсненіе бромомъ менѣе 50%.

Противорѣчіе съ термохимическимъ закономъ представляютъ затѣмъ реакціи образованія сложныхъ эфировъ изъ спирта и кислоты. Дѣйствительно уксусная кислота, прѣдя въ прикосновеніе со спиртомъ, вступаетъ съ нимъ въ реакцію уже при обыкновенной температурѣ, образуя уксусный этилъ, и реакція эта сопровождается поглощеніемъ тепла — 2,0 к. на 1 мол. эфира. Хотя эта реакція совершается медленно и ограничена предѣломъ, тѣмъ не менѣе она принадлежитъ къ непосредственнымъ реакціямъ, происходящимъ не только безъ содѣйствія свѣта, электричества или другихъ реакцій, выделяющихъ тепло, но даже безъ нагрѣванія выше обыкновенной температуры. Нагрѣваніе только ускоряетъ эту реакцію, но не бываетъ причиною ея. Образованіе сложныхъ эфировъ другихъ спиртовъ и другихъ кислотъ, судя по теплотѣ горѣнія ихъ, точно также отвѣчаетъ поглощенію тепла, несмотря на то, что всѣ эти реакціи совершаются непосредственно и начиная съ обыкновенной температуры. Можно было бы предположить, что образованіе соединенія спирта съ водою и кислоты съ водою, отвѣчающія выдѣленію тепла, составляютъ главную реакцію, а образованіе эфира — побочную. Но Бертелло и Сень-Жиль наблюдали образованіе уксуснаго этила изъ спирта и кислоты въ парахъ, когда существованіе гидратовъ спирта и

<sup>1)</sup> Подобное этому объясненіе вытѣсненія диссоціаціею предлагаетъ Бертелло для дѣйствія безводной уксусной кислоты ( $C_2H_4O_2$ ) на двууглекислый натръ; углекислота въ этомъ случаѣ вытѣсняется вполнѣ, несмотря на то, что реакція (въ отсутствіи растворителя) отвѣчаетъ поглощенію тепла даже въ предположеніи выдѣленія  $CO_2$  въ жидкомъ состояніи. (См. Ж. Х. О. 1874, [2], 143). Но легко видѣть, что противорѣчіе съ термохимическимъ закономъ этими объясненіями не устраняется.

кислоты невяроятно, а между тѣмъ и при этихъ условіяхъ реакція отвѣчаетъ поглощенію —6,6 к.

Такимъ образомъ термодимическій законъ реакцій, утверждающій, что реакціи могутъ происходить только въ сторону положительнаго выдѣленія тепла, нельзя считать доказаннымъ. Это такой же эмпирической законъ, какъ и многіе другіе законы химіи; онъ обнимаетъ большинство случаевъ, но не всѣ.

Что касается веществъ, способныхъ вступать между собою въ вытѣсненія и двойныя разложенія, то эта способность ихъ опредѣляется средствами веществъ, долженствующихъ при этомъ выдѣляться изъ соединеній или входить въ соединенія. Большая или меньшая способность соединенія разлагаться прямо на составныя части или путемъ замѣщенія какой-нибудь составной части новою, выражаетъ степень *постоянства* или *прочности соединенія*. *Постоянство вещества* представляетъ болѣе широкое понятіе, потому что подъ нимъ подразумѣвается вообще сохраненіе природы вещества, которая можетъ измѣняться не только путемъ разложенія, но и путемъ изомерныхъ превращеній или вхожденія въ составъ болѣе сложныхъ соединеній. Вопросъ о постоянствѣ соединеній есть вмѣстѣ съ тѣмъ и вопросъ о химическомъ средствѣ, который можетъ быть вполне разсмотрѣнъ только здѣсь, послѣ ознакомленія со всѣми видами химическихъ реакцій и со всѣми явленіями ихъ сопровождающимъ.

**Химическое средство.** Въ главѣ XIII (с. 358) говорилось, что для начала реакціи вещества должны удовлетворять нѣкоторымъ условіямъ, частью химическимъ, частью физическимъ. Химическія условія, какъ было тамъ упомянуто, могутъ быть сводимы на различныя степени средства между простыми и сложными веществами, участвующими въ реакціи; при чемъ средство понималось, какъ болѣе или меньшая степень стремленія одного вещества соединиться химически съ другимъ. Такъ какъ всякая реакція состоитъ въ образованіи или разложеніи химическихъ соединеній, то и понятно, какъ средство, т. е. различная степень стремленія веществъ соединиться другъ съ другомъ, должно обуславливать химическія реакціи. Спрашивается, на сколько реально такое понятіе о спеціальномъ средствѣ, и какъ оно проявляется, а слѣдовательно и измѣряется?

Что помимо физическихъ условій, сопровождающихъ реакціи, а также и помимо дѣйствующихъ массъ, существуетъ въ веществахъ различная степень средства между ними, признается всѣми химиками. Его признавалъ даже Бертолетъ, дававшій наиболѣе широкое значеніе въ дѣлѣ реакцій физическимъ условіямъ и относительнымъ массамъ дѣйствующихъ веществъ. Въ самомъ дѣлѣ мы имѣемъ несомнѣнные факты, состоящіе въ томъ, что при сходныхъ физическихъ условіяхъ два вещества въ эквивалентныхъ количествахъ, обнаруживаютъ очень различную способность къ соединенію съ

третьимъ веществомъ. Эти факты и выражаются словами: различная степень сродства. Факты этого рода были хорошо известны химикамъ во всё время, отчего и понятие о химическомъ сродствѣ принадлежитъ къ наиболѣе давнишнимъ; оно восходитъ къ XVII вѣку и встрѣчается уже въ сочиненіяхъ Глаубера, Спльвіа и Бойля. Я ограничусь здѣсь приведеніемъ только немногихъ, точно установленныхъ фактовъ, доказывающихъ существованіе спеціальнаго сродства.

Подвергая взрыву смѣсь водорода и окисл углерода съ количествомъ кислорода, недостаточнымъ для полнаго сжиганія обоихъ веществъ, Бунзенъ замѣтилъ, что отношеніе между объемами образовавшейся углекислоты и воды не тоже самое, какъ отношеніе между объемами окиси углерода и водорода въ первоначальной смѣси. А такъ какъ 1 объемъ водорода даетъ 1 объемъ водянаго пара, и 1 объемъ окисл углерода—тоже 1 объемъ углекислоты; то, значить, при взрывѣ, одинъ горючій газъ соединился предпочтительно съ кислородомъ, въ сравненіи съ другимъ газомъ. Напр. смѣсь 1 об. водорода съ 1 об. окиси углерода, смотря по количеству примѣшаннаго кислорода, давала количества водянаго пара и углекислоты, относившіяся между собою (по объемамъ) какъ 2 : 1 или 3 : 1. Мы видѣли выше (с. 419, 676), что это было подтверждено потомъ Бертело и Мейеромъ, употребившими частію другіе методы. Бертело изслѣдовалъ не распредѣленіе кислорода между двумя горючими веществами, съ которыми онъ смѣшавъ, а вытѣсненіе одного горючаго газа другимъ изъ соединенія съ кислородомъ. Именно онъ бралъ смѣсь водорода съ углекислотою, примѣшывая къ нимъ еще нѣкоторое количество окиси углерода, и подвергалъ всю смѣсь дѣйствію электрическихъ искръ до тѣхъ поръ, какъ составъ смѣси болѣе не измѣнялся. При этомъ оказалось, что водородъ вытѣснялъ окисл углерода изъ соединенія съ кислородомъ до тѣхъ поръ, какъ отношеніе между углекислотою и водою дѣлалось тоже самое, какъ въ опытахъ Бунзена надъ смѣсями, содержащими тоже количество С, Н и О. Мейеръ частію повторялъ опыты Бунзена надъ взрывами, частію производилъ окисленіе окиси углерода и водорода при низкихъ температурахъ при помощи платины. Опыты надъ взрывами вполне подтвердили показанія Бунзена, а при низкихъ температурахъ общій результатъ получался тотъ же, что и при высокихъ: кислородъ распредѣлялся между окисью углерода и водородомъ не въ той пропорціи, въ какой находились эти 2 газа въ первоначальной смѣси; только численныя величины получались здѣсь другія, чѣмъ для взрывовъ. Всѣ эти опыты надъ газообразными смѣсями особенно важны для утвержденія существованія спеціальныхъ сродствъ, такъ какъ 1) здѣсь реакція (при высокой температурѣ) происходитъ въ однородной средѣ и безъ нарушенія ея однородности и 2) потому что кислородъ распредѣляется между двумя ве-

ществами, въ физическомъ отношеніи весьма близкими уже потому, что оба представляютъ совершенные, негущаемые газы.

Термохимическія наблюденія Вертело тоже даютъ примѣры несомнѣннаго вліянія средствъ. Такъ въ слабыхъ водныхъ растворахъ, когда ничего не выдѣляется ни въ газообразномъ, ни твердомъ видѣ, сѣрная или винная кислота, будучи смѣшана съ эквивалентнымъ количествомъ уксусной соли, вытѣсняетъ вполнѣ уксусную кислоту, а азотная кислота при такихъ же условіяхъ вытѣсняетъ вполнѣ углекислоту, которая остается растворенною въ водѣ. Обратной же реакціи не происходитъ, такъ какъ растворъ уксусной кислоты при смѣшеніи съ эквивалентнымъ количествомъ раствора сѣрчистой кислоты, и растворъ углекислоты при смѣшеніи съ эквивалентнымъ количествомъ азотнокислой соли, нисколько не вытѣсняютъ ни сѣрной, ни азотной кислоты; что доказывается частію отсутствіемъ термическаго эффекта, частію способомъ двухъ растворителей—какъ мы видѣли выше. Изъ этого слѣдуетъ, что сѣрная кислота имѣетъ при сходныхъ физическихъ условіяхъ больше средства къ основаніямъ, чѣмъ уксусная, а азотная больше чѣмъ углекислая. Такой порядокъ средствъ этихъ кислотъ къ основаніямъ утверждался уже давно; но заключали о немъ изъ такихъ опытовъ, въ которыхъ вытѣсненіе производилось въ отсутствіи воды, или при маломъ количествѣ ея, или при нагреваніи, причемъ вытѣсняемая кислота была болѣе летуча, чѣмъ вытѣсняющая и потому уходила въ видѣ паровъ. или наконецъ изъ опытовъ, сопровождавшихся образованіемъ нерастворимаго осадка. Вслѣдствіе этого и утверждали вмѣстѣ съ Вертолетомъ, что здѣсь вытѣсненіе происходитъ не вслѣдствіе большаго средства вытѣсняющей кислоты къ основанію, а вслѣдствіе удаленія вытѣсняемой кислоты изъ сферы реакціи и происходящаго оттого постоянного нарушенія равновѣсія,—какъ это было объяснено выше. Опыты Вертело показали, что и при сохраненіи однородности вытѣсненіе все таки идетъ здѣсь только въ одну сторону, и если обратное вытѣсненіе существуетъ, то въ неизмѣримо малыхъ количествахъ.

Вліяніе специальныхъ средствъ на реакціи видно также изъ опытовъ Потылицына надъ вытѣсненіемъ галогеновъ при  $400^{\circ}$  въ замкнутомъ пространствѣ (см. с. 681). При этой температурѣ, когда бромъ представляетъ столь же совершенный газъ какъ хлоръ, слѣдовательно оба въ физически одинаковыхъ условіяхъ, и когда не могутъ происходить никакія побочныя реакціи, столь часто вліяющія на результатъ, — эквивалентное количество брома не вытѣсняетъ  $\frac{1}{2}$  всего газа, но всегда меньше половины, именно отъ 0,95% (для  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ) до 34,06% (въ  $\text{AgCl}$ ) всего хлора. Такимъ образомъ бромъ оказывается имѣющимъ при этихъ условіяхъ слабѣйшее средство къ металламъ, чѣмъ хлоръ; и это совершенно согласно съ общепринятымъ мнѣніемъ о порядкѣ ихъ средствъ.

Приведенныхъ фактовъ совершенно достаточно, чтобы устранить всякое сомнѣнiе въ существованiи химическаго сродства веществъ.

Въ приведенныхъ сейчасъ примѣрахъ мы видимъ два способа проявленiя различныхъ степеней сродства: вытѣсненiе однихъ веществъ другими и распредѣленiе одного вещества между двумя другими при образованiи соединенийъ съ ними. Вытѣсненiе веществъ другъ другомъ представляетъ наиболѣе древнiй способъ измѣренiя силы сродства. Основываясь на явленiяхъ вытѣсненiя, въ прошломъ столѣтiи составляли цѣлыя таблицы, въ которыхъ относительныя величины сродствъ изображались порядкомъ слѣдованiя ихъ по способности вытѣснять другъ друга изъ соединенийъ съ какимъ нибудь веществомъ. Жофруа былъ первый, который ввелъ эти таблицы, по наиболѣе полными и наилучше составленными были таблицы Бергмана. Въ этихъ таблицахъ въ заголовкѣ ряда выставялось какое нибудь вещество, сродство котораго къ разнымъ веществамъ сравнивалось. Подъ нимъ находился столбецъ названiй веществъ, съ которыми первое вещество соединяется. Въ этомъ столбцѣ выше всѣхъ ставилось вещество, къ которому сродство перваго вещества наибольшее, и потомъ одно за другимъ остальные вещества, съ которыми оно соединяется, по мѣрѣ уменьшенiя ихъ сродства. Такимъ образомъ каждое послѣдующее вещество имѣетъ сродство меньше всѣхъ предъидущихъ, и потому каждое вещество вытѣсняетъ всѣ вещества, стоящiя послѣ него, изъ соединенiя съ тѣмъ веществомъ, имя котораго въ заголовкѣ <sup>1)</sup> Изъ этого описанiя таблицъ видно, что авторы ихъ въ дѣйствительности не измѣряли сродства, а только сравнивали ихъ и опредѣляли, которое сродство больше, и которое меньше. Измѣренiя же здѣсь не было, потому что измѣренiе предполагаетъ существованiе нѣкоторой общей мѣры, посредствомъ которой отношенiя сравниваемыхъ величинъ могутъ быть выражены въ числахъ. Бергманъ и другiе не знали, что должно считать единицею сродства, а потому и не могли его мѣрить. Но таблицы ихъ едва ли удовлетворительны и въ предѣлахъ своей задачи, т. е. простаго сравненiя сродствъ. Дѣло въ томъ, что вытѣсненiе веществъ другъ другомъ должно быть обставлено многими предосторожностями, для того чтобы служить способомъ для сравненiя сродствъ. Мы видѣли, что многiя вытѣсненiя могутъ быть обращаемы назадъ, вытѣсненiе можно иногда произвести въ ту или другую сторону до конца, если только брать вытѣсняющее вещество въ значительномъ избыткѣ; дажѣ извѣстно, что предѣлъ вытѣсненiя измѣняется съ температурою, со степенью разрѣженiя веществъ, и т. д. Влiянiе этихъ разнообразныхъ условiй на вытѣсненiя было показано въ настоящей главѣ при описанiи отдѣльныхъ случаевъ. Наконецъ существованiе побочныхъ ре-

<sup>1)</sup> См. Копр, Geschichte d. Chemie II, 30f.

акцій и побочных физических превращеній, испаренія или отвердѣванія, можетъ значительно вліять на ходъ вытѣсненій. Вслѣдствіе всего этого таблицы эти и были оставлены химиками.

Попытки сравнивать силу средства разныхъ веществъ и даже пзмѣрять ее все таки продолжались. Этихъ попытокъ было много. Нѣкоторые изъ предложенныхъ способовъ сравненія средства отвосятся къ наблюденію того, что происходитъ при образованіи соединеній, другіе же имѣютъ въ виду преимущественно явленія, происходящія при разложеніи соединеній. Такимъ образомъ какъ мѣра средства предлагались: способность или неспособность веществъ вступать въ соединеніе, быстрота образованія соединенія (Венцель, Дебусъ), отношеніе массъ соединяющихся веществъ (Вергманъ, Кирванъ, Бертолетъ), соединеніе одного вещества, взятаго въ недостаточномъ количествѣ, въ присутствіи другаго, съ которымъ первое тоже могло бы соединиться (напр. когда О дѣйствуетъ на избытокъ смѣси СО съ Н), сжатіе при образованіи соединеній, количество тепла необходимое для разложенія (Берцелиусъ, Гессъ, Томсенъ) температуру разложенія (Фуркруза), вытѣсненіе одного вещества другимъ изъ готоваго соединенія. Нѣкоторые изъ этихъ способовъ совершенно неудовлетворительны. Напр. способъ Венцеля, предлагавшаго пзмѣрять скорость образованія соединенія, очень часто вовсе неприемлимъ вслѣдствіе слишкомъ большой быстроты реакціи. Сверхъ того способность входить въ медленныя реакціи представляетъ специфическую особенность нѣкоторыхъ веществъ; дажѣ быстрота соединенія одной и той же пары веществъ можетъ чрезвычайно измѣняться отъ самыхъ разнообразныхъ причинъ<sup>1)</sup>; наконецъ не имѣется никакихъ доказательствъ, чтобы скорость образованія соединеній находилась бы въ какой нибудь связи съ постоянствомъ соединеній, опредѣляемыхъ реакціями вытѣсненія. Что касается способности и неспособности веществъ входить въ соединенія вообще, то извѣстно, какъ осторожно нужно рѣшать о неспособности веществъ соединяться, если такихъ соединеній не получается, потому что соединенія иногда образуются при совершенно специальныхъ условіяхъ, которыя не удается уловить сразу.

Столь же неудачнымъ должно считать пзмѣреніе средства по величинѣ присоединяемой массы. Именно утверждалось, что вещества съ малымъ паемъ должны обладать большимъ средствомъ, потому что малыя количества ихъ могутъ нейтрализовать большія количества другихъ веществъ. Если взглянуть на систему элементовъ Менделѣева, въ вертикальныхъ рядахъ которой при движеніи сверху внизъ постепенно возрастаютъ пая сходныхъ элементовъ, то можно замѣтить, что иногда способность вытѣснять другъ друга:

<sup>1)</sup> См. гл. XIII, 369 и гл. XV, 432.



вообще уменьшается съ возрастаніемъ пая, а иногда увеличивается. Напр. способность галондовъ вытѣснять другъ друга изъ соединеній съ водородомъ уменьшается при возрастаніи пая; напротивъ того, азотъ не разлагаетъ соединенія фосфора съ кислородомъ, а фосфоръ разлагаетъ окислы азота; точно также хлористое соединеніе фосфора постоянноѣ хлористаго азота, слѣдовательно въ этихъ случаяхъ сродство возрастаетъ съ величиною пая. Бекетовъ полагалъ, что соединеніе тѣмъ прочнѣе, чѣмъ ближе отношеніе между паями соединяющихся элементовъ къ 1:1. Но и это не оправдывается, потому что отношеніе между паями N (14) и O (16) гораздо ближе къ 1:1, чѣмъ между P (31) и O (16); и все таки фосфорный ангидридъ гораздо постояннѣе азотнаго.

Что сжатіе не всегда отвѣчаетъ прочности соединенія показано было въ гл. XVII (с. 538). Такъ напр. сѣрнокислый кали образуется изъ  $K_2O$  и  $SO_3$  съ меньшимъ сжатіемъ, чѣмъ напр.  $CuO \cdot SO_3$ ,  $CaO \cdot SO_3$ ,  $ZnO \cdot SO_3$ , и пр. Между тѣмъ, по Бергману, при дѣйствіи сухимъ путемъ, кали вытѣсняется изъ сѣрнокислыхъ солей извѣсть и окиси тяжелыхъ металловъ. Но здѣсь требуется еще изслѣдовать, не потому ли при образованіи сѣрнокислой окиси мѣди сжатіе больше, чѣмъ при образованіи сѣрнокислаго кали, что вообще окись мѣди способна можетъ быть склѣнѣе сжиматься (напр. при давленіи и охлажденіи) чѣмъ окись калия. Другими словами, что въ соотвѣтствіи съ постоянствомъ соединенія находится не абсолютное сжатіе, а относительное; т. е. сжатіе по сравненію со способностію вещества сжиматься отъ механическихъ силъ и потери тепла. Но возможно также, что просто удѣльные вѣса окисей калия и натрія, какъ препаратовъ менѣе удобныхъ, чѣмъ окись цинка, окись мѣди, извѣсть и пр., не были столь точно опредѣлены, какъ удѣльные вѣса этихъ окисловъ. Другое противорѣчіе, тамъ приведенное представляли нѣкоторые гидраты. Такъ при образованіи гидрата глинозема сжатіе больше, чѣмъ при образованіи гидратовъ окисей калия и натрія, а отношеніе сродствъ къ водѣ соотвѣтственныхъ окисловъ обратное. Несмотря на эти противорѣчія, вопросъ о связи сжатія съ прочностію нельзя считать окончательно порѣшеннымъ; ибо возможно еще, что дальнѣйшія изслѣдованія распутаютъ эти противорѣчія.

Относительно выделяемаго тепла при образованіи соединеній между химиками установилось такое мнѣніе, что соединеніе тѣмъ прочнѣе, чѣмъ больше тепла выделилось при его образованіи, и что поэтому только такое вещество можетъ вытѣснять другое изъ соединенія съ третьимъ, которое выделяетъ больше тепла съ послѣднимъ, чѣмъ второе, такъ что вытѣсеніе всегда должно сопровождаться положительнымъ выдѣленіемъ тепла. Если бы термохимическій законъ былъ бы закономъ необходимымъ, всеобщимъ, то высказанное сейчасъ положеніе составило бы только частный случай термохи-

мического закона. Тогда количество выделяемого тепла (въ извѣстныхъ сравнимыхъ состояніяхъ) могло бы дѣйствительно служить мѣрою сродства. Но мы видѣли, что термохимическій законъ реакцій не представляетъ законъ необходимый, а есть законъ эмпирическій, что онъ обнимаетъ большинство случаевъ, но отнюдь не всѣ. А потому и нельзя ссылаться на него, чтобы доказывать пропорціональность количествъ выделяемого тепла химическимъ сродствамъ. Но все таки нельзя не согласиться, что въ большинствѣ случаевъ дѣйствительно бываетъ такъ, что вытѣснить элементъ, который выделяетъ больше тепла. Если даже, какъ при вытѣсненіи брома хлоромъ, вытѣсненіе ограничено предѣломъ, вслѣдствіе возможности обратнаго вытѣсненія хлора бромомъ, то все таки опытъ показываетъ, что процентъ вытѣсненія хлора бромомъ, когда берутся эквивалентныя количества, меньше 50%, т. е. все таки большая доля металла остается за галондомъ, выделяющимъ съ нимъ больше тепла, чѣмъ за галондомъ выделяющимъ меньше тепла. Какъ противорѣчіе положенію о пропорціональности выдѣленія тепла съ постоянствомъ соединенія, можно привести еще отношеніе между окислительными способностями азотной и азотистой кислотъ. Всѣмъ извѣстно, что азотистая кислота окисляетъ легче азотной, легче отдаетъ свой кислородъ веществамъ, имѣющимъ къ нему сродство, а между тѣмъ Бертелло показалъ <sup>1)</sup>, что выдѣленіе кислорода изъ азотистой кислоты отнѣчаетъ большому поглощенію тепла, чѣмъ выдѣленіе изъ азотной. Разбавленная азотная кислота при раскисленіи до окиси азота выделяетъ на каждый эквивалентъ кислорода (8 гр.)  $-11,9 + Q$  калорій (если  $Q$  количество тепла выделяемаго при соединеніи даннаго окисляющагося вещества съ 1 экв. кислорода), при раскисленіи же до азота на каждый эквивалентъ кислорода выделяется  $+1,5 + Q$ , т. е. больше, чѣмъ выделяетъ чистый кислородъ. Между тѣмъ азотистая кислота въ слабomъ растворѣ при раскисленіи до окиси азота выделяетъ на каждый экв. кислорода  $-17,5 + Q$ , при раскисленіи до азота  $-8,6 + Q$  (т. е. меньше, чѣмъ чистый кислородъ).

Температуры разложенія представляютъ тоже, что и сжатіе и выдѣленія тепла. Въ большинствѣ случаевъ, чѣмъ соединеніе постояннѣе по отношенію къ нагрѣванію, тѣмъ постояннѣе оно и по отношенію къ разлагающимъ реактивамъ. Или, чѣмъ выше лежитъ температура разложенія вещества, тѣмъ меньше элементовъ способны бывать вытѣснять одну изъ составныхъ частей его. Если утверждается, что съ возрастаніемъ постоянства соединенія увеличивается и выделяемое тепло при его образованіи и температура разложенія, то должна существовать связь между выделяемымъ тепломъ и температурою разложенія: температура разложенія должна быть тѣмъ выше,

<sup>1)</sup> Berthelot, C. R. 78, 209.

тѣмъ больше выдѣляется тепла. Въ большинствѣ случаевъ это и бываетъ, но известны нѣкоторыя исключенія, они приводились въ гл. XVIII (с. 613).

Просмотрѣвъ всѣ эти предполагаемыя проявленія химическаго сродства, видимъ, что ни одно изъ нихъ не можетъ считаться результатомъ одного лишь стремленія веществъ въ соединенію; что каждое изъ нихъ представляетъ какія либо усложненія, которыя часто даже необъяснимы, не только что выражены въ членахъ; а потому въ настоящее время ни одно изъ указанныхъ проявленій сродства не можетъ служить для измѣренія его. Можетъ быть найдется способъ измѣренія въ будущемъ. Полезныхъ результатовъ въ этомъ отношеніи можно ожидать отъ болѣе совершеннаго изученія предѣловъ вытѣсненія, количественныхъ отношеній между двумя веществами, образующими одновременно соединенія съ третьимъ, отъ изученія теплоты образованія соединеній, температуръ разложенія и сжатія. Вытѣсненіе веществъ другъ другомъ представляетъ наиболѣе очевидное проявленіе сродства, а сжатіе теплота выдѣляемая при образованіи соединеній, и температура разложенія очень часто представляютъ параллельность съ вытѣсненіемъ веществъ другъ другомъ. Потому то утверждается, что тѣмъ больше сродство между двумя веществами, тѣмъ вообще больше сжатіе и выдѣленіе тепла при образованіи соединеній между ними, и тѣмъ выше температура разложенія.

Большинство химиковъ представляетъ сродство, какъ *притяженіе* между веществами. Можно сказать, что почти съ самаго начала появленія въ наукѣ понятія о сродствѣ химіи разсматривали его какъ притяженіе. Такъ Вольфъ, Шталъ, Вилонъ, Бергманъ, Бертолетъ прямо говорятъ, что химическія соединенія вызываются притяженіями между разнородными атомами, и что различною силою этихъ притяженій обуславливается вытѣсненіе однихъ веществъ другими изъ соединеній. Такимъ образомъ соединеніе двухъ веществъ уподобляется паденію тяжелаго тѣла на землю или притяженію желѣза магнитомъ. Подобно тому какъ магнитъ изъ кучи различныхъ веществъ вытягиваетъ желѣзо, а прочія оставляетъ, и затѣмъ требуется затрата нѣкоторой силы, чтобы оторвать желѣзо отъ магнита, полагаютъ; что и при образованіи соединенія какой нибудь элементъ притягиваетъ изъ многихъ другихъ элементовъ, въ которыхъ одновременно присоединяется, тотъ, сродство къ которому наибольшее, и что затѣмъ для преодоленія этого притяженія нужна бываетъ тоже затрата силы. Разница только въ томъ, что сила здѣсь затрачивается не механическая, а тепловая, свѣтовая, электрическая <sup>1)</sup>. Съ этой точки зрѣнія притяженія, разсматриваются всѣ явленія, представляемыя со-

<sup>1)</sup> Ср. впрочемъ наблюденія Шредера, приведенныя въ предыдущей гл., на с. 673.

единеніемъ и разложеніемъ. Чѣмъ сильнѣе притяженіе, тѣмъ болѣе сближаются частицы въ актѣ соединенія, и оттого тѣмъ больше бываетъ сжатіе при образованіи соединеній, чѣмъ больше средство. Чѣмъ слабѣе притяженіе, тѣмъ больше требуется энергіи чтобы его преодолѣть, потому и поглощеніе тепла при разложеніи возрастаетъ при увеличеніи средства. Къ этому нужно прибавить еще то, что химическія соединенія во многомъ аналогичны съ растворами, а растворы, какъ мы видѣли, представляютъ непрерывный переходъ къ прилипанию, гдѣ имѣется уже несомнѣнное притяженіе, которое можно измѣрять вѣсомъ и механическими силами вообще и которое обнаруживается уже на кощечныхъ разстояніяхъ, хотя и чрезвычайно малыхъ. Такимъ образомъ и съ этой стороны является большая аналогія между средствомъ и притяженіемъ.

Все это вмѣстѣ взятое дѣлаетъ сближеніе между химическимъ средствомъ и притяженіемъ весьма естественнымъ. Но чтобы оцѣнивать это сближеніе надлежащимъ образомъ должно имѣть въ виду, что допущеніе притяженія при образованіи химическихъ соединеній есть или недоказуемое (въ настоящее время) предположеніе или представляетъ расширеніе обычнаго понятія «притяженія». Въ самомъ дѣлѣ притяженіе предполагаетъ сближеніе одного съ другимъ, перемѣну мѣста, слѣдовательно иѣкоторую траекторію. Но никакихъ слѣдовъ траекторій частицъ во время химическихъ соединеній не замѣчается, потому что химическія взаимодействія совершаются только при непосредственномъ прикосновеніи. Извѣстны затѣмъ и другіе, положительные, факты, которые не согласуются съ предположеніемъ притяженія, какъ причины образованія и существованія химическихъ соединеній. Такъ качество разлагающей силы имѣетъ нерѣдко значеніе независимо отъ ея количества, напр. одни вещества разлагаются свѣтомъ, другія не разлагаются. Точно также эндотермическія соединенія, т. е. образованныя съ поглощеніемъ тепла, представляютъ иногда неразъяснимое противорѣчіе съ гипотезою притяженія, потому что если поглощеніе тепла при образованіи иѣкоторыхъ соединеній и можетъ быть объяснено превращеніемъ полимеровъ, то объясненіе это не примѣнимо ко всѣмъ случаямъ, напр. полимерія азота, хлора или іода не доказаны, а между тѣмъ они могутъ образовывать эндотермическія соединенія съ элементами, которые сами тоже не находятся въ полимерномъ состояніи. Такимъ образомъ въ настоящее время химическое притяженіе является скорѣе какъ схематическое представленіе, чѣмъ какъ реальное основаніе научной теоріи.

## ГЛАВА XX.

### ХИМИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРІЯ.

Въ гл. IV мы познакомились съ существованіемъ веществъ, которыя, имѣя одинъ и тотъ же элементарный или конечный составъ, представляютъ различныя свойства. Эти явленія, называемыя изомерією, представляютъ двѣ большія группы: изомерію физическую и изомерію химическую. Въ той же главѣ было показано, что химическая изомерія отличается отъ физической тѣмъ, что основана на сложности состава, т. е. что самый актъ соединенія или способъ соединенія является причиною несходныхъ свойствъ. Въ настоящей главѣ должно быть представлено опредѣленіе, какимъ образомъ усложненіе состава можетъ вызывать и объяснять изомерію.

По составу вещества различаются между собою прежде всего, какъ разложимыя и неразложимыя, или *сложныя вещества* (соединенія) и *простыя вещества* (элементы). Химія не утверждаетъ, что элементы тоже неразложимы абсолютно, но утверждаетъ только, что они не могутъ быть разложены тѣми средствами, какими мы располагаемъ въ настоящее время <sup>1)</sup>. Затѣмъ по мѣрѣ возрастанія сложности соединенія, ихъ можно различать какъ соединенія 1-го, 2-го, 3-го и т. д. порядковъ. Но уже это различіе по порядкамъ соединенія гораздо менѣе точно, чѣмъ различіе элементовъ отъ сложныхъ веществъ, потому что здѣсь мы должны судить о группировкѣ составныхъ частей въ соединеніи большею частію по весьма шаткимъ даннымъ. Въ гл. XV были уже приводимы факты, показывающіе что группировка элементовъ внутри соединеній несомнѣнно существуетъ. Соединенія съ кристаллизационною водою, нитрованные вещества, металлоорганическія соединенія представляютъ намъ примѣры очень ясныхъ группировокъ внутри соединеній. Разсмотрѣніе различныхъ случаевъ метамеріи доставитъ намъ

<sup>1)</sup> Объ элементахъ см. гл. XIV, с. 409.

новые случаи несомнѣннаго обособленія составныхъ частей. Но въ огромномъ большинствѣ случаевъ указывать группировку составныхъ частей въ высшей степени трудно, и тѣ группировки, которыя обыкновенно принимаются, должны считаться условными, служащими скорѣе для резюмированія химическихъ свойствъ соединений, чѣмъ дѣйствительно существующими. Часто можно бываетъ безошибочно указать распределеіе одного элемента по внутреннимъ группамъ, тогда какъ распределеіе другихъ болѣе или менѣе произвольно, и весьма вѣроятно, что эта неясность происходитъ не отъ одного несовершенства современныхъ способовъ изслѣдованія группировокъ, но также и вследствие дѣйствительно существующаго неяснаго разграниченія однихъ группъ отъ другихъ <sup>1)</sup>).

Но какъ бы не были несовершенны показанія о группировкѣ составныхъ частей, безъ изслѣдованія этой группировки наука обойтись не можетъ. Пока мы имѣемъ дѣло съ соединениями простыми, какъ въ неорганической химіи, можно еще обходиться безъ нея; но лишь только мы принимаемся за сложные соединения, которыми наполнена органическая химія, такъ тотчасъ находимъ, что одно познаніе элементарнаго состава далеко недостаточно для того, чтобы понимать и предсказывать реакціи, въ которыя вступаютъ эти соединения. Такимъ образомъ кромѣ элементарнаго состава, называемаго также *эмпирическимъ* и показывающаго, какіе элементы и въ количествѣ сколькихъ наевъ входятъ въ соединеніе, необходимо изученіе такъ называемаго *раціональнаго* состава, т. е. распределеія элементовъ входящихъ въ составъ соединений, въ группы, частію въ равнозначущія, частію въ послѣдовательно подчиненныя другъ другу. Именно знакомство со сложными органическими соединениями показало, что обладая однимъ и тѣмъ же эмпирическимъ составомъ, они представляютъ очень часто совершенно различныя реакціи, и это различіе вполне уясняется, когда изслѣдуется ближе ихъ раціональный составъ, потому что многія реакціи происходятъ вслѣдствіе взаимодѣйствія ближайшихъ составныхъ частей соединенія, при чемъ эти ближайшія составныя части, сами будучи сложными веществами, реагируютъ какъ элементы. Такія ближайшія составныя части соединенія, реагирующія какъ элементы, носятъ названіе *радикаловъ*, при чемъ въ отличіе отъ элементовъ ихъ называютъ еще *сложными радикалами*. Изъ сказаннаго выше

<sup>1)</sup> Напр. едва ли существуетъ различіе между соединеніемъ какого-нибудь углеводорода съ этиленомъ, продуктомъ замѣщенія въ томъ же углеводородѣ водорода этиломъ и продуктомъ замѣщенія водорода этаномъ. т. е. между  $C_xH_y.C_2H_4$ ,  $C_xH_{y-1}.C_2H_5$  и  $C_xH_{y-2}.C_2H_6$ . Если замѣщеніе хлоромъ водорода указываетъ повидному, что существуетъ только группировка вторая:  $C_xH_{y-1}.C_2H_5$ , то возможно, что это обособленіе группъ устанавливается только по замѣщеніи хлоромъ. Таково же различіе между солями аміака и амонія.

понятно, что радикалы въ большинствѣ случаевъ представляютъ группы фиктивные, а не дѣйствительно существующія, или по крайней мѣрѣ такіа, существованіе которыхъ въ той рѣзко очерченной формѣ, въ какой ихъ обыкновенно принимаютъ,—не доказано.

Тѣ случаи изомеріи, которые происходятъ оттого, что въ сложномъ веществѣ элементы распределены въ различныя группы, называютъ *метамерією*. Но рядомъ съ метамеріей химическая изомерія представляетъ еще два рода случаевъ, ближе стоящихъ къ физической изомеріи, это *полимерія* и *простая химическая изомерія*, или *химическая изомерія въ тѣсномъ смыслѣ*.

**Полимерія.** Полимеріей называютъ такой случай одинаковости элементарнаго состава при различіи свойствъ, когда вещества, независимо оттого, существуетъ ли въ нихъ различная группировка составныхъ частей или нѣтъ, имѣютъ различныя или молекулярныя вѣса, кратныя другъ другу. Поэтому полимерія свойственна не только веществамъ сложнымъ, но и простымъ. То изъ веществъ, стоящихъ другъ къ другу въ полимерномъ отношеніи, молекулярный вѣсъ котораго наименьшій, называется *мономеромъ*. Полимеры представляютъ или или молекулярный вѣсъ мономера умноженный или на цѣлое число, или на цѣлое число съ простою дробью (напр. на  $1\frac{1}{2}$ ). Такимъ образомъ полимеры являются большею частію какъ бы соединеніями мономера съ самимъ собою, при чемъ соединенія эти, какъ всякія другія соединенія подчиняются закону кратныхъ отношеній. Соответственно этому, если полимеры переходятъ въ паръ безъ разложенія, то плотности паровъ различныхъ полимеровъ одного состава бываютъ тоже различны, и отношеніе между ними тоже самое, какъ между ихъ панми или молекулами, т. е. различныя полимеры представляютъ по отношенію къ своему мономеру полуторное, двойное, тройное, и т. д. сгущеніе въ газообразномъ состояніи. Изъ сказаннаго видно, что узнается полимерія тѣми же способами, какими узнается вѣсъ молекулы веществъ, т. е. либо опредѣленіемъ количества соединенія вступающаго въ реакціи съ молекулами другихъ веществъ, либо измѣреніемъ плотности газовъ. При этомъ пользуются также и сравненіемъ физическихъ свойствъ. Такъ какъ извѣстно, что образованіе соединенія сопровождается въ большинствѣ случаевъ возвышеніемъ удѣльнаго вѣса, повышеніемъ точки кипѣнія и плавленія, уменьшеніемъ растворимости и выдѣленіемъ тепла, то все эти явленія содѣйствуютъ открытію полимеріи, когда нельзя бываетъ опредѣлить плотность пара.

Разсматриваніе полимеровъ, какъ соединеній вещества съ самимъ собою, находитъ подтвержденіе въ томъ, что они образуются такими веществами, которыя вообще способны входить въ соединенія съ другими веществами. Поэтому полимеры получаются: 1) изъ элементовъ, 2) изъ соединеній не-

насыщенныхъ. Соединенія же достигшія предѣла, т. е. неспособныя присоеди- нять другія вещества безъ своего разложенія, полимеровъ не образуютъ. Тагъ предѣльный рядъ углеводородовъ, составленный по общей формулѣ  $C_nH_{2n+2}$ , не можетъ соединяться съ водородомъ, хлоромъ, бромомъ, хлористымъ во- дородомъ, и они же неспособны образовать полимеры. Тогда какъ рядъ углеводородовъ получаемыхъ изъ предѣльныхъ чрезъ выдѣленіе 2 аевъ во- дорода и имѣющихъ составъ по общей формулѣ  $C_nH_{2n}$ , можетъ давать сое- диненія съ галогенами, хлороводородомъ и пр., и они же способны образо- вать полимеры. Чтобы получить болѣе ясное понятіе о полимеріи необхо- димо остановиться на нѣкоторыхъ наиболѣе изученныхъ случаяхъ.

*Кислородъ* <sup>1)</sup>. Кислородъ извѣстенъ въ 2 видоизмѣненіяхъ, стоящихъ одно къ другому въ отношеніи 2:3 по плотности газа: обыкновенный кис- лородъ и озонъ. *Озонъ* представляетъ одинъ изъ самыхъ замѣчательныхъ случаевъ изомеріи. Во-первыхъ изомерія является здѣсь у вещества вдвойне простаго по своей природѣ: у элемента и въ тоже время у газа. Между тѣмъ мы привыкли видѣть изомерію какъ спутникъ болѣе или менѣе слож- ной природы веществъ. Во-вторыхъ, въ огромномъ большинствѣ случаевъ полимеръ болѣе уплотненный бываетъ и менѣе активный, т. е. заключаю- щій менѣе потенциальной энергіи и менѣе способный къ химическимъ реак- ціямъ; здѣсь же встрѣчается обратное: озонъ, въ 1½ раза болѣе сгущен- ный газъ чѣмъ обыкновенный кислородъ, образуется изъ него съ значи- тельнымъ поглощеніемъ энергіи, и обнаруживаетъ гораздо большую окисли- тельную способоость, чѣмъ обыкновенный кислородъ. Я конечно не буду вда- ваться здѣсь въ подробное описаніе озона, мѣсто этихъ подробностей въ описательной химіи; но ограничусь лишь краткимъ обзоромъ способовъ обра- зованія, свойствъ и способовъ разрушенія озона, т. е. превращенія его обратно въ обыкновенный кислородъ.

Озонъ можетъ быть полученъ прямо изъ кислорода дѣйствіемъ на него электрическихъ искръ или тихаго разряда электричества. Превращеніе кис- лорода въ озонъ нагрѣваніемъ или дѣйствіемъ свѣта неизвѣстно, но счи- таютъ возможнымъ, что напр. дѣйствіе электрическихъ искръ сводится на дѣйствіе высокой температуры, при чемъ вслѣдъ за нагрѣваніемъ слѣдуетъ быстрое охлажденіе, такъ что озонъ образовавшійся при высокой темпера- турѣ охлаждается до обыкновенной температуры, при которой онъ сравни- тельно постояненъ, прежде чѣмъ успѣетъ превратиться обратно въ кисло- родъ при температурахъ не слишкомъ высокихъ <sup>2)</sup> Превращеніе кислорода въ

<sup>1)</sup> Изомерныя состоянія элементовъ, какъ химическія, такъ и физическія, называютъ иногда *аллотропическими* состояніями ихъ.

<sup>2)</sup> Во время печатанія этой книги явилась работа Трооста и Готфрейла (С. R. 84, 946), въ которомъ доказано образованіе озона простымъ дѣйствіемъ жара на кислородъ.



озонъ при дѣйствіи искръ или тихаго разряда не идетъ до конца, но ограничено предѣломъ, зависящимъ отъ многихъ условій. Но вообще этотъ предѣлъ очень незначителенъ. При дѣйствіи тихаго разряда образуется гораздо больше озона, чѣмъ при дѣйствіи искры (Бабо, Андрыюсъ, Гузо). Поэтому если довести превращеніе въ сухомъ и чистомъ кислородѣ посредствомъ тихаго разряда до предѣла, то при дѣйствіи затѣмъ электрическихъ искръ на этотъ озонированный кислородъ количество озона уменьшается, пока не дойдетъ до предѣла, соответствующаго новымъ условіямъ. Андрыюсъ при дѣйствіи тихаго разряда достигалъ наибольшаго сжатія до  $\frac{1}{12}$ . А такъ какъ при образованіи озона изъ 3 объемовъ кислорода образуются 2, то исчезаніе  $\frac{1}{12}$  объема соответствуетъ образованію количества озона втрое большому, т. е.  $\frac{1}{4}$ . Такимъ образомъ по Андрыюсу при дѣйствіи тихаго разряда на сухой и чистый кислородъ до 25% его можно превратить въ озонъ. Но, кажется, кромѣ Андрыюса, никто не достигалъ такой значительной цифры для содержанія озона въ кислородѣ. Какъ и во всѣхъ другихъ превращеніяхъ превращеніе кислорода въ озонъ совершается тѣмъ медленнѣе, чѣмъ ближе оно къ предѣлу. Если постоянно удалять озонъ изъ атмосферы, въ которой онъ образуется, то превращеніе можно довести до конца. Напр. если дѣйствовать тихимъ разрядомъ на кислородъ, помѣщенный надъ растворомъ іодистаго калия, который поглощаетъ озонъ, то газъ исчезаетъ совершенно (Андрыюсъ).

При выдѣленіи кислорода изъ различныхъ его соединеній часть его очень часто является въ видѣ озона; при электролизѣ разбавленной сѣрной, хромовой кислоты и различныхъ другихъ растворовъ; при разложеніи углекислоты дѣйствіемъ тихаго разряда; при разложеніи нагрѣваніемъ бертолетовой соли, окиси ртути, перекиси марганца; при дѣйствіи сѣрной кислоты на перекись барія или двуххромокислое кали, и пр. Но и при вхожденіи кислорода въ соединенія происходитъ нерѣдко одновременное превращеніе нѣкоторой части его въ озонъ; напр. при горѣніи свѣтллагаго газа, при окисленіи влажнаго фосфора на воздухѣ, при окисленіи альдегидовъ (бензойнаго, уксуснаго, валериановаго), и пр. Всѣ эти окисленія сопровождаются выдѣленіемъ тепла и такимъ образомъ могутъ служить источникомъ потенциальной энергіи для образованія озона.

Образованіе озона изъ кислорода, какъ уже упоминалось, сопровождается поглощеніемъ тепла. По Гольману <sup>1)</sup>, при образованіи молекулы  $O_3$  поглощается —17 б. к., по Бертело <sup>2)</sup>, —29,6. Озонъ окисляетъ прямо большую часть металовъ, даже серебро, ртуть, выдѣляетъ іодъ изъ іодистаго калия, окисляетъ многія органическія вещества, на которыя обыкновенный кислородъ не дѣйствуетъ при низкихъ температурахъ. Окисленія, производимыя озо-

<sup>1)</sup> Hollmann, Jahresb. f. Ch. 1868, 136.

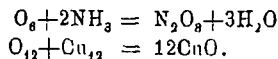
<sup>2)</sup> Berthelot, C. R. 82, 1281; 1876.

номъ, замѣчательны въ томъ отношеніи, что 3 пая кислорода, входящіеся на 1 мол., оказываются неравнозначущими. Именно могутъ быть 3 случая: 1) всѣ три пая идутъ на окисленіе одного вещества, 2) окисляютъ только 2 пая изъ 3, или  $\frac{2}{3}$  всего количества озона, 3) окисляютъ только 1 пай, или  $\frac{1}{3}$  всего озона. Первый случай, когда все количество озона идетъ на окисленіе одного вещества, бываетъ, по Броду<sup>1)</sup>, когда пропускаютъ озонированный кислородъ чрезъ очень слабый растворъ двухлористаго олова ( $\text{SnCl}_2$ ). Комбинація 2-го и 3-го случая наблюдается при дѣйствіи озона на растворъ индиго въ сѣрной кислотѣ. Индиго, какъ извѣстно, обезцвѣчивается озономъ, но реакція окисленія происходитъ въ 2 приема;  $\frac{2}{3}$  всего озона непосредственно окисляютъ индиго, а  $\frac{1}{3}$  озона превращаетъ въ тоже время воду въ перекись водорода, которая въ концѣ концовъ тоже идетъ на окисленіе индиго, такъ какъ перекись водорода тоже способна обезцвѣчивать индиго, но медленно<sup>2)</sup>. Наконецъ 3-й случай, когда исчезаетъ  $\frac{1}{3}$  озона, остальные же  $\frac{2}{3}$  его превращаются въ обыкновенный кислородъ, представляетъ дѣйствіе озона на водный растворъ іодистаго калия (Андрюсъ и Тэтъ, Броди) или на растворъ мышьяковистой кислоты (Тенары). Въ этомъ случаѣ объемъ газа не измѣняется. Превращеніе озона въ обыкновенный кислородъ происходитъ съ расширеніемъ 2 объемовъ въ 3, и слѣдовательно если изъ этихъ 3 объемовъ поглотится окисляющимъ веществомъ только 1, то очевидно никакого измѣненія въ объемахъ не будетъ.

Озонъ разрушается очень легко, и въ этомъ отношеніи онъ подобенъ многимъ эндотермическимъ соединеніямъ, въ родѣ хлористаго азота, окисловъ хлора и пр. Не только исчезаніе озона происходитъ посредствомъ окисленія разныхъ веществъ, съ которыми онъ входитъ въ соединенія, но и путемъ изомернаго превращенія въ обыкновенный кислородъ. Озонъ при сохраненіи

<sup>1)</sup> Brodie, Philos. Magaz. [4], 44, 470 (ж. X. О. 1873, [2], 127).

<sup>2)</sup> A. Thenard et P. Thenard, C. R. 75, 458; 1872. Совершенно подобное же распределеніе кислорода между двумя окисляющимися веществами замѣтили Бертелло и Сенъ-Жиль (Ann. de Chim. Phys. [4] I, 381; 1864) при дѣйствіи воздуха на мѣдь, облитую воднымъ аміакомъ. Здѣсь образуется окисъ мѣди и азотистая кислота и всегда въ такихъ количествахъ, что на 1  $\text{N}_2\text{O}_3$  приходится 12  $\text{CuO}$ . Если азотистая кислота образуется исключительно чрезъ окисленіе аміака, то эти количества отвѣчаютъ распределенію кислорода на аміакъ и мѣдь въ отношеніи 1:2. Въ самомъ дѣлѣ, объ реакціи окисленія выражаются слѣдующими уравненіями:



Предшествуетъ-ли здѣсь окисленію образованіе озона, или же имѣется случай, подобный наблюденному Буназеномъ на распределеніи О между СО и Н, неизвѣстно. Неизвѣстно также, не образуется ли часть азотистой кислоты окисленіемъ свободнаго азота воздуха.

въ стеклянной трубкѣ, надъ сѣрную кислоту при обыкновенной температурѣ постепенно переходить въ обыкновенный кислородъ (Андрьюсъ и Тэтъ). При  $240^{\circ}$  превращеніе въ кислородъ происходитъ быстро. Присутствіе воды повидимому способствуетъ превращенію озона въ кислородъ, точно также какъ способствуетъ повидимому окисленію посредствомъ озона. По Андрьюсу и Тэтъ, при  $100^{\circ}$  сухой озонъ превращается въ кислородъ медленно, а въ прикосновеніи съ водяными парами при той же температурѣ мгновенно <sup>1)</sup>). Какая при этомъ роль воды—неизвѣстно. Во всякомъ случаѣ перекиси водорода при этомъ не образуется. Связь постоянства озона съ температурою видна между прочимъ изъ того, что, при полученіи его изъ кислорода посредствомъ тихаго разряда или изъ разбавленной сѣрной кислоты электролизомъ, на содержаніе озона въ полученномъ газѣ имѣетъ вліяніе окружающая температура. Такъ Гүзо <sup>2)</sup> при дѣйствіи тихаго разряда на воздухъ при  $+13^{\circ}$  получилъ 3,27 миллиграммовъ озона въ литрѣ, при  $-8^{\circ}$  8,04 mgr., при  $-31^{\circ}$  10,528 mgr. въ литрѣ. Сорэ <sup>3)</sup> при электролизѣ слабой сѣрной кислоты при  $+6^{\circ}$  получилъ 0,9 mgr. озона въ л. электролитическаго кислорода, а при  $-6^{\circ}$  до  $-13^{\circ}$  получилъ 2,7 mgr. въ л.

Озонъ разрушается электрическими искрами, какъ было уже упомянуто выше, если содержаніе озона въ кислородѣ превосходитъ извѣстный предѣлъ, и превращеніе въ обыкновенный кислородъ по достиженіи этого предѣла останавливается (Андрьюсъ и Тэтъ).

Замѣчательный способъ превращенія озона въ кислородъ основанъ на взаимодействіи между озономъ и химически-индифферентными твердыми веществами. Нѣкоторые изъ твердыхъ веществъ, обладающихъ способностью превращать озонъ въ кислородъ, тѣже самыя, которыя вообще отличаются способностію вызывать экзотермическія реакціи контактнымъ дѣйствіемъ; таковы платиновые металы, уголь <sup>4)</sup> (Шенбейнъ) и различныя перекиси и окиси, напр. перекись марганца, серебра, окись мѣди, окись желѣза (Шенбейнъ, Андрьюсъ), и пр. Но озонъ разрушается и другими индифферентными твердыми веществами, которыя не отличаются способностью вызывать экзотермическія реакціи въ другихъ случаяхъ. Такъ по Гүзо <sup>5)</sup>, озонъ исчезаетъ при пропусканіи озонированнаго кислорода чрезъ трубку, наполненную азбестомъ или ватой. По Андрьюсу <sup>6)</sup>, сухой озонированный кислородъ при силь-

<sup>1)</sup> О превращеніи озона въ кислородъ при стоианіи съ водою см. Шене. Ж. Х. О. 1874, [1], 20, 25.

<sup>2)</sup> Houzeau, Ann. de Chim. Phys. [4], 22, 150; 1871.

<sup>3)</sup> Soret, Pogg. Ann. 92, 304.

<sup>4)</sup> Который однако при этомъ не образуетъ углекислоты.

<sup>5)</sup> Houzeau, Journ. f. pr. Ch. 65, 499; 1855.

<sup>6)</sup> Andrews, Pogg. Ann. 152, 311; 1874.

номъ взбалтываніи съ толченымъ стекломъ быстро теряетъ способность окрашивать іодо-каліевую бумажку; во всякомъ случаѣ гораздо быстрѣе, чѣмъ при спокойномъ сохраненіи въ запаянныхъ трубкахъ. Накопецъ Пальміери <sup>1)</sup> нашелъ, что достаточно бываетъ пропустить озонированный воздухъ (съ малымъ содержаніемъ озона?) чрезъ длинную стеклянную трубку, чтобы лишить его озона. Такимъ образомъ озонъ превращается въ кислородъ уже при простомъ ступеніи его твердыми веществами, или можетъ быть при треніи объ эти вещества.

Хотя разрушеніе озона губчатою платиною, перекисью марганца и т. п. можетъ быть и происходитъ вълѣдствіе простаго физическаго процесса, а не отъ вліянія специфической природы веществъ (что впрочемъ еще не доказано), тѣмъ не менѣе случаи такого вліянія пзвѣстны. Такъ напр. водные растворы щелочей (Андрюсъ и Тэтъ, Сорс) и перекись водорода (Броди, Шене) разрушаютъ озонъ. Превращеніе озона въ обыкновенный кислородъ перекисью водорода сопровождается выдѣленіемъ кислорода изъ самой перекиси.

*Сѣра.* Сѣра повидимому существуетъ въ 2 полимерныхъ состояніяхъ. Извѣстно, что при температурахъ 450—1000° объемъ паровъ сѣры, равный объему 2 вѣсовыхъ частей водорода ( $H_2$ ), вѣситъ не 64 вѣс. ч., т. е. не 2 пая, какъ это бываетъ большею частію, а 192 вѣс. ч., или 6 паевъ. При этихъ температурахъ молекула сѣры =  $S_6$ , если молекула водорода  $H_2$ . Но выше 1000°, какъ показала Девиль, плотность паровъ сѣры уменьшается втрое; и такимъ образомъ объемъ, занимаемый 1 мол. сѣры, вѣситъ тогда 64 или  $S_2$ . Вѣроятно въ связи съ этимъ измѣненіемъ плотности пара находится измѣненіе свѣтящагося спектра сѣры при возвышеніи температуры. Пюкеръ и Гитторфъ, а также Мульдеръ, показали, что спектръ электрической искры въ парахъ сѣры при болѣе низкихъ температурахъ бываетъ полосатый (спектръ 1-го рода), а при болѣе высокихъ — линейный (спектръ 2-го рода) <sup>2)</sup>. Такъ какъ полосатые спектры свойственны преимущественно соединеніямъ, а линейные — элементамъ, то должно заключить, что при перемѣнѣ спектра сѣра переходитъ изъ полимернаго состоянія въ мономерное. Затѣмъ ничего неизвѣстно о какихъ либо физическихъ и химическихъ отличіяхъ сѣры  $S_2$  отъ  $S_6$ . Незвѣстно также, можно ли сохранять эти 2 видоизмѣненія въ твердомъ состояніи. Во всякомъ случаѣ при охлажденіи сильно нагрѣтыхъ паровъ сѣры быстро возвращается спектръ 1-го рода. Происходить ли столь же быстро возвращеніе къ прежней плотности пара—

<sup>1)</sup> Palmieri, Jahresb. f. Ch. 1872, 170.

<sup>2)</sup> Ср. также Salet (Ann. de Chim. Phys. [4] 28, 5; 1873), который вызывалъ въ одной и той же трубкѣ спектръ 1-го рода, и потомъ, нагрѣвая ее снаружи и пропуская искры болѣе сильнаго напряженія, спектръ 2-го рода.

неизвестно. Попытокъ получения твердой сѣры мгновеннымъ охлажденіемъ паровъ ея, нагрѣтыхъ выше  $1000^{\circ}$ , т. е. соответствующихъ  $S_2$ , тоже не дѣлалось. Неизвестно также, существуетъ ли связь между этими двумя состояніями паровъ сѣры и тѣми двумя состояніями твердой сѣры, которыя известны подъ именемъ растворимой и нерастворимой сѣры. Вообще исторія изомеровъ сѣры, несмотря на множество работъ, остается еще мало выясненною.

Изомерныя состоянія твердой сѣры, независимо отъ только что упомянутого, возможнаго, отношенія къ различнымъ состояніямъ ея паровъ, представляютъ и сами по себѣ много запутаннаго. Уже при разсмотрѣніи физической изомеріи упоминалось, что сѣра представляетъ явленіе диморфизма, сѣру ромбическую и одноклиномѣрную. Она представляетъ также рядомъ съ кристаллическими состояніями нѣсколько аморфныхъ, частью растворимыхъ, частью нерастворимыхъ въ сѣрнистомъ углеродѣ. Спрашивается, будутъ ли эти аморфныя состоянія сѣры физическими изомерами ея кристаллическихъ состояній, подобно тому какъ это бываетъ со множествомъ другихъ веществъ, имѣющихъ и кристаллическое, и аморфное состояніе, или же здѣсь различіе болѣе глубокое? Съ полною опредѣленностью отвѣчать на этотъ вопросъ нельзя; возможно, что здѣсь существуетъ и то, и другое. Во всякомъ случаѣ существованіе химическихъ изомеровъ между видоизмѣненіями твердой сѣры весьма вѣроятно. Во первыхъ, мы видѣли, что физическая изомерія твердыхъ веществъ обыкновенно исчезаетъ съ исчезаніемъ твердаго состоянія. Здѣсь же послѣ плавленія кристаллической сѣры при  $114 - 115^{\circ}$  при болѣе высокой температурѣ наступаетъ постепенное загустѣніе ея въ связи съ другими измѣненіями, указывающими на образованіе новаго состоянія сѣры. И дѣйствительно, при быстромъ охлажденіи загустѣвшей сѣры (напр. нагрѣтой до  $260^{\circ}$ ) получается одно изъ аморфныхъ состояній ея, отличающихся своею нерастворимостью въ сѣрнистомъ углеродѣ, тогда какъ сѣра, не подвергавшаяся нагрѣванію выше точки плавленія, остается по отвердѣванію въ растворимомъ состояніи. Во вторыхъ, сѣра растворимая и сѣра нерастворимая въ сѣрнистомъ углеродѣ, показываютъ въ своихъ химическихъ отношеніяхъ нѣкоторыя различія, состояція въ томъ, что оба видоизмѣненія сѣры входятъ въ различныя соединенія съ различною легкостью, а также и при выдѣленіи изъ соединеній замѣчается известная связь между природою соединения и тѣмъ состояніемъ, въ которомъ выдѣляется сѣра. Но мы видѣли въ IV гл., что аморфныя состоянія и другихъ веществъ относятся иногда въ химическомъ отношеніи нѣсколько иначе, чѣмъ ихъ физическіе изомеры. Кюссъ старался доказать, что выдѣленіе сѣры въ кристаллическомъ или нерастворимомъ видѣ изъ различныхъ соединеній зависитъ не отъ химической природы этихъ соединеній, а только отъ

того, выдѣляется ли она медленно или быстро: однимъ словомъ такъ же, какъ при образованіи кристаллическихъ и аморфныхъ состояній въ другихъ случаяхъ, гдѣ изомерія чисто физическая. Но Бертело <sup>1)</sup> припимаетъ, что въ твердомъ состояніи существуетъ двѣ сѣры: *электроотрицательная* или кристаллическая (растворимая) и *электроположительная*, или нерастворимая (аморфная). Первая сѣра соотвѣтствуетъ соединеніямъ ея съ водородомъ и металлами, а вторая—соединеніямъ съ галогенами и кислородомъ. Это соотвѣтствіе выражается въ явленіяхъ при разложеніи сѣристыхъ соединеній, въ явленіяхъ при образованіи сѣристыхъ соединеній и въ контактныхъ дѣйствіяхъ на сѣру нѣкоторыхъ реактивовъ. 1) Изъ соединеній съ водородомъ и металлами сѣра имѣетъ склонность выдѣляться въ растворимомъ кристаллическомъ состояніи, а изъ окисленныхъ и галогенныхъ соединеній сѣры—въ нерастворимомъ состояніи. 2) Растворимая сѣра легче, т. е. скорѣе соединяется съ металлами, чѣмъ нерастворимая, а нерастворимая легче окисляется азотною кислотою, чѣмъ растворимая. 3) Вещества, имѣющія стремленіе образовать изъ сѣры соединенія, въ которыя она входитъ въ видѣ электроотрицательной составной части и изъ котораго она выдѣляется по преимуществу въ растворимомъ видѣ, тоже при простомъ контактномъ дѣйствіи большую частію превращаютъ нерастворимую сѣру въ растворимую. Соединенія же, изъ которыхъ сѣра выдѣляется въ наиболѣе постоянномъ изъ нерастворимыхъ состояній, стремятся превращать контактными дѣйствіями менѣе постоянныя разности аморфнаго состоянія въ самую постоянную.

Переходы растворимой <sup>2)</sup> сѣры въ нерастворимую совершаются различными способами: *нагрѣваніемъ* обыкновенной кристаллической (ромбической) разности выше точки ея плавленія, дѣйствіемъ *свѣта* на сѣру въ жидкомъ состояніи, произведеніемъ плавленіемъ или раствореніемъ въ сѣристомъ углеродѣ. Далѣе повторенныя растворенія въ сѣристомъ углеродѣ аморфной растворимой сѣры (выдѣляемой кислотами изъ сѣриоватикетокислыхъ солей) и выпариванія этихъ растворовъ переводятъ ее въ нерастворимое состояніе. По Веберу <sup>3)</sup>, простое дѣйствіе времени при обыкновенной температурѣ (подъ вліяніемъ свѣта?) переподитъ жидкую растворимую сѣру изъ сѣриоватикетовой кислоты въ нерастворимую. Наконецъ *контактныя дѣйствія*, при нагрѣваніи выше 100°, содѣйствуютъ переходу растворимой сѣры въ нераство-

<sup>1)</sup> Berthelot, Ann. de Chim. Phys. [3], 49, 50 (1857); С. R. 46, 47 (1858).

<sup>2)</sup> Подъ растворимой и нерастворимой сѣрою далѣе будетъ всегда подразумѣваться сѣра растворимая и нерастворимая въ сѣристомъ углеродѣ.

<sup>3)</sup> Weber, Jahresb. f. Ch. 1870, 225.

ринуемо: по Бертелло такъ дѣйствуетъ азотная кислота <sup>1)</sup> и сѣрнистая <sup>2)</sup>. При обыкновенной температурѣ контактными дѣйствіями (на твердую сѣру?) не удастся превратить ее въ нерастворимую. По Дитценбахеру, небольшія количества хлора, брома, іода и іодистаго калия при нагреваніи содѣйствуютъ тоже переходу растворимой сѣры въ нерастворимую <sup>3)</sup>.

Превращеніе растворимой сѣры въ нерастворимую посредствомъ нагреванія выше точки плавленія (115°) обнаруживается цѣлымъ рядомъ измѣненій, а также полученіемъ при быстромъ охлажденіи нерастворимой сѣры. Уже давно извѣстно, что сѣра при нагреваніи выше своей точки плавленія густѣетъ; по Дюма, загустѣніе начинается около 160°, и чѣмъ выше температура, тѣмъ больше густѣетъ, такъ что при 220—250° можно опрокидывать сосудъ, не выливая содержимаго. При болѣе высокихъ температурахъ масса снова разжижается и наступаетъ второе плавленіе сѣры. Одновременно съ загустѣніемъ сѣры происходитъ измѣненіе ея цвѣта, изъ желтаго въ темный красно-бурый, а также уменьшеніе коэффициента расширенія отъ тепла. Дебре напелъ, что коэффициентъ расширенія жидкой сѣры при возвышеніи температуры постепенно уменьшается и доходитъ до минимума при 150—200° <sup>4)</sup>, при болѣе высокихъ температурахъ онъ опять возрастаетъ съ температурою, какъ для другихъ жидкостей. Всѣ эти измѣненія сѣры сопровождаются выдѣленіемъ тепла. Девиля напелъ, что при возвышеніи температуры расплавленной сѣры скорость нагреванія ея быстро возрастаетъ до 160°, остается постоянною при 180—230°, и затѣмъ вновь убываетъ. Такъ что какъ будто происходитъ выдѣленіе нѣкотораго количества скрытаго тепла. Напротивъ того при пониженіи температуры скорость охлажденія мала около 200° и около 150°, но сильно увеличивается въ содѣйствіе 170°, такъ что какъ будто происходитъ около 170° во время охлажденія поглощеніе скрытаго тепла. Слѣдовательно, здѣсь происходитъ обратное тому, что бываетъ при простомъ плавленіи и отвердѣваніи.

Загустѣніе расплавленной сѣры, измѣненіе коэффициента расширенія и цвѣта, а также выдѣленіе тепла показываютъ ясно, что расплавленная сѣра при возвышеніи температуры переходитъ въ какое-то изомерное состояніе. При медленномъ охлажденіи послѣ этого нагреванія получается однако снова

<sup>1)</sup> Berthelot, C. R. 46, 574 (1858); нагреваніе до той же температуры расплавленной сѣры съ соляными растворами не переводитъ ее въ нерастворимое состояніе (Бертелло).

<sup>2)</sup> Berthelot, Jahresb. f. Ch. 1863, 146.

<sup>3)</sup> Dietzenbacher, Jahresb. f. Ch. 1862, 58; 1 ч. іода превращаетъ 400 ч. сѣры (при нагреваніи) въ нерастворимое состояніе. Ср. также Berthelot, Ann. de Chim. Phys. [3], 49, 454; 1857.

<sup>4)</sup> По Moitessier (Jahresb. f. Ch. 1866, 27) этотъ минимумъ коэф. расшир. лежитъ при 160—180°.

растворимая, кристаллическая сѣра. Поэтому можно было бы думать, что здѣсь имѣется какое нибудь физическое превращеніе въ родѣ плавленія. Но, не говоря уже о томъ, что ни одно вещество, кромѣ сѣры, не показываетъ такого вторичнаго плавленія, можно доказать, что при этомъ загустѣніи сѣра превращается въ свой нерастворимый изомеръ. Для этого слѣдуетъ быстро охладить сѣру, нагрѣтую выше точки плавленія. Дѣло въ томъ, что нерастворимая сѣра, обладая способностью на холоду медленно превращаться въ растворимую сѣру, при нагрѣваніи до 100—113° превращается въ нее гораздо быстрѣе, хотя все еще требуетъ нѣкотораго времени. Поэтому и необходимо пройти эти температуры какъ можно скорѣе. Если погрузити въ холодную воду сѣру, нагрѣтую выше 160°, то она превращается въ тягучее эластическое вещество, которое при обработкѣ сѣрнистымъ углеродомъ частію переходитъ въ растворъ, частію остается въ видѣ нерастворимой сѣры. Бертелло <sup>1)</sup> опредѣлялъ количество нерастворимой сѣры, получаемой такимъ образомъ послѣ нагрѣванія до разныхъ температуръ:

Температура, до которой нагрѣвалась сѣра	Содержаніе нерастворимой сѣры
170°	25%
185	29
205	29
230	30

Слѣдовательно въ предѣлахъ 185—230° количество нерастворимой сѣры получаемой при охлажденіи, постоянно, и составляетъ менѣе  $\frac{1}{3}$  всей сѣры <sup>2)</sup>. Бертелло полагаетъ однако, что при 170—230° вся сѣра превращается въ нерастворимое состояніе, и если по охлажденіи содержаніе ея не получается въ 100%, то только потому, что значительная часть нерастворимой сѣры во время охлажденія успѣваетъ перейти въ растворимую. Дѣйствительно чѣмъ медленнѣе охлажденіе, тѣмъ болѣе возрождается растворимая сѣра. И наоборотъ, производя охлажденіе не водою, а эфиромъ, можно значительно увеличить выходъ нерастворимой сѣры. Бертелло получалъ до 71% нерастворимой сѣры, когда расплавленная сѣра вливалась въ эфиръ. Можно получить еще больше нерастворимой сѣры, если обрабатывать ее сѣрнистымъ углеродомъ тотчасъ по охлажденіи, или подвергать ее послѣ охлажденія дѣйствию нѣкоторыхъ жидкостей, переводящихъ ее въ болѣе постоянное состояніе. Сѣра, быстро охлажденная, бываетъ мягка, и хотя тотчасъ по охлажденіи она состоитъ главнымъ образомъ изъ нерастворимой разности, но эта разность отличается непостоянствомъ и, постепенно твердѣя превращается частію въ растворимую сѣру, въ особенности когда стоитъ подъ сѣрнистымъ угле-

<sup>1)</sup> Berthelot, Ann. de Chim. Phys. [3], 40, 479; 1857.

<sup>2)</sup> Ср. также Moitessier, l. c.



родомъ. Такъ въ одномъ опытѣ тотчасъ по охлажденіи, пока сѣра была мягкой, она содержала 85% нерастворимой разности; на другой день 38% сдѣлались растворимыми, еще черезъ 2 дня растворилось 8%, такъ что осталось наконецъ только 39% нерастворимой сѣры. Если же сѣру, превращенную нагрѣваніемъ и быстрымъ охлажденіемъ, оставлять въ прикосновеніи съ солянкою, сѣрною, азотною и сѣрнистою кислотою, то нерастворимая сѣра, уже существующая въ ней, переходитъ въ болѣе постоянное видоизмѣненіе; такъ напр. оставляя нагрѣтую и быстро охлажденную сѣру подъ сѣрнистою кислотою, Бертелло получилъ до 86% нерастворимой сѣры.

Сѣрный цвѣтъ, получаемый быстрымъ охлажденіемъ паровъ сѣры (какой температуры?) тоже содержитъ значительное количество нерастворимой разности.

Превращеніе растворимой сѣры въ нерастворимую дѣйствіемъ свѣта открыто было Лалеманомъ <sup>1)</sup>. Бертелло <sup>2)</sup> показалъ, что не только солнечный свѣтъ, но и электрический свѣтъ и свѣтъ горящаго магнія, производятъ это превращеніе; магnezіальный свѣтъ дѣйствуетъ только медленно. Напротивъ того Друмондовъ свѣтъ не способенъ превращать сѣру. Невидимому въ этомъ превращеніи дѣятельна только фіолетовая часть спектра. Твердая ромбическая сѣра не показываетъ ни малѣйшаго измѣненія; необходимо, чтобы вещество было приведено какимъ либо способомъ въ жидкое состояніе. Если опытъ производится съ растворомъ въ сѣрнистомъ углеродѣ, то прямо выдѣляется осадокъ сѣры въ томъ мѣстѣ, куда падаетъ свѣтъ. Если выставляютъ на солнце расплавленную сѣру и нагрѣтую не выше 130°, то при медленномъ охлажденіи получаютъ на поверхности пленку нерастворимой сѣры. Въ присутствіи веществъ, способныхъ превращать нерастворимую сѣру въ растворимую контактнымъ дѣйствіемъ, свѣтъ не измѣняетъ раствора сѣры. Это доказывается напр. такимъ опытомъ: растворъ сѣры въ сѣрнистомъ углеродѣ помѣщаютъ въ трубку, насыщаютъ сѣроводородомъ, тщательно удаляютъ воздухъ и запаиваютъ. Выставленная на свѣтъ, эта трубка не выдѣляетъ сѣры, тогда какъ другая, безъ сѣроводорода, въ тѣхъ же условіяхъ даетъ осадокъ сѣры.

Выше упоминалось уже, что бываютъ болѣе и менѣе постоянныя состоянія нерастворимой сѣры и что некоторыми контактными дѣйствіями можно обращать менѣе постоянныя разности въ болѣе постоянныя. При этомъ подъ различнымъ постоянствомъ понимается различная легкость перехода въ растворимую сѣру. Непостоянныя разности дѣлаются растворимыми, какъ мы видѣли, уже при сохраненіи въ теченіи нѣсколькихъ дней и даже часовъ при обыкновенной температурѣ, чего не бываетъ съ постоянными раз-

<sup>1)</sup> Lallemand, Jahresb. f. Ch. 1870, 228.

<sup>2)</sup> Berthelot, Ann. de Chim. Phys. [4], 26, 462; 1872.

ностями. Изъ всѣхъ видоизмѣненій нерастворимой сѣры наиболѣе постояннымъ считается сѣра, выдѣляемая при разложеніи водою хлористой сѣры. Она не переходитъ въ растворимую сѣру при непродолжительномъ кипяченіи со спиртомъ или при 8-ми дневномъ стоянніи подъ нимъ на холоду. Нагрѣваніе до  $100^{\circ}$  въ теченіе 8—10 часовъ превращаетъ сравнительно небольшую часть ея въ растворимое состояніе. Самую непостоянную разностью нерастворимой сѣры считается мягкая сѣра, получаемая быстрымъ охлажденіемъ нагрѣтой сѣры. Она дѣлается вполне растворимою послѣ 1—2 часовъ нагрѣванія при  $100^{\circ}$ , или при кипяченіи нѣсколько минутъ со спиртомъ, или при 3-хъ дневномъ прикосновеніи со спиртомъ на холоду. Менѣе непостоянные разности переходятъ въ болѣе постоянную нерастворимую разность въ прикосновеніи на холоду съ хлористою сѣрою или бромистою сѣрою, или іодомъ, или сѣрнистою кислотою, менѣе сильно дѣйствуетъ дымящаяся азотная кислота, еще слабѣе—сѣрная и соляная <sup>1)</sup>.

Переходы нерастворимой сѣры въ растворимую, или электроположительной въ электроотрицательную уже упоминались выше. Простое сохраненіе при обыкновенной температурѣ мало по малу дѣлаетъ сѣру растворимою въ сѣрнистомъ углеродѣ. Такъ мягкая сѣра, получаемая быстрымъ охлажденіемъ нагрѣтой сѣры, уже на слѣдующій день послѣ приготовления, показываетъ образованіе значительнаго количества растворимой разности. Но Девиллю, нерастворимая сѣра изъ сѣрнаго цвѣта, представляющая болѣе постоянную разность, чѣмъ только что упомянутая, при сохраненіи въ теченіе 4 лѣтъ подъ сѣрнистымъ углеродомъ, частью перешла въ растворимое состояніе. Но даже самая постоянная изъ нерастворимыхъ разностей, получаемая дѣйствіемъ воды на бромистую сѣру, послѣ года сохраненія при обыкновенной температурѣ, показывала присутствіе нѣсколькихъ процентовъ растворимой сѣры (Бертелю). Гораздо быстрѣе эти самопроизвольныя превращенія сѣры изъ нерастворимаго состоянія въ растворимое происходятъ при возвышенныхъ температурахъ. Всѣ разности нерастворимой сѣры переходятъ въ растворимую, если подвергать ихъ повтореннымъ плавленіямъ или возгонкамъ, или если нагрѣть до  $300^{\circ}$  и очень медленно охладить. Но и не переходя въ жидкое состояніе, различныя видоизмѣненія нерастворимой сѣры съ различною легкостью дѣлаются нерастворимыми, если держать ихъ при  $100$ — $113^{\circ}$  <sup>2)</sup>.

Превращеніе нерастворимой сѣры въ растворимую при обыкновенной температурѣ ускоряется различными контактными дѣйствіями. Напротивъ того, растворимая сѣра никакими контактными дѣйствіями не превращается въ нерастворимое состояніе при обыкновенной температурѣ. Мы видѣли, что только

<sup>1)</sup> Berthelot, Ann. de Ch. Phys. [3], 49, 435; 1857.

<sup>2)</sup> Cp. Berthelot, Ann. de Chim. Phys. [3], 49, 435; 1857 и 55, 211; 1859.

свѣтъ можетъ при обыкновенной температурѣ превращать растворимую сѣру. При высокой же температурѣ, выше точки плавленія, переходъ растворимой сѣры въ нерастворимую совершается легко, и тамъ контактные дѣйствія тоже содѣйствуютъ этимъ переходамъ. Что же касается веществъ, превращающихъ нерастворимую сѣру въ растворимую при обыкновенной температурѣ своимъ прикосновеніемъ, то указаны: сѣроводородъ, сульфидраты щелочей, сѣрнистая кислота, щелочи, аміакъ, спиртъ и эфиръ (Бертелло). Различныя видоизмѣненія нерастворимой сѣры, о которыхъ упоминалось выше, оказываются чувствительны въ различной степени къ дѣйствию этихъ веществъ. Такъ напр. трехъ-дневное прикосновеніе съ сѣроводородомъ превращаетъ мягкую сѣру, приготовленную нагреваніемъ и быстрымъ охлажденіемъ, въ растворимое состояніе совершенно, тогда какъ сѣра изъ хлористой сѣры превращается только частію въ растворимое состояніе. При дѣйствіи щелочей или сульфидратовъ одновременно съ превращеніемъ нерастворимой сѣры въ растворимую происходитъ раствореніе нѣкоторой части ея. Превращеніе въ растворимую сѣру посредствомъ щелочей или другихъ реактивовъ совершается только на поверхности твердыхъ частичекъ, а не простирается внутрь ихъ. Бертелло приготовляя шарикъ въ нѣсколько миллиметровъ въ діаметрѣ изъ мягкой сѣры, выдѣляемой дѣйствіемъ кислоты изъ сѣрниоватисто-кислаго натра, и подвергалъ его прикосновенію со щелочами и другими реактивами, превращающими нерастворимую сѣру. Тогда оказывалось, что превращеніе въ состояніе, растворимое въ сѣрнистомъ углеродѣ, совершается только на поверхности, въ центрѣ же оставалась неизмѣнившаяся нерастворимая сѣра. Дѣйствіе сѣрнистой кислоты замѣчательно въ томъ отношеніи, что она способна вызывать противоположныя превращенія при различныхъ условіяхъ. Такъ выше точки плавленія она содѣйствуетъ переходу растворимой сѣры въ нерастворимую; при обыкновенной температурѣ превращаетъ (медленно) нерастворимую сѣру въ растворимую. Но при обыкновенной же температурѣ она способна превращать мягкую сѣру, приготовленную нагреваніемъ, въ болѣе постоянную разность нерастворимой сѣры.

Выдѣленія энергіи въ превращеніяхъ одного состоянія сѣры въ другое вообще не велики, и они мѣняютъ знакъ при измѣненіи температуры. При  $+18,5^{\circ}$  превращеніе нерастворимой сѣры подъ контактнымъ дѣйствіемъ сѣроводорода въ аморфную растворимую сѣру происходитъ въ сравнительно короткое время, около  $\frac{1}{2}$  часа, и это сопровождается, какъ показываетъ непосредственное наблюденіе, выдѣленіемъ тепла. Бертелло измѣрилъ это тепло и нашелъ его равнымъ  $+2,7$  малыхъ калорій на 1 граммъ <sup>1)</sup>. Аморфная растворимая сѣра при сохраненіи медленно превращается въ кристаллическую

<sup>1)</sup> Berthelot, Ann. de Chim. Phys. [4] 26, 466; 1872.

и это должно сопровождаться поглощеніемъ —2,8 мал. кал. на 1 гр., какъ показало опредѣленіе теплоты растворенія въ сѣристомъ углеродѣ обѣихъ разностей, ибо при раствореніи аморфная разность переходитъ въ кристаллическую. Если же мы сравнимъ теплоту превращенія нерастворимой сѣры въ аморфную растворимую и теплоту превращенія аморфной растворимой въ кристаллическую (ромбическую) растворимую, то увидимъ, что оба количества тепла другъ другу равны, но знакомъ противоположны. Слѣдовательно фиктивное превращеніе нерастворимой сѣры въ ромбическую сѣру при  $+18,5^{\circ}$  представляетъ выдѣленіе тепла  $=0$ . При  $100-113^{\circ}$ , какъ показываютъ прѣмыя наблюденія Вебера <sup>1)</sup> и Бертелло <sup>2)</sup>, превращеніе нерастворимой сѣры въ растворимую совершается съ выдѣленіемъ тепла. Такимъ образомъ во всемъ промежуткѣ температуръ отъ  $+18,5^{\circ}$  до  $113^{\circ}$  и выше превращеніе нерастворимой сѣры въ растворимую совершается съ выдѣленіемъ тепла. Но выше  $150^{\circ}$  это превращеніе совершается повидимому съ поглощеніемъ тепла, по крайней мѣрѣ на это указываютъ наблюденія Девиля надъ быстротою нагрѣванія и охлажденія сѣры выше точки ея плавленія <sup>3)</sup>. Эти перемѣны знаковъ выдѣленія тепла согласуются съ различнымъ постоянствомъ обѣихъ видоизмѣненій сѣры при разныхъ температурахъ: при  $18-113^{\circ}$ , когда превращеніе нерастворимой сѣры въ растворимую совершается съ выдѣленіемъ тепла, нерастворимая разность менѣе постоянна, чѣмъ растворимая, тогда какъ выше точки плавленія кристаллической сѣры нерастворимая разность является болѣе постояннымъ видоизмѣненіемъ сѣры.

Изомеры сѣры представляютъ слѣдующія различія въ свойствахъ. Нерастворимая сѣра всегда бываетъ аморфна, а растворимая сѣра можетъ быть какъ кристаллическая, такъ и аморфная. При томъ и кристаллическая бываетъ двухъ родовъ: ромбическая и одноклиномѣрная. Удѣльный вѣсъ мягкой сѣры, получаемой быстрымъ охлажденіемъ, немного меньше чѣмъ растворимой (Маршанъ и Шереръ). Но коэффициентъ расширенія отъ тепла нерастворимой сѣры меньше, чѣмъ для растворимой, потому что коэффициентъ расширенія сѣры, по Дебре и Муатессе уменьшается вблизи температуры образованія нерастворимой сѣры. Поэтому выше  $150^{\circ}$  нерастворимая сѣра образуется изъ растворимой со сжатіемъ, что опять согласуется со знакомъ выдѣляемой энергии при этихъ температурахъ съ превращеніемъ одной сѣры въ другую. Точка плавленія нерастворимой сѣры, по Броди <sup>4)</sup>, лежитъ выше  $120^{\circ}$ , тогда какъ т. пл. растворимой сѣры при  $114-115^{\circ}$ .

Замѣчательны нѣкоторыя различія въ химическихъ свойствахъ обѣихъ

<sup>1)</sup> Weber, Jahresb. f. Ch. 1857, 116.

<sup>2)</sup> Berthelot, Ann. de Chim. Phys. [3] 55, 211, 1859.

<sup>3)</sup> См. с. 749.

<sup>4)</sup> Brodie, Jahresb. f. Ch. 1854, 305.

состояній сѣры. По изслѣдованіямъ Бертелло и Сень-Жюля, нерастворимая сѣра соединяется со ртутью или желѣзомъ медленно, чѣмъ растворимая, тогда какъ при дѣйствіи азотной кислоты нерастворимая сѣра окисляется скорѣе, чѣмъ растворимая; тоже при дѣйствіи растворовъ сѣрнистокупныхъ солей сѣра, выдѣленная изъ хлористей сѣры, легче переходитъ въ растворъ, чѣмъ кристаллическая сѣра <sup>1)</sup>.

Къ числу химическихъ особенностей растворимаго и нерастворимаго состоянія сѣры должно отнести способность сѣры выдѣляться въ томъ или другомъ состояніи изъ того или другаго соединенія <sup>2)</sup>. Эта связь, указанная Бертелло (1857 г.), не можетъ однако считаться вполне доказанною. По Бертелло, изъ сѣроводорода, многосѣрнистаго водорода, многосѣрнстыхъ металловъ, сѣра выдѣляется преимущественно въ растворимомъ состояніи, тогда какъ изъ сѣрнистой кислоты, хлористой и бромистой сѣры (при дѣйствіи воды) и сѣрноватистой кислоты, сѣра выдѣляется преимущественно въ нерастворимомъ состояніи. Къ нерастворимому состоянію можетъ примѣшаться растворимая сѣра посредствомъ превращенія уже послѣ выдѣленія, въ особенности если сѣра изслѣдуется долгое время спустя послѣ ея выдѣленія. Изъ сѣроводорода сѣра выдѣляется гальваническимъ токомъ въ водномъ растворѣ на положительномъ полюсѣ и она совершенно растворима въ сѣрнстомъ углеродѣ, а изъ сѣрнистой кислоты токъ выдѣляетъ сѣру на отрицательномъ полюсѣ и она совершенно нерастворима въ сѣрнстомъ углеродѣ. Выдѣленіе сѣры въ обоихъ случаяхъ можетъ быть однако вторичнымъ дѣйствіемъ тока. Относительно сѣроводорода Клоезъ получилъ результаты, несогласные съ показаніями Бертелло; онъ нашелъ, что растворимая сѣра, выдѣленная на положительномъ электродѣ, содержала примѣсь нерастворимой. Но возможно, что различіе это зависитъ отъ различной плотности тока и возможно, что растворимая сѣра при электризаціи переходитъ въ нерастворимую, подобно тому, какъ это напр. извѣстно для образованія нерастворимаго фосфора изъ растворимаго. Веберъ тоже не соглашается съ Бертелло, чтобы природа соединенія обуславливала состояніе сѣры; въ которомъ она выдѣляется. Такъ онъ указываетъ, что изъ сѣроводорода при дѣйствіи азотной кислоты больше половины выдѣленной сѣры является въ нерастворимомъ видѣ. При дѣйствіи кислотъ на сѣрноватистокислый натръ, по Веберу, сѣра выдѣляется въ видѣ жидкости, вполне растворимой въ сѣрнстомъ углеродѣ, и только при выпариваніи этого раствора получается твердая нерастворимая сѣра.

<sup>1)</sup> Berthelot, Ann. de Chim. Phys. [3], 49, 436 (1857); C. R. 46, 571 (1858); ib. 47, 910 (1858). Péan de Saint-Giles, C. R. 46, 570; ib. 48, 398 (1859). Косраженіа Клоеза, ib 47, 819 (1858).

<sup>2)</sup> О выдѣленіи сѣры изъ ея соединеній см. Berthelot, l. c.; Cloez, C. R. 46, 485 и 47, 819; Weber, Jahresb. f. Ch. 1870, 225.

Изъ описанія растворимаго и нерастворимаго состояній сѣры видно, что въ настоящее время нельзя опредѣлить сущность этой изомеріи. Можно по-дозрѣвать между ними отношеніе полимеріи, но она не доказана. Во всякомъ случаѣ здѣсь скорѣе химическая, чѣмъ физическая изомерія.

*Фосфоръ.* Для фосфора, какъ и для сѣры, извѣстны состоянія растворимыя и нерастворимыя въ сѣринетомъ углеродѣ. Нерастворимыя состоянія, тоже какъ для сѣры, являются по преимуществу въ аморфномъ видѣ. Эти два рода состояній носятъ названія *бѣлаго фосфора* и *краснаго фосфора*; бѣлый растворимъ, красный нерастворимъ въ сѣринетомъ углеродѣ.

Образованіе краснаго фосфора изъ бѣлаго при дѣйствіи свѣта уже замѣчено, собственно говоря, въ началѣ нынѣшняго столѣтія; но это красное вещество долгое время считали недокисью фосфора. Это обстоятельство кажется нѣсколько страннымъ, потому что уже въ двадцатыхъ годахъ (нынѣшняго столѣтія) было извѣстно, что фосфоръ при этомъ не измѣняется въ вѣсѣ <sup>1)</sup>, и Фогель еще въ 1813 году показалъ, что образованіе краснаго фосфора изъ бѣлаго происходитъ даже въ барометричной пустотѣ. Очевидно это игнорированіе фактовъ было слѣдствіемъ господствовавшего въ то время мнѣнія, что вещества, имѣющія разныя свойства, не могутъ быть одного состава. Въ 1843 г. Берцелиусъ призналъ красный фосфоръ за изомерию (алотропическое) состояніе бѣлаго фосфора. Но и тогда еще мнѣніе это не сдѣлалось общепринятымъ и большинство химиковъ продолжало видѣть въ аморфномъ красномъ веществѣ недокисъ фосфора до тѣхъ поръ пока, Шретеръ въ 1848 г. не подвергъ это вещество новому тщательному изслѣдованію и не доказалъ окончательно, что оно ничего не содержитъ кромѣ фосфора.

Превращеніе бѣлаго фосфора въ красный совершается нагрѣваніемъ его, дѣйствіемъ свѣта при обыкновенной температурѣ, дѣйствіемъ электричества и контактными дѣйствіями. Кромѣ того образованіе краснаго фосфора наблюдалось въ нѣкоторыхъ реакціяхъ, происходящихъ между фосфоромъ и другими веществами, напр. при горѣніи въ кислородѣ. Но неизвѣстно еще, не должно ли приписать образованіе его здѣсь дѣйствію высокой температуры или чему другому.

Образованіе краснаго фосфора изъ бѣлаго дѣйствіемъ тепла открыто было Шретеромъ, и послѣ того вновь изслѣдовано Гитторфомъ, Лемуанемъ, Тростомъ и Готфрейлемъ <sup>2)</sup>. Оно ограничено предѣломъ, потому что при нагрѣ-

<sup>1)</sup> См. напр. Berzelius, Lehrbuch d. Chemie, I, 221; изд. 1825. Тамъ же упоминается, что образованіе краснаго фосфора изъ бѣлаго происходитъ въ атмосферѣ азота, водорода, подъ водою, спиртомъ и др. жидкостями.

<sup>2)</sup> Schröter, Journ. f. pr. Ch. 52, 162 (1852) или Gmelin, Handb. d. Ch. I, 559; 1852. Hittorf, Jahresb. f. Ch. 1865, 125; Lemoine, Ann. de Chim. Phys. [4], 24, 129; 1871. Troost et Heutefeuille, C. R. 76, 76, 219; 1873 и Ann. de Chim. Phys. [5] 2, 145; 1874.

ваніи совершается тоже обратный переходъ краснаго фосфора въ бѣлый, что тоже замѣчено было уже Шрётеромъ. По Лемуаню, бѣлый фосфоръ уже при  $200^{\circ}$  (слѣдовательно въ жидкомъ состояніи) начинаетъ принимать легкій желтый оттѣнокъ. При температурѣ кипѣнія фосфора, т. е. при  $290^{\circ}$ , всегда образуется небольшое количество краснаго фосфора. Но ниже этой температуры образованіе его очень медленно, и нужно нагрѣвать долгое время, чтобы получить болѣе значительныя количества. Шрётеръ, нагрѣвая 8 унцъ фосфора 50 часовъ при  $240\text{—}250^{\circ}$ , получилъ 6 унцъ краснаго фосфора. При возвышеніи температуры скорость превращенія бѣлаго фосфора въ красный увеличивается. Въ краснокалильномъ жару (начиная съ  $520^{\circ}$ ) превращеніе происходитъ уже такъ быстро, что не успѣваетъ установиться максимальная упругость пара фосфора, т. е. упругость паровъ, насыщающихъ пространство при этой температурѣ (Троостъ и Готфейль). Въ жидкомъ состояніи превращеніе происходитъ гораздо быстрее, чѣмъ въ газообразномъ при той же температурѣ.

Свѣтъ превращаетъ газообразный или жидкій бѣлый фосфоръ. Такъ наблюденія надъ образованіемъ краснаго фосфора въ барометренной пустотѣ дѣлались надъ парами фосфора, которые выдѣлялись подъ вліяніемъ свѣта красныя пластинки на стѣнкахъ трубки. Образованіе изъ жидкаго фосфора наблюдалось въ различныхъ растворахъ его, въ эфирѣ, сѣрнистомъ углеродѣ, и пр. Уже Фогель показалъ, что превращеніе вызывается преимущественно фіолетовымъ концемъ спектра, и очень слабо красными лучами, слѣдовательно приблизительно такъ же, какъ образованіе нерастворимой сѣры по Лалеману. Лалеманъ въ 1870 г. подтвердилъ эти показанія Фогеля относительно вліянія качества свѣта на превращеніе фосфора, но по его наблюденіямъ фосфоръ превращается свѣтомъ медленнѣе чѣмъ сѣра.

Электрическій токъ, проходящій чрезъ пары фосфора выдѣляетъ изъ нихъ аморфный фосфоръ, но неизвѣстно, не представляетъ ли здѣсь образованіе краснаго фосфора слѣдствіе нагрѣванія <sup>1)</sup>.

Изъ контактныхъ дѣятелей, превращающихъ бѣлый фосфоръ въ красный, можно указать только іодъ и селень. По Броди, достаточно очень небольшого количества іода, чтобы превратить большое количество фосфора въ красное состояніе. По Гитторфу, въ этомъ случаѣ дѣйствуетъ собственно не іодъ, а іодистый фосфоръ, который тотчасъ образуется при соприкосновеніи іода съ фосфоромъ. Поэтому, если перегонять красный фосфоръ, приготовленный дѣйствіемъ іода, то въ дистилатѣ опять получается красный фосфоръ. Селень дѣйствуетъ слабѣе іода. Изъ нѣкоторыхъ соединеній фосфоръ выдѣляется въ видѣ краснаго состоянія ниже той температуры, которая способна одна превратить бѣлый фосфоръ къ красный.

<sup>1)</sup> Geissler, Pogg. Ann. 152, 171; 1874.

Обратное превращеніе краснаго фосфора въ бѣлый извѣстно только однимъ путемъ, посредствомъ нагрѣванія выше  $260^{\circ}$ . Выдѣленіе фосфора изъ соединений совершается гораздо труднѣе, чѣмъ выдѣленіе сѣры, и тѣ способности, которыя извѣстны, связаны тоже съ нагрѣваніемъ, потому образованіе въ нихъ бѣлаго фосфора (напр. при перегонкѣ кислой фосфорнокислой извести съ углемъ) можно приписывать дѣйствию высокой температуры.

Уже Шрѣтеръ показалъ, что повторенными перегонками краснаго фосфора въ атмосферѣ дифференціаго газа можно превратить красный фосфоръ въ бѣлый. Бѣлый фосфоръ при перегонкѣ, если пары его не перегрѣваются, тоже даетъ только бѣлый фосфоръ. Судя по этому, можно бы думать, что красный фосфоръ въ парахъ не существуетъ, и всякій разъ, когда переходитъ онъ въ паръ, то вмѣстѣ съ тѣмъ превращается въ бѣлый. Такъ обыкновенно и принимаютъ. Но вполнѣ рѣшеннымъ считать этого нельзя. Есть напр. опредѣленіе плотности пара фосфора, сдѣланное Лемуанемъ при  $440^{\circ}$ , при чемъ испаренію подвергся красный фосфоръ, и онъ нашелъ ее нѣсколько большею, чѣмъ Денпль и Троостъ, употреблявшіе при той же температурѣ бѣлый фосфоръ <sup>1)</sup>. Лемуанъ приписываетъ это разногласіе погрѣшностямъ опыта, столь возможнымъ при такихъ высокихъ температурахъ. Но нѣтъ ничего невѣроятнаго, если оно происходитъ оттого, что красный фосфоръ отчасти переходитъ въ паръ безъ превращенія въ бѣлый, и вмѣстѣ съ тѣмъ имѣетъ плотность пара больше, чѣмъ бѣлый. То обстоятельство, что для полнаго превращенія краснаго фосфора въ бѣлый Шрѣтеръ употреблялъ *повторенную* перегонку, тоже указываетъ на то, что аморфный фосфоръ можетъ испаряться не превращаясь въ бѣлый. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ перегонка краснаго фосфора безъ измѣненія бываетъ однако только кажущаяся. Одинъ такой случай, когда перегоняется фосфоръ, содержащій іодистый фосфоръ, былъ уже упомянутъ выше. Другой случай наблюдается, если пары фосфора приходятъ въ пространство нагрѣтое выше температуры кипѣнія его, потому что при такихъ температурахъ происходитъ превращеніе бѣлаго фосфора въ красный и на стѣнкахъ сосуда дѣйствительно выдѣляется красный фосфоръ. Перегонка краснаго фосфора происходитъ однако очень медленно въ сравненіи съ перегонкою бѣлаго фосфора, но чѣмъ выше температура, до которой нагрѣвается красный фосфоръ, тѣмъ быстрѣе перегонка, потому что тѣмъ скорѣе происходитъ превращеніе его въ бѣлый фосфоръ. Красный фосфоръ при этомъ не плавится, и только въ краснокалильномъ жару показываетъ слѣды размягченія.

Если фосфоръ нагрѣвается въ запертномъ пространствѣ, имѣющемъ одну

<sup>1)</sup> Числа Лемуаня (выражающія собственно говоря не плотность пара, а весь извѣстнаго объема его) 2,36 и 2,41; а Троостъ и Денпль нашли 2,12.



и ту же температуру во всех частях, то наблюдается следующее. Белый фосфор превращается частью в красный. Количество красного фосфора с течением времени все возрастает, но потому дѣлается постояннымъ, достигая известнаго предѣла. Количество превращеннаго фосфора зависитъ отъ объема предоставленнаго его парамъ. По Лемуану, при  $440^{\circ}$  фосфоръ превращается въ красное состояніе до тѣхъ поръ, какъ на 1 литръ пространства останется 3,6 грам. бѣлаго. Слѣдовательно если въ большомъ балонѣ нагревается очень мало фосфора, то красного фосфора вовсе не должно образоваться. Дѣйствительно 2,85 гр. бѣлаго фосфора на 1 литръ, послѣ 8 часовъ нагреванія при  $440^{\circ}$ , вовсе не измѣнились. Чѣмъ больше фосфора въ 1 литрѣ, тѣмъ скорѣе достигается предѣлъ. Такимъ образомъ и здѣсь, какъ при образованіи сложныхъ эфировъ, превращеніе происходитъ тѣмъ скорѣе, чѣмъ плотнѣе газъ. Но кромѣ концентраціи паровъ здѣсь, можетъ быть, оказываетъ вліяніе на скорость превращенія величина поверхности прикосновенія паровъ фосфора съ жидкимъ бѣлымъ или твердымъ краснымъ фосфоромъ.

Троостъ и Готфейль измѣряли упругость пара при нагреваніи бѣлаго фосфора, и при этомъ нашли, что тотчасъ по достиженіи известной температуры упругость пара бываетъ обыкновенно больше, чѣмъ послѣ нѣкотораго времени существованія паровъ при той же температурѣ. Однимъ словомъ при нагреваніи паровъ бѣлаго фосфора упругость ихъ уменьшается, при чемъ уменьшеніе доходитъ до нѣкотораго предѣла, зависящаго отъ температуры. Такимъ образомъ для каждой температуры бѣлый фосфоръ даетъ 2 предѣльныхъ упругости пара. Первый или наибольшій предѣлъ представляетъ обыкновенную упругость насыщеннаго пара, второй, или меньшій предѣлъ называется *упругостью превращенія*. Упругость превращенія есть только одинъ изъ способовъ измѣренія предѣла превращенія фосфора. Лемуанъ напр. употреблялъ другой способъ, состоящій въ показаніи вѣсоваго количества бѣлаго фосфора, находящагося въ 1 литрѣ пространства. Очевидно, что путемъ вычисленія, если известна плотность пара фосфора, можно перейти отъ упругости превращенія къ способу выраженія предѣла превращенія по Лемуану. Троостъ и Готфейль дали на основаніи своихъ опытовъ слѣдующую таблицу упругостей фосфора (исходя изъ бѣлаго видоизмѣненія):

Температура	Максимальная упругость	Упругость превращенія
360°	3,2 атмосф.	0,12 атм.
440	7,5	1,75
487	—	6,8
494	18,0	—
503	21,9	—
510	—	10,08

Температура	Максимальная упругость	Упругость превращения
511	26,2	—
531	—	16,0
550	—	31,0
577	—	56,0

При 440° 1 литръ паровъ фосфора послѣ 30 часовъ нагрѣванія по Тросту и Готфейлю вѣсилъ 3,7 гр., слѣдовательно получался тотъ же самый предѣлъ, какъ въ опытахъ Лемуана.

Когда нагрѣвается въ запертomъ пространствѣ красный фосфоръ, то чрезъ нѣкоторое время появляется въ немъ бѣлый. Количество его возрастаетъ съ теченіемъ времени и наконецъ достигаетъ того же самаго предѣла какъ при нагрѣваніи бѣлаго фосфора до той же температуры. Такъ наблюдалъ Лемуанъ для температуры 440°. Скорость достиженія предѣла здѣсь тоже зависитъ отъ вѣсоваго количества фосфора въ 1 литръ, и тоже какъ въ обратномъ превращеніи, она тѣмъ больше, чѣмъ больше фосфора въ томъ же объемѣ. Но скорость здѣсь значительно меньше, чѣмъ въ превращеніи бѣлаго въ красный. Въслѣдствіе такого различія въ скоростяхъ Гитторфъ впалъ въ ошибку при опредѣленіи упругостей паровъ бѣлаго и красного фосфора, и утверждалъ, что красный фосфоръ имѣетъ иную упругость паровъ, чѣмъ бѣлый, и именно меньшую. Но Лемуанъ доказалъ, что это различіе въ упругости паровъ бываетъ только при не слишкомъ долгомъ нагрѣваніи; при долгомъ же нагрѣваніи оба фосфора даютъ одинаковую предѣльную упругость, упругость превращенія Троста и Готфейля.

Красный фосфоръ можетъ существовать въ нѣсколькихъ видоизмѣненіяхъ; онъ можетъ быть аморфный и кристаллическій. Но и аморфный красный фосфоръ представляетъ различныя свойства, смотря по тому, при какой температурѣ онъ былъ полученъ. По Тросту и Готфейлю фосфоръ, приготовленный нагрѣваніемъ 650 часовъ при 265° представляетъ ярко-красную массу съ стекловатымъ изломомъ, напоминающую реалгаръ; по очищеніи отъ бѣлаго фосфора онъ имѣлъ удѣльный вѣсъ 2,148 при 0°; теплота горѣнія 1 грамма его на 320 малыхъ колорій больше теплоты горѣнія кристаллическаго красного фосфора. Красный фосфоръ, полученный нагрѣваніемъ 540 часовъ при 360°, имѣлъ уд. в. 2,19 и тепл. горѣнія на 298 мал. кал. превышаетъ тепл. гор. кристаллическаго фосфора. Фосфоръ, полученный при 440° имѣетъ оранжевый цвѣтъ и тусклый зернистый изломъ; полученный при 500° имѣетъ уд. в. 2,293; выше 500° цвѣтъ дѣлается сѣрый съ фіолетовымъ оттѣнкомъ. При 580° образуются кристаллы рубиновокраснаго цвѣта; уд. в. ихъ 2,34 при 0°. Если фосфоръ принялъ видъ, соответствующій извѣстной температурѣ, то дальнѣйшее нагрѣваніе при той же температурѣ его не измѣняетъ. Но при болѣе высокой температурѣ онъ опять измѣняется, переходя въ соответственное ей состояніе. Всякій разъ, когда

нагрѣваютъ при какой нибудь температурѣ красный фосфоръ, полученный при болѣе низкой температурѣ; то сначала упругость пара превышаетъ упругость превращенія, соответствующую новой температурѣ, и послѣ нѣкотораго нагрѣванія она уменьшается и достигаетъ наконецъ упругости превращенія. Кристаллическій красный фосфоръ былъ полученъ раньше Тростта и Готфейля Гитторфомъ (въ 1865), который нагрѣвалъ въ безвоздушной запаянной трубкѣ при  $530^{\circ}$  аморфный красный фосфоръ, при чемъ верхняя часть трубки имѣла температуру  $440^{\circ}$ ; но полученные кристаллы были микроскопичны. Болѣе крупныя кристаллы Гитторфъ получалъ, нагрѣвая фосфоръ со свинцомъ и удаляя свинецъ сперва слабою азотною кислотою, а потомъ крѣпкою соляною. Эти кристаллы были чернофіолетоваго цвѣта, представляли повидимому ромбоэдри и имѣли уд. в. 2,34 при  $15^{\circ}$ . Гитторфъ называетъ эти кристаллы *кристаллическимъ металлическимъ фосфоромъ*, отличая его отъ *аморфнаго металлическаго фосфора* (обыкновеннаго краснаго фосфора). Крист. красный фосфоръ имѣетъ теплоту горѣнія на 870 мадыхъ кал. (на 1 гр.) меньшую чѣмъ бѣлый фосфоръ <sup>1)</sup>.

Знакъ выдѣляемой энергій при переходѣ одного видоизмѣненія фосфора въ другое уже гораздо болѣе опредѣленъ, чѣмъ въ изомерныхъ превращеніяхъ сѣры. При переходѣ бѣлаго фосфора въ красный выдѣляется значительное тепло. При высокихъ температурахъ, когда превращается жидкій фосфоръ и превращеніе достаточно быстро, по наблюденіямъ Гитторфа температура значительно повышается, въ одномъ опытѣ возвышеніе температуры было  $75^{\circ}$ . Но еще раньше Гитторфа замѣтили, что теплота горѣнія краснаго фосфора меньше, чѣмъ бѣлаго (Фавръ и Зильберманъ). Кристаллическій красный фосфоръ, какъ сейчасъ было упомянуто образуется изъ аморфнаго краснаго фосфора тоже съ выдѣленіемъ тепла.

Сравненіе свойствъ бѣлаго и краснаго фосфора совершенно согласуется со знакомъ выдѣляемой энергій при переходѣ изъ одного состоянія въ другое. Бѣлый фосфоръ кристаллизуется изъ растворовъ въ кристаллахъ правильной системы. Красный фосфоръ повидимому кристаллизуется въ гексагональной, но измѣренія кристалловъ и опредѣленія оптическихъ свойствъ ихъ не были сдѣланы. Удѣльный вѣсъ краснаго фосфора выше, чѣмъ бѣлаго; красный фосфоръ имѣетъ по Тростту и Готфейлю уд. в. отъ 2,148 до 2,34 при  $0^{\circ}$  въ различныхъ своихъ видоизмѣненіяхъ. Уд. в. бѣлаго фосфора 1,826 по Коппу при  $+10^{\circ}$ . Точка плавленія краснаго фосфора лежитъ значительно выше, чѣмъ бѣлаго. Въ то время, какъ бѣлый фосфоръ плавится при  $45^{\circ}$ , красный показываетъ слѣды размягченія только въ краснокаль-

<sup>1)</sup> По Тростту и Готфейлю при сжиганіи іодною кислотою 1 гр. краснаго крист. фосфора выдѣляютъ 5272 мол. кал.

номъ жару. Различіе химическихъ свойствъ выражается въ различной горючести этихъ двухъ состояній фосфора; такъ извѣстно, что красный фосфоръ отъ тренія не загорается, въ темнотѣ не свѣтится и не обращаетъ кислорода въ озонъ. Наконецъ онъ нерастворимъ въ сѣрнистомъ углеродѣ и въ некоторыхъ другихъ жидкостяхъ растворяющихъ бѣлый фосфоръ.

Извѣстно нѣсколько соединений фосфора, которыя могутъ быть содержать красный фосфоръ въ своемъ составѣ. Такъ что способность этихъ двухъ состояній фосфора сохраняться при вхожденіи въ нѣкоторыя соединения весьма вѣрнѣе.

Готье наблюдалъ <sup>1)</sup>, что если нагревать въ запаянной трубкѣ при 170° кристаллическую фосфористую кислоту съ трехъ-хлористымъ фосфоромъ; то получается бурая масса, которая отдаетъ водѣ хлористый водородъ, фосфористую и пиррофосфорную кислоту, а въ осадкѣ оставляетъ красный фосфоръ. Такимъ образомъ красный фосфоръ выдѣляется здѣсь изъ соединенія ниже температуры, которая одна была бы достаточна для образованія его изъ бѣлаго. Конечно этотъ фактъ не даетъ права заключать, что фосфористая кислота или трехъ-хлористый фосфоръ содержатъ красный фосфоръ въ своемъ составѣ, потому что образованіе его могло произойти уже по выдѣленіи изъ соединенія. Но если ту же смѣсь нагревать не до 170°, а только до 79°, то получается тоже пиррофосфорная кислота и хлористый водородъ, но вмѣстѣ съ тѣмъ получается не красный фосфоръ, а желтое аморфное вещество состава  $P_4HO$ . Это очень постоянное вещество нерастворимое ни въ какихъ жидкостяхъ. Готье, основываясь на составѣ и свойствахъ этого соединенія, высказалъ предположеніе, что оно заключаетъ фосфоръ въ состояніи, близкомъ къ красному. Другое подобное соединеніе получалъ онъ при дѣйствіи большого количества (сразу) воды на іодистый фосфоръ. При этомъ образуются: іодистый водородъ, фосфористая и фосфорноватистая кислота и желтое вещество состава  $P_5H_3O$ . Это послѣднее соединеніе, тоже какъ  $P_4HO$ , нерастворимо во всѣхъ обыкновенныхъ растворителяхъ. При нагреваніи въ струѣ индифферентнаго газа при 135° это вещество выдѣляетъ  $PH_3$ , при 275° можно достигнуть постояннаго вѣса остатка, и тогда онъ имѣетъ составъ  $P_{13}H_3O_3 = 3P_4HO + P$ . Около 350° начинаетъ перегоняться изъ него бѣлый фосфоръ. Такимъ образомъ мы имѣемъ здѣсь уплотненныя соединенія фосфора, относящіяся къ этому металлоиду такъ же, какъ гумусобразныя вещества относятся къ углероду. И подобно тому, какъ въ этихъ послѣднихъ уголь является предѣломъ уплотненія соединеній, такъ и красный фосфоръ можетъ считаться какъ предѣлъ уплотненія фосфористыхъ соединеній, описанныхъ Готье. Это подтверждается тѣмъ, что при реакціи хло-

<sup>1)</sup> Gautier, C. R. 76, 47.

ристаго фосфора на фосфористую кислоту можно получать по производу красный фосфоръ или соединеніе  $P_4HO$ , смотря по тому, производить ли реакцію при высокой или при низкой температурѣ. Кромѣ того красный фосфоръ, подобно углю, представляетъ различныя видоизмѣненія, смотря по температурѣ, которой онъ подвергается; чѣмъ выше температура, тѣмъ плотнѣе красный фосфоръ. Кристаллическій красный фосфоръ въ этомъ случаѣ будетъ аналогомъ графита.

Но еще раньше Готье были извѣстны соединенія, которыя допускаютъ возможность существованія въ нихъ уплотненнаго или красного фосфора. Это соединеніе фосфора съ сѣрюю. Верцелюсъ показалъ <sup>1)</sup>, что нѣкоторые соединенія фосфора съ сѣрюю могутъ существовать въ двухъ изомерныхъ состояніяхъ: въ видѣ жидкости и въ видѣ твердаго аморфнаго, красного или оранжеваго вещества. Такіе изомеры извѣстны для  $P_4S$  и  $P_2S$ . Жидкіе изомеры получаютъ сплавленіемъ бѣлаго фосфора съ сѣрюю и застываютъ ниже  $0^\circ$  въ безцвѣтную массу. Красное видоизмѣненіе  $P_4S$  получается изъ жидкаго изомера нагрѣваніемъ его съ безводнымъ углекислымъ натромъ. Красное видоизмѣненіе  $P_2S$  получается переводомъ жидкаго въ соединеніе съ сѣристымъ марганцомъ и разложешемъ этого соединенія соляною кислотою. Красныя видоизмѣненія при перегонкѣ переходятъ въ свои жидкіе изомеры; жидкіе изомеры легче загораются чѣмъ красные.

*Углеродъ.* Для углерода принимаютъ обыкновенно 3 изомерныхъ состоянія: алмазъ, графитъ и уголь. Графитъ и уголь представляютъ однако много видоизмѣненій, и нѣкоторыя изъ этихъ видоизмѣненій представляютъ переходъ отъ угля къ графиту. Вообще между углемъ и графитомъ существуетъ гораздо меньшая разница, чѣмъ между каждымъ изъ нихъ и алмазомъ. Такъ что является даже мысль различать собственно только 2 главныхъ состоянія: уголь и алмазъ, подобно тому какъ отличаютъ красный и бѣлый фосфоръ. Такое сближеніе алмаза съ бѣлымъ фосфоромъ, а угля съ краснымъ уже дѣлалось Шенбейномъ. Но если уголь и графитъ дѣйствительно представляютъ большое сходство съ аморфнымъ и кристаллическимъ краснымъ фосфоромъ, то нельзя сказать того же объ алмазѣ и бѣломъ фосфорѣ. Мы видѣли, что бѣлый фосфоръ представляетъ состояніе фосфора гораздо болѣе активное, чѣмъ красное видоизмѣненіе. Напротивъ того, алмазъ является самымъ инертнымъ состояніемъ углерода. Алмазъ бываетъ исключительно природнымъ продуктомъ, и способы образованія его—если не считать показаній Дебре, нуждающихся въ подтвержденіи, объ образованіи алмаза изъ угля при дѣйствіи на него сильнѣйшаго гальваническаго тока, — остаются совершенно неизвѣстны. Вообще алмазъ представляетъ очень загадочное состояніе углерода, не имѣющее аналоговъ въ другихъ элементахъ

<sup>1)</sup> См. Gmelin, Handb. I, 653; 1852.

Но состоянія углерода не исчерпываются 3 приведенными. Поглощеніе тепла при образованіи изъ углерода ацетилену, сѣринстаго углерода и ціана, быстрое возрастаніе теплоемкости его при возвышеніи температуры, и нѣкоторые другіе факты заставляютъ думать, что при очень высокихъ температурахъ уголь переходитъ въ другое болѣе активное состояніе, въ которомъ онъ можетъ существовать въ свободномъ видѣ только при высокихъ температурахъ и въ которомъ онъ находится въ своихъ простѣйшихъ соединеніяхъ, представляющихъ при обыкновенной температурѣ газы или очень летучія жидкости. Если искать среди состояній углерода аналоговъ состояніямъ фосфора, то этотъ газообразный углеродъ вѣроятно и будетъ истиннымъ аналогомъ бѣлаго фосфора.

3 извѣстныхъ состоянія углерода, а также 4-е, гипотетическое, сейчасъ упомянутое, представляютъ повидимому химическую изомерию: Алмазь, графитъ и уголь не только различаются по своимъ физическимъ свойствамъ, но и отношеніемъ къ химическимъ реагентамъ. Кромѣ того графитъ способенъ повидимому входить въ соединенія, какъ таковой, т. е. подобно сложному радикалу. Что же касается гипотетическаго газообразнаго углерода, то онъ является какъ мономеръ тѣхъ состояній этого элемента, которыя мы имѣемъ при обыкновенной температурѣ.

Алмазь и уголь при дѣйствіи высокой температуры, напр. при накаливаніи электрическимъ токомъ, переходитъ въ графитъ. Уголь выдѣляется изъ углеродистыхъ соединеній или дѣйствіемъ жара, или дѣйствіемъ нѣкоторыхъ реактивовъ; напр. изъ углекислыхъ солей можно выдѣлать уголь натріемъ, фосфоромъ; калий выдѣляетъ уголь изъ жидкой углекислоты и пр. Особенно замѣчательны случаи выдѣленія угля изъ окиси углерода, открытый Штамеромъ и подтвержденный впоследствии Грунеромъ; этотъ случай замѣчается при дѣйствіи окиси углерода на окисъ желѣза ниже краснакапельнаго жара (около 300°).

Алмазь имѣетъ наибольшій удѣльный вѣсъ (3,5) и наименьшую теплоемкость (0,1469 по Реньо, при обыкновенной температурѣ); онъ обладаетъ самую большую твердость и однимъ изъ самыхъ малыхъ коэффициентовъ расширенія отъ тепла изъ всѣхъ извѣстныхъ веществъ. По Физо, коэффициентъ линейнаго расширенія его при + 40° 0,00000118; меньше его коэф. расш. Физо наблюдалъ только у закиси мѣди, именно 0,00000093. Алмазь не проводитъ электричество. Графитъ имѣетъ уд. в. меньше алмаза, но выше угля (2,14—2,273), тоже и теплоемкость средняя между теплоемкостями этихъ двухъ изомеровъ (0,1970—0,2019, Реньо); коэф. линейнаго расширенія отъ тепла при 40° 0,00000786; графитъ хорошо проводитъ электричество. Уголь имѣетъ наименьшій удѣльный вѣсъ (1,57), наибольшій коэф. расширенія отъ тепла (0,00002078 для антрацита) и наи-

большую теплоемкость (0,2415, Реньо) изъ всѣхъ 3 видоизмѣненій углерода; онъ проводитъ электричество, но хуже чѣмъ графитъ; также болѣе худой проводникъ тепла, чѣмъ этотъ послѣдній.

Всѣ 3 состоянія, будучи накалены въ присутствіи кислорода, горятъ, образуя углекислоту, но съ различною легкостью. Алмазъ и графитъ горятъ очень трудно, нѣкоторыя разности графита горятъ труднѣе алмаза и даже не могутъ поддерживать своего горѣнія, т. е. скоро тухнуть, если не поддерживать ихъ накаленное состояніе нагрѣваніемъ извнѣ. Алмазъ, графитъ и уголь различаются, какъ показали Броди и Бертелло<sup>1)</sup>, своимъ отношеніемъ къ смѣси азотной кислоты и бертолетовой соли. На алмазъ при 60° эта смѣсь вовсе не дѣйствуетъ. Изъ графита образуется такъ называемая графитовая окись, а изъ угля гумусообразныя вещества, совершенно отличныя по свойствамъ и по реакціямъ отъ графитовой окиси.

Графитовая окись была открыта Броди, который назвалъ ее *графитовою кислотою*. Но она не имѣетъ свойствъ кислоты, и потому Бертелло переименовалъ ее въ графитовую окись. Она имѣетъ составъ  $C_{11}H_4O_5$  и представляетъ аморфное вещество, ни въ чемъ нерастворимое. Физическія свойства ея нѣсколько различны при приготовленіи изъ разныхъ видоизмѣненій графита (природнаго, графита изъ чугуна, электрическаго графита), и она представляетъ то желтоватыя чешуйки, то коричневыя порошкы. При нагрѣваніи она разлагается съ значительнымъ выдѣленіемъ тепла, иногда даже съ пламенемъ и выдѣляетъ черное вещество. При осторожномъ нагрѣваніи до 270° превращается въ новое соединеніе *пирографитовую окись*, причѣмъ выдѣляются вода, углекислота и окись углерода. Пирографитовая окись представляетъ черный порошокъ, который при новой обработкѣ бертолетовою солью и азотною кислотою превращается совершенно въ растворимые продукты. При дѣйствіи іодоводорода на графитовую окись при 280° она превращается въ *гидрографитовую окись*, содержащую больше водорода, чѣмъ первоначальное вещество. Это бурое вещество, ни въ чемъ нерастворимое и переходящее обратно въ графитовую окись при дѣйствіи азотной кислоты и бертолетовой соли. При дѣйствіи смѣси сѣрной и азотной кислоты на графитъ получается соединеніе, содержащее въ своемъ составѣ, кромѣ графита, водородъ, кислородъ и элементы сѣрной кислоты. Это вещество чернаго цвѣта, похоже по виду на графитъ и ни въ чемъ нерастворимое<sup>2)</sup>. При накалываніи это вещество превращается въ чрезвычайно объемистую массу очень легкихъ, закрученныхъ черныхъ листочковъ, похожихъ на чайныя листья; при этомъ выдѣляются пары сѣрной кислоты. Эта рыхлая

<sup>1)</sup> Brodie, Jahresb. f. Ch. 1859, 68. Berthelot, ib. 1869, 241.

<sup>2)</sup> Уголь при обработкѣ смѣсью сѣрной и азотной кислоты переходитъ въ растворъ, изъ котораго вода осаждаетъ черное вещество.

масса при сжатии под гидравлическим прессомъ превращается въ плотное вещество со свинцовымъ блескомъ. Такимъ образомъ графитъ способенъ образовывать цѣлый рядъ своеобразныхъ соединений, въ которыхъ онъ вѣроятно предшествоуетъ подобно сложному радикалу, и изъ которыхъ повидимому можетъ снова выдѣляться.

Теплота горѣнія 1 гр. древеснаго угля, по Андрьосу 8080 мал. кал., плаз + 97 б. к. на 1 пай С; теплота горѣнія 1 гр. графита 7778 мал. к., тоже для алмаза 7824 м. к. Такимъ образомъ графитъ, по крайней мѣрѣ нѣкоторыя разности его, заключаетъ наименьшее количество потенциальной энергій изъ изомеровъ углерода.

Что касается 4-го, гипотетическаго, состоянія углерода, то къ признаку его пришли различными путями. Какъ кажется, Бертелло былъ первый <sup>1)</sup>, который высказалъ, что уголь представляетъ полимерное или уплотненное состояніе углерода. Соображенія, которыя заставляютъ это принимать, слѣдующія.

Уголь образуется рядомъ постепеннаго уплотненія углеводородовъ или гидратовъ углерода при дѣйствіи жара. При этомъ повторяется по мѣрѣ возвышенія температуры большое число разъ одна и та же реакція, состоящая въ соединеніи нѣсколькихъ молекулъ углеводорода съ выдѣленіемъ водорода или нѣсколько молекулъ гидрата углерода съ выдѣленіемъ воды. Такимъ образомъ уголь является какъ предѣлъ такого рода уплотненій, и потому естественно, что молекула его должна быть велика, какъ у очень сложнаго полимера. Затѣмъ свойства угля, его неплавкость, нерастворимость и нелетучесть совершенно не согласуются со свойствами простѣйшихъ его соединений. Мы знаемъ, что въ большинствѣ случаевъ плавкость и летучесть веществъ уменьшаются при вхожденіи ихъ въ соединенія, т. е. точки плавленія и кипѣнія возвышаются. Здѣсь же мы видимъ обратное. Твердые уголь и сѣра даютъ незамерзающую и очень летучую жидкость сѣринистый углеродъ. Нелетучій уголь даетъ несгущаемый газъ, окисъ углерода. Углекислота представляетъ газъ труднѣе сгущаемый, чѣмъ сѣринистый ангидридъ, съ нимъ аналогично составленный, не смотря на то, что уголь несравненно труднѣе летучъ, чѣмъ сѣра, и т. п.

Уголь, графитъ и алмазъ представляютъ быстрое возрастаніе теплоемкости при возвышеніи температуры, совершенно несравнимое съ обыкновенно наблюдаемымъ возрастаніемъ теплоемкости при повышеніи температуры другихъ твердыхъ веществъ. По Веберу <sup>2)</sup> алмазъ при 200° имѣетъ втрое

<sup>1)</sup> Berthelot, Ann. de Chim. Phys. [4], 9, 475; 1866 и ib. 18, 174; 1869. Послѣ Бертелло ту же мысль развивали Менделѣевъ и Томсенъ.

<sup>2)</sup> Weber Berl. Ber. 1872, 303.



большую теплоемкость, чѣмъ при 0°. Это измѣненіе теплоемкости указываетъ на какое-то превращеніе угля, притомъ въ состояніе болѣе простое.

Наконецъ уголь обладаетъ способностью образовывать соединенія невзрывчатые и вообще сравнительно постоянныя, и вмѣстѣ съ тѣмъ происходящія изъ элементовъ съ поглощеніемъ тепла. Таковы: ацетиленъ, сѣрный углеродъ и ціанъ. Сюда же должно отнести то явленіе, что при соединеніи углерода съ первымъ паемъ кислорода (для образованія CO) выделяется меньше тепла, чѣмъ при соединеніи со вторымъ, т. е. когда окись углерода переходитъ въ углекислоту. При образованіи 1 пая CO выделяется +29,9 к., при образованіи 1 пая CO<sub>2</sub> (изъ угля) выделяется +96,9, слѣдовательно болѣе чѣмъ *втрое* выдѣленія тепла при образованіи першаго окисла. Обыкновенно же элементы выдѣляютъ приблизительно одинаковыя количества тепла и съ первымъ и со вторымъ паемъ кислорода, слѣд. съ 2-мя паями O выдѣленіе тепла приблизительно только *вдвое* больше выдѣленія тепла съ 1 паемъ O, такъ бываетъ напр. при образованіи SnO и SnO<sub>2</sub>; закись образуется изъ олова съ выдѣленіемъ +73,8, а оловянная кислота (изъ олова) съ выдѣленіемъ +145,4.

Я не буду останавливаться на химическихъ изомерахъ другихъ элементовъ, *селена, кремнія и бора*. Они менѣе изучены, чѣмъ предъидущіе. Для моей же цѣли достаточно было представить только типическіе случаи химическихъ изомеровъ между элементами. Изъ изложеннаго описанія изомеровъ кислорода, сѣры, фосфора и углерода видно, что, собственно говоря, полимерія установлена только для изомеровъ кислорода и отчасти для сѣры, потому что доказана плотностью паровъ. Для другихъ же элементовъ полимерныя отношенія весьма вѣроятны по выше изложеннымъ соображеніямъ, но не доказаны вполне. Во всякомъ же случаѣ мы не знаемъ сколько паевъ элемента соединяются вмѣстѣ для образованія которагонибудь полимернаго состоянія изъ числа описанныхъ, кромѣ озона и парообразной сѣры при 440—1000°.

*Полимеры соединеній, образованныхъ двумя элементами. Азотноватая окись NO<sub>2</sub>*. Это жидкость, кипящая при +26,7° и имѣющая при низкихъ температурахъ значительно большую плотность пара, чѣмъ при высокихъ. При низкихъ температурахъ (ниже ся точки кипѣнія) плотность пара приближается къ предѣлу 3,179, что соответствуетъ мол. вѣсу N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, тогда какъ при 154° она 1,58 и при 183° 1,57, что соответствуетъ молекулярному вѣсу NO<sub>2</sub> (вычисл. пл. пара 1,589). Сильное уменьшеніе плотности пара азотноватой окиси было указано первоначально Плейферомъ и Ванглиномъ (1861 г.), затѣмъ подтверждено Мюлеромъ, и наконецъ Девишемъ и Тростомъ (1867). Рядомъ съ этимъ замѣчается, что по мѣрѣ возвышенія температуры, какъ жидкая, такъ и газообразная азотноватая окись тем-

нѣтъ болѣе и болѣе. При  $-20^{\circ}$  она застываетъ въ безцвѣтные кристаллы. Жидкая азотноватая окись уже при  $0^{\circ}$  имѣетъ замѣтный желтый цвѣтъ, онъ усиливается болѣе и болѣе по мѣрѣ приближенія къ точкѣ кипѣнія. Пары азотноватой окиси при обыкновенной температурѣ, какъ извѣстно, краснобурого цвѣта, но при  $-10^{\circ}$  они слабо желтаго цвѣта; напротивъ того, при высокихъ температурахъ они болѣе темнаго цвѣта; при  $183^{\circ}$  они кажутся почти черными и едва прозрачными даже въ тонкихъ слояхъ. Эти два факта: сильное уменьшеніе плотности пара и рѣзкое измѣненіе поглощательной способности по отношенію къ свѣту, заставляютъ принимать, что азотноватая окись при возвышеніи температуры претерпѣваетъ измѣненіе болѣе глубокое, чѣмъ обыкновенное физическое измѣненіе, сопровождающее нагрѣваніе веществъ. Предѣлы, между которыми измѣняется плотность пара при различныхъ температурахъ, именно показываютъ, что здѣсь должно быть полимерное превращеніе: при низкихъ температурахъ имѣется  $N_2O_4$ , а при высокихъ  $NO_2$ . Въ промежуточныхъ же температурахъ существуетъ въ парахъ смѣсь обоихъ состояній. Зная плотность пара можно вычислить по формулѣ Наумана <sup>1)</sup> процентное содержаніе обоихъ изомеровъ въ смѣск. Измѣненіе поглощательной способности показываетъ вмѣстѣ съ тѣмъ, что вещество  $N_2O_4$  безцвѣтно и въ жидкомъ, и въ парообразномъ состояніи, тогда какъ его мономеръ  $NO_2$  имѣетъ (въ газообразномъ состояніи) чернобурый цвѣтъ. Сале (въ 1868 г.) подтвердилъ эти заключенія, показавъ, 1) что при той температурѣ, при которой пары азотноватой окиси безцвѣтны, плотность ихъ соответствуетъ  $N_2O_4$ ; 2) что цвѣтъ паровъ азотноватой окиси при какой нибудь температурѣ оказывается именно такимъ, какимъ должно его ожидать, если предположить, что эти пары образованы смѣсью безцвѣтныхъ паровъ  $N_2O_4$  съ окрашенными парами  $NO_2$ , въ той пропорціи, какая вычисляется на основаніи плотности пара при этой температурѣ. Чтобы доказать послѣднее онъ сравнивалъ окрашиваніе столба паровъ данной температуры съ окрашиваніемъ столба паровъ температуры  $+26,7^{\circ}$ , и опредѣлялъ при какомъ отношеніи длины обоихъ столбовъ они кажутся одинаково окрашенными. Тогда оказалось, что длины одинаковаго окрашиванія относятся между собою обратно вычисленному содержанію паровъ  $NO_2$  при двухъ сравниваемыхъ температурахъ <sup>2)</sup>.

Спектръ поглощенія окрашенныхъ паровъ азотноватой окиси, слѣдовательно молекулы  $NO_2$ , полосатый. Темный цвѣтъ паровъ и полосатость спектра поглощенія напоминаетъ іодъ; съ іодомъ и вообще съ галоидами соединеніе

<sup>1)</sup> См. с. 586.

<sup>2)</sup> Подробнѣе о полимеріи  $NO_2$  см. Naumann, Thermochemie, 62, 1869; гдѣ приведена вся относящаяся сюда литература.

$\text{NO}_2$  раздѣляетъ еще способность замѣщать водородъ углеводородовъ и углеводородныхъ остатковъ въ органическихъ веществахъ, сохраняя общій химическій характеръ. Чрезъ замѣщеніе водорода соединеніемъ  $\text{NO}_2$ , производимое-впрочемъ не прямо азотистою окисью, а азотною кислотою, изъ которой она при этомъ образуется, получаютъ такъ называемыя нитро-соединенія. Напр. изъ фенола,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ , получается нитрофенолъ  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)\text{O}$ , подобный хлорфенолу  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$ , іодъ-фенолу  $\text{C}_6\text{H}_5\text{JO}$  и пр. Напротивъ того, соединеніе  $\text{N}_2\text{O}$ , не можетъ замѣщать 1 пай водорода.

Ціанъ извѣстенъ въ двухъ изомерныхъ состояніяхъ, въ видѣ газа, плотность котораго отвѣчаетъ вѣсу  $\text{C}_2\text{N}_2$ , и въ видѣ твердаго бураго вещества, параціана, вѣсъ молекулы котораго неизвѣстенъ. Превращенія одного изомера въ другой были изучены Тростомъ и Готфеллемъ <sup>1)</sup>. Параціанъ выше  $500^\circ$  образуетъ газъ, который оказывается ціаномъ. Обратнo параціанъ образуется въ моментъ выдѣленія ціана изъ ціанистаго серебра или ціанистой ртути. Въ этихъ случаяхъ параціанъ образуется ниже  $500^\circ$ . Но и при нагреваніи ціана одного, выше  $500^\circ$ , онъ превращается частью въ параціанъ. Эти два противоположныя превращенія совершаются при однихъ и тѣхъ же температурахъ съ различною скоростью: параціанъ превращается въ ціанъ гораздо скорѣе, чѣмъ обратнo ціанъ въ параціанъ. Это тѣмъ замѣчательно, что первое превращеніе должно сопровождаться поглощеніемъ тепла, второе же выдѣленіемъ тепла, и обыкновенно первыя превращенія совершаются труднѣе и медленнѣе, чѣмъ вторыя <sup>2)</sup>. Такъ какъ при высокихъ температурахъ могутъ совершаться оба противоположныя превращенія, то они другъ друга ограничиваютъ, и превращеніе происходитъ до тѣхъ поръ, какъ получится извѣстное давленіе газообразнаго ціана, определенное для каждой температуры. Эти предѣльныя упрукости, или упрукости превращенія, при разныхъ температурахъ были слѣдующія <sup>3)</sup>:

Температура	Упрукость превращенія	Температура	Упрукость превращенія
502°	54 мм.	599°	275 мм.
506	56 »	601	318 »
559	123 »	629	868 »
575	129 »	640	1310 »
587	157 »		

При  $860^\circ$  параціанъ превращается въ ціанъ вполне. Количество параці-

<sup>1)</sup> Troost et Hautefeuille, C. R. 66, 735, 795 (1868); подробнѣе съ изображеніемъ приборовъ въ Annales de l'École Normale [2], 2, 253; 1873.

<sup>2)</sup> Подобное же явленіе наблюдается при образованіи и разложеніи сложныхъ эфировъ, первое совершается съ поглощеніемъ тепла, но происходитъ быстрѣе втораго.

<sup>3)</sup> Онъ измѣрялись непосредственно ртутнымъ манометромъ.

ана, образующагося при разложеніи ціанюровъ ртути и серебра, тоже зависитъ отъ давленія выдѣлявшагося ціана и температуры. При той же температурѣ процентное количество ціана перешедшаго въ параціанъ бываетъ тѣмъ больше, чѣмъ больше давленіе, слѣдовательно, чѣмъ въ меньшемъ объемѣ запертаго пространства нагревается одинъ и тотъ же вѣсъ вещества. Но при разныхъ температурахъ при одномъ и томъ же окончательномъ давленіи ціана, получается тѣмъ большее процентное содержаніе, чѣмъ ниже температура. Такимъ образомъ при  $350^{\circ}$  при окончательномъ давленіи 14 атм. 34% ціана получилась въ видѣ параціана, подъ окончательнымъ давленіемъ въ 34 атмосфер. получилось 40% параціана; при  $440^{\circ}$  подъ окончательнымъ давленіемъ въ 65 атмосфер. получилось тоже 40% параціана, и т. п.

*Углеводороды.* Полимерныя отношенія между углеводородами очень многочисленны, и полное изложеніе ихъ принадлежитъ органической химіи. Здѣсь же придется ограничиться обзоромъ главнѣйшихъ чертъ этого рода полимеровъ.

Цѣлый рядъ полимеровъ происходитъ изъ *ацетиленна*  $C_2H_2$ . Въ одной изъ прежнихъ главъ упоминалось уже, что при дѣйствіи жара на ацетиленъ изъ него образуются  $C_4H_4$ ,  $C_6H_6$  (бензолъ),  $C_8H_8$  (стиролъ),  $C_{10}H_{10}$  (водородистый нафталинъ). Такимъ образомъ изъ  $C_2H_2$  происходятъ:  $(C_2H_2)_2$ ,  $(C_2H_2)_3$ ,  $(C_2H_2)_4$ ,  $(C_2H_2)_5$ ; послѣдній уже очень непостояненъ и легко теряетъ  $H_2$ , превращаясь въ  $C_{10}H_8$  (нафталинъ). Такъ что при  $(C_2H_2)_5$  по видимому достигается уже предѣлъ полимеріи ацетиленна, по крайней мѣрѣ при высокихъ температурахъ <sup>1)</sup>. Но способность уплотняться на этомъ не останавливается, потому что ацетиленъ можетъ сочетаться со своими собственными полимерами, выдѣляя въ тоже время водородъ; и чѣмъ дальше, тѣмъ больше водорода выдѣляется, такимъ образомъ получаютъ углеводороды еще болѣе сложные, чѣмъ нафталинъ, напр. антраценъ  $C_{14}H_{10}$  и др. Предѣломъ уплотненія, какъ уже упоминалось, является уголь.

Полимеры ацетиленна представляютъ плотность пара въ 3, 4, 5 разъ болѣе чѣмъ ацетиленъ <sup>2)</sup>. Сверхъ того молекулярный вѣсъ ихъ, какъ равный молекулярному вѣсу ацетиленна, взятому  $n$  разъ, устанавливается химическими реакціями, напр. продуктами замѣщенія. Такъ для бензола известны  $C_6H_5Cl$ ,  $C_6H_4Cl_2$ ,  $C_6H_3Cl_3$ ,  $C_6H_2Cl_4$ ,  $C_6HCl_5$ ,  $C_6Cl_6$ , представляющіе рядъ веществъ, постепенно измѣняющихся въ своихъ свойствахъ, но мѣрѣ замѣщенія водорода хлоромъ, и плотность пара которыхъ отвѣчаетъ написаннымъ здѣсь молекулярнымъ вѣсамъ.

Одновременно съ возрастаніемъ плотности пара и вѣса молекулы замѣчается здѣсь уменьшеніе летучести. Ацетиленъ газъ, бензолъ, стиролъ и

<sup>1)</sup> При дѣйствіи тажаго разряда полимерія идетъ вѣроятно дальше, ср. ниже наблюденія Тенаровъ.

<sup>2)</sup> Полимеръ  $(C_2H_2)_2 = C_4H_4$  ближе не изслѣдованъ.

гидронафталинъ жидкости; бензолъ кипитъ при  $81^{\circ}$ , стиролъ при  $146^{\circ}$ , гидронафталинъ ( $C_{10}H_{10}$ ) при  $205^{\circ}$ . Образование этихъ полимеровъ по всей вероятности совершается съ выдѣленіемъ тепла. При дѣйствіи довольно высокаго жара эти углеводороды способны возрождать ацетиленъ; но образование его не совершается чисто, какъ напр. возрожденіе ціана изъ параціана, но усложнено цѣлымъ рядомъ побочныхъ реакцій, напр. образованіемъ еще болѣе уплотненныхъ продуктовъ ацетилена, выдѣленіемъ водорода и пр.

Полимеры ацетилена, между которыми находятся стиролъ и твердые аморфные углеводороды, какъ показали Тенары и подтвердилъ Бертелло, образуются также при дѣйствіи тихаго разряда на ацетиленъ. При дѣйствіи сѣрной кислоты и потомъ воды или щелочи, ацетиленъ тоже даетъ продукты, заключающіе полимеры ацетилена.

Самъ ацетиленъ можетъ быть разсматриваемъ, какъ полимеръ углеводорода  $C_2H_2$ , который въ свободномъ состояніи неизвѣстенъ, но входитъ въ соединенія, какъ радикалъ, напр. хлороформъ  $(CH)Cl_3$ , трисульфометиновая кислота  $(CH)(HSO_3)_3$ , метилъ-діаминъ  $(CH)(NH)(NH_2)$ , и др. Всѣ эти соединенія могутъ быть однако группированы и иначе, а потому радикалъ  $C_2H_2$  въ нихъ фиктивный.

Между углеводородами существуетъ цѣлый гомологическій рядъ, т. е. рядъ соединеній, отличающихся въ составѣ другъ отъ друга на  $n$  ( $C_2H_2$ ), который вмѣстѣ съ тѣмъ есть рядъ полимеровъ другъ друга. Это такъ называемые *олефины*, низшій гомологъ которыхъ *этиленъ*  $C_2H_4$  и которые всѣ составлены по общей формулѣ  $C_nH_{2n}$ . Несмотря на то, что они находятся въ полимерномъ отношеніи другъ къ другу, ихъ нельзя получить по произволу одинъ изъ другаго. Напр. неизвѣстно полученіе бутилена  $C_4H_8$  или гексилена  $C_6H_{12}$  изъ этилена. Такимъ образомъ только въ некоторыхъ случаяхъ удается прямо превратить одинъ олефинъ въ другой. Къ числу такихъ переходовъ принадлежитъ случай, подробно изученный Бутлеровымъ, представляемый превращеніемъ изобутилена  $C_4H_8$  въ изодибутилень  $C_8H_{16}$ .

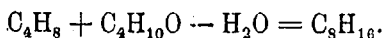
Низшій гомологъ олефиновъ этиленъ, находясь въ свободномъ состояніи, не полимеризуется при дѣйствіи разбавленной, крѣпкой или дымящейся сѣрной кислоты ни на холоду, ни при нагреваніи до  $200^{\circ}$ ; при нагреваніи съ фтористымъ боромъ онъ тоже не измѣняется <sup>1)</sup>. Такимъ образомъ этиленъ не переходитъ въ свои полимеры въ такихъ условіяхъ, въ которыхъ его гомологи легко полимеризуются. Но полимеры этилена образуются въ моментъ выдѣленія этого газа при нагреваніи спирта съ сѣрною кислотой. При этомъ образуется масло (*винное масло*), заключающее сѣру и представляющее какой-то сѣрниокислый эфиръ; при дѣйствіи на него воды или

<sup>1)</sup> Бутлеровъ и Горанновъ Ж. Х. О. 1873, [1], 302.

щелочей получаютъ 2 углеводорода, представляющіе полимеры этилена, одинъ изъ нихъ жидкій (*легкое винное масло*), кип. при  $280^{\circ}$ , другой кристаллическій (*калѣбора виннаго масла*). О вѣсѣ молекулы и ихъ химическихъ свойствахъ ничего неизвѣстно <sup>1)</sup>).

*Пропиленъ*  $C_3H_6$ , полимеризуется при дѣйствіи сѣрной кислоты (Бертелло) или фтористаго бора (Бутлеровъ и Горяиновъ), а также въ моментъ выдѣленія его изъ соединений. Прунье <sup>2)</sup> нашелъ, что если дѣйствовать на бромистый пропиленъ амальгамой натрія, или цинкомъ и соляной кислотой, или цинкомъ и уксусной кислотой, то образуются вмѣстѣ съ газообразнымъ пропиленомъ цѣлый рядъ его полимеровъ. Реакція сопровождается значительнымъ выдѣленіемъ тепла. Изъ образующихся здѣсь полимеровъ удалось выдѣлить 2, изъ которыхъ одинъ, судя по точкѣ кипѣнія  $70-80^{\circ}$ , есть дипропиленъ,  $C_6H_{12}$ , а другой, кипящій при  $330-340^{\circ}$ , вѣроятно гексапропиленъ,  $C_{15}H_{30}$ .

Изъ трехъ изомерныхъ бутиленовъ,  $C_4H_8$ , полимеры получены только изъ *изо-бутилена*, кипящаго при  $-8^{\circ}$  и которому даютъ на основаніи его реакцій и происхожденія, такую группировку  $CH_2:C(CH_3)_2$ . При дѣйствіи на него сѣрной кислоты образуется нѣсколько полимеровъ, изъ которыхъ самый простѣйшій есть *изо-трибутиленъ*,  $C_{12}H_{24}$ , кип. при  $173-176^{\circ}$  (Бутлеровъ и Горяиновъ). Чѣмъ меньше разбавлена кислота водою, тѣмъ больше образуется высшихъ полимеровъ. Болѣе простой полимеръ *изо-дибутиленъ*,  $C_8H_{16}$ , получается въ моментъ выдѣленія *изо-бутилена* изъ третичнаго бутильнаго спирта при дѣйствіи сѣрной кислоты при  $100^{\circ}$  <sup>3)</sup>). *Изо-дибутиленъ* кип. при  $102,5^{\circ}$ , уд. в. 0,734 при  $0^{\circ}$  и коэф. расширенія отъ тепла при  $0-25^{\circ}$  0,00114. Вѣсѣ его молекулы установленъ плотностью пара и реакціями. Обратный переходъ его къ бутилѣну неизвѣстенъ. Напротивъ того онъ легко образуетъ производныя съ  $C_8$ , а при окисленіи получаютъ съ  $C_8$  (октиловая кислота),  $C_7$  (метиль-амиль-кетонъ),  $C_6$  (триметилоуксусная кислота) и  $C_3$  (ацетонъ). Бутлеровъ полагаетъ, что *дипзобутиленъ* при полученіи его изъ третичнаго бутильнаго спирта и сѣрной кислоты не образуется простымъ уплотненіемъ *изобутилена* въ моментъ его выдѣленія изъ спирта, но посредствомъ болѣе сложной реакціи. Эта реакція состоитъ во взаимодѣйствіи выдѣлившагося *изобутилена* съ избыткомъ третичнаго спирта подъ вліяніемъ воду-отнимающаго вещества, сѣрной кислоты:

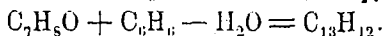


<sup>1)</sup> См. Gmelin, Handb. d. Ch. VI, 536; 1859.

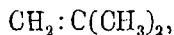
<sup>2)</sup> Prunier, C. R. 76, 98; 1873.

<sup>3)</sup> Бутлеровъ, Ж. Х. О. 1877, [1], 38.

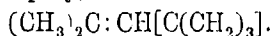
Такое толкованіе кажется довольно правдоподобнымъ, если принять въ расчетъ, что В. Мейеру удалось произвести подобный синтезъ углеводорода изъ ароматическаго спирта и бензола подъ впливомъ тоже сѣрной кислоты. Онъ нашелъ <sup>1)</sup>, что бензиловый спиртъ  $C_6H_5 \cdot CH_2(OH)$  съ бензоломъ даютъ при дѣйствіи сѣрной кислоты дифенилъ-метанъ,  $CH_2(C_6H_5)_2$ :



Группировка углерода въ изодибутиленъ, на сколько она выражается въ продуктахъ окисленія, какъ показалъ Бутлеровъ, лучше согласуется съ подобнымъ способомъ образованія изодибутилена, чѣмъ при допущеніи простой полимеризаціи изобутилена <sup>2)</sup>. Съ другой стороны, эти же самыя соображенія заставляютъ видѣть въ диизобутиленъ не простой полимеръ, а полимеръ и вмѣстѣ съ тѣмъ метамеръ. Дѣйствительно для изобутилена самая вѣроятная группировка



а изо-дибутиленъ, по Бутлерову, есть



Такимъ образомъ, въ изобутиленъ было 2 группы метила ( $CH_3$ ), и слѣдовательно въ 2 молекулахъ его 4 группы  $CH_3$ ; а въ диизобутиленъ ихъ 5.

Полимеры вышнихъ гомологовъ бутилена менѣе изслѣдованы. Діамиленъ,  $C_{10}H_{20}$  (кп. при  $160^\circ$ ), образуется изъ амплена (кп. при  $35^\circ$ ) при дѣйствіи сѣрной кислоты, а также вмѣстѣ съ ампленомъ, тетра-ампленомъ (кп. при  $320^\circ$ ) и другими продуктами при нагреваніи амилевога спирта броженія съ хлористымъ цинкомъ. По Бертело образованіе діамплена изъ амплена сопровождается (при  $+13^\circ$ , когда дѣйствующее и происходящее вещество жидко) выдѣленіемъ  $+11,8$  б. к. на  $C_{10}H_{20}$ . Каприленъ  $C_8H_{16}$  при дѣйствіи крѣпкой сѣрной кислоты тоже превращается въ полимеръ и т. д.

Много полимеровъ группируется около углеводородовъ состава  $C_{10}H_{16}$  или такъ называемыхъ *терпеновъ*. Сами терпены могутъ быть разсматриваемы какъ полимеры углеводородовъ  $C_5H_8$ . Это замѣчаніе основывается не на одномъ только разсмотрѣніи формулы терпеновъ, но и на нѣкоторыхъ фактическихъ связяхъ между углеводородами  $C_5H_8$  и  $C_{10}H_{16}$ . Одинъ изъ полимеровъ терпена, заключающійся въ каучукѣ, даетъ при сухой перегонкѣ

<sup>1)</sup> V. Meyer, Berl. Ber. 1873, 963. Гемильянъ подобнымъ же образомъ произвелъ синтезъ трифенилъ-метана,  $C_{18}H_{15}$ , изъ бензгидрола,  $C_{13}H_{12}O$  и бензола.

<sup>2)</sup> Если толкованіе Бутлерова объ образованіи изо-дибутилена вѣрно, то должно при помощи сѣрной кислоты изъ смеси третичнаго бутильяго спирта съ различными олефинами получать болѣе сложные олефины, содержащіе другое число аевъ углерода чѣмъ изодибутиленъ.

углеводородъ *изопренъ*, состава  $C_5H_8$  и кипящій при  $38^\circ$ . По наблюдѣніямъ Бушарда (1875) этотъ углеводородъ при нагреваніи 10 часовъ при  $280$ — $290^\circ$  въ атмосферѣ углекислоты, превращается въ различные вещества, въ числѣ которыхъ оказывается терпенъ  $C_{10}H_{16}$ ; кипящій около  $180^\circ$  и обладающій лимоннымъ запахомъ. Затѣмъ терпены, по наблюдѣніямъ Бертелло, при нагреваніи съ іодистымъ водородомъ при  $280^\circ$  даютъ рядомъ съ предѣльнымъ углеводородомъ  $C_{10}H_{22}$ , еще пентакъ  $C_5H_{12}$ . Наконецъ Бауеръ перешелъ отъ амилена къ терпену, превращая  $C_5H_{10}$  въ диамиленъ  $C_{10}H_{20}$  и выделяя изъ него 4 пая водорода посредствомъ брома <sup>1)</sup>. Такимъ образомъ слѣды связи между терпенами и углеводородами  $C_5H_8$  существуютъ, но она всетаки не ясна.

Изъ  $C_{10}H_{16}$  получаютъ полимеры двумя способами: простымъ нагреваніемъ и дѣйствіемъ нѣкоторыхъ реагентовъ. Теребенъ, т. е. главная составная часть обыкновеннаго терпентиннаго масла, по Бертелло <sup>2)</sup>, не измѣняется ниже  $250^\circ$ ; при болѣе высокихъ температурахъ онъ медленно превращается въ свои изомеры, частью того же молекулярнаго вѣса, частью увеличеннаго, т. е. въ полимеры. Между послѣдними находится, главнымъ образомъ *метатеребенъ*  $C_{20}H_{32}$ , представляющій густую жидкость, кипящую выше  $360^\circ$ , слѣдовательно на  $200^\circ$  выше первоначальнаго вещества. Послѣ 42 часовъ нагреванія при  $300^\circ$  <sup>3/4</sup> всего углеводорода переходятъ въ метатеребенъ. Основываясь на точкѣ кипѣнія, удѣльномъ вѣсѣ и густотѣ жидкости, Бертелло принялъ метатеребенъ за полимеръ теребенена, а составъ хлоргидрата заставлялъ его предположить именно удвоенный молекулярный вѣсъ. Но плотность пара его не была опредѣлена. Метатеребенъ имѣетъ вращательную способность, какъ и углеводородъ, изъ котораго онъ произошелъ; но она измѣнена.

Раньше Бертелло Девиль получилъ полимеръ теребенена при нагреваніи его съ крѣпкою сѣрною кислотою и назвалъ его *колофеномъ*. Здѣсь колофенъ образуется одновременно съ теребеномъ (изомернымъ теребенену) и цимоломъ, имѣющимъ составъ  $C_{10}H_{14}$ ; кромѣ того образуются сѣринистая кислота и вода. Основываясь на плотности пара, даютъ колофену тотъ же молекулярный вѣсъ, какъ метатеребенену, т. е.  $C_{20}H_{32}$  <sup>3)</sup>. Это тоже гу-

<sup>1)</sup> Изъ амилена, чрезъ выдѣленіе водорода бромомъ, получается *валериленъ*  $C_5H_8$ , изомерный съ изопреномъ; при полимеризаціи валерилена сѣрною кислотою терпены не получаютъ, а самый низшій полимеръ, какъ и при дѣйствіи сѣрной кислоты на изобутиленъ, представляетъ утроенную молекулу  $C_{15}H_{24}$ .

<sup>2)</sup> Berthelot, Chimie Organique fondée sur la synthèse II, 692; 1860.

<sup>3)</sup> Девиль полагаеетъ, что колофенъ есть *дитеребенъ*, т. е. полимеръ углеводорода  $C_{10}H_{16}$ , называемаго теребеномъ, получаемого изъ разныхъ изомеровъ терпеновъ и представляющаго жидкость, недѣйствующую на поляризованный свѣтъ.



стая жидкость, болѣе плотная, чѣмъ теребененъ и кипящая при  $320^{\circ}$ . По наблюденіямъ Бертелло, фтористый боръ дѣйствуетъ на теребененъ еще сильнѣе сѣрной кислоты, потому, что 1 часть его превращаетъ 160 ч. теребентена на холоду съ значительнымъ выдѣленіемъ тепла; тогда какъ нужно брать на 1 часть углеводорода  $\frac{1}{4}$  ч. крѣпкой сѣрной кислоты, чтобы на холоду совершенно лишить его вращательной способности. Различныя кислоты даже органическія, напр. уксусная, лимонная, а также хлориды металловъ (напр. Zn, Ca, K) тоже превращаютъ при нагреваніи теребененъ въ полимеры и изомеры, но слабѣе, чѣмъ два приведенные реагента.

Въ недавнее время Рибанъ <sup>1)</sup> указалъ еще одинъ реактивъ, способный полимеризовать терпены. Это трех-хлористая сурьма. Она дѣйствуетъ на теребененъ очень энергично, выдѣляя тепло и превращая его въ твердый полимеръ, *тетратеребентенъ*,  $C_{40}H_{64}$ , представляющій аморфное, прозрачное, желтоватое вещество, похожее на колофоній. При этомъ образуется также нѣсколько колофена. Въ то время какъ колофонъ вовсе не дѣйствуетъ на поляризованный свѣтъ, при образованіи тетра-теребентена, несмотря на большее уплотненіе углеводорода, вращательная способность сохраняется. Тетра-теребененъ имѣетъ уд. в. 0,977 при  $0^{\circ}$  (уд. в. теребентена 0,876 при  $0^{\circ}$ , уд. в. колофена 0,913), плавится ниже  $100^{\circ}$ , постепенно размягчаясь. Не перегоняется безъ разложенія, которое начинается въ темнокрасномъ жару; при этомъ образуются изомеры съ меньшимъ молекулярнымъ вѣсомъ. Тетратеребененъ нерастворимъ въ спиртѣ, тогда какъ колофонъ и теребененъ въ спиртѣ растворяются. При разложеніи тетратеребентена дѣйствіемъ жара изъ него образуются терпены, растворимые въ спиртѣ. Молекулярный вѣсъ тетратеребентена Рибанъ вывелъ изъ состава его хлоридрата  $C_{40}H_{64}.HCl$ . Замѣчательно, что тетратеребененъ, несмотря на свое физическое постоянство, представляетъ вещество легко окисляющееся на воздухѣ, гораздо легче чѣмъ многіе жидкіе терпены съ меньшимъ молекулярнымъ вѣсомъ. Если оставить его на воздухѣ въ мелкоиздробленномъ видѣ при  $40^{\circ}$ , то въ теченіи нѣсколькихъ мѣсяцевъ онъ поглощаетъ до  $12\%$  кислорода.

Въ природѣ тоже встрѣчаются полимеры углеводорода  $C_{10}H_{16}$ . Изъ нихъ одинъ, полуторный (или тройной  $C_5H_8$ ), находится въ эфирномъ масле кубебы. Этотъ полимеръ, кубебенъ  $C_{15}H_{24}$ , кипитъ около  $260^{\circ}$ , жидокъ, уд. в. 0,929, вращаетъ плоскость поляризаціи; плотность пара неизвѣстна, но даетъ соединенія  $C_{15}H_{24}.2HCl$  и  $C_{15}H_{24}.H_2O$ . Каучукъ и гуттаперча заключаютъ твердые полимеры углеводородовъ  $C_{10}H_{16}$ , молекулярныя вѣса этихъ полимеровъ неизвѣстны.

<sup>1)</sup> Riban, Ann. de Chim. Phys. [5], 6, 1; 1875.

Извѣстны еще полимерныя превращенія стирола  $C_8H_8$ . Этотъ углеводородъ (жидкость кипящая при  $145^\circ$ ), представляющій самъ полимеръ ацетиленъ, при долгомъ нагреваніи при  $200^\circ$  или въ теченіи  $1/2$  часа при  $240^\circ$  превращается въ твердый полимеръ *метастирола*. Это сопровождается значительнымъ выдѣленіемъ тепла. *Метастиролъ* снова переходитъ въ стиролъ, который перегоняется, если долго нагревать его. *Метастиролъ* при дѣйствіи дымящейся азотной кислоты даетъ нитропродуктъ, изомерный съ тѣмъ, какой получається изъ стирола. *Мета-нитро-стиролъ* представляетъ аморфное вещество нерастворимое въ спиртѣ, а нитро-стиролъ представляетъ кристаллическое вещество растворимое въ спиртѣ. *Метастиролъ* не растворяется въ большей части жидкостей, въ которыхъ стиролъ растворяется (Бланъ и Гофманъ <sup>1)</sup>). При дѣйствіи іода или крѣпкой сѣрной кислоты на стиролъ образуются какіе-то смолистые продукты; можетъ быть тоже полимеры стирола. Эрленмейеръ получилъ *дистиролъ*  $C_{18}H_{16}$ , нагревая стиролъ съ хлористымъ водородомъ до  $170^\circ$  (*метастиролъ* при этомъ не образуется). *Дистиролъ* даетъ съ бромомъ соединеніе  $C_{16}H_{16}Br_2$ . При долгомъ нагреваніи до  $200^\circ$  *дистиролъ* не переходитъ въ *метастиролъ*.

Гомологи бензола,  $C_nH_{2n-2}$ , не смотря на свою непредѣльность, неспособны образовать полимеры. Въ этомъ отношеніи, какъ и вообще въ ихъ малой способности къ реакціямъ соединенія, они похожи на гомологи формена.

*Соединенія, образованныя тремя и четырьмя элементами.* Изъ числа соединеній, образованныхъ болѣе чѣмъ двумя элементами, полимеры извѣстны пока только между такими, которыя содержатъ углеродъ. Мы видѣли впрочемъ, что и въ бинарныхъ соединеніяхъ большинство случаевъ полимеріи принадлежитъ углеродистымъ веществамъ.

Извѣстно главнымъ образомъ 3 группы соединеній, заключающихъ по 3 и по 4 элемента и способныхъ давать полимеры: *цианистыя соединенія, альдегиды* и нѣкоторые *непредѣльные алкалоиды*. Но нѣтъ сомнѣнія, что при болѣемъ знакомствѣ съ непредѣльными органическими соединеніями и въ другихъ группахъ органическихъ веществъ будутъ найдены полимеры.

Изъ *цианистыхъ* соединеній полимерія доказана у сплывной кислоты (HCN), циановой кислоты (HCNO), хлористаго и бромистаго ціана (CNCI и CNBr), у ціанаміда ( $CH_2N_2$ ), у эфировъ синильной (нитрилы) и циановой кислотъ. Изъ всѣхъ этихъ случаевъ полимеріи лучше другихъ изучена полимерія циановой кислоты. Открытая еще Велеромъ и Либихомъ, въ послѣднее время она была предметомъ изученія тѣхъ же двухъ физико-химиковъ, которые изслѣдовали полимерію ціана <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> См. Gmelin, Handb. VI, 375; 1859.

<sup>2)</sup> См. Gmelin, Handb. II, 446 и V, 142, 154; 1848—1852. Troost et Hauteville, C. R. 77, 1345 и Ann. de l'Ec. Narm., 1. c.,

Сильжеприготовленная циановая кислота, представляющая безцветную жидкость, уже при 0° сама собою, в течение часа превращается совершенно в один из своих полимеров, циамелидъ. При обыкновенной температурѣ самопроизвольное превращеніе совершается въ нѣсколько минутъ, при чемъ выдѣляется много тепла и происходитъ взрывъ. Пары циановой кислоты при обыкновенной температурѣ тоже превращаются въ циамелидъ, но превращеніе происходитъ гораздо медленнѣе. Циамелидъ, который здѣсь образуется, представляетъ аморфное, бѣлое вещество, нерастворимое въ водѣ и переходящее въ паръ не иначе, какъ превращаясь снова въ циановую кислоту. Молекулярный вѣсъ циамелида неизвѣстенъ. Циамелидъ можетъ быть превращенъ въ другой полимеръ циановой кислоты, кислоту циануровую. Этотъ переходъ можетъ быть совершенъ двояко: или нагреваніемъ циамелида одного долгое время при 150° и выше (Троостъ и Готфейль), или раствореніемъ его въ водномъ вѣдкомъ кали, и прибавленіемъ затѣмъ кислоты (Либихъ и Велеръ). Циануровая кислота имѣетъ молекулярный вѣсъ  $C_3N_3H_3O_3$ , т. е. представляетъ трижды уплотненную циановую кислоту, что доказывается составомъ ея солей, напр. извѣстны  $C_3N_3HK_2O_3$ ,  $C_3N_3H_2KO_3$  и пр. Циануровая кислота представляетъ кристаллическое безцветное вещество, растворимое въ водѣ, но довольно трудно; при нагреваніи даетъ пары циановой кислоты.

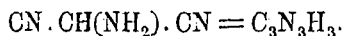
Троостъ и Готфейль показали, что циамелидъ и циануровая кислота не образуютъ паровъ циановой кислоты ниже 150°. При 440° превращеніе полимеровъ въ циановую кислоту происходитъ очень быстро, но при этомъ отчасти разлагается сама циановая кислота. Ниже 350° циановая кислота не показываетъ разложенія. Въ промежуткѣ 140—350° превращеніе паровъ циановой кислоты въ ея полимеры и обратно неполное, но ограничено предѣльною упругостью. При различныхъ температурахъ эта упругость превращенія слѣдующая:

Температура	Упругость превращенія	Температура	Упругость превращенія
160°	56 мм.	227°	180 мм.
170	68 »	251	285 »
180	94 »	330	740 »
195	125 »	350	1200 »
215	157 »		

Эти упругости наблюдались непосредственно, при чемъ циамелидъ или циануровая кислота нагревалась въ безвоздушныхъ сосудахъ и упругость газа считывалась на ртутномъ манометрѣ. Результаты получались одинаковыя, брали ли циамелидъ, или циануровую кислоту. По достиженіи извѣстной температуры ртуть въ манометрѣ поднимается нѣкоторое время, и затѣмъ остается постоянною, какъ бы долго не нагревали. Если возвысить температуру по достиженіи этой предѣльной упругости, то ртуть снова поднимается; но если затѣмъ возвратиться къ прежней температурѣ, то и упругость мало

по малу возвращается къ прежней величинѣ. Быстрота, съ которою устанавливается предѣльная упругость, очень различна при разныхъ температурахъ, и, какъ всегда, она возрастаетъ при возвышеніи температуры. Такъ при 150—200°, если передъ тѣмъ нагревали до болѣе высокой температуры, нужно нѣсколько дней, чтобы установилась упругость, свойственная какой нибудь температурѣ, лежащей въ этомъ интервалѣ. Тогда какъ при 250° достаточно для этого бываетъ нѣсколько часовъ. Превращеніе паровъ циановой кислоты въ полимеръ при 100° еще болѣе медленно, чѣмъ при 150—200°. Выше 150° изъ циановой кислоты получается циануровая, ниже 150° циамелидъ. Упругость превращенія при какой нибудь температурѣ не зависитъ отъ вѣсоваго количества полимера, приходящагося на известный объемъ запечатанаго пространства, если только полимеръ находится въ избыткѣ.

Полимеръ синильной кислоты <sup>1)</sup>, по всей вѣроятности  $C_3N_3H_3$ , былъ полученъ при дѣйствіи свѣта или нагреванія до 60° на смѣсь безводной синильной кислоты съ эпихлоргидриномъ (Ланге). Но онъ получается и при нагреваніи одной синильной кислоты или ея воднаго раствора въ запаянной трубкѣ до 100° (Виперманъ). При этомъ исчезаетъ вся синильная кислота и превращается въ черную твердую массу. Реакція сопровождается значительнымъ выдѣленіемъ тепла. Здѣсь образуется однако нѣсколько продуктовъ, неизслѣдованныхъ ближе, полимеръ же извлекается изъ смѣси эфиромъ. Онъ представляетъ безцвѣтное кристаллическое вещество, очень нестойкое. При нагреваніи онъ начинаетъ чернѣть при 140°, около 180° плавится и немного выше точки плавленія разлагается со взрывомъ, выдѣляя пары синильной кислоты, и оставляя твердое черное вещество. При нагреваніи съ водою въ числѣ различныхъ продуктовъ получается такъ называемая азульмовая кислота, темнобурое аморфное вещество растворимое въ щелочахъ. Подобное этому послѣднему или тождественное съ нимъ вещество получается при сохраненіи синильной кислоты, если она содержитъ слѣды аміака. Весьма вѣроятно, что при сохраненіи синильная кислота медленно претерпѣваетъ полимерное превращеніе и изъ полимера уже образуется азульмовая кислота. Полимеръ синильной кислоты при нагреваніи съ баритомъ или хлороводородомъ даетъ гликоколь ( $C_2H_5NO_2$ ), углекислоту и аміакъ. Эта реакція собственно и дала поводъ принимать въ полимерѣ утроенную молекулу синильной кислоты. Виперманъ полагаетъ, что приведенное сейчасъ разложеніе лучше всего объясняется, если признать полимеръ синильной кислоты за нитриль амидо-малоновой кислоты:



<sup>1)</sup> О полимерѣ синильной кислоты, см. Lange, Berl. Ber. 1873, 99. Wippermann, ib. 1874, 767. Ср. также Жирардъ, въ Ж. Х. О. 1877, [2], 220.

Въ такомъ случаѣ полимеръ синильной кислоты будетъ въ тоже время ея метамеромъ.

Хлористый и бромистый цианъ имѣють твердые полимеры  $C_3N_3Cl_3$  и  $C_3N_3Br_3$ . Устроение молекулъ принимается въ нихъ на томъ основаніи, что при дѣйствіи воды переходить въ циануровую кислоту. Твердый хлористый цианъ и образуется изъ нея при дѣйствіи пятихлористаго фосфора. Твердый хлорцианъ получается изъ жидкаго при сохраненіи его въ запаянной трубкѣ, а твердый бромистый цианъ получается изъ своего мономера нагреваніемъ въ запаянной трубкѣ до  $140^\circ$ .

*Цианамидъ*,  $(CN)NH_2 = CH_2N_2$ , имѣеть два полимера: дициандіамидъ  $C_2H_4N_4$  и меламинъ  $C_3H_6N_6$ . Цианамидъ представляетъ кристаллическое легко плавкое вещество (т. пл.  $40^\circ$ ); его полимеры тоже кристалличны, но плавятся гораздо выше. Дициандіамидъ плавится при  $205^\circ$ . Цианамидъ легко растворимъ въ эфирѣ, его полимеры нерастворимы въ эфирѣ; дициандіамидъ растворимъ въ спиртѣ (какъ и цианамидъ), но меламинъ нерастворимъ въ спиртѣ. Дицианъ-діамидъ образуется при нагреваніи цианамидъ, или при дѣйствіи на него сѣрной кислоты (слабой и крѣпкой), а также фосфорной кислоты (Бауманъ) или при слабомъ нагреваніи воднаго раствора цианамидъ въ присутствіи небольшого количества аміака или анілина. Если замѣстить въ цианамидѣ водородъ серебромъ или мѣдью, то изъ полученныхъ соединеній сѣроводородъ возрождаетъ не цианамидъ, а его полимеръ дицианъ-діамидъ (Вельштейнъ и Гейтеръ). Образование дицианъ-діамидъ изъ цианамидъ при нагреваніи его одного сопровождается значительнымъ выдѣленіемъ тепла, но реакція нечистая, потому что образуется  $NH_3$  и другіе продукты. Дициандіамидъ при нагреваніи переходитъ частью въ меламинъ, образуя въ тоже время и другіе продукты. Если дицианъ-діамидъ нагревается быстро, то образуется также нѣсколько цианамидъ (Дрексель). Кислоты, аміакъ, щелочи понижаютъ температуру, при которой цианамидъ полимеризуется; всѣ эти реактивы дѣйствуютъ на цианамидъ при нагреваніи въ водномъ растворѣ или даже при простомъ стояніи при обыкновенной температурѣ. Въ сухомъ видѣ цианамидъ разлагается при  $150^\circ$ ,

Всѣ вышеупомянутыя цианистые соединенія заключающія водородъ, т. е.  $HCN$ ,  $HCNO$ ,  $CH_2N_2$ , могутъ образовать вещества, отличающіяся отъ первоначальныхъ только тѣмъ, что въ нихъ водородъ замѣщенъ углеводородными радикалами, т. е. метиломъ, этиломъ, фениломъ и пр. Эти замѣщенія не совершаются прямо, а различными косвенными способами, основанными частью на двойныхъ разложеніяхъ, частью на разложеніи болѣе сложныхъ соединеній. Такимъ замѣщеніемъ синильная кислота даетъ нитрилы, циановая кислота даетъ эфиры циановой кислоты, а цианамидъ образуетъ замѣщенные цианамиды. Всѣ эти замѣщенные продукты обладаютъ въ свою очередь

способностью образовывать полимеры, как и тѣ водородистыя соединенія, изъ которыхъ они произошли.

Нитрилы при дѣйствіи металлическаго калия утробиваются въ своихъ молекулахъ и образуютъ вещества со свойствами алкалоидовъ. Изъ укученаго нитрила, или цианистаго метила ( $C_2H_3N$ ), получается кіанметилитъ  $C_6H_5N_3$ , изъ проіонитрила или цианистаго этила ( $C_3H_5N$ ) получается кіанэтилитъ  $C_9H_{15}N_3$ , изъ бензонитрила или цианистаго фенила ( $C_7H_5N$ ) получается кіафинитъ. Одинъ сложный нитрилъ, такъ называемый цианоугольный эфиръ  $(CN)(C_2H_5)CO_2 = C_4H_5NO_2$  (жидкость, кип. при  $115^\circ$ ), переходитъ въ кристаллическій полимеръ, плавящійся при  $164^\circ$ , при стояніи съ бромомъ при обыкновенной температурѣ (Ведиге).

Ціановые эфиры полимеризуясь утробиваются и переходятъ въ ціануровые эфиры. Такъ ціановый фенилъ,  $CNO(C_6H_5)$ , въ прикосновеніи съ ничтожнымъ количествомъ триэтиль-фосфина переходитъ въ ціануровый фенилъ (Гофманъ).

Этиль-ціанамидъ,  $(CN)(C_2H_5)HN = C_3H_6N_2$ , переходитъ въ свой полимеръ, триэтиль-меламинъ, при простомъ выпариваніи его воднаго раствора (Гофманъ). Фениль-ціанамидъ переходитъ въ трифениль-меламинъ быстро при нагреваніи въ водяной банѣ, и медленно при обыкновенной температурѣ. Метиль-ціанамидъ, по Бауману, тоже быстро переходитъ въ свой полимеръ при кипяченіи воднаго или спиртоваго раствора, и медленно при сохраненіи его при обыкновенной температурѣ; во влажномъ воздухѣ кристаллы метиль-ціанамида превращаются въ полимеръ быстрѣе чѣмъ въ сухомъ.

Значительная часть извѣстныхъ *альдегидовъ* представляютъ явленіе полимеріи. Упомяну о главнѣйшихъ.

*Муравьиный альдегидъ*,  $CH_2O$ , по изслѣдованіямъ Гофмана получается въ видѣ мономера только въ паряхъ или въ водномъ растворѣ. Водный растворъ при выпариваніи даетъ твердое аморфное вещество трудно растворимое въ водѣ и представляющее полимеръ муравьиаго альдегида. Это вещество, называемое триоксиметиленомъ, открыто Бутлеровымъ раньше, чѣмъ былъ извѣстенъ мономеръ этого вещества. Если нагревать триоксиметиленъ при  $150^\circ$  въ колоколѣ надъ ртутью (въ отсутствіи воздуха), то онъ переходитъ въ паръ, по при этомъ совершается изомерное превращеніе. Полученный паръ показываетъ плотность, соответствующую молекулѣ  $CH_2O$ , и слѣдовательно заключаетъ настоящій муравьиный альдегидъ. По охлажденіи до обыкновенной температуры этотъ паръ очень медленно превращается въ свой полимеръ, триоксиметиленъ, и потому упругость пара убываетъ очень медленно, чего, какъ извѣстно, не бываетъ, когда происходитъ простое сжиженіе паровъ, несопровождаемое образованіемъ химическаго соединенія или изомернымъ превращеніемъ. Что молекула триоксиметилена тройная, заклю-

чаютъ изъ того, что тиоуравниный альдегидъ, представляющій тотъ же муравьиный альдегидъ, но въ которомъ кислородъ замѣщенъ серою, существуетъ въ видѣ тройной молекулы  $C_3H_6S_3$ , что въ свою очередь слѣдуетъ: 1) изъ плотности пара  $C_3H_6S_3$  и 2) изъ состава соединеній тиоальдегида съ металлическими солями.

Для *укуснаго альдегида*  $C_2H_4O$  известно много полимеровъ, но большинство ихъ вмѣстѣ съ тѣмъ и метамеры. Полимерию неусложненную метамерією представляютъ вѣроятно только 2 вещества: метальдегидъ и паральдегидъ. Молекулярный вѣсъ метальдегида неизвѣстенъ, а паральдегидъ по плотности пара представляетъ утроенный альдегидъ  $C_6H_{12}O_3$ . Кроме же этихъ двухъ, въ полимерномъ отношеніи къ альдегиду находятся: соединеніе альдегида съ окисью этилена, полученное Вюрцемъ (нагрѣваніемъ альдегида съ глицолемъ), альдолъ (представляющій альдегидо-спиртъ), укусный этилъ, масляная кислота и вѣроятно многія другія соединенія. Всѣ перечисленные сейчасъ полимеры альдегида имѣютъ молекулярную формулу  $C_2H_8O_2$ , т. е. представляютъ по эмпирическому составу удвоенный альдегидъ; для нѣкоторыхъ изъ нихъ эта молекула установлена опредѣленіемъ плотности пара, для другихъ химическими реакціями.

Метальдегидъ и паральдегидъ известны уже давно, но окончательно изучены Кекуле и Цинке <sup>1)</sup>. Метальдегидъ при обыкновенной температурѣ представляетъ кристаллическое вещество, способное возгорѣться не плавясь; онъ нерастворимъ въ водѣ, между тѣмъ какъ альдегидъ смѣшивается съ водою во всѣхъ пропорціяхъ. Паральдегидъ,  $C_6H_{12}O_3$ , при обыкновенной температурѣ есть жидкость, кипищая значительно выше альдегида: въ то время какъ альдегидъ кипитъ при  $21^\circ$ , паральдегидъ кипитъ при  $124^\circ$ . Ниже  $+10^\circ$  паральдегидъ застываетъ въ кристаллическую массу, которая затѣмъ плавится при  $+10,5^\circ$ ; альдегидъ не застываетъ ни при какой температурѣ. Удѣльный вѣсъ паральдегида при  $15^\circ$  0,998; уд. в. альдегида 0,8009 при  $0^\circ$ .

Метальдегидъ образуется изъ альдегида преимущественно при низкихъ температурахъ, а паральдегидъ—при среднихъ. Чистый альдегидъ не превращается въ полимеры при сохраненіи; но если онъ содержитъ хотя бы незначительныя примѣси нѣкоторыхъ веществъ, то изъ него мало по малу образуются полимеры. При нагрѣваніи чистаго альдегида или съ водою въ запаянной трубкѣ до  $100^\circ$  онъ тоже не измѣняется (Гейтеръ и Картмель, Либенъ). Если къ альдегиду прибавить незначительное количество хлористоводороднаго газа, хлорокиси углерода ( $COCl_2$ ), сернистаго ангидрида или слабой серной кислоты, и тотчасъ затѣмъ сильно охладить, то выдѣляются

<sup>1)</sup> Kekule u. Zincke, Liebig's Ann. 162, 125 (1872); тамъ же приведена вся предшествующая литература о полимерахъ альдегида.

кристаллы метальдегида. Но при этомъ всегда только незначительная часть альдегида переходитъ въ метальдегидъ, количество котораго не увеличивается при долгомъ стояннн. Одновременно съ метальдегидомъ образуется нѣсколько паральдегида. Хлористый кальцій или очень небольшое количество хлористаго цинка могутъ превращать альдегидъ въ метальдегидъ при обыкновенной температурѣ <sup>1)</sup>. Кегуле и Цинке замѣчали, что альдегидъ, повидному чистый, если небольшое количество его сохраняется въ объемистыхъ сосудахъ, тоже образуетъ метальдегидъ. Что вызываетъ въ этомъ случаѣ превращеніе альдегида, неизвѣстно. Метальдегидъ можетъ быть превращенъ обратно въ альдегидъ, частью уже при возгонкѣ. При нагреванн въ запаянной трубкѣ при 112—115°, метальдегидъ превращается вполнѣ въ свой мономеръ.

Паральдегидъ образуется изъ альдегида тоже при дѣйствн на него слѣдовъ  $\text{HCl}$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ . Мы видѣли, что образованіе паральдегида происходитъ уже въ охладительной смѣси, вмѣстѣ съ метальдегидомъ. Но тогда образуется его мало. Напротивъ того тѣ же реактивы при обыкновенной температурѣ образуютъ его въ значительномъ количествѣ, можетъ быть даже, при нѣкоторыхъ предосторожностяхъ, превращая весь альдегидъ въ паральдегидъ. Образованіе паральдегида въ этихъ условнхъ происходитъ довольно быстро и сопровождается значительнымъ выдѣленіемъ тепла; такъ что температура можетъ подняться до 40° <sup>2)</sup>. Паральдегидъ переходитъ обратно въ альдегидъ при перегонкѣ съ слабою сѣрною кислотой, съ  $\text{HCl}$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ . Но при употребленн соляной кислоты или фосгена для обратнаго превращенія, въ дистиллатъ переходитъ вмѣстѣ съ альдегидомъ и превращающій реактивъ, т. е.  $\text{HCl}$  или  $\text{COCl}_2$ , которые, какъ упомянуто выше, при обыкновенной температурѣ обладаютъ также способностью превращать альдегидъ въ паральдегидъ. И потому въ этомъ случаѣ дистиллатъ черезъ нѣкоторое время нагревается самъ собою и вновь превращается въ паральдегидъ. Въ отсутствн этихъ примѣсей паральдегидъ перегоняется безъ разложенія и, какъ мы видѣли, позволяетъ даже измѣрить его плотность пара при нагреванн.

О химическихъ свойствахъ метальдегида мало извѣстно. Какъ кажется, онъ относится къ реактивамъ болѣе индифферентно, чѣмъ альдегидъ; такъ триметиламинъ на него не дѣйствуетъ, тогда какъ альдегидъ превращается этимъ веществомъ въ альдегидную смолу (мои наблюденія). Что же касается паральдегида, то извѣстно: 1) что онъ входитъ въ реакціи труднѣе чѣмъ

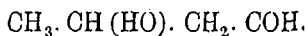
<sup>1)</sup> Уксусная кислота не превращаетъ альдегидъ въ его полимеры.

<sup>2)</sup> Паральдегидъ образуется также при нагреванн альдегида съ иодистымъ этиломъ до 100°, при чемъ иодистый этилъ остается безъ измѣненія. Цѣль образуетъ паральдегидъ при обыкновенной температурѣ (Либенъ).



альдегидъ, и некоторыя характерныя реакціи альдегида на немъ не удаются; 2) что если удастся получить изъ паральдегида, какое нибудь производное соединеніе, то обыкновенно оно бываетъ тоже самое, какое образуется теми же реактивами изъ альдегида. Въ подтвержденіе перваго положенія можно указать, что паральдегидъ вовсе не реагируетъ съ аміакомъ; тогда какъ альдегидъ тотчасъ соединится съ нимъ, образуя альдегидъ-аміакъ  $C_2H_4O.NH_3$ . Хлоръ дѣйствуетъ на паральдегидъ слабѣе, чѣмъ на альдегидъ. Съ аміачнымъ растворомъ азотнокислаго серебра паральдегидъ не образуетъ характернаго для альдегидовъ серебрянаго зеркала, выдѣленіе серебра происходитъ здѣсь съ трудомъ и въ видѣ чернаго порошка. Съ жѣлтымъ кали не даетъ альдегидной смолы и съ крѣпкою сѣрною кислотою на холоду чернѣетъ медленно, а не тотчасъ какъ альдегидъ. — Что касается втораго положенія, то оно подтверждается показаніями Гейтера, который нашелъ, что паральдегидъ при дѣйствіи пятихлористаго фосфора даетъ тотъ же продуктъ какъ альдегидъ, хлористый этилиденъ  $C_2H_4Cl_2$ ; а при нагреваніи съ укусунымъ ангидридомъ, получается тоже соединеніе съ укусунымъ ангидридомъ, какъ и изъ обыкновеннаго альдегида. Вѣроятно въ этихъ случаяхъ реакціи предшествуетъ превращеніе паральдегида въ мономеръ.

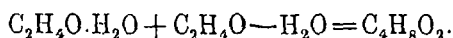
Полимеры-метамеры укусунаго альдегида крокъ альдоля, не получаются непосредственною полимеризаціею альдегида. Равно и изъ нихъ образованіе альдегида неизвѣстно. Альдоль полученъ Вюрцемъ при дѣйствіи водной соляной кислоты на альдегидъ при обыкновенной температурѣ въ теченіи нѣсколькихъ дней стоянія смѣси. Но возможно, что и здѣсь не прямо полимеризуется альдегидъ, а происходитъ какая нибудь болѣе сложная реакція. т. е. изъ альдегида образуется сперва какое нибудь производное отличное отъ него по составу, и это производное реагируя на избытокъ альдегида даетъ альдоль <sup>1)</sup>). Вюрцъ доказалъ, что альдоль имѣетъ одновременно свойства спирта и альдегида, и даетъ ему такой рациональный составъ



Поэтому возможно, что реакція происходитъ между гидратомъ альдегида и альдегидомъ, при чемъ хлористый водородъ отнимаетъ воду. Дѣйствительно альдегидъ растворяется въ водѣ съ значительнымъ выдѣленіемъ тепла, и потому здѣсь долженъ образоваться его гидратъ  $C_2H_4O.H_2O$ , группировку въ которомъ принимаютъ такую  $CH_3.CH(NO)_2$ . Весьма возможно, что этотъ гидратъ въ растворѣ при обыкновенной температурѣ находится въ состояніи диссоціаціи; и слѣдовательно имѣется смѣсь гидрата, альдегида и безводнаго альдегида. Изъ этой-то смѣси можетъ выдѣляться вода подѣ

<sup>1)</sup> Однимъ словомъ происходитъ нѣчто подобное тому, что совершается, по предположенію Вутлерова, при образованіи изодибутилена (см. с. 772)

вліяніемъ хлороводорода, который тоже стремится образовать гидратъ, и такимъ образомъ получается альдолъ:



Замѣчательно, что альдолъ въ свою очередь способенъ полимеризоваться. Свѣжеприготовленный онъ представляетъ густую безцвѣтную жидкость, которая подъ обыкновеннымъ давленіемъ не перегоняется безъ разложенія, но теряетъ воду и образуетъ кротоновый альдегидъ  $C_4H_6O$ . При нагреваніи же въ разреженной атмосферѣ онъ по мѣрѣ возвышенія температуры, превращается въ легкоподвижную жидкость и затѣмъ перегоняется. Свѣжеприготовленный дистиллатъ легко подвиженъ при обыкновенной температурѣ; но онъ скоро начинаетъ густѣть, уменьшается въ объемъ и выдѣляетъ при этомъ много тепла, такъ что температура можетъ подняться до  $54^\circ$ . При болѣе долгомъ стояніи, изъ густаго альдоля образуются кристаллы изомернаго паральдоля.

Для большей части другихъ альдегидовъ тоже известны полимеры. Такъ масляный альдегидъ,  $C_4H_8O$ , даетъ утроенный полимеръ,  $C_{12}H_{24}O_3$ <sup>1)</sup>, при дѣйствіи хлора, пятихлористаго фосфора и соляной кислоты. Хлораль,  $C_2H_3ClO$ , даетъ нерастворимый изомеръ при дѣйствіи сѣрной кислоты или при дѣйствіи слѣдовъ триметиламина. Валераль,  $C_5H_{10}O$ , переходитъ при дѣйствіи твердаго ѣдкаго кали при  $0^\circ$  въ полимеръ, представляющій густую жидкость, которая при перегонкѣ возрождаетъ валераль<sup>2)</sup>. Энантолъ,  $C_7H_{14}O$ , кипящій при  $152^\circ$ , при дѣйствіи азотной кислоты даетъ метэнантолъ кипящій выше  $230^\circ$  и твердѣющій на холоду; метэнантолъ не удается превратить обратно въ энантолъ. Акроленъ,  $C_3H_4O$ , даетъ метакроль, если соединить акроленъ съ хлороводородомъ и потомъ разложить это соединеніе ѣдкимъ кали. Метакроль, подобно паральдегиду, относится совершенно индифферентно къ амиаку и слабымъ щелочамъ, и трудно восстанавливается серебро изъ аміачнаго азотнокислаго серебра; онъ вновь превращается въ акроленъ, если остается въ прикосновеніи съ разбавленною соляною или сѣрною кислотою; при нагреваніи съ кислотами обратное превращеніе въ акроленъ происходитъ скорѣе. При дѣйствіи воднаго или спиртоваго ѣдкаго кали на акроленъ получается, по Клаусу, шестирной полимеръ акролена,  $C_{18}H_{24}O_6$ , названный имъ гексакролевою кислотою, потому что имѣетъ слабокислыя свойства. Молекулярный вѣсъ гексакролевою кислоты установленъ по анализу ея кальціевой и натровой соли. Она имѣетъ слабо кислую реакцію и можетъ выдѣлять углекислоту изъ соды. Гексакролевая кислота представляетъ аморфное вещество и образованіе ея изъ

1) Определена плотность пара при  $160^\circ$ .

2) Этотъ полимеръ, по моимъ наблюденіямъ, не соединяется съ амиакомъ.

акролеина сопровождается значительным выделением тепла. Гексакролевая кислота не реагирует съ амальгамой натрія, съ которой акролеинъ реагируетъ. Бензойный альдегидъ,  $C_7H_6O$ , даетъ кристаллическій полимеръ бензонинъ,  $C_{14}H_{12}O_2$ , при дѣйствіи раствора ѣдкаго кали; присутствие цианистаго кали значительно ускоряетъ превращеніе. Бензонинъ имѣетъ отчасти свойства спирта, но крайніе зѣрѣ приготовлены его янтарный и уксусный эфиры. Бензонинъ при перегонкѣ разлагается, при чемъ  $\frac{1}{3}$  его превращается въ бензойный альдегидъ, остальные  $\frac{2}{3}$  образуютъ другіе продукты.

Для *непредельныхъ алкалоидовъ*: пиридина  $C_5H_5N$  и пикалина  $C_6H_7N$ , извѣстно, что при дѣйствіи калия они переходятъ въ полимеры диниридинъ и дипикалинъ, образуя частію и другіе продукты. Эти полимеры представляютъ жидкости, кипящія значительно выше своихъ изомеровъ.

Изъ предыдущаго описанія полимеровъ видно, что можно отличать по превращенію ихъ въ свои мономеры и обратно 4. главныхъ рода полимеринъ:

1. Полимеръ существуетъ только при среднихъ температурахъ, при нагрѣваніи же онъ переходитъ въ мономеръ, который въ свою очередь, въ свободномъ состояніи можетъ существовать только при высокихъ температурахъ. Такимъ образомъ превращеніе одного изомернаго состоянія въ другое очень похоже на переѣзду главныхъ физическихъ состояній при измѣненіи температуры. Таковы превращенія углерода изъ летучаго состоянія въ мономерное, полимерія азотнатовой окиси, отчасти муравьиного альдегида и циановой кислоты.

2. Оба изомера, находящіеся въ полимерномъ отношеніи другъ къ другу, могутъ существовать при обыкновенной температурѣ въ сравнительно прочныхъ состояніяхъ. Но всякій разъ, когда получаютъ изъ нихъ производныя иначе составленныя, чѣмъ они сами, то оба видоизмѣненія, полимеръ и мономеръ, даютъ одни и тѣже производныя, обыкновенно тѣ, которыя отвѣчаютъ степени уплотненія мономера. Напр. альдегидъ и параальдегидъ даютъ производныя съ  $C_2$ , т. е. соответствующія альдегиду. Сюда же принадлежатъ акролеинъ и метакроль, альдолъ и параальдолъ, и вообще большая часть случаевъ обыкновенной полимеріи альдегидовъ; затѣмъ цианъ и парацианъ, озонъ и кислородъ. Здѣсь полимерія уже настолько прочна, что не исчезаетъ отъ переѣзды температуры, но не можетъ противостоятъ химическимъ взаимодействіямъ. Полимерія этого рода существуетъ не только въ жидкомъ или твердомъ состояніи, но можетъ сохраняться и при переходѣ въ газообразное состояніе.

3. Оба изомера не только существуютъ, какъ сравнительно прочныя состоянія при обыкновенной температурѣ, но могутъ входить въ соединенія и

сочетания, сохраняя свою полимерность. Но полимеръ все таки можно превращать въ мономеръ простымъ нагреваніемъ. Таковы красный фосфоръ и бѣлый, тетратеребененъ и теребененъ, метастиролъ и стиролъ, бензолъ или стиролъ въ сравненіи съ ацетиленомъ, бензонинъ въ сравненіи съ бензойнымъ альдегидомъ, полисинильная кислота и синильная кислота, дициандіамидъ и цианамидъ, твердый хлорціанъ и газообразный, и пр. Полимеры этого рода представляютъ различныя степени стойкости; полимерія можетъ сохраняться не во всѣхъ производимыхъ, а только въ нѣкоторыхъ, то въ большемъ, то въ меньшемъ числѣ ихъ. Циановая кислота въ свободномъ состояніи въ высшей степени нестойка при обыкновенной температурѣ, и въ этомъ отношеніи полимерія ея принадлежитъ къ 1-ой группѣ, но она даетъ производныя совершенно отличныя отъ циануровой кислоты и эти производныя могутъ существовать при обыкновенной температурѣ какъ прочныя состоянія. Такъ что по своимъ производнымъ, полимерія ея принадлежитъ къ 3-ей группѣ. Совершенно такое же отношеніе существуетъ между графитомъ и гипотетическимъ газообразнымъ углеродомъ.

4. Наконецъ четвертая группа заключаетъ такіе полимеры, которые не только даютъ различныя производныя со своими мономерами, но даже вовсе неспособны возрождать мономеръ при нагреваніи. Сюда принадлежатъ, сколько извѣстно до сихъ поръ, полимеры этиленнаго ряда (напр. изодибугиленъ), многіе полимеры альдегидовъ, напр. альдоль, масляная кислота, угусный этилъ въ сравненіи съ альдегидомъ, глюкозы въ сравненіи съ муравьинымъ альдегидомъ; сюда же принадлежатъ меламина и цианамидъ, и др.

Всѣ полимеры 4-ой группы, т. е. неспособные возрождать свой мономеръ, находятся съ нимъ съ метамерномъ отношеніи, т. е. въ нихъ по всей вѣроятности уже иная группировка составныхъ частей, чѣмъ въ мономерѣхъ. Но и въ тѣхъ случаяхъ, когда полимеры могутъ возрождать свои мономеры, очень часто полимерія сопровождается метамерією, напр. бензонинъ и бензойный альдегидъ, синильная и полисинильная кислота. Вообще значительная часть полимеровъ, способныхъ давать производныя не тождественныя съ производными мономеровъ, бываютъ въ тоже время метамерами. Но опять таки не всѣ, потому что напр. въ красномъ фосфорѣ мы не знаемъ иной группировки, какъ въ бѣломъ, потому что и тотъ, и другой для современной химіи неразложимыя вещества.

Уже упоминалось выше, что полимеры могутъ быть разсматриваемы, какъ соединенія своихъ мономеровъ другъ съ другомъ. Изъ приведенныхъ выше примѣровъ полимеріи видно, что по способу соединенія можно различать два случая: или нѣсколько молекулъ мономера соединяются между собою какъ элементы, или они соединяются какъ сложные радикалы, измѣняющіе свой составъ во время акта соединенія. Въ первомъ случаѣ мы имѣемъ простую

полимерію, во второмъ—полимерію, усложненную метамерією. Въ простой полимеріи измѣненіе соединяющихся веществъ не на столько сильно, чтобы разлагать ихъ, въ полимеріи—метамеріи оно доходитъ до разложенія одной группы и возростанія сложности другой на счетъ первой. Нѣкоторыя вещества могутъ повидимому соединяться другъ съ другомъ и тѣмъ, и другимъ способомъ. Напр. альдегидъ даетъ при дѣйствіи слѣдовъ безводной соляной кислоты паральдегидъ, представляющій простую полимерію, тогда какъ при дѣйствіи большаго количества водной соляной кислоты образуетъ полимеръ-метамеръ альдоля. Но еще не доказано, чтобы въ обоихъ случаяхъ реагировалъ альдегидъ прямо самъ собою. Если такой способъ реакціи въ высшей степени вѣроятенъ при образованіи паральдегида, то нельзя сказать того же самаго про образованіе альдоля, гдѣ болѣе сложный способъ образованія, напр. чрезъ посредство гидрата альдегида, столь же вѣроятенъ.

Сближеніе полимеровъ съ химическими соединеніями очень естественно, потому что здѣсь наблюдаются всѣ тѣ явленія, какъ и при образованіи химическихъ соединеній. Такъ мономеры соединяются между собою въ пайныхъ отношеніяхъ, это соединеніе сопровождается въ большинствѣ случаевъ значительнымъ выдѣленіемъ тепла, уплотненіемъ, уменьшеніемъ плавкости и летучести, уменьшеніемъ химической активности и пр. Способы образованія полимеровъ тѣже, какъ и способы образованія соединеній между разнородными веществами. Такъ нагреваніе переводитъ бѣлый фосфоръ въ красный, ацетиленъ въ бензолъ, ціанамидъ въ диціандіамидъ. Свѣтъ и электрическій разрядъ превращаютъ бѣлый фосфоръ въ красный. Контактная дѣятельность ничтожнаго количества хлороводорода вызываетъ довольно быстрое превращеніе альдегида въ паральдегидъ, ціанистый калий превращаетъ безойный альдегидъ въ бензонилъ, и пр.

Обратное превращеніе полимеровъ въ мономеры при нагреваніи очень похоже на диссоціацію соединеній разнородныхъ веществъ. Здѣсь тоже являются предѣлы превращенія, зависящіе отъ температуры. Превращеніе полимеровъ въ мономеры совершается преимущественно двумя способами: дѣйствіемъ высокой температуры (иногда уже при простомъ испареніи) или переводомъ въ соединенія и вновь выдѣленіемъ изъ нихъ. Озонъ можетъ превращаться въ кислородъ контактными дѣйствіями; но озонъ отличается отъ всѣхъ остальныхъ полимеровъ тѣмъ, что образуется изъ мономера съ поглощеніемъ тепла. Остальные полимеры не превращаются въ свои мономеры контактными дѣйствіями.

Относительно веществъ, вызывающихъ образованіе полимеровъ контактными дѣйствіемъ можно замѣтить слѣдующее. Образованіе полимеровъ изъ ихъ мономеровъ производятъ:

- 1) Элементы: фосфоръ, калий, хлоръ, бромъ, іодъ, селенъ.

- 2) Галогидные соединения: хлороводородъ, пятихлористый фосфоръ, фосгенъ, хлористый цинкъ, хлористый кальцій, хлористая сурьма, хлористый боръ.
- 3) Кислоты: серная, азотная, соляная, сернистый ангидридъ и др.
- 4) Основания: жидкое кали, аміакъ, триметиламинъ, триэтилфосфинъ.
- 6) Цианистый калий.

При разсмотрѣніи этого перечня прежде всего бросается въ глаза, что роль катагентовъ при полимеризаціи играютъ вещества почти исключительно такіе, которые легко вступаютъ въ реакціи и притомъ въ реакціи соединенія или двойного разложенія. Вещества легко разлагающіяся здѣсь сравнительно рѣдки, изъ такихъ можно привести напр.  $PCl_5$ .

Если затѣмъ просмотрѣть, какое вещество вызываетъ полимерію въ каждомъ случаѣ, то можно замѣтить еще одну общую черту. Дѣйствующимъ веществомъ является обыкновенно такое, которое или само можетъ соединиться съ мономеромъ (напр. P съ O, J съ P,  $H_2SO_4$  съ углеводородами,  $NH_3$  съ HCN,  $NH_3$  или кислоты съ цианамидомъ и пр.), или можетъ вступать съ нимъ въ реакцію вытѣсненія (напр. HCl,  $ZnCl_2$ ,  $CaCl_2$  и др. могутъ отнимать воду отъ альдегидовъ, калий при дѣйствіи на нитрилы образуетъ цианистый калий) или входитъ съ нимъ въ двойное разложеніе (напр.  $PCl_5$  съ маслянымъ альдегидомъ), или же наконецъ является близкимъ аналогомъ веществъ, способныхъ вступать въ подобныя реакціи съ мономеромъ (напр. триэтилфосфинъ на циановый фенилъ, триметиламинъ на хлораль, бромъ на цианоугольный эфиръ). Это можетъ наводить на мысль, что полимеризація бываетъ только спутникомъ химической реакціи, вызываемой катагентомъ и сопровождаемой выдѣленіемъ тепла; причемъ полимеризація, начавшаяся въ немногихъ частицахъ, продолжается сама собою вслѣдствіе выдѣленія тепла, происходящаго при образованіи полимеровъ. Очень можетъ быть, что во многихъ случаяхъ такъ и бываетъ; но все таки это объясненіе нельзя считать рѣшеннымъ. Напр. альдегидъ чистый не полимеризуется при  $100^\circ$ , между тѣмъ при образованіи въ немъ паральдегида подъ вліяніемъ слѣдовъ хлорокиси углерода или хлористаго водорода возвышеніе температуры не превосходитъ  $40^\circ$ . Конечно частицы могутъ нагрѣваться до болѣе высокой температуры и превращаться раньше, чѣмъ отдадутъ тепло термометру; но это надобно еще доказать. Замѣчательно еще, какія ничтожныя количества катагента бывають достаточны для возбужденія полимернаго превращенія въ значительной массѣ вещества, примѣры: фтористый боръ по отношенію къ теребентену, хлороводородъ по отношенію къ альдегиду, аміакъ по отношенію къ синильной кислотѣ, и пр.

Когда превращеніе полимера въ мономеръ связано съ переходомъ изъ твердаго или жидкаго состоянія въ газообразное, то явленіе дѣлается похожимъ на простое испареніе, потому что элементарный составъ пара и твер-

дато вещества одинаковъ и диффузію нельзя разбить нарѣ на разнородныя вещества. Отлчіе отъ испаренія заключается въ томъ, что въ безвоздушномъ пространствѣ испареніе происходитъ почти мгновенно, тогда какъ образование мономера совершается медленно, какъ это наблюдали Гофманъ, а также Тростъ и Готфейль. Но при возвышеніи температуры скорость превращенія возрастаетъ и могутъ наступить такія температуры, когда скорость образования мономеровъ бываетъ не меньше скорости испаренія. Кроме того, скрытый теплородъ испаренія, какъ кажется, большею частію значительно меньше, чѣмъ теплота образования мономера изъ полимера.

**Метамерія.** Къ метамеріи относятъ такіе случаи, которые основываются на существованіи въ соединеніи непосредственныхъ составныхъ частей, различно составленныхъ въ двухъ изомерахъ. Другими словами элементы, входящіе въ составъ двухъ метамеровъ, группируются въ нихъ въ радикалы различнымъ образомъ. То, что было сказано выше о познаніи группировки составныхъ частей въ соединеніяхъ, показываетъ, что, во первыхъ, нельзя рѣзко отграничить метамерію отъ такихъ случаевъ химической изомеріи, въ которыхъ различіе въ свойствахъ одинаково составленныхъ веществъ не зависитъ отъ ихъ рациональнаго состава; во вторыхъ, показываетъ, что даже при несомнѣнномъ существованіи различно составленныхъ группъ все таки нельзя указать съ точностію составъ этихъ группъ. Нужно еще замѣтить, что степень индивидуализации группъ внутри соединеній бываетъ чрезвычайно разнообразна. Это обнаруживается главнымъ образомъ въ способахъ образования и въ реакціяхъ метамеровъ, въ легкости, съ какою метамеры распадаются на соединенія, заключающія остатки группъ, входившихъ въ метамеры какъ сложные радикалы.

Метамерія встрѣчается преимущественно среди соединеній углерода, который вообще отличается способностію давать сложныя соединенія. Случай метамеріи между соединеніями, не содержащими углерода чрезвычайно рѣдки; къ нимъ принадлежитъ напр. сѣрниокслая закись ртути и основная сѣрнистоокслая окись ртути. Обѣ имѣютъ составъ  $Hg_2SO_4$ , но первая можетъ быть разсматриваема какъ  $Hg_2O.SO_3$ , а вторая какъ  $2HgO.SO_2$ . Свойства ихъ различны и при нагреваніи сѣрнистоокслая окись ртути переходитъ въ сѣрнокислую закись ртути <sup>1)</sup>.

Между метамерами углеродистыхъ или органическихъ соединеній можно отличать два главные класса: метамеры, представляющіе различныя химическія функціи, и метамеры одной химической функціи. Въ органической химіи отличаютъ нѣсколько главныхъ химическихъ функцій, по которымъ группируются всѣ хорошо изученныя органическія соединенія. Это суть:

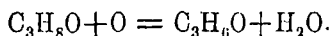
<sup>1)</sup> Gmelin, Handb. III, 490; 1853.

Углеводороды.  
 Металоорганическія соединенія.  
 Спирты.  
 Альдегиды.  
 Кислоты.  
 Эфиры.  
 Амиды.  
 Амиды.

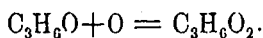
Многія соединенія представляют сложную функцію, обнаруживая одновременно двѣ или нѣсколько простых, напр. спиртовую и кислотную, и т. н. Каждая изъ главныхъ функцій можетъ представлять различныя видоизмѣненія. Такъ напр. къ общей функціи спиртовъ относятся спирты собственно и фенолы; спирты собственно подраздѣляются въ свою очередь на первичные, вторичные и третичные, и т. д. Характеризуются химическія функціи частію элементарнымъ составомъ, частію тѣми общими реакціями, къ которымъ способны соединенія обладающія ими. Напр. спирты характеризуются способностью образовывать сложные эфиры при нагреваніи съ кислотами, углеводороды и металоорганическія соединенія отличаются отъ всѣхъ прочихъ своимъ элементарнымъ составомъ, и т. п.

*Метамеры различной химической функціи (главной)*. Метамерія можетъ выражаться не только въ различіи физическихъ и химическихъ свойствъ, но и въ совершенномъ различіи ихъ даже главныхъ функцій. Это видно будетъ изъ слѣдующихъ примѣровъ.

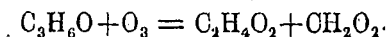
Формулу  $C_3H_6O$  имѣютъ: пропионовый альдегидъ, ацетонъ и алильный спиртъ. Всѣ эти вещества летучія безцвѣтныя жидкости. Пропионовый альдегидъ кипитъ около  $50^\circ$ , ацетонъ при  $56^\circ$ , алильный спиртъ при  $97^\circ$ . Пропионовый альдегидъ и ацетонъ принадлежатъ къ двумъ видоизмѣненіямъ общей альдегидной функціи. Они представляютъ вещества неимѣющія кислотныхъ свойствъ, т. е. неспособныя нейтрализовать щелочи, они не даютъ сочетаній (съ выдѣленіемъ воды) ни съ основаніями, ни съ кислотами, и получаютъ окисленіемъ двухъ изомерныхъ спиртовъ, пропиловаго и изопропиловаго, по реакціи:



При окисленіи пропиловой альдегидъ присоединяетъ 1 пай кислорода и даетъ пропионовую кислоту:

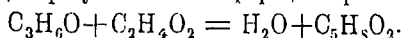


Ацетонъ окисляется труднѣе пропиноваго альдегида и даетъ не одну, а двѣ кислоты, уксусную и муравьиную:





Это различное отношеніе къ окисленію и служить основаніемъ для дальнѣйшаго подраздѣленія альдегидной функціи на функцію альдегидовъ, собственно и кетоновъ. Химическое различіе между алиловымъ спиртомъ и этими двумя изомерами еще больше, чѣмъ между послѣдними. Такъ алиловый спиртъ при нагрѣваніи съ кислотами даже такими слабыми, какъ уксусная, сочетается съ ними, образуя сложные эфиры, напр.



Алиловый спиртъ при дѣйствіи калия и натрія замѣщаетъ водородъ металомъ и даетъ продукты, которые при дѣйствіи воды возрождаютъ алиловый спиртъ. Ни кетоны, ни альдегиды этимъ свойствомъ не обладаютъ. Эти различія выражаютъ обыкновенно въ формулахъ такимъ образомъ:

пропіоновый альдегидъ . . . . .	$C_2H_5 \cdot CHO$
ацетовъ . . . . .	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$
алиловый спиртъ. . . . .	$C_3H_5 \cdot HO$

Изъ алиловаго спирта чрезъ замѣщеніе водорода металомъ или остаткомъ уксусной кислоты получаютъ:

алкоолятъ. . . . .	$C_3H_5 \cdot KO$
уксусный эфиръ . . . . .	$C_3H_5 \cdot (C_2H_3O)O.$

Другой примѣръ метамеровъ различной функціи представляютъ масляная кислота, альдоль и уксусный этилъ, которые обладаютъ составомъ  $C_4H_8O_2$ . Изъ нихъ масляная кислота (жидкость кипящая безъ разложенія при  $162^\circ$ ) имѣетъ кислую реакцію, съ основаніями образуетъ соли, при нагрѣваніи со слабыми кислотами не измѣняется, тоже при дѣйствіи не слишкомъ сильныхъ окисляющихъ средствъ и при нагрѣваніи съ водою. Напротивъ того альдоль (густая жидкость неперегоняющаяся безъ разложенія) не образуетъ солей, но съ кислотами даетъ эфиры, а при дѣйствіи окисляющихъ средствъ, присоединяетъ одинъ пай кислорода и переходитъ въ оксимасляниную кислоту,  $C_4H_8O_3$ . Альдоль обладаетъ сложною функціею, одновременно это спиртъ и альдегидъ. Уксусный этилъ не даетъ солей, не окисляется отъ дѣйствія окиси серебра, и во всякомъ случаѣ не способенъ переходить посредствомъ окисленія въ кислоту, содержащую 4 пая углерода; не даетъ при нагрѣваніи съ кислотами сочетаній, въ которыя входила бы изъ уксуснаго этила группа съ  $C_4$ ; но распадается при нагрѣваніи съ водою, щелочами или кислотами на два вещества: этиловый спиртъ  $C_2H_6O$  и уксусную кислоту  $C_2H_4O_2$ . Рациональный составъ этихъ 3 изомеровъ изображается такъ:

Масляная кислота. . . . .	$C_3H_7 \cdot CO_2H$
Альдоль. . . . .	$CHO \cdot C_3H_6(OH)$
Уксусный этилъ . . . . .	$CH_3 \cdot CO_2(C_2H_5).$

Всѣ эти формулы выражаютъ сокращеннымъ и условнымъ образомъ реакціи, къ которымъ эти вещества способны и только отчасти ихъ дѣйстви-

тельный рациональный составъ. Такъ реакціи уксуснаго этила, его образованіе чрезъ соединеніе спирта съ кислотою, обратное распаденіе на шихъ при дѣйствіи воды на холоду, показываютъ, что въ немъ углеродъ находится въ видѣ двухъ группъ, заключающихъ каждая по 2 атома С; но, какъ распределенъ между ними водородъ и кислородъ, неизвѣстно.

Прямое превращеніе другъ въ друга метамеровъ различной химической функціи неизвѣстно. Если можно бываетъ перейти отъ одного изъ нихъ къ другому, то не иначе, какъ чрезъ промежуточное образованіе соединеній другаго состава. Такъ напр, можно перейти отъ алыловаго спирта къ ацетону, превративъ алыловый спиртъ въ іодистый алылъ, іодистый алылъ въ пропиленъ и окисляя пропиленъ хромовою кислотою.

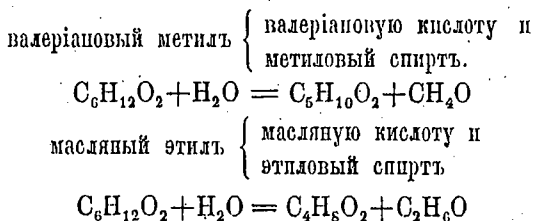
Различіе въ главной химической функціи и невозможность прямого превращенія веществъ другъ въ друга показываютъ, какъ далеко стоятъ этого рода метамеры одинъ отъ другаго по своей природѣ.

Изъ метамеровъ одной (главной) химической функціи, достаточно привести слѣдующіе немногіе примѣры.

Составъ  $C_6H_{12}O_2$  имѣютъ слѣдующіе сложные эфиры:

	Т. кип.	Уд. в.
валеріановый метилъ (Копль)	116,2°	0,8869 при 15°
масляный этилъ (Копль)	114,8	0,9041 „ 0°
уксусный бутиль (Вюрцъ)	114	0,8845
муравьиный амилъ (Копль) <sup>1)</sup>	116	0,8743 при 21°

Изъ этой таблицы видно, что метамерные эфиры формулы  $C_6H_{12}O_2$  обладаютъ очень близкими точками кипѣнія и удѣльными вѣсами; ихъ коэффициенты расширенія отъ тепла и показателя преломленія тоже почти одинаковы. Также самое замѣчается и въ другихъ группахъ метамерныхъ сложныхъ эфировъ. Несмотря на это почти тожество физическихъ свойствъ, при разложеніи оказываются они совершенно различной природы. Такъ изъ приведенныхъ выше эфировъ формулы  $C_6H_{12}O_2$  даютъ при нагреваніи съ водою или щелочами:

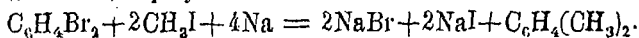


и т. п.

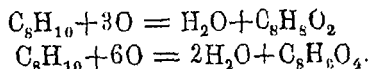
<sup>1)</sup> Амилловый спиртъ броженія.

Соответственно этим разложениям и синтезъ каждаго изъ метамерныхъ эфировъ производится изъ опредѣленнаго спирта и кислоты. Напр. валериановый метилъ получается только изъ валериановой кислоты и метиловаго спирта, и т. п. Такимъ образомъ, разложенія вещества здѣсь много согласуются съ его способомъ образованія, при томъ, что особенно важно, разложеніе на свои производители дѣлается здѣсь въ наиболее умѣренныхъ условіяхъ; ибо распаденіе это можетъ происходить при обыкновенной температурѣ, подѣ влияніемъ одной воды, при полномъ отсутствіи какихъ либо сильныхъ химическихъ дѣятелей. Къ этому должно прибавить, что непосредственныя превращенія одного метамернаго сложнаго эфира въ другой неизвѣстны. Все это и заставляетъ принимать, что углеродъ въ сложныхъ эфирахъ распределяетъ въ 2 группы, въ 2 ближайшія составныя части. Можно съ достовѣрностью указывать, сколько атомъ углерода заключается въ каждой изъ этихъ группъ, но неизвѣстно, какъ распределяется между ними водородъ и кислородъ.

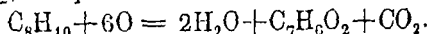
Метамеры извѣстны не только для соединеній образованныхъ 3-мя элементами, но и для бинарныхъ соединеній; таковы метамеры углеводовъ. Изъ всѣхъ углеводовъ метамерія, какъ основанная на различномъ составѣ ближайшихъ составныхъ частей, явѣе выражена у гомологовъ бензола. Напр. составъ  $C_8H_{10}$  имѣютъ ксилолъ и паче диметилъ-бензолъ  $C_6H_4(CH_3)_2$ , и этилбензолъ,  $C_6H_5(C_2H_5)$ . Диметилъ-бензолъ получается непримымъ замѣщеніемъ 2 атомъ H въ  $C_6H_6$  метилами ( $CH_3$ ). Для этого замѣщаютъ сперва водородъ бромомъ и получаютъ дибромъ-бензолъ  $C_6H_4Br_2$  и на него дѣйствуютъ іодистымъ метиломъ и металлическимъ натріемъ. Натрій отнимаетъ одновременно іодъ и бромъ, а остатки, происходящіе чрезъ отнятіе галогеновъ между собою соединяются, образуя ксилолъ:



Подобнымъ же образомъ замѣщаютъ 1 атомъ водорода этиломъ и получаютъ этилъ-бензолъ. Диметилъ-бензолъ имѣетъ т. к. 136, 137 и 140°, такъ какъ извѣстенъ въ 3 изомерныхъ состояніяхъ (пара-, мета-, орто-кислолъ); этилъ-бензолъ кип. при 134°. Но главное различіе ихъ выражается въ реакціяхъ, въ особенностяхъ при окисленіи. Кислоты, смотря по энергіи окисленія, даютъ или одноосновную кислоту,  $C_8H_8O_2$ , или двухъ-основную,  $C_8H_6O_4$ :



Этилбензолъ способенъ образовать при окисленіи только одну кислоту, бензойную  $C_7H_6O_2$ , которая одноосновна:



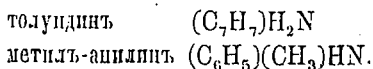
Такимъ образомъ основность кислоты опредѣляется числомъ окисленныхъ

радикаловъ  $C_nH_{2n+1}$ , находящихся въ углеводородѣ. Такъ какъ въ ксилолѣ 2 такихъ радикала, то окисленіе можетъ происходить въ 2 приема; а въ этиль-бензолѣ одинъ такой радикалъ, потому что окисленіе совершается 1 разъ, и получается только одноосновная кислота. Продукты замѣщенія водорода галогенами изъ ксилола и этиль-бензола показываютъ между собою тоже существенныя различія, выражающіяся въ способности ихъ къ реакціямъ различнаго рода. Совершенно такія же явленія представляютъ и другіе углеводороды  $C_nH_{2n-6}$ , содержащіе больше 8 атомъ углерода; напр. составъ  $C_9H_{12}$  имѣютъ триметилъ-бензолъ (мезитилъ и псевдокумоль), этиль-метилъ-бензолъ и пропилъ-бензолъ, и т. п. Для метамеровъ этого рода, по крайней мѣрѣ для одного изъ принадлежащихъ сюда случаевъ доказанъ непосредственный переходъ одного изомера въ другой: Бертелло <sup>1)</sup> показалъ, что этиль-бензолъ при дѣйствіи жара переходитъ въ ксилолъ.

Здѣсь имѣтъ надобности описывать всѣхъ случаевъ метамеріи, достаточно упомянуть что метамерію представляютъ: кетоны, первичные, вторичные и третичные амины; первичные, вторичные и третичные спирты, углеводороды ряда  $C_nH_{2n+2}$ , тоже  $C_nH_{2n}$ ; ціанюры и изоціанюры, нитро-соединенія и азотистокислые эфиры, и много другихъ группъ органическихъ соединений.

Переходы изъ одного метамера въ другой, даже когда метамеры обладаютъ одинаковою химическою функціею, большею частью могутъ быть совершаемы только окольнымъ путемъ. Такъ напр. превращеніе одного метамернаго сложнаго эфира въ другой нагрѣваніемъ или какимъ нибудь контактнымъ дѣйствіемъ неизвѣстно. Нужно предпринять цѣлый рядъ реакцій, чтобы получить напр. изъ искуснаго метила муравьиный этиль, и т. п. Но для нѣкоторыхъ случаевъ показано превращеніе одного метамера въ другой при нагрѣваніи, иногда въ присутствіи третьяго вещества. Примеръ такого перехода былъ приведенъ выше для этиль-бензола. Подобныя превращенія представляютъ также слѣдующіе метамеры.

Черезъ замѣщеніе водорода въ амиакѣ углеводородными радикалами получаютъ амины, которые различаются, смотря по числу замѣщенныхъ водородовъ, первичные, вторичные и третичные. Можетъ быть метамерія между первичными, вторичными и третичными аминами, напр. составъ  $C_7H_{10}N$  имѣютъ толундинъ, аминъ первичный и метилъ-анилинъ, аминъ вторичный:



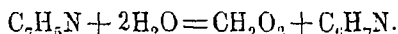
Толундинъ представляетъ жидкость или кристалы, смотря по изомерному состоянію, которыхъ 2, и кипитъ при 197—198°. Метилъ-анилинъ есть жидкость, кипящая при 192°. Толундинъ представляетъ болѣе сильное осно-

<sup>1)</sup> Berthelot, Bull. Soc. Ch. 1868, 343.

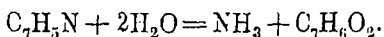
ваніе, чѣмъ метилъ-анилинъ. Если нагревать хлористоводородную соль метилъ-анилина до  $335^{\circ}$ , то, какъ показалъ Гофманъ, она переходитъ въ хлористоводородный толундинъ. Подобному превращенію можетъ подвергаться и диметилъ-анилинъ. Метамерное превращеніе аминовъ, не содержащихъ аміачнаго водорода, въ амины, содержащіе его, представляетъ также гидробензамидъ  $C_{21}H_{18}N_2$ , который при нагреваніи (не выше  $150^{\circ}$ ) переходитъ въ одинаково составленный съ нимъ амаринъ, въ которомъ заключается аміачный водородъ.

Масляная кислота,  $C_4H_8O_2$ , имѣетъ изомеръ изомасляную кислоту, представляющую по всей вѣроятности метамеръ ея. Масляная кислота по своему происхожденію разсматривается, какъ этилоуксусная кислота,  $(C_2H_5)CH_2.CO_2H$ , а изомасляная кислота, какъ диметилоуксусная  $(CH_3)_2CH.CO_2H$ . Масляная кислота кипитъ при  $162^{\circ}$ , а изомасляная при  $153^{\circ}$ . Эрленмейеръ замѣтилъ, что насыщенный на холоду растворъ маслянокислой извести при сохраненіи въ запаянной трубкѣ въ теченіи 10 лѣтъ, образовалъ частію (около  $\frac{1}{10}$  всего количества) изомаслянокислую известь.

Карбиламины, или изоціанюры, переходятъ при нагреваніи въ нитрилы или ціанюры. Напр. изоціанюръ фенила или фенилъ-карбиламинъ, имѣющій составъ  $C_7H_5N$ , способенъ при дѣйствіи кислотъ распадаться на муравьиную кислоту и фениламинъ (анилинъ):



Онъ кипитъ при  $167^{\circ}$ . При нагреваніи 2 часа до  $200^{\circ}$  онъ переходитъ въ бензонитрилъ (Вейтъ), кипящій при  $192^{\circ}$ , и распадающійся при нагреваніи съ кислотами на бензойную кислоту и аміакъ.



Ціановокислый аміакъ, какъ показалъ Велеръ, переходитъ при простомъ выпариваніи воднаго раствора въ болѣе постоянное соединеніе мочевины. Ціановокислый аміакъ по своимъ реакціямъ есть  $CONH.NH_3$ , тогда какъ мочевины —  $CO(NH_2)_2$ . Точно также роданистый амоній,  $CSNH.NH_3$ , при нагреваніи выше  $100^{\circ}$ , переходитъ въ тиомочевину,  $CS(NH_2)_2$ . Клаусъ <sup>1)</sup> показалъ, что тиомочевину можно превратить обратно въ роданистый амоній, если облить ее азотнокислымъ этиломъ. Образованіе роданистаго амонія совершается тотчасъ и на холоду; но превращеніе не чисто, образуются и другіе продукты. Азотнокислый эфиръ при этомъ тоже разлагается, выделяя азотъ и окись азота.

Кромѣ приведенныхъ здѣсь случаевъ метамернаго превращенія извѣстны и другіе, на которыхъ не останавливаюсь.

<sup>1)</sup> Claus, Berl. Ber. 1873, 726.

Если оставить в стороне превращение тиомочевины в роданистый амоний, то все способы превращения сводятся на нагревание вещества в чистом виде, на нагревание его соединения (соли) и на действие времени на его соединение (соль). Что касается отношения последующего состояния к первоначальному, то в большинстве случаев замечается переход из физического и химически менее постоянного вещества в более постоянное. Возрастают точки кипения замечается при переходе этилбензола в кеплоль, метил-анилина в толундин, фенил-карбиламина в бензонитрил; напротив того при переходе масляной кислоты в изомасляную точка кипения понижается. Изменение химического характера можно подвести под следующие рубрики.

1. Из соединений, способного давать сравнительно легко несколько углеродистых веществ, получается вещество, способное при тех же условиях образовать только одно углеродистое вещество, другими словами, получается вещество, дающее производная с тем же числом атомов углерода в молекулах. Переходы из соединений первого рода в соединения второго представляют: метил-анилин в толундин, карбиламина в нитрил, гидробензамид в амарин, этилбензол в кеплоль.

2. Превращения циановокислого амиака и роданистого амония в их метамеры представляют по видимому превращение остатка циана в амидный остаток.

3. Изомасляная кислота и этилбензол обнаруживают стремление к обособлению метилов.

Так как различие метамеров основывается на существовании различно-составленных групп, или остатков веществ, вошедших в соединение, то переход одного метамера в другой предполагает реакцию между этими остатками. Напр. чтобы этилбензол мог превратиться в диметил-бензол, необходимо, чтобы одна группа заключающая 2 атома углерода, распалась на 2 группы, заключающие по одному атому. Спрашивается, может ли происходить такая реакция между составными частями вещества, или всегда предшествует образованию метамера разложение первоначального вещества, так что новая группировка составных частей устанавливается путем разложения и нового соединения? Большая часть приведенных выше метамерных превращений допускают подобное толкование, но не все. Напр. хлоргидрат метил-анилина распадается при нагревании на метил-анилин и хлороводород, что можно доказать опытом; даже хлороводород разлагает метил-анилин на хлористый метил и анилин. Подобное выделение метила посредством хлороводорода из замещенных амиаков действительно наблюдалось. Наконец хлористый метил может быть способен реагировать с анилином таким образом, что в то время как метил замѣ-

щаетъ водородъ въ фенилъ образующійся при этомъ хлороводородъ соединяется съ продуктомъ замѣщенія толудиномъ. Подобныя объясненія не разъ и предлагались, но они возможны не для всѣхъ случаевъ. Напр. для превращенія масляной извести въ изомасляную въ водномъ растворѣ при обыкновенной температурѣ никакого объясненія, въ смыслѣ послѣдовательнаго разложенія и соединенія (или замѣщенія), въ настоящее время дать нельзя.

Вліяніе природы реагентовъ на появленіе того или другаго метамера въ моментъ образованія самаго соединенія мало выяснено. Ограничусь приведеніемъ нѣкоторыхъ относящихся сюда наблюденій. Геромонтъ наблюдалъ, что бромистый амилъ,  $C_5H_9Br$ , даетъ при нагреваніи съ бромоводородомъ одновременно два метамера состава  $C_5H_{10}Br_2$ , которые отличаются между собою тѣмъ, что одинъ со спиртовымъ ѣдкимъ кали даетъ алленъ ( $C_3H_4$ ), а другой—этилъ-алильный эфиръ ( $C_5H_{10}O$ ). Между тѣмъ по Ребулю при нагреваніи хлористаго амилъ съ крѣпкимъ хлороводородомъ получается только одинъ изъ метамеровъ состава  $C_5H_{10}Cl_2$ . Бромистый винилъ  $C_2H_3Br$ , по Ребулю, при нагреваніи съ крѣпкимъ бромистымъ водородомъ даетъ бромистый этиленъ, кипящій при  $130^\circ$ , а при нагреваніи со слабымъ бромистымъ водородомъ даетъ метамерный ему бромистый этилиденъ, кипящій при  $110^\circ$ . По Линеману, бромистый пропиленъ,  $C_3H_5Br$ , при нагреваніи съ водою образуетъ ацетонъ, а хлористый пропиленъ въ тѣхъ же условіяхъ даетъ смѣсь двухъ метамеровъ, ацетона и пропионоваго альдегида. Иодистый этилъ съ цианистымъ серебромъ даетъ только этилъ-карбиламинъ, а перегонка сѣрновиннаго кали съ цианистымъ калиемъ, даетъ смѣсь двухъ метамеровъ, пропионитрилъ и немного карбиламина, и т. п. Очень можетъ быть, что въ нѣкоторыхъ изъ этихъ случаевъ вліяетъ температура, такъ что первоначально выдѣлившійся метамеръ превращается вполне или частію въ другой метамеръ вслѣдствіе высокой температуры.

Физическія свойства метамеровъ иногда различаются очень мало. Выше упоминались уже въ этомъ отношеніи сложные эфиры жирныхъ кислотъ. Другой примѣръ малаго различія физическихъ свойствъ представляютъ метамерные эфиры ксантогеновой кислоты. Эфиръ  $CS(CH_2O)(C_2H_5S) = C_4H_8S_2O$ , получаемый при дѣйствіи іодистаго этила на метилъ-ксантогеновый калий  $CS(CH_2O)(KS)$ , кипитъ при  $184^\circ$  и имѣетъ уд. в.  $1,12$  при  $18^\circ$ . Эфиръ  $CS(C_2H_5O)(CH_3S) = C_4H_8S_2O$ , получаемый дѣйствіемъ іодистаго метила на этилъ-ксантогеновый калий  $CS(C_2H_5O)(KS)$ , кипитъ тоже при  $184^\circ$ , а уд. в.  $1,129$  при  $18^\circ$ . Между тѣмъ первый при дѣйствіи амиака даетъ этилмеркаптанъ  $C_2H_5S$ , а второй—метилмеркаптанъ  $CH_3S$ . Замѣчательно что метамерные сложные эфиры, несмотря на одинаковыя почти физическія свойства, представляютъ различную скорость своего образованія изъ кислоты

и спирта, а также и различную быстроту разложения водою при одной и той же температурѣ. Такъ муравьиный этиль разлагается водою гораздо скорѣе, чѣмъ уксусный метилъ. Равно и предѣлъ этеризаціи бываетъ въ метамерныхъ системахъ сложныхъ эфировъ различенъ, такъ напр. валеріановая кислота съ этиловымъ спиртомъ, взятые въ эквивалентномъ отношеніи при 210°, имѣли предѣлъ этеризаціи 65,8%; а уксусная кислота съ амиловымъ спиртомъ, въ тѣхъ же условіяхъ, имѣли предѣлъ 68,2%.

Большую частію однако физическія свойства, точка кипѣнія, удѣльные вѣса, замѣтно различаются въ метамерахъ, въ особенности въ такихъ метамерахъ, которые представляютъ различныя химическія функціи, напр. кислоты въ сравненіи съ метамерными имъ сложными эфирами имѣютъ обыкновенно вышнія точки кипѣнія и удѣльные вѣса, тоже и жирные спирты въ сравненіи съ простыми или смѣшанными эфирами.

Относительно выдѣленія энергіи, соответствующаго переходу одного метасера въ другой, можно повторить тоже самое, что и объ измѣненіи физическихъ свойствъ. Иногда разность въ запасѣ потенциальной энергіи двухъ метасеровъ бываетъ очень мала, такъ что едва открывается современными калориметрическими опредѣленіями; въ другихъ же случаяхъ эта разность значительна. Напр. теплота горѣнія пропионоваго альдегида 420 к., а ацетона 424 к.; разность ничтожная, лежащая въ предѣлахъ погрѣшности калориметрическихъ опредѣленій. Болѣе замѣтная, хотя всетаки малая разность замѣчается въ слѣдующихъ случаяхъ. При разложеніи водою маслянаго и изомаслянаго бромангидрида разность въ выдѣленіи тепла 0,23 б. к. (на 1 молек.): для перваго бромангидрида выдѣляемое тепло +12,84, для втораго +13,01 (Дугининъ). При разложеніи хлорангидридовъ водою разность въ количествахъ выдѣляемаго тепла значительнѣе, чѣмъ для бромангидридовъ, именно 1,67 к.; хлорангидридъ масляной к. выдѣляетъ при этомъ +14,75, а изомасляной кислоты +13,08; порядокъ слѣдованія величинъ здѣсь слѣдовательно иной, чѣмъ для бромангидридовъ. Еще болѣе значительна разность въ выдѣленіяхъ тепла при разложеніи водою хлорангидридовъ валеріановой кислоты (пзъ амил. сп. броженія) и триметилоуксусной кислоты, здѣсь она доходитъ до 5,4 к.; потому что первый хлорангидридъ выдѣляется +13,43, а второй +8,04. При образованіи сѣрниспиртовыхъ кислотъ дѣйствіемъ разбавленной сѣрной кислоты на спирты выдѣленіе тепла нормальнымъ пропиловымъ спиртомъ +4,05 б. к., тоже для псевдопропильнаго +3,3. Образованіе псевтоновой кислоты фиктивную реакцію при дѣйствіи слабой сѣрной кислоты на разбавленный спиртъ отвѣчаетъ поглощенію -3,4; образованіе въ тѣхъ же условіяхъ метасериной съ нею кислоты сѣрновинной отвѣчаетъ поглощенію -4,7. Превращеніе сѣрновинной кислоты въ ксетіоновую выдѣлило бы +1,3 б. к.



(въ слабыхъ растворахъ). Въ этомъ случаѣ знакъ разности въ потенциальной энергіи согласуется съ различіемъ въ постоянствѣ двухъ метамеровъ: потому что сѣрновинная кислота разлагается при перегонкѣ съ водою на спиртъ и кислоту, а исетіоновая не разлагается. Бертелло замѣчаетъ, что вообще переходы метамеровъ другъ въ друга, если главныя функціи ихъ одинаковы, отвѣчаетъ малому выдѣленію энергіи, во всякомъ случаѣ меньшему, чѣмъ какое замѣчается напр. при образованіи полимеровъ изъ мономеровъ. Напротивъ того метамеры, обладающіе различною химическою функціею, представляютъ большія разности въ потенциальной энергіи. Такъ теплота горѣнія 1 мал. масляной кислоты 496,9 б. к., а теплота горѣнія его метамера, укусунаго этила 553,8 б. к.; слѣдовательно теплота горѣнія послѣдняго превышаетъ т. гор. первой на + 56,9 б. к.

**Простая химическая изомерія**, или *химическая изомерія въ тѣсномъ смыслѣ*. — Она характеризуется отрицательными признаками. Простую химическую изомерию представляютъ два вещества одинаковаго элементарнаго состава и одного молекулярнаго вѣса, когда реакціи и способы образованія этихъ двухъ соединений не открываютъ въ нихъ присутствія радикаловъ различнаго элементарнаго состава или метамерныхъ между собою. Отъ физической изомеріи она отличается тѣмъ, что 1) свойственна исключительно веществамъ сложнымъ, 2) сохраняется при перемѣнахъ главныхъ физическихъ состояній, 3) сохраняется при переходѣ въ производныя соединенія, т. е. имѣющія другой составъ. Простая химическая изомерія отграничивается очень несовершенно отъ физической изомеріи съ одной стороны и отъ метамеріи съ другой. Весьма вѣроятно, что многіе случаи относятся теперь къ простой изомеріи только по недостатку знакомства съ веществами, и что дальнѣйшее изученіе докажетъ существованіе различно составленныхъ непосредственныхъ составныхъ частей тамъ, гдѣ этого различія не находили и такимъ образомъ простая изомерія перейдетъ въ метамерию. Но нельзя ожидать, чтобы такимъ образомъ исчезъ совершенно этотъ отдѣлъ изомеровъ. Оптическіе изомеры заставляютъ думать, что можетъ существовать изомерія, независимая отъ раціональнаго состава, но въ тоже время отличная отъ физической изомеріи своимъ постоянствомъ и какою-то связью со сложностью состава. Къ простой химической изомеріи можно отнести между прочимъ изомерию веществъ съ вращательной способностью, изомерию терпеновъ и изомеры орто, пара и мета между продуктами замѣщенія бензола.

*Оптическая изомерія*. Способность органическихъ соединений вращать плоскость поляризаціи въ жидкомъ состояніи или въ растворахъ была уже рассмотрѣна въ гл. XVII (с. 555). Тамъ упоминалось уже, что нѣрѣдко существуютъ оптически недѣйствующія вещества того же самаго состава, какъ

и одаренныя вращательною способностью. Обыкновенно это вещества болѣе пассивныя, чѣмъ ихъ оптически дѣятельные изомеры. Оптически-дѣйствующія вещества можно сравнительно легко лишить вращательной способности (нагрѣваніемъ, дѣйствіемъ сильныхъ реагентовъ, переводомъ въ химическія соединенія), но очень рѣдко удается совершить обратный переходъ — изъ веществъ оптически недѣятельныхъ въ дѣятельныя. Примѣромъ такого обратнаго перехода служитъ превращеніе синтетической, оптически индифферентной винной кислоты въ виноградную при нагрѣваніи съ водою до  $170^{\circ}$ , какъ это было описано выше. Причины, по которымъ должно считать оптическую изомерію скорѣе химическою, чѣмъ физическою, слѣдующія. Во первыхъ: оптическая изомерія существуетъ въ жидкомъ состояніи. И если вещества, показывающія вращеніе въ жидкомъ состояніи, въ большинствѣ случаевъ не показываютъ его въ твердомъ, то изомерія всетаки существуетъ и въ послѣднемъ состояніи, обнаруживаясь напр. присутствіемъ несимметрическихъ гемидрическихъ площадокъ въ кристаллѣ, различною точкою плавленія, различною растворимостью и пр. Въ терпенахъ вращательная способность, а слѣдовательно и изомерія съ оптически недѣятельными терпенами, сохраняется даже при переходѣ въ паръ. Такимъ образомъ здѣсь болѣе глубокое различіе веществъ, чѣмъ въ случаяхъ физической изомеріи, описанныхъ въ гл. IV; такъ какъ тѣ случаи наблюдались обыкновенно только въ твердомъ состояніи, но съ переходомъ въ жидкое различіе между изомерами болѣею частью исчезало. — Во вторыхъ, оптическая изомерія можетъ сохраниться во множествѣ производныхъ, получаемыхъ чрезъ замѣщеніе, присоединеніе, и разложеніе изъ первоначальнаго вещества, чего не бываетъ съ физической изомеріею. — Наконецъ, въ третьихъ, оптическая изомерія (обнаруживающаяся въ жидкомъ состояніи) предполагаетъ повидимому извѣстную сложность состава. До сихъ поръ она неизвѣстна между элементами, а изъ соединеній она замѣчена только у углеродистыхъ. Но и изъ углеродистыхъ веществъ она встрѣчается преимущественно у болѣе сложныхъ; для соединеній, содержащихъ менѣе 3 атомовъ углерода, она неизвѣстна. Изъ соединеній съ  $C_2$  она извѣстна пока только у двухъ — пропилового спирта броженія и мясо-молочной кислоты. Попытки объяснять оптическую изомерію метамеріею до сихъ поръ оставались совершенно неудачны.

*Изомерія терпеновъ.* Уже приходилось упомянуть раньше, что терпены,  $C_{10}H_{16}$ , могутъ существовать въ нѣсколькихъ полимерныхъ состояніяхъ. При разсмотрѣніи измѣненій вращательной способности въ соединеніяхъ (с. 560) тоже упоминалось уже, что извѣстны терпены оптически дѣятельныя и недѣятельныя. Къ этому нужно прибавить, что извѣстно множество изомерныхъ терпеновъ, различающихся между собою величиною вращательной способности. Такимъ образомъ изомерія терпеновъ частью вхо-

дять въ полимерію, частію въ оптическую изомерию. Но за вѣсьмъ тѣмъ извѣстны изомерные терпены, не различающіеся между собою молекулярнымъ вѣсомъ, и въ тоже время не имѣющіе вовсе вращательной способности, напр. тербенъ, недѣятельный камфенъ  $\alpha$  и  $\beta$ . Эти оптически недѣятельные изомеры терпеновъ изучены пока еще слишкомъ мало, чтобы можно было опредѣленно высказаться о сущности этой изомеріи.

Число оптически дѣятельныхъ изомеровъ формулы  $C_{10}H_{16}$ , встрѣчающихся въ природѣ, въ разныхъ эфирныхъ маслахъ и бальзамахъ, вырабатываемыхъ растеніями, доходитъ до 60. Эти изомеры отличаются между собою запахомъ, удѣльнымъ вѣсомъ, (который измѣняется отъ 0,84 до 0,88), точками кипѣнія (отъ 155 до 200°), вращательною способностью, различною окисляемостью на воздухѣ, составомъ и свойствами хлоргидратовъ <sup>1)</sup>, наконецъ большею или меньшею легкостью, съ какою вещество подвергается изомернымъ превращеніямъ, подъ вліяніемъ тепла или реактивовъ. Эти природные терпены будучи подвергнуты нагрѣванію выше 250°, или дѣйствію кислотъ, хлоридовъ, и пр. переходятъ въ новые изомеры, частію полимеры, частію того же молекулярнаго вѣса какъ первоначальные углеводороды, частію сохраняющіе оптическую способность, частію недѣятельные. Нѣкоторые изомеры, здѣсь образующіеся, общи повидимому многимъ, а можетъ быть и вѣсьмъ терпенамъ, таковъ тербенъ, жидкій углеводородъ, съ молекулою  $C_{10}H_{16}$ , не имѣющій вращательной способности и дающій только одинъ хлоргидратъ состава  $C_{10}H_{16}HCl$ . Онъ образуется при нагрѣваніи тербентена съ крѣпкою сѣрною кислотою. Тербенъ кипитъ при 155°, немного ниже, чѣмъ тербентенъ изъ котораго получается, уд. в. при 0° 0,877. По Рибану тербенъ окисляется на воздухѣ труднѣе тербентена. Хлоргидратъ его разлагается водою легче, чѣмъ хлоргидратъ тербентена; при этомъ на холоду образуется твердый изомеръ тербена, оптически недѣятельный  $\beta$ —камфенъ; выше 100° вода выдѣляетъ тербенъ, тоже при дѣйствіи спиртоваго ѣдкаго кали; при дѣйствіи стеариноваго кали получается смѣсь тербена и  $\beta$ —камфена. По Фавру и Зильберману теплота горѣнія тербена немного меньше, чѣмъ т. гор. терпентиннаго и лимоннаго масла.

Изъ оптически дѣятельныхъ изомеровъ терпеновъ, получаемыхъ чрезъ измѣненіе природнаго углеводорода, можно упомянуть *изотербентенъ*. Рибанъ получилъ его нагрѣваніемъ тербентена изъ французскаго терпентиннаго масла до 300°. Изотербентенъ жидокъ, кипитъ при 173—177°; слѣдовательно выше чѣмъ первоначальное вещество (156°); удѣльный вѣсъ его 0,858 при 0°; первоначальный тербентенъ имѣлъ 0,876 при 0°; вращ. способн.  $[\alpha]_D = -9,5^{\circ}$  при 23°, первоначальный углеводородъ имѣлъ  $-39,3^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Которые то составлены по формулѣ  $C_{10}H_{16}HCl$ , то по формулѣ  $C_{10}H_{16}2HCl$ .

Преломляющая и свѣторазсѣивающая способность изотеребенена больше, чѣмъ теребенена и теребена. Изотеребененъ обладаетъ очень сильною окисляемостью на воздухѣ, въ 10 разъ сплѣтѣйшею, чѣмъ окисляемость теребенена (измѣряемая по количеству кислорода, поглощаемого равными количествами двухъ изомеровъ). Образуетъ моно- и ди-хлоргидратъ. Монохлоргидратъ жидокъ, дихлоргидратъ кристаллическъ.

Черезъ соединеніе природныхъ теребененовъ съ хлороводородомъ и выдѣленіе вновь углеводорода изъ этого соединенія получаютъ обыкновенно вещества, изомерныя съ первоначальными терпенами. Изъ дихлоргидрата теребенена получаютъ такимъ образомъ жидкій изомеръ *тертиленъ*. Изъ твердаго монохлоргидрата, смотря по употребляемому реактиву, служащему для отнятія хлороводорода, получаютъ твердый оптически дѣятельный *камфенъ*, твердый оптически недѣятельный камфенъ ( $\alpha$ -камфенъ), жидкій оптически недѣятельный углеводородъ — теребенъ. Камфены даютъ кристаллическіе монохлоргидраты, столь же легко разлагаемые водою, какъ хлоргидратъ теребена, при чемъ возрождаются или первоначальные камфены, или другіе изомеры, смотря по реактиву, отнимающему хлороводородъ.

Представленнаго здѣсь объ изомеріи терпеновъ, хотя оно составляетъ только небольшую часть сложной исторіи этой группы углеводородовъ, достаточно, чтобы судить о разнообразіи изомерныхъ состояній терпеновъ и о легкости переходовъ изъ одного въ другое. Несмотря на обширныя изслѣдованія надъ изомеріею терпеновъ Девиля, Бертелло и Рибана, эта интересная группа органическихъ соединеній все еще остается недостаточно разработанною <sup>1)</sup>.

*Продукты замѣщенія бензола* составляютъ обширную группу изомерныхъ рядовъ, которую въ настоящее время нельзя объяснить метамеріею.

Если въ бензолѣ,  $C_6H_6$ , замѣщается 1 атомъ Н хлоромъ, бромомъ, іодомъ, группою водянаго остатка (НО), аміачнымъ остаткомъ ( $NH_2$ ), карбоксильною группою ( $CO_2H$ ), и т. д., то получается по одному изомеру. Несмотря на многочисленныя изслѣдованія, направленные на изученіе продуктовъ замѣщенія бензола, и несмотря на разнообразіе самихъ продуктовъ по природѣ замѣщающихъ радикаловъ, до сихъ не найдено двухъ  $C_6H_5Cl$ ,  $C_6H_5Br$ , двухъ феноловъ, двухъ бензойныхъ кислотъ, и пр. Тѣ указанія, которыя время отъ времени дѣлались относительно существованія двухъ изомеровъ монодеривата бензола, при ближайшемъ изслѣдованіи опровергались, такъ какъ различіе въ свойствахъ двухъ препаратовъ оказывалось зависящимъ отъ нич-

<sup>1)</sup> Объ изомеріи терпеновъ см. Deville, Ann. de Chim. Phys. [2], 75; 1840. Berthelot, Chimie Organ. fondée sur la synthèse, II, 692, 721; 1860. Riban, Ann. de Chim. Phys. [5] 6, 1; 1875.

тожных примѣсей <sup>1)</sup>). Но когда въ бензолъ вступаетъ 2-й пай элемента или сложнаго радикала, того же самаго какъ и 1-й пай или другаго, то является возможность существованія нѣсколькихъ изомеровъ. Опытъ показываетъ, что бидериваты могутъ существовать въ 3 изомерныхъ состоянiяхъ, и болѣе 3 изомеровъ ни для одного изъ бидериватовъ бензола неизвѣстно. Полученные изомеры различаются между собою точками плавленiя, точками кипѣнiя (болышею частiю незначительно), кристаллическою формою, растворимостью, легкостью съ которою вступаютъ въ реакцiи, количествомъ кристаллизацiонной воды въ соляхъ, растворимостью этихъ солей, и пр. При этомъ замѣчается связь между изомерами одного состава и изомерами другаго, именно изомерiя бидериватовъ сохраняется при замѣщенiи элементовъ или радикаловъ, первоначально замѣстившихъ 2 пая водорода въ бензолъ, другими элементами или радикалами. Такимъ образомъ получается 3 параллельные ряда бидериватовъ бензола, отличающихся названiями *орто*, *пара* и *мета*. Напр.

Орто-нитро-хлорбензолъ,  $C_6H_4Cl(NO_2)$ , плавящийся при  $+15^\circ$  и кипящiй при  $243^\circ$ , чрезъ восстановленiе въ немъ группы  $NO_2$  въ группу  $NH_2$  превращается въ орто-хлоранилинъ (жидокъ, кипитъ при  $207^\circ$ ),  $C_6H_4Cl(NH_2)$ ; этотъ дѣйствиемъ азотистой кислоты превращается въ орто-хлорфенолъ  $C_6H_4Cl(OH)$ , жидкiй, кипящiй при  $173^\circ$ . Орто-хлорфенолъ (и ортоiodфенолъ) при сплавленiи съ ждкимъ кали даетъ орто-диоксибензолъ или пирокатехинъ,  $C_6H_4(OH)_2$ , плавл. при  $102^\circ$ , кип. при  $240—245^\circ$ . При дѣйствии пятихлористаго фосфора на орто-хлорфенолъ получается орто дихлорбензолъ.  $C_6H_4Cl_2$ , жидкость, кип. при  $179^\circ$ .

Если исходить изъ пара хлоръ-нитробензола, плавящагося при  $83^\circ$  и кипящаго при  $242^\circ$ , и подвергать его послѣдовательно тѣмъ же превращенiямъ, какiя были сейчасъ перечислены для орто-хлоръ-нитробензола, то получаются вещества того же состава, какъ и въ орто-ряду, но отличныя отъ него по свойствамъ. Такъ при восстановленiи группы нитро въ амидо получается пара хлоранилинъ,  $C_6H_4Cl(NH_2)$ , пл. при  $69—70^\circ$ , кип. при  $231^\circ$ , изъ него дѣйствиемъ азотистой кислоты получаютъ пара хлорфенолъ  $C_6H_4Cl(OH)$ , пл. при  $37^\circ$ , кип. при  $217^\circ$ ; параклорфенолъ дѣйствиемъ пятихлористаго фосфора превращенъ въ пара-дихлорбензолъ  $C_6H_4Cl_2$ , пл. при  $53^\circ$  кип. при  $172^\circ$ . Ни въ одной изъ этихъ реакцiй не получается примѣся изомера, происходящаго изъ орто-хлорнитробензола. И обратно въ превращенiяхъ, перечисленныхъ для орто-ряда, не образуется изомеровъ, принадлежащихъ къ пара-ряду.

Совершенно подобный же рядъ бидериватовъ бензола, изомерныхъ съ предыдущими, полученъ изъ мета хлорнитробензола, плав. при  $46^\circ$  <sup>2)</sup>).

<sup>1)</sup> Напр. салиловая кислота, заявленная какъ изомеръ бензойной, см. с. 211.

<sup>2)</sup> См. Бельштейнъ и Курбатовъ Ж. Х. О. 1875, [1], 10.

Изомеры пара-ряда имѣютъ большую частію самую высокую точку плавления и самую высокую точку кипѣнія, и представляютъ самые постоянные изъ трехъ рядовъ изомеровъ. Соединенія орто-ряда имѣютъ большую частію самыя низшія точки плавления и кипѣнія; а соединенія мета-ряда занимаютъ въ этомъ отношеніи среднее мѣсто между орто и пара (Бельштейль и Курбатовъ). Эти правила, какъ вообще различныя правила, выражающія связь точекъ плавления и кипѣнія съ химическою природою веществъ, представляютъ не мало исключеній.

Ограничиваюсь здѣсь этими немногими замѣчаніями объ изомеріи замѣщенныхъ бензоловъ, потому что болѣе подробное разсмотрѣніе завело бы насъ слишкомъ далеко. Продукты замѣщенія бензола составляли въ послѣдніе года предметъ многочисленныхъ изслѣдованій, въ особенности въ Германіи. Фактовъ добыта масса, и литература по этому вопросу очень обширная. Но систематизація этихъ фактовъ подвинулась еще сравнительно мало. Попытки обобщеній, въ родѣ упомянутой выше связи физическихъ свойствъ съ принадлежностью изомеровъ къ тому или другому ряду начались еще недавно. Много частныхъ вопросовъ, напр. касающихся принадлежности какого-нибудь изомера къ тому или другому ряду оказываются еще спорными. Вслѣдствіе всего этого, не будучи специалистомъ въ этой области органической химіи, трудно даже ориентироваться въ ней.

Продукты замѣщенія нафталина повидимому представляютъ ряды изомеровъ, подобныя бензоловымъ, но они изслѣдованы гораздо менѣе.

Къ простой химической изомеріи, частію къ оптической изомеріи принадлежатъ довольно многочисленныя видоизмѣненія сахаристыхъ веществъ составовъ  $C_6H_{12}O_6$ ,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ,  $C_6H_{10}O_5$ ,  $C_6H_{14}O_6$ . Но тутъ попадаются тоже случаи полимеріи и вѣроятно метамеріи; разграничить ихъ отъ простой изомеріи въ этой группѣ соединеній пока еще нельзя. Затѣмъ къ простой химической изомеріи можно отнести также 2 кислоты состава  $C_4H_4O_4$ , фумаровую и маленовую. Обѣ образуются чрезъ выдѣленіе воды изъ одного и того же вещества, яблочной кислоты; отнятіе воды происходитъ простымъ нагреваніемъ, при чемъ являются разомъ оба изомера. Чрезъ присоединеніе 2 атомовъ водорода онѣ превращаются въ одно и то же вещество, янтарную кислоту  $C_4H_6O_4$ .

Въ тѣхъ случаяхъ, когда образуется при какой-нибудь реакціи вещество способное существовать въ 2 или 3 изомерныхъ состояніяхъ, представляющихъ метамерию или простую химическую изомерию, очень часто замѣчается одновременное образованіе двухъ изомеровъ. Относительныя количества этихъ двухъ изомеровъ, т. е. преобладаніе того или другаго въ смѣси, при измѣненіи условій реакціи оказываются непостоянными. Такое одновременное образованіе двухъ изомеровъ изъ одного вещества въ простомъ раз-

ложеиъ представляетъ образованіе фузаровой и малиновой кислотъ изъ яблочной кислоты выдѣленіемъ воды при сухой перегонкѣ. Одновременныя образованія двухъ изомеровъ при двойныхъ разложеніяхъ встрѣчаются нерѣдко. Такъ при дѣйствіи сѣрной кислоты на спиртъ получаются двѣ изомерныя сѣрновинныя кислоты. При дѣйствіи сѣрной кислоты на фенолъ получаютъ двѣ изомерныя сульфофеновыя кислоты, тоже при дѣйствіи на фенолъ азотной кислоты или іода, при дѣйствіи азотной кислоты на хлорфенолъ, сѣрной, азотной кислоты или брома на толуолъ, азотной кислоты на дифенилъ, сѣрной кислоты на нафталинъ, п. т. п.

При дѣйствіи сѣрной кислоты на фенолъ или нафталинъ относительное количество того или другаго изомера измѣняется съ температурою; чѣмъ выше температура во время реакціи, тѣмъ болѣе образуется того изомера, который постояннѣе. Кекуле показалъ сверхъ того, что простое нагрѣваніе съ водою способно превращать менѣе постоянную разность сульфофеновой кислоты (орто) въ болѣе постоянную (мета). Природа реагентовъ тоже вліяетъ на выходъ того или другаго изомера. Такъ Кольбе показалъ, что при нагрѣваніи въ струѣ углекислоты фенолата натрія образуется только салициловая кислота, а изъ фенолата калия образуется смѣсь салициловой и изомерной съ нею пароксисалициловой кислоты. Параоксисалициловая кислота представляетъ болѣе постоянный изомеръ, чѣмъ салициловая.

По Розенштилю отношеніе между количествами жидкаго и твердаго изомера нитротолуола, получаемыхъ при дѣйствіи азотной кислоты на толуолъ, зависитъ отъ крѣпости кислоты. Чѣмъ крѣпче кислота, тѣмъ больше образуется твердаго изомера (пара); чѣмъ слабѣе кислота, тѣмъ больше образуется жидкаго изомера (орто). Относительныя количества обоихъ изомеровъ измѣняются въ извѣстныхъ предѣлахъ. Если берется безводная азотная кислота, т. е. пѣющая составъ  $\text{HNO}_3$ , то на 1 пай жидкаго изомера получается 2 пая твердаго. Другой предѣлъ получается, когда берется кислота  $2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , потому что болѣе слабая кислота вовсе не нитруетъ толуолъ; въ этихъ условіяхъ на 1 пай твердаго нитротолуола получается 2 пая жидкаго.

Разность въ потенциальной энергіи простыхъ химическихъ изомеровъ извѣстна пока для очень немногихъ соединеній, для которыхъ она оказалась незначительною. По Фавру и Зильберману 1 гр. теребена при полномъ сгораніи выдѣляетъ 10,66 б. к., 1 гр. терпентиннаго масла 10,82 б. к., 1 гр. липовнаго масла 10,96 б. к. <sup>1)</sup> По Лугинину <sup>2)</sup> теплота нейтрализованія хлор-

<sup>1)</sup> Jahresb. f. Ch. 1851, 18.

<sup>2)</sup> Ж. Х. О. 1877, [1], 191.

ранилиновъ соляною кислотою, когда дѣйствующія и происходящія вещества растворены въ большомъ количествѣ воды, была слѣдующая:

для орто хлоранилина	+6,27 б. к.
» мета хлоранилина	+6,60
» пара хлоранилина	+7,20

По Бертело и Юнгфлейшу <sup>1)</sup>, теплота растворенія безводной виноградной кислоты въ водѣ —5,42 к., а теплота растворенія оптически недѣйствующей винной кислоты —5,24 к.



<sup>1)</sup> С. R. 78, 711; 1874.



## Сокращенія употребляемыя въ этомъ сочиненіи.

---

- Berl. Ber. . . . . Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin.  
Ann. de Chim. Phys. . . . . Annales de Chimie et de Physique, цифра, стоящая  
между угловатыми скобками, означаетъ серію.  
C. R. . . . . Comptes Rendus des Séances de l'Académie des  
Sciences, Paris.  
Pogg. Ann. . . . . Poggendorff's Annalen d. Chemie u. Physick.  
Ber. Wien. Ac. . . . . Berichte d. Wiener Academie der Wissenschaften.  
Philos. Mag. . . . . Philosophical Magazine, цифра въ скобкахъ озна-  
чаетъ серію.  
Ж. Х. О или  
Ж. Р. Х. О . . . . . Журналъ Русскаго Химическаго Общества, цифра въ  
скобкахъ означаетъ отдѣлъ журнала.
-

О П Е Ч А Т К И.

<i>Стран.</i>	<i>Строки.</i>	<i>Напечатано.</i>	<i>Должно быть.</i>
56	5 сверху	0,911	0,0911
80	1 снизу	1 <sup>t</sup>	1 <sup>t</sup>
352	15 сверху	Q <sup>t</sup>	Q <sup>t</sup>

## ОГЛАВЛЕНІЕ.

	<i>стр.</i>
Введеніе . . . . .	1
<b>Глава I. О превращеніяхъ.</b> . . . . .	3
Законы превращеній . . . . .	4
Зависимость превращеній отъ температуры и давленія . . . . .	7
Выдѣленіе энергіи при совершеніи превращеній . . . . .	15
Толчокъ и предварительная подготовка веществъ къ превращенію. . . . .	19
Время совершенія превращеній . . . . .	22
Предѣлы превращеній . . . . .	26
Сложныя превращенія . . . . .	31
<b>Глава II. Измѣненіе веществъ отъ нагрѣванія</b> . . . . .	32
Газы . . . . .	33
Жидкости . . . . .	48
Твердыя вещества . . . . .	57
<b>Глава III. Переходы трехъ главныхъ физическихъ состояній</b> . . . . .	72
Плавленіе и отвердѣваніе . . . . .	—
Испареніе и сжиженіе . . . . .	82
<b>Глава IV. Физическая пнмерія</b> . . . . .	105
Постоянныя измѣненія подѣ влияніемъ механическихъ силъ . . . . .	108
Закаливаніе . . . . .	110
Пассивность металовъ . . . . .	—
Аморфное и кристаллическое состояніе . . . . .	118
Различіе кристаллическихъ формъ . . . . .	125
Диморфизмъ . . . . .	127
Инсолированные вещества . . . . .	131
<b>Глава V. Частичныя взаимодѣйствія</b> . . . . .	132
Приставленіе и треніе . . . . .	133
Прилипаніе жидкостей къ твердымъ . . . . .	135
Прилипаніе жидкостей къ жидкостямъ . . . . .	141
Электризація . . . . .	143
Контактныя дѣйствія . . . . .	153
<b>Глава VI. Смѣси</b> . . . . .	165
Смѣси твердыхъ съ газами . . . . .	167
Смѣси твердыхъ съ жидкими . . . . .	168
Смѣси газовъ съ жидкостями . . . . .	174
Смѣси жидкостей съ жидкостями . . . . .	175

	<i>стр.</i>
Смѣсь твердыхъ веществъ съ твердыми . . . . .	176
Смѣсь газовъ съ газами . . . . .	178
<b>ГЛАВА VII. Сплавы и механическія осажденія . . . . .</b>	<b>179</b>
Металлическіе сплавы . . . . .	180
Стекла . . . . .	197
Изоморфныя смѣси . . . . .	200
Измѣненіе свойствъ подъ вліяніемъ примѣсей . . . . .	210
Механическія осажденія . . . . .	212
<b>ГЛАВА VIII. Поглощеніе жидкостей и газовъ твердыми . . . . .</b>	<b>217</b>
Поглощеніе жидкостей твердыми . . . . .	—
Поглощеніе газовъ твердыми . . . . .	226
<b>ГЛАВА IX. Растворы газовъ въ газахъ и жидкостей въ жидкостяхъ . . . . .</b>	<b>237</b>
Смѣсь газовъ . . . . .	—
Растворы жидкостей въ жидкостяхъ . . . . .	242
<b>ГЛАВА X. Растворы твердыхъ въ жидкостяхъ . . . . .</b>	<b>264</b>
Образованіе растворовъ твердыхъ въ жидкостяхъ . . . . .	265
Растворимость твердыхъ въ жидкостяхъ . . . . .	—
Сжатіе . . . . .	273
Выдѣленіе энергій . . . . .	274
Измѣненія свойствъ при образованіи растворовъ . . . . .	281
Разложеніе растворовъ . . . . .	290
Отвердѣваніе раствореннаго вещества . . . . .	301
Разбавленіе растворовъ и дѣйствія ихъ другъ на друга . . . . .	309
<b>ГЛАВА XI. Растворы газовъ въ жидкостяхъ . . . . .</b>	<b>312</b>
<b>ГЛАВА XII. Явленія диффузій . . . . .</b>	<b>327</b>
Еффузія газовъ . . . . .	—
Диффузія газовъ . . . . .	330
Диффузія жидкостей . . . . .	331
Транспирація газовъ . . . . .	336
Движеніе жидкостей по капиллярнымъ трубкамъ и діализъ . . . . .	342
<b>ГЛАВА XIII. Химическія реакціи . . . . .</b>	<b>347</b>
Понятіе о химическомъ соединеніи . . . . .	—
Реакціи . . . . .	357
Химическія условія для начала реакцій . . . . .	358
Физическія условія для начала реакцій . . . . .	359
Теченіе реакцій . . . . .	369
<b>ГЛАВА XIV. Стехиометрическіе законы . . . . .</b>	<b>378</b>
Постоянство состава . . . . .	—
Законовъ кратныхъ отношеній . . . . .	379
> паевъ . . . . .	380
> пайныхъ суммъ . . . . .	385
> газообразныхъ объемовъ . . . . .	386
> теплоемкости . . . . .	387
> изоморфизма . . . . .	390
> электролиза . . . . .	391
Эквиваленты разнаго рода . . . . .	—
Выборъ чиселъ для паевъ . . . . .	394

	<i>стр.</i>
Молекула . . . . .	396
Общепринятые дан . . . . .	401
Таблица стехиометр. величинъ . . . . .	403
Классификаціи элементовъ . . . . .	409
Пайпыя отношенія при одновременномъ образованіи веществъ несоединяющихся другъ съ другомъ . . . . .	418
<b>Глава XV. Химическія соединенія . . . . .</b>	<b>423</b>
Образованіе соединеній . . . . .	424
Фотосинтезъ . . . . .	429
Электросинтезъ . . . . .	435
Вліяніе третьяго вещества на образованіе соединеній . . . . .	440
Порядки химическихъ соединеній . . . . .	445
Выдѣленіе соединеній изъ смѣсей и растворовъ . . . . .	450
Косвенные способы опредѣленія сложныхъ веществъ въ смѣсяхъ и растворахъ (конституція растворовъ) . . . . .	453
<b>Глава XVI. Выдѣленіе энергіи при образованіи соединеній . . . . .</b>	<b>462</b>
Измѣреніе количества выдѣляемой энергіи . . . . .	465
Выдѣленіе тепла при образованіи соединеній элементовъ съ кислородомъ, галогенами, водородомъ и углеродомъ (табл. I—IV) . . . . .	476
Обсужденіе этихъ таблицъ . . . . .	482
Тепл. образованія солей изъ кислотъ и оснований (т. V—XII) . . . . .	487
Обсужденіе этихъ таблицъ . . . . .	495
Тепл. обр. органическихъ соединеній (т. XIII—XVII) . . . . .	499
Тепл. обр. гидратовъ, кислыхъ и двойныхъ солей (т. XVIII и XIX) . . . . .	503
Термохимическій законъ реакцій . . . . .	507
Температура горѣнія . . . . .	512
Пламя . . . . .	517
<b>Глава XVII. Измѣненія свойствъ при образованіи соединеній . . . . .</b>	<b>523</b>
Измѣненія удѣльнаго объема . . . . .	526
Уд. объемы элементовъ, окисловъ, іодистыхъ металовъ, сѣрнистыхъ металовъ и др. (табл. I—V) . . . . .	529
Сжатіе при образованіи соединеній 2-го порядка (т. VI и VII) . . . . .	535
Удѣльные объемы при замѣщеніяхъ . . . . .	539
Плавокость . . . . .	542
Летучесть . . . . .	543
Коэффициентъ расширенія отъ тепла . . . . .	547
Теплоемкость . . . . .	548
Кристаллическая форма . . . . .	550
Капиллярность и транспирація . . . . .	552
Цвѣтъ и спектры . . . . .	553
Показатели преломленія . . . . .	555
Вращательная способность . . . . .	—
Электрическія и магнитныя свойства . . . . .	563
Измѣненіе способности къ химическимъ реакціямъ . . . . .	570
<b>Глава XVIII. Простыя разложенія химическихъ соединеній . . . . .</b>	<b>574</b>
1) Термолізъ . . . . .	—
Диссоціація . . . . .	575

	<i>стр.</i>
Диссоціація екзотермическихъ соединеній . . . . .	576
Диссоціація эндотермическихъ соединеній . . . . .	597
Общій обзоръ явленій диссоціаціи . . . . .	600
Разложенія нагрѣваемыя необращаемыя назадъ . . . . .	602
Термолизъ органическихъ соединеній . . . . .	607
Температура разложенія . . . . .	611
2) <i>Разложеніе дѣйствиємъ электричества</i> . . . . .	613
Электролизъ . . . . .	—
Вторичныя реакціи при электролизѣ . . . . .	622
Вліяніе на электролизъ плотности тока, температуры и концентраціи растворовъ . . . . .	630
Количества веществъ, выдѣляемыя токомъ . . . . .	632
Движеніе жидкостей между электродами . . . . .	634
Превращеніе силъ при электролизѣ . . . . .	641
Разложеніе пскроу п тихимъ разрядомъ . . . . .	646
3) <i>Разложеніе свѣтомъ (фотолизъ)</i> . . . . .	650
Вещества, разлагаемыя свѣтомъ . . . . .	—
Скрытое дѣйствіе, предшествующее фотолизу . . . . .	659
Вліяніе качества свѣта . . . . .	663
Значеніе дѣйствія веществъ . . . . .	665
Вліяніе примѣшанныхъ веществъ . . . . .	668
Вліяніе силы свѣта . . . . .	670
4) <i>Разложеніе механическими дѣйствіями и пр.</i> . . . .	673
<b>Глава XIX. Разложеніе однихъ веществъ другими</b> . . . . .	674
Вытѣсненія . . . . .	675
Вытѣсненія въ отсутствіи растворителей . . . . .	676
Вытѣсненія въ присутствіи растворителей . . . . .	683
Металенсія . . . . .	685
Двойныя разложенія . . . . .	—
Двойныя разложенія въ отсутствіи растворителей . . . . .	686
Соляныя разложенія въ присутствіи воды . . . . .	698
Образованіе и разложеніе кислыхъ солей . . . . .	700
Основные соли . . . . .	704
Дѣйствія кислотъ на основанія и разложеніе среднихъ солей водою . . . . .	705
Вытѣсненіе однихъ кислотъ другими . . . . .	712
Вытѣсненіе однихъ основаній другими . . . . .	715
Двойныя разложенія солей между собою . . . . .	716
Общія явленія при вытѣсненіяхъ и двойныхъ разложеніяхъ . . . . .	724
Химическое сродство . . . . .	730
<b>Глава XX. Химическая изомерія</b> . . . . .	739
Полимерія . . . . .	741
Полимерія элементовъ . . . . .	742
Полимеры соединеній . . . . .	767
Общій обзоръ полимеріи . . . . .	785
Метамерія . . . . .	789
Простая химическая изомерія или изомерія въ тѣсномъ смыслѣ . . . . .	799