

ИЗЪ ЛАБОРАТОРИИ С.-ПЕТЕРБУРГСКАГО УНИВЕРСИТЕТА.

170. Объ упругости пара растворовъ.

ДМ. КОПОВАЛОВА.

Le veritable progrès dans les sciences physiques consistera, j'en suis sur, à étudier les mouvements, les effets, sans se préoccuper aucunement de leur origine, sans faire l'hypothèse de la force, qui consiste simplement à prêter à la matière la volonté.

Henry Sainte-Claire-Deville. Sur l'affinité.

ГЛАВА I.

Понятія о растворѣ и планъ изслѣдованія.

Изслѣдованіе растворовъ поставлено на очередь успѣхами современной химіи. Число фактовъ, указывающихъ или разложеніе веществъ, или измѣненіе ихъ химическихъ функцій при образованіи раствора увеличивается съ каждымъ днемъ, такъ что разъясненіе механизма химическихъ превращеній, въ огромномъ большинствѣ случаевъ совершающихся въ жидкой средѣ, тѣсно связано съ разъясненіемъ вопроса о тѣхъ измѣненіяхъ, которыя претерпѣваютъ вещества, образуя растворъ. Лишь въ послѣднее время изученіе этихъ измѣненій принимаетъ систематическій характеръ. Открытіе основнаго закона химіи,—закона опредѣленныхъ пропорцій, имѣвшее такое громадное вліяніе на развитіе химическихъ понятій, весьма печально отразилось на судьбѣ вопроса о растворахъ. Оно на долгое время почти исключило ихъ изъ области химіи, ограничивъ ихъ изслѣдованіе весьма часто лишь побочными, практическими цѣлями. Открытіе явленій диссоціаціи, уничтоживъ

химич. общ.

границу между химическими соединениями и растворами, вызвало коренное измѣненіе понятія о растворѣ. Послѣ своихъ открытій С. К. Деви́ль могъ съ полнымъ основаніемъ утверждать, что „опредѣленіе химическаго соединенія должно обнимать и растворы ¹⁾“.

Эти новыя понятія лишь медленно прокладываютъ себѣ путь. Только немногіе ученые отказавшись вовсе отъ попытки провести границу между химическими соединениями и растворами, характеризуютъ эти послѣдніе, какъ химическія соединенія въ состояніи разложенія. Какъ на образецъ послѣдовательности въ этомъ отношеніи укажу на извѣстное сочиненіе Д. И. Менделѣева, „Основы химіи“. Большинство же допуская образованіе въ растворѣ опредѣленныхъ химическихъ соединеній, какъ частный случай, считаютъ растворы вообще по существу отличными отъ химическихъ соединеній. Болѣе широкаго взгляда придерживается Бетело ²⁾, допускающій возможность образованія нѣкотораго количества опредѣленнаго химическаго соединенія въ состояніи диссоціаціи во всякомъ растворѣ. Тѣмъ не менѣе, для объясненія разложенія претерпѣваемаго многими тѣлами отъ дѣйствія растворителя онъ считаетъ нужнымъ установить особую гипотезу. По его мнѣнію, такое разложеніе происходитъ не отъ непосредственнаго вліянія растворителя, а является слѣдствіемъ дезагрегаціи ³⁾ тѣла при переходѣ въ растворъ, какъ будто бы эта дезагрегація происходила сама собой, а не отъ дѣйствія сродства между растворителемъ и раствореннымъ тѣломъ. Такой взглядъ былъ необходимъ для послѣдовательнаго проведенія его „принципа наибольшей работы“, иначе пришлось бы допустить, что въ этихъ случаяхъ сродство производитъ превращенія съ поглощеніемъ тепла, такъ какъ такого рода разложенія сопровождаются въ большинствѣ случаевъ поглощеніемъ тепла. Этотъ взглядъ, являющійся такимъ образомъ не выводомъ изъ свойствъ растворовъ, а средствомъ проведенія принципа, не можетъ служить исходнымъ пунктомъ сужденій о растворѣ ⁴⁾.

Обращаясь за тѣмъ къ попыткамъ установить границу между химическими соединениями и растворами, мы можемъ отмѣтить два

¹⁾ Henry Sainte-Claire Deville. Sur la dissociation p. 259.

²⁾ Berthelot. Essai de mécanique chimique. T. II, p. 142.

³⁾ L. с., p. 202.

⁴⁾ Прочность многихъ соединеній именно въ разбавленныхъ растворахъ прямо противурѣчитъ этому взгляду.

пути: или ищутъ различія въ наблюдаемыхъ, реальныхъ признакахъ растворовъ и химическихъ соединений, или въ различіи воображаемыхъ силъ, дѣйствующихъ при образованіи тѣхъ и другихъ. Первый приѣмъ, по характеру своему вполне научный, приводитъ однако къ отрицательному результату послѣ того, какъ открытіе явленій диссоціаціи сдѣлало несущественнымъ основной признакъ растворовъ, — неопредѣленность состава. Тѣмъ не менѣе эти попытки продолжаются и понынѣ. Первое мѣсто въ этомъ отношеніи принадлежитъ воззрѣнію, явившемуся слѣдствіемъ развитія ученія о диссоціаціи.

Наблюденія С. К. Девиля, Троста, Готерейля, Добре, Изамбера, Вилемана и др. надъ упругостью диссоціаціи твердыхъ химическихъ соединений привели, какъ извѣстно къ тому общему правилу, что во всѣхъ случаяхъ, когда опредѣленное химическое соединеніе распадается, выдѣляя газъ (или паръ) упругость этого послѣдняго будетъ постоянна при данной температурѣ, независимо отъ количества разложеннаго вещества ¹⁾. Это правило пытаются распространить и на случаи распада жидкихъ соединений. Но есть ли къ тому достаточное основаніе? Сопоставляя условія распада твердаго тѣла съ таковыми же для жидкаго, нетрудно видѣть между ними существенное различіе.

Представимъ себѣ какое-нибудь твердое тѣло, положимъ углекислый кальцій, при постоянной температурѣ въ состояніи диссоціаціи. Когда предѣлъ упругости, отвѣчающій температурѣ опыта, достигнутъ, тогда мы имѣемъ случай равновѣсія между углекислымъ газомъ и твердымъ остаткомъ, — случай аналогичный равновѣсію между жидкостью и ея насыщеннымъ паромъ. Въ данномъ случаѣ, твердый остатокъ представляетъ смѣсь углекислаго кальція и окиси кальція, между частицами которыхъ не существуетъ большаго взаимодѣйствія, какъ между ними и стекломъ или фарфоромъ того прибора, въ которомъ производится опытъ. Поэтому естественно, что новая прибавка или извести, или углекислаго кальція не должна нарушить установившагося равновѣсія, подобно тому, какъ количество жидкой воды не вліяетъ на величину упругости ея насыщеннаго пара. Не то при диссоціаціи жидкихъ сое-

¹⁾ И для диссоціаціи твердыхъ соединений возможны отступленія отъ этого правила, на что указываютъ Науманъ и Краутъ (Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie, Bd. I. S. 389).

динений. Здѣсь первоначально взятое тѣло и одинъ изъ продуктовъ распада остаются въ однородной средѣ и между частицами ихъ обоихъ должно происходить непрерывное взаимодействіе, почему и живая сила ихъ будетъ существенно зависѣть отъ относительнаго числа частицъ обоихъ тѣлъ, находящихся въ жидкости. Поэтому, всякій разъ, когда мы, удаляя нѣкоторое количество газа, заставляемъ разлагаться новое количество тѣла АВ, мы тѣмъ самымъ измѣняемъ условія раньше бывшаго равновѣсія, такъ какъ оставшаяся жидкость будетъ заключать меньше частицъ АВ и больше А и потому свойства ея будутъ иныя. Мы вправе ожидать поэтому, что въ этомъ случаѣ упругость газа, съ которымъ будетъ въ равновѣсіи эта сложная система частицъ АВ и А, будетъ иная. Этотъ именно результатъ далъ непосредственный опытъ, только ему толкованіе дано было противоположное только что приведенному. Изамберъ ¹⁾, изслѣдуя упругость хлора, выделяемаго двухлористой сѣрой (S^2Cl^4), нашелъ, что въ этомъ случаѣ не наблюдается при постоянной температурѣ постоянной упругости хлора, а она постепенно падаетъ по мѣрѣ удаленія хлора. Этотъ результатъ привелъ его къ заключенію, что двухлористая сѣра не есть химическое соединеніе, а есть растворъ хлора въ хлористой сѣрѣ (S^2Cl^2) ²⁾. Такое непостоянство упругости диссоціаціи не есть однако особенность дву-хлористой сѣры. Троостъ ³⁾ въ статьѣ объ соединеніяхъ амміака съ кислотами азотной и уксусной замѣчаетъ, что ихъ упругость диссоціаціи постоянна ниже температуры плавленія. Въ виду этого, даже при этомъ незначительномъ количествѣ данныхъ относительно упругости диссоціаціи жидкихъ соединеній, имѣющійся матеріалъ приводитъ къ заключенію, что непостоянство упругости диссоціаціи нельзя считать признакомъ отсутствія химическаго соединенія, когда одинъ изъ продуктовъ диссоціаціи и первоначально взятое тѣло остаются въ однородной средѣ. Такое постоянство можно было бы ожидать въ томъ случаѣ, если бы жидкій продуктъ диссоціаціи представлялъ бы дѣйствительно механическое сопоставленіе частицъ взятаго тѣла и одного изъ продуктовъ диссоціаціи, но тогда онъ былъ бы неоднороденъ.

¹⁾ Isambert. Etude du chlorure de soufre. Com. Rend. LXXXVI.

²⁾ Troost. Sur des nouvelles combinaisons de l'acide azotique et de l'acide acetique avec l'ammoniaque Com. Rend. 1882, p. 791.

³⁾ Cp. Michaelis: Ueber die Chloride und Oxyloride des Schwefels. Ann. der Chem. Pharm. Bd. 170, S. 1.

Въ послѣдующемъ отношеніи мы будемъ видѣть, что когда и растворъ двухъ жидкостей неоднороденъ, упругость пара его независитъ отъ относительныхъ количествъ взятыхъ жидкостей. Нельзя поэтому считать основательными такого рода воззрѣній, какого напр. придерживается Диттъ ¹⁾ относительно растворовъ амміака въ водѣ. Приводя числа для упругости амміачнаго газа, выдѣляемаго его водными растворами, Диттъ замѣчаетъ, что непрерывное уменьшеніе упругости съ уменьшеніемъ содержанія амміака въ растворѣ „исключаетъ всякую идею о химическомъ соединеніи“.

Переходя затѣмъ къ измѣненіямъ тѣлъ, происходящимъ при раствореніи, мы тщетно будемъ искать признаковъ, которые составляли бы отличительную черту этого вида взаимодѣйствія тѣлъ. Если при раствореніи наблюдается или увеличеніе, или уменьшеніе, или, наконецъ, неизмѣнность объема, то тоже извѣстно и относительно химическихъ соединеній. Тоже самое можно сказать и о теплоемкости растворовъ, которая является, то большей, то меньшей суммы теплоемкостей веществъ образующихъ растворъ. Но и здѣсь мы встрѣчаемся съ попытками провести на основаніи этого границу между опредѣленными химическими соединеніями и растворами. Такъ, Мариньякъ ²⁾, обсуждая результаты изслѣдованія теплоемкости растворовъ солей, замѣчаетъ, что значительное отклоненіе теплоемкости растворовъ солей отъ средней арифметической теплоемкости веществъ, отдѣльно взятыхъ, можетъ служить указаніемъ присутствія въ растворѣ опредѣленныхъ соединеній между солями и водой, чѣмъ этого рода растворы отличаются отъ раствора, напр., брома, іода, фосфора и сѣры въ сѣрнистомъ углеродѣ, которыхъ теплоемкость близка къ суммѣ теплоемкостей веществъ въ отдѣльномъ состояніи. Надо однако замѣтить, что до изслѣдованій Кюппа надъ теплоемкостями соединеній ³⁾ было распространено мнѣніе, что именно въ химическихъ соединеніяхъ теплоемкость равна суммѣ теплоемкостей составныхъ частей. Въ дѣйствительности, хотя это и часто имѣетъ мѣсто, для твердыхъ соединеній, однако существуютъ и отклоненія.

Къ аналогичному заключенію можно прійти и по отношенію къ тепловому эффекту при образованіи раствора. Какъ при обра-

¹⁾ Ditte. Exposé de quelques propriétés générales des corps. Encyclop. chim., p. 609.

²⁾ Annalen der Chem. Pharm. Supplem. 8, S. 335.

³⁾ Annalen der Chem. Pharm. Supplem. bd. III, S. 1 и 289.