

541.1
В-93 +

7 2

ЗАПИСКИ ИМПЕРАТОРСКОЙ АКАДЕМИИ НАУКЪ.

MÉMOIRES
DE L'ACADÉMIE IMPÉRIALE DES SCIENCES DE ST.-PÉTERSBOURG.
VIII^e SÉRIE.

ПО ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОМУ ОТДѢЛЕНІЮ.

CLASSE PHYSICO-MATHÉMATIQUE.

Томъ VIII. № 4.

Volume VIII. № 4.

ОПЫТНОЕ ИЗУЧЕНІЕ
ХИМИЧЕСКИХЪ РАВНОВѢСІЙ

ВЪ СИСТЕМАХЪ

ИЗЪ ДВУХЪ И ТРЕХЪ ВЕЩЕСТВЪ.

МАГИСТРА ХИМИИ

В. КУРИЛОВА.

СЪ 16 РИСУНКАМИ ВЪ ТЕКСТЪ.

(Доложено въ засѣданіи Физико-математическаго отдѣленія 14-го октября 1898 г.).

С.-ПЕТЕРБУРГЪ. 1899. ST.-PÉTERSBOURG.

Продается у комиссіонеровъ Императорской
Академіи Наукъ:

И. И. Глазунова, М. Эггерса и Комп. и К. Л. Риккера
въ С.-Петербургѣ,
Н. П. Карбасникова въ С.-Петерб., Москвѣ и Варшавѣ,
Н. Я. Оглоблина въ С.-Петербургѣ и Кіевѣ,
Н. В. Клюкина въ Москвѣ,
М. Киммеля въ Ригѣ,
Фоссъ (Г. Гэссель) въ Лейпцигѣ.

Commissionnaires de l'Académie IMPÉRIALE des
Sciences:

J. Glasounof, M. Eggers & Cie. et C. Ricker à St.-Péters-
bourg,
N. Karbasnikof à St.-Pétersbourg, Moscou et Varsovie,
N. Ogloblina à St.-Pétersbourg et Kief,
M. Klukine à Moscou,
N. Kymmel à Riga,
Voss' Sortiment (G. Haessel) à Leipzig.

Цена: 2 р. 40 к. — Prix: 6 Mk.

541.1
K 93 +

2
ПРОВЕРЕНО
1950 г.

ЗАПИСКИ ИМПЕРАТОРСКОЙ АКАДЕМИИ НАУКЪ.
MÉMOIRES
DE L'ACADÉMIE IMPÉRIALE DES SCIENCES DE ST.-PÉTERSBOURG.
VIII^e SÉRIE.

ПО ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОМУ ОТДѢЛЕНІЮ.

Томъ VIII. № 4.

CLASSE PHYSICO-MATHÉMATIQUE.

Volume VIII. № 4.

П. 1205

ОПЫТНОЕ ИЗУЧЕНИЕ
ХИМИЧЕСКИХЪ РАВНОВѢСІЙ

ВЪ СИСТЕМАХЪ

ИЗЪ ДВУХЪ И ТРЕХЪ ВЕЩЕСТВЪ.

МАГИСТРА ХИМИИ

В. КУРИЛОВА.

СЪ 16 РИСУНКАМИ ВЪ ТЕКСТѢ.

(Доложено на засѣданіи Физико-математическаго отдѣленія 14-го октября 1898 г.).



Установа вдукацыі
"Віцебскі дзяржаўны ўніверсітэт
імя П. М. Машэрава"
БІБЛІЯТЭКА

С.-ПЕТЕРБУРГЪ. 1899. ST.-PÉTERSBOURG.

Продается у комиссіонеровъ Императорской
Академіи Наукъ:

Н. Н. Глазунова, М. Эггера и Коми. и К. Л. Риккера
въ С.-Петербургѣ,
Н. Н. Карбасникова въ С.-Петербургѣ, Москвѣ и Варшавѣ,
Н. Я. Ослоблина въ С.-Петербургѣ и Кіевѣ,
Н. В. Клюкина въ Москвѣ,
М. Киммеля въ Ригѣ,
Фоссъ (Г. Гэссель) въ Лейпцигѣ.

Commissionnaires de l'Académie IMPÉRIALE des
Sciences:

J. Glasounof, M. Eggers & Cie. et C. Ricker à St.-Péters-
bourg,
N. Karbasnikof à St.-Pétersbourg, Moscou et Varsovie,
N. Oglobline à St.-Pétersbourg et Kief,
M. Klukine à Moscou,
N. Kummel à Riga,
Voss' Sortiment (G. Haessel) à Leipzig.

Цена: 2 р. 40 к. — Prix: 6 Mk.

ПРОВЕРЕНО
1956 г.

544.34
24.533
H 54

Напечатано по распоряженію Императорской Академіи Наукъ.
С.-Петербургъ, февраль 1899 г. Неизмѣнный Секретарь, Академикъ *Н. Дубровинъ*.

ТИПОГРАФІЯ ИМПЕРАТОРСКОЙ АКАДЕМІИ НАУКЪ.
Вас. Остр., 9 лин., № 12.

ОТЪ АВТОРА.

Изслѣдованіе химическихъ вопросовъ, съ точки зрѣнія правила фазъ, принято было мною съ цѣлью пополнить имѣющійся опытный матерьялъ и не только детально разработать предвидимые теоріей и частью извѣстные типы химическихъ равновѣсій въ системахъ изъ двухъ веществъ, но, если возможно, реализовать на одномъ примѣрѣ всевозможные случаи гетерогеннаго равновѣсія въ системахъ изъ трехъ веществъ. Изученіе гомогеннаго равновѣсія, — равновѣсія различныхъ родовъ молекулъ въ жидкой фазѣ, — въ связи съ разработанными характеристическими особенностями гетерогеннаго равновѣсія, привело къ разысканію опытнымъ путемъ связи между правиломъ фазъ и закономъ дѣйствія массъ — этими двумя основными положеніями теоретической (физической) химіи. Идея найти тотъ какъ бы мостикъ, который можно перекинуть между этими, повидимому, разъединенными областями современной химіи, развивалась постепенно, съ накопленіемъ фактическаго матерьяла. На почвѣ развитія основныхъ законовъ и совмѣстнаго ихъ приложенія оказалось возможнымъ не только путемъ опыта установить качественно и количественно вообще вліяніе растворителя и температуръ на ходъ химическаго превращенія, но и *предвычислить* направленіе химической реакціи въ той или иной средѣ, по крайней мѣрѣ, въ нѣкоторыхъ частныхъ случаяхъ. Собираніе опытнаго матерьяла, какъ и самая его обработка, произведена въ теченіе послѣднихъ трехъ лѣтъ. Результаты опытовъ, по мѣрѣ накопленія, сообщались въ Zeitschrift f. Physikalische Chemie 23, 90; 23, 547; 23, 673; 24, 441; 24, 697; 25, 107;

25, 419. Опыты произведены были въ лабораторіяхъ проф. Н. W. Bakhuis Roozeboom (въ Амстердамѣ), W. Nernst (въ Геттингенѣ) и F. W. Küster (въ Бреславлѣ); обработка опытнаго матерьяла начата была въ Вильмерсдорфѣ, во время моихъ занятій въ лабораторіи академика J. H. Van't-Hoff, и закончена въ Петербургѣ. Здѣсь я считаю пріятнымъ долгомъ выразить свою благодарность профессорамъ Розебому, Нернсту и Кюстеру за ихъ всегдашній интересъ къ моимъ опытамъ и академикамъ Фантъ-Гоффу и Н. Н. Бекетову, поучительныя бесѣды съ которыми давали не разъ толчокъ къ болѣе строгому и научному изложенію моихъ мыслей.

В. Куриловъ.

Февраль 1899 г.

ГЛАВА I.

Методы изслѣдованія.

Опытныя данныя, составляющія содержаніе настоящаго сочиненія, были получены путемъ изученія растворимости, также опредѣленіемъ пониженія температуры замерзанія, повышенія температуры кипѣнія и электропроводности растворовъ. Въ виду обычности употребляемыхъ приѣмовъ изслѣдованія достаточно будетъ ограничиться здѣсь лишь нѣсколькими замѣчаніями по поводу нѣкоторыхъ встрѣчающихся особенностей.

Опредѣленіе растворимости производилось двумя методами. При температурахъ, близкихъ къ комнатной, употреблялся методъ, разработанный Нойесомъ¹⁾ и обыкновенно употребляемый въ настоящее время. (Методъ А). Растворитель съ избыткомъ растворяемаго тѣла вносился въ склянку, плотно закрываемую пробкой, и затѣмъ такая склянка помещалась въ большой водяной резервуаръ съ постоянной температурой, гдѣ склянка приводилась въ непрерывное вращательное движеніе турбиной или другимъ какимъ нибудь двигателемъ. Въ моемъ аппаратѣ одновременно можно было производить опыты съ четырьмя склянками. Температура водяной бани регулировалась регуляторомъ Оствальда, позволявшимъ, при температурахъ градусовъ на пять выше комнатной, регулировку до 0,1 градуса. При болѣе же низкихъ температурахъ опыты производились въ подвалѣ, гдѣ температура сравнительно колебалась незначительно, и тѣмъ самая регулировка ея упрощалась. При всякомъ опредѣленіи растворимости соблюдался слѣдующій порядокъ: послѣ одночасоваго непрерывнаго вращенія въ аппаратѣ, склянки вынимались и переносились въ термостатъ съ той же температурой, какъ и во вращательномъ аппаратѣ. Послѣ того какъ жидкость становилась свободной отъ осадка, выдѣлившагося на дно, изъ каждой склянки бралась проба и подвергалась соотвѣтствующему анализу. Если проба бралась только по вѣсу, то удобно было пользоваться пипетками Ландольта²⁾ особеннаго спеціальнаго устройства, или же, въ слу-

1) Zeitschr. f. Physik. Chem. 9, 606 (1892).

2) Описаніе, напр., у Meyerhoffer, Zeitschr. f. Phys.

sik. Chem. 5, 101 (1890).

Зап. Физ.-Мат. Отд.

чаѣ, когда нужно было знать и объемъ анализируемаго раствора, возможно было употреб-
лять обыкновенныя пипетки, снабжая конецъ, погружаемый въ жидкость, колпачкомъ изъ
пропускной бумаги, который прикрѣплялся къ пипеткѣ при помощи тонкой платиновой про-
волоки. Жидкость всасывалась въ пипетку выше марки и затѣмъ колпачекъ отнимался:
часть жидкости до марки удалялась вонъ, и содержимое пипетки отъ марки переносилось
въ соответствующіе сосуды для анализа. Послѣ того какъ изъ склянокъ была взята проба,
онѣ снова помѣщались въ взбалтывающій аппаратъ уже для двухчасоваго вращенія. За-
тѣмъ снова бралась проба и анализировалась. Если содержаніе раствореннаго вещества
оказывалось тоже самое, какъ и въ первой пробѣ, то опытъ могъ считаться законченнымъ.
Въ случаѣ же разницы склянки подвергались новому взбалтыванію уже втеченіи 4 часовъ,
затѣмъ 8, 16 и т. д., однимъ словомъ, до тѣхъ поръ, пока не наблюдалось полное согласіе
(въ предѣлахъ ошибки наблюденія) двухъ, другъ за другомъ слѣдующихъ опытовъ. Въ
тѣхъ случаяхъ, когда приходилось имѣть дѣло съ небольшимъ количествомъ вещества, я
пользовался методомъ В. Майера, въ видоизмѣненіи Фанъ-Девентера и Рейхера¹⁾.
Этотъ методъ въ принципѣ не отличается отъ вышеупомянутаго, — разница лишь въ томъ,
что растворъ взбалтывается не вмѣстѣ съ сосудомъ, а въ самомъ сосудѣ при помощи особо
устроенной мѣшалки.

При температурахъ выше 25° приходилось еще пользоваться инымъ методомъ, осо-
бенно для системъ, въ составъ которыхъ входитъ бензолъ, въ виду легкой испаряемости
последняго. Методъ этотъ (Методъ В) въ существенныхъ чертахъ мало чѣмъ отличается
отъ извѣстнаго метода проф. В. Ф. Алексѣева²⁾. Отвѣшенное количество растворителя
и растворяемаго вещества запаивалось въ стеклянную шариковую трубку очень малой
емкости. Маленькая трубка необходима для того, чтобы по возможности уменьшить
объемъ той части растворителя (въ нашемъ случаѣ бензола), которая находится въ газо-
образномъ состояніи. Шариковая трубка присоединялась къ термометру съ дѣленіями до
0,1 градуса и вносила въ ванну, температура которой постепенно повышалась. Правиль-
ное и медленное повышеніе температуры достигается легко, если резервуаръ достаточно
великъ и снабженъ мѣшалкой. Опредѣленіе состояло въ наблюденіи температуры, при ко-
торой исчезали послѣдніе кристаллы. При подобныхъ опытахъ была необходима слѣдующая
предосторожность. Передъ опытомъ нужно было достигнуть нѣсколько высшей темпера-
туры, чтобы получить однородную жидкость, затѣмъ охлажденіемъ вызвать образованіе
кристалловъ и уже только съ этими кристаллами производить наблюденія растворимости.
При трехъ-четырехкратномъ повтореніи опыта возможно достигнуть точности 0,1—0,2
градуса при опредѣленіи температуры исчезновенія послѣдняго кристалла, при условіи, ко-
нечно, непрерывнаго взбалтыванія шариковой трубочки съ растворяемымъ веществомъ.

Этотъ методъ представляетъ нѣкоторыя затрудненія, когда приходится работать съ
окрашенными веществами, какъ напр. было у меня въ случаѣ пикриновой кислоты, а осо-

1) Zeitschr. f. Physik. Chem. 5, 560 (1890).

2) Горный Журналъ, 1885 г., № 6. (См. также: И. Ф.

Шредеръ, диссертация: «О зависимости между темпе-
ратурами плавленія» и т. д. 1890 г., стр. 35).

бенно β -нафтолпикрата при температурахъ выше 100° . Благодаря окраскѣ очень трудно уловить моментъ исчезновенія послѣдняго кристалла, особенно когда при высшихъ температурахъ опыты производились въ глицериновой банѣ. Въ этомъ случаѣ, однако, можно получать довольно согласные результаты, работая слѣдующимъ образомъ. Пусть, напр., при температурѣ 120° мы вполне ясно наблюдаемъ кристаллы, а при 121° уже не можемъ сказать, исчезли ли они или же, быть можетъ, находятся въ растворѣ въ такомъ маломъ количествѣ, что ускользаютъ отъ наблюденія. Понизимъ теперь температуру на $0,5^\circ$. Если въ жидкости дѣйствительно находились кристаллы, то теперь можно уже наблюдать дальнѣйшее ихъ выдѣленіе, если же кристалловъ не было, то, какъ показалъ опытъ, можно понижать температуру и на 2, и на 3 градуса, и все-таки, въ виду ясно выраженной способности къ переохлажденію, не вызвать появленія кристалловъ. Точность опредѣленія въ этихъ случаяхъ не превышаетъ $0,2—0,3^\circ$ при многократно повторенныхъ опытахъ¹⁾.

Кромѣ опредѣленія растворимости при нашихъ изслѣдованіяхъ приходилось прибѣгать также къ опредѣленію пониженія температуры замерзанія раствора, повышенія температуры кипѣнія и, наконецъ, къ опредѣленію электропроводности. Всѣ эти опредѣленія производились обычнымъ путемъ, соблюдая предосторожности, указанные въ извѣстной книжкѣ «Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung Physiko-Chemischer Messungen» (1893 г.) Оствальда; при опредѣленіи электропроводности электроды платинировались по новому способу Кольтрауша²⁾ и нужно отдать справедливость, что платинированіе по этому способу даетъ возможность съ большою точностью опредѣлять большія сопротивленія.

Ограничиваясь сказаннымъ о физическихъ методахъ, примѣняемыхъ мною, придется нѣсколько болѣе подробно остановиться на методѣ анализа смѣсей изъ пикриновой кислоты, β -нафтола и бензола. Когда приходилось анализировать смѣсь, содержащую всѣ три вещества, слѣдовало прежде всего удалить бензолъ, испаряя его при обыкновенной температурѣ въ пустотѣ, пользуясь водянымъ воздушнымъ насосомъ. Смѣсь вносила въ стаканъ, снабженный пришлифованной пробкой и взвѣшивалась, затѣмъ переносилась въ эксикаторъ, который былъ соединенъ съ непрерывно дѣйствующимъ водянымъ насосомъ. Если приходится испарять около десяти кубическихъ сантиметровъ бензола, то уже черезъ 6—8 часовъ можно сдѣлать первое взвѣшиваніе, а затѣмъ повторять его черезъ часъ, пока не будетъ достигнуто болѣе неизмѣнный вѣсъ. Когда количество бензола опредѣлено, то пикриновая кислота опредѣлялась титрованіемъ и количество β -нафтола вычислялось по остатку.

Въ случаѣ если приходилось опредѣлять совместно β -нафтолъ и пикриновую кислоту въ водномъ растворѣ, то оба эти вещества опредѣлялись титрованіемъ.

Мѣры предосторожности, необходимыя при титрованіи пикриновой кислоты баритовой

1) При производствѣ такихъ опытовъ, при запаиваніи шариковой трубки, всегда теряется нѣкоторое количество бензола. Поэтому, чтобы ориентироваться въ этой потерѣ, необходимо взвѣшивать трубочку съ содержимымъ до и послѣ запайки. При тщательной ра-

ботѣ потеря очень незначительна, но тѣмъ не менѣе ею пренебрегать нельзя, и она должна быть принята во вниманіе при вычисленіи состава насыщеннаго раствора, отвѣчающаго опредѣленной температурѣ.

2) Wied. Ann. 60, 315 (1897).

водой (индикаторъ фенолфталеинъ) указаны Берендомъ¹⁾ и приняты были мною во вниманіе. Со своей стороны, я могу добавить, что если устанавливать титръ баритовой воды при помощи съ одной стороны пикриновой, а съ другой — янтарной или какой-нибудь другой кислоты, то наблюдается разница, именно: титръ, вычисленный по пикриновой кислотѣ, бываетъ обыкновенно больше, хотя и въ предѣлахъ только 1%. Разницу эту, мнѣ кажется, слѣдуетъ приписать тому, что глазъ наблюдаетъ перемѣну въ окраскѣ индикатора въ случаѣ пикриновой кислоты, когда растворъ уже окрашенъ въ желтый цвѣтъ, нѣсколько позднее: чтобы вызвать замѣтное окрашиваніе фенолфталеина въ уже окрашенной жидкости, приходится прибавлять лишнія капли баритовой воды. При моихъ изслѣдованіяхъ титръ баритовой воды опредѣлялся какъ по пикриновой, такъ и по янтарной кислотамъ. Пикриновая кислота, служившая для этихъ опытовъ, была очищаема кристаллизаціею изъ бензола. Такъ какъ бензолъ образуетъ съ пикриновой кислотой соединеніе бензолпикратъ, выдѣляющееся изъ раствора, то, для окончательнаго освобожденія пикриновой кислоты отъ бензола, удобнѣе всего нагревать кристаллы при 80°—85°, что не производитъ замѣтной потери пикриновой кислоты, такъ какъ она возгоняется съ трудомъ. Съ такимъ то образомъ очищенной пикриновой кислотой и производилось первое опредѣленіе титра баритовой воды. Затѣмъ отъ всего количества пикриновой кислоты бралась небольшая проба, вновь перекристаллизовывалась изъ бензола и производилось новое опредѣленіе титра. Если оба подобные опыта давали согласные результаты, при томъ уклоняющіеся не болѣе какъ на 1% отъ титра по янтарной кислотѣ, то препаратъ пикриновой кислоты пускался въ дѣло, а титръ баритовой воды, установленный по пикриновой кислотѣ, употреблялся при дальнѣйшихъ анализахъ. Едва ли нужно упоминать, что когда приходилось работать съ растворомъ баритовой воды до $\frac{1}{50}$ и даже до $\frac{1}{100}$ нормальнаго, то, конечно, необходимо было довольно часто дѣлать контрольные опыты на измѣняемость титра.

Методъ опредѣленія β -нафтола путемъ титрованія данъ профессоромъ Кюстеромъ²⁾ и состоитъ въ слѣдующемъ. Растворъ β -нафтола съ незначительнымъ количествомъ щелочи въ опредѣленномъ объемѣ нагревается до 60°. Къ горячему раствору прибавляется опредѣленный растворъ іода въ іодистомъ калиѣ и, послѣ охлажденія и подкисленія, къ нему прибавляется избытокъ раствора сѣрноватистонатріевой соли опредѣленнаго титра и затѣмъ уже избытокъ послѣдняго вещества титруется растворомъ іода. Опыты Кюстера показали, что количество іода, идущаго на окисленіе, зависитъ отъ концентраціи окисляемаго раствора и, такимъ образомъ, необходимо, опредѣлить предварительно эмпирически зависимость между количествомъ β -нафтола и количествомъ кубическихъ сантиметровъ іоднаго раствора, пошедшаго на окисленіе. Эта зависимость даетъ возможность затѣмъ опредѣлять количество β -нафтола въ данномъ растворѣ. Въ изслѣдуемомъ мною случаѣ являлся еще одинъ вопросъ: возможно ли титровать по этому способу β -нафтолъ въ присутствіи пикриновой кислоты?

Растворъ іода, употребляемый для окисленія β -нафтола, былъ 0,1 нормальнаго (точно 0,1004 нормальнаго); растворъ сѣрноватистонатріевой соли $\frac{1}{20}$ нормальнаго (25 куб. сантим.

1) Zeitschr. f. Physik. Chem. 10, 265.

2) F. W. Küster, Berl. B. (2) 27, 1905 (1894).

іоднаго раствора соотвѣтствовали 49,68 раствора сѣрноватистонатріевой соли); растворъ іода, служащій для обратнаго титрованія былъ крѣпостью около $\frac{1}{50}$ нормальнаго (точно 0,02074 нормальнаго).

Первоначально поставленные мною опыты съ цѣлью рѣшенія вопроса, можно ли титровать β -нафтолъ въ присутствіи пикриновой кислоты, привели къ слѣдующимъ результатамъ: 0,6406 грамм. β -нафтола растворено было въ 250 куб. сантим. воды. Для анализа при каждомъ опытѣ взято было 25 куб. сантим. раствора и къ этому количеству послѣдовательно прибавлялись различные объемы раствора 0,5400 гр. пикриновой кислоты въ 250 куб. с. воды. Далѣе, растворъ нагрѣвался, послѣ прибавленія 0,6 куб. сантим. 3,6 разъ нормальнаго раствора ѣдкаго натра, до 60° , къ раствору прибавлялось 25 куб. сантим. 0,1 нормальнаго іоднаго раствора, и, по охлажденіи и подкисленіи, эта порція титровалась растворомъ сѣрноватистонатріевой соли. Въ нижеслѣдующей таблицѣ 1-й показаны количества прибавленныхъ куб. сантиметровъ раствора пикриновой кислоты и числа куб. сантиметровъ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, употребленные для обратнаго титрованія іода.

Т а б л и ц а 1-я.

№	Колич. кубич. сантим. раствора прибавл. пи- криновой кислоты.	Число куб. сантим. ра- створа $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ для обратн. титров.
1.	0	28,72
2.	0	28,70
3.	5	28,90
4.	10	29,12
5.	25	29,37

Изъ этой таблицы видно, что прибавленіе пикриновой кислоты обнаруживаетъ существенное вліяніе на результаты анализа. Предположимъ, что причина этого вліянія лежитъ въ томъ, что количество щелочи при всѣхъ опытахъ не одинаково, такъ какъ часть щелочи шла на нейтрализованіе пикриновой кислоты, и провѣримъ это предположеніе опытомъ. Слѣдующія числа таблицы 2-й показываютъ, что результатъ получается вполне удовлетвори- тельный, если при каждомъ опытѣ вводить эквивалентное количество окиси натрія, потребное для нейтрализованія прибавленной пикриновой кислоты. При этихъ опытахъ для анализа было взято 0,5460 грамм. β -нафтола въ 500 куб. сантим. и 1,2371 грамм. пикриновой кислоты въ 1 литрѣ воды.

Т а б л и ц а 2-я.

№	Колич. кубич. сан- тим. прибавл. пикр. кислоты.	Число кубич. сантим. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ для обратн. титров.
1.	0	35,64
2.	10	35,72
3.	20	35,70
4.	40	35,67.

Приведенные опыты показали справедливость нашего предположенія и, вмѣстѣ съ тѣмъ, опредѣлили условія, при соблюденіи которыхъ возможно опредѣлять путемъ титрованія количество β -нафтола въ смѣси съ пикриновой кислотой. Въ виду этого, при всѣхъ дальнѣйшихъ анализахъ употреблялось всегда опредѣленное количество раствора щелочи, именно 20 куб. сант. $\frac{1}{10}$ нормальнаго раствора NaOH. Если приходилось анализировать β -нафтоль въ присутствіи пикриновой кислоты, то сначала опредѣлялось содержаніе послѣдней въ растворѣ при помощи титрованія ѣдкимъ баритомъ, и затѣмъ, въ новой порціи, анализировалось количество β -нафтола, прибавляя къ раствору такой избытокъ раствора NaOH, который необходимъ для нейтрализованія пикриновой кислоты. Такимъ образомъ, въ зависимости отъ количества пикриновой кислоты, число куб. сант. ѣдкой щелочи въ крайнихъ случаяхъ достигало до 26 куб. сант. вмѣсто обыкновенныхъ 20. При производствѣ самаго анализа всегда соблюдались одни и тѣже условія: растворъ разбавлялся водой до 100 куб. сант., нагрѣвался на водяной банѣ до 60° , и тогда только прибавлялось 25 куб. сант. іоднаго раствора. По охлажденіи раствора, къ нему прибавлялось опредѣленное колич. сѣрной кислоты до наступленія кислой реакціи и затѣмъ растворъ подвергался титрованію. При титрованіи вводился избытокъ сѣрноватистонатріевой соли и этотъ избытокъ титровался обратно $\frac{1}{50}$ нормальнымъ іоднымъ растворомъ.

Нижеприведенная таблица содержитъ количества β -нафтола и соответствующія количества куб. сант. сѣрноватистонатріевой соли, которыя отвѣчаютъ двойному числу куб. сант. іоднаго раствора, пошедшему на окисленіе β -нафтола. Данныя этой таблицы были нанесены на координатную бумагу (масштабъ: 1 миллим. соответствуетъ $\frac{1}{10}$ миллигр. и $\frac{1}{10}$ куб. сантиметра) и затѣмъ дальнѣйшіе анализы высчитывались согласно полученной кривой.

Таблица 3-я.

№	Колич. β -наф-тола	Число куб. сант. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.	№	Колич. β -наф-тола.	Число куб. сант. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
1.	0,00390	3,07	11.	0,03327	16,50
2.	0,00665	4,08	12.	0,03904	19,03
3.	0,00781	5,34	13.	0,03920	19,09
4.	0,01078	6,44	14.	0,05323	23,98
5.	0,01290	7,47	15.	0,05989	26,86
6.	0,01330	7,95	16.	0,06450	28,47
7.	0,01562	9,49	17.	0,07740	33,87
8.	0,01952	10,92	18.	0,07810	34,07
9.	0,02662	13,50	19.	0,10320	41,49
10.	0,03124	15,45	20.	0,12900	45,85

Контрольные опыты, поставленные съ цѣлью опредѣлить точность анализа, опредѣляя количества β -нафтола изъ средней кривой, построенной по приведеннымъ даннымъ, показали,

что можно опредѣлять такимъ образомъ количества вещества въ растворѣ съ точностью до $\frac{1}{10}$ миллиграмма.

Насколько чувствителенъ этотъ методъ анализа къ измѣненію титра растворовъ J и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ можно судить изъ слѣдующихъ данныхъ таблицы 4-й, служившей для построения эмпирической кривой въ другой серіи опытовъ, по сравненію съ предшествующей таблицей 3. Здѣсь, какъ и выше, въ столбцѣ I даны количества β -нафтола въ грамм. и въ столбцѣ II — соответствующія количества куб. сант. раствора сѣрноватистонатріевой соли, титръ коего отличался въ предѣлахъ 1% отъ титра раствора таблицы 3-й.

Таблица 4-я.

№	I.	II.	№	I.	II.
1.	0,0042	2,69	6.	0,0218	10,89
2.	0,0105	5,95	7.	0,0343	15,79
3.	0,0134	7,25	8.	0,0506	23,06
4.	0,0205	10,28	9.	0,0526	23,32
5.	0,0207	10,28	10.	0,1053	40,58

Въ виду вышеизложеннаго, очевидно, что приложеніе эмпирически выработаннаго метода количественнаго опредѣленія β -нафтола даетъ надежные результаты лишь въ томъ случаѣ, когда опредѣленія производятся при одинаковыхъ условіяхъ и съ одними и тѣми же титрованными растворами для всякой серіи опытовъ, что и было строго соблюдаемо въ дальнѣйшемъ.

ГЛАВА II.

Условія равновѣсія въ системѣ, построенной изъ двухъ веществъ.

Пусть мы имѣемъ два вещества A и B , которыя въ жидкомъ состояніи взаимно растворяются и могутъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ образовать бинарное соединеніе AB . Если мы условимся, согласно Розебому¹⁾, представлять составъ жидкой смѣси, находящейся при данной температурѣ въ равновѣсіи съ твердымъ тѣломъ, въ граммамолекулахъ, полагая сумму молекулъ $A + B = 100$, то такимъ образомъ графически составъ каждой смѣси будетъ представленъ нѣкоторой точкой, при чемъ разстояніе отъ начала координатъ дастъ напр. x молекулъ вещества A и $100 - x$ молекулъ вещества B . Условимся далѣе составъ смѣси наносить на оси ординатъ и температуры, которымъ будетъ отвѣчать эта смѣсь —

1) H. W. Bakuisens Roozeboom, Zeitschr. f. Phys. Chem. 12, 361.

на оси абсциссъ. Соединяя полученныя точки непрерывной линіей, получимъ кривыя растворимости, характеризующія данную смѣсь.

На основаніи теоретическихъ соображеній Р. ванъ Алкемаде¹⁾, построенныхъ на графическомъ представленіи функціи ζ Гиббса, общій видъ подобнаго рода кривыхъ равновѣсія долженъ быть таковъ, что онѣ являются вогнутыми къ оси ординатъ, такъ что перпендикуляръ, возставленный къ оси абсциссъ, пересѣчетъ такую кривую въ двухъ точкахъ, чѣмъ опредѣлятся два раствора, которые будутъ насыщены при одной и той же температурѣ, по отношенію къ одному и тому же тѣлу, лежащему на днѣ, а между тѣмъ будутъ обладать различнымъ составомъ. Касательная, проведенная къ этой кривой, перпендикулярная къ оси абсциссъ, опредѣлитъ температуру плавленія соединенія.

Этотъ результатъ, разработанный Розебомомъ, какъ съ теоретической, такъ и съ практической стороны²⁾, могъ быть положенъ въ основу классификаціи различныхъ случаевъ равновѣсія въ системахъ, построенныхъ изъ двухъ веществъ.

Самый простой типъ будетъ тотъ, когда два взаимнорастворяющихся вещества не образуютъ химическаго соединенія другъ съ другомъ. Въ этомъ случаѣ кривая растворимости вещества B въ веществѣ A есть въ то же время кривая плавленія вещества B при прибавленіи вещества A , точно такъ какъ кривая растворимости вещества A въ веществѣ B представитъ въ то же время кривую плавленія вещества A при прибавленіи къ нему вещества B . Въ виду того, что температура плавленія даннаго вещества при прибавленіи къ нему дру-

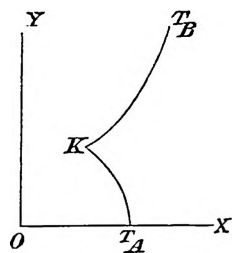


Рис. 1.

гого вещества понижается, обѣ эти кривыя будутъ распространяться отъ температуръ плавленія къ области убывающихъ температуръ, т. е. согласно условію нашего графическаго построенія — справа на лѣво. На рисункѣ 1 T_A и T_B означаютъ температуры плавленія веществъ A и B , кривыя $T_A K$ и $T_B K$ — суть кривыя растворимости, о которыхъ мы говорили выше. Каждая изъ этихъ кривыхъ опредѣляетъ полное равновѣсіе или, согласно номенклатурѣ, употребляемой въ первый разъ профессоромъ Треворомъ и принятой въ «Правилѣ Фазъ» Банкрофта, есть геометрическое мѣсто точекъ, представляющихъ

одноизмѣняемую «моновариантную» систему³⁾. Система, отвѣчающая каждой точкѣ этихъ кривыхъ, состоитъ изъ трехъ фазъ — твердой, жидкой и газообразной, будучи построена только изъ двухъ веществъ. Точка пересѣченія кривыхъ K представляетъ уже неизмѣняемую «нон-вариантную» систему; именно здѣсь при одномъ опредѣленномъ давленіи и температурѣ система представляетъ четыре фазы — двѣ твердыхъ A и B , жидкость и паръ. Это есть иначе называемая криогидратная точка и температура, ей отвѣчающая, носитъ названіе переходной температуры или температуры превращенія. Вдоль обѣихъ кривыхъ, представляю-

1) Ibid., 11, 289.

2) Сводка въ «Правилѣ Фазъ», Банкрофта. W. Bancroft. The Phase Rule, Ithaca, New-York 1897. См. также Zeitschr. f. Phys. Chem. 2, 449, 4, 31, 10, 477,

12, 359. Также Rec. d. Trav. Chim. de Pays Bas. 3, 81, 3, 29, 8, 1 и друг.

3) W. Bancroft. Ibid., 3, 4.

щихъ одноизмѣняемыхъ системы, мы имѣемъ дѣло только съ однимъ веществомъ, лежащимъ на днѣ, въ криогидратной же точкѣ сосуществуютъ два вещества, по отношенію къ которымъ растворъ является насыщеннымъ. При переходѣ отъ точки K на линію $T_B K$ исчезаетъ фаза A , а при переходѣ на линію $T_A K$ исчезаетъ фаза B .

Пусть теперь вещества A и B образуютъ одно химическое соединеніе AB . Въ этомъ случаѣ, кромѣ двухъ вышеприведенныхъ кривыхъ плавленія $T_A K$ и $T_B K$, явится еще кривая растворимости, отвѣчающая растворомъ, насыщеннымъ по отношенію къ этому химическому соединенію; вмѣстѣ съ этимъ увеличится число криогидратныхъ точекъ на одну. Въ одной изъ криогидратныхъ точекъ веществами, лежащими на днѣ, явятся A и AB , а въ другой — B и AB . Рис. 2 представляетъ этотъ типъ химическаго равновѣсія. При переходѣ отъ криогидратной точки K въ направленіи T_B исчезаетъ фаза AB и мы достигаемъ кривой плавленія для вещества B . Въ точкѣ K' при переходѣ по кривой по направленію къ T_A исчезаетъ также фаза AB , но мы достигаемъ уже кривой плавленія для вещества A . Въ точкѣ l , отвѣчающей наивысшей температурѣ, при которой растворъ насыщенъ по отношенію къ соединенію AB , происходитъ плавленіе этого вещества.

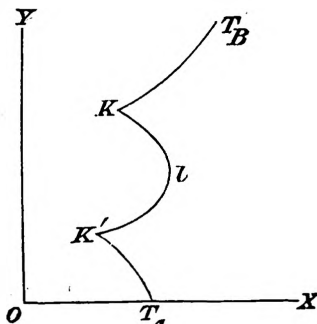


Рис. 2.

Если бы вещества A и B давали не одно химическое соединеніе, а нѣсколько, то вся разница состояла бы въ умноженіи числа кривыхъ типа $K l K'$. Дѣло, однако, усложняется тѣмъ, что самая кривая для вещества AB можетъ быть неодинаково рѣзко выражена, что и позволяетъ выдѣлить еще третій типъ кривыхъ для системъ, построенныхъ изъ двухъ веществъ. Именно, переходная температура можетъ лежать ниже температуры плавленія, при чемъ эта послѣдняя будетъ находиться въ области пересыщенныхъ растворовъ по отношенію къ B . Рис. 3 представляетъ типъ этого рода, при чемъ область нестойкихъ системъ обозначена пунктиромъ. Температура переходной точки K , въ которой сосуществуютъ соединеніе AB и вещество B , лежитъ ниже возможной температуры плавленія и потому, прежде чѣмъ эта послѣдняя наступитъ, исчезнетъ фаза AB и мы непосредственно, ранѣе плавленія соединенія, достигаемъ кривой плавленія вещества B .

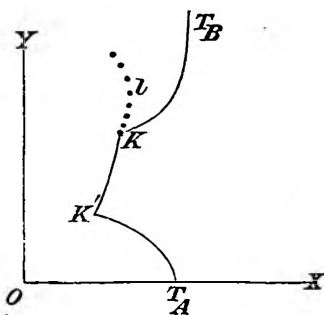


Рис. 3.

Приведенные выше три типа кривыхъ въ большей или меньшей степени реализованы. Какъ на наиболѣе типичный примѣръ укажемъ для второго типа кривую для гидрата хлорнаго желѣза $Fe_2 Cl_6 \cdot 12 H_2 O$ ¹⁾, къ третьему типу приближается гидратъ $Fe_2 Cl_6 \cdot 5 H_2 O$

1) Zeitschr. f. Phys. Chem. 10, 477 (1892).

Зап. Физ.-Мат. Отд.

(образокъ *KI* имѣетъ весьма малое протяженіе); гидраты $\text{Ca Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\alpha$ и $\text{Ca Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\beta$, по-видимому, принадлежатъ какъ разъ къ этому типу¹⁾. Что же касается перваго типа, то здѣсь мы не имѣемъ такого представителя, гдѣ бы кривыя растворимости для обоихъ веществъ *A* и *B* были изслѣдованы отъ температуры плавленія одного вещества до температуры плавленія другого. Тѣмъ не менѣе характеръ криогидратнаго пункта вполне опредѣленъ, благодаря многочисленнымъ изслѣдованіямъ надъ системами, составленными изъ безводныхъ солей и воды. (Сводка у Банкрофта «Правило Фазъ» гл. 4, стр. 35 и слѣд.).

Уже изъ приведенныхъ выше указаній видно, что болѣею частью объектомъ примѣненія правила фазъ служили водные гидраты. Аналогичныя же имъ соединенія являются менѣе изслѣдованными и, конечно, а priori уже можно ожидать, что, при накопленіи опытнаго матеріала, будутъ реализованы не только приведенные выше три типа, но также и промежуточные между ними.

При дальнѣйшемъ изложеніи полученныхъ нами опытныхъ данныхъ мы будемъ слѣдовать указанной выше классификаціи. Къ первому типу изъ изслѣдованныхъ нами системъ принадлежатъ системы изъ β -нафтола и бензола, ко второму — наиболѣе характерно выраженный случай системы изъ пикриновой кислоты и β -нафтола, также трифенилметана и бензола, далѣе, вѣроятно, азотноаммиачной соли и амміака; наконецъ, удалось еще реализовать какъ бы переходный типъ между типами вторымъ и третьимъ, именно, въ случаѣ системъ изъ пикриновой кислоты и бензола.

Типъ первый. Равновѣсіе между различными фазами въ системахъ, построенныхъ изъ β -нафтола и бензола. Кромѣ специальной цѣли дать примѣръ равновѣсій перваго типа, изученіе β -нафтола и бензола было необходимо, какъ увидимъ ниже, для изученія характера равновѣсія въ системахъ, построенныхъ изъ трехъ веществъ.

Опредѣленія растворимости дали слѣдующія числа для температуръ отъ точки плавленія одной составной части — бензола $5,02^\circ$ до температуры плавленія другой части β -нафтола — 121° . Въ столбцѣ I даны количества β -нафтола въ грамм., въ столбцѣ II — количества бензола, также въ грамм., въ столбцѣ III — количества β -нафтола въ молекулахъ на 100 молекулъ смѣси и въ столбцѣ IV приведены соотвѣтствующія температуры, при которыхъ растворы находятся въ равновѣсіи съ тѣломъ, лежащимъ на днѣ. Опыты съ 1 по 10 произведены по методу В и опытъ 11 по методу А.

Таблица 5-я.

№	I.	II.	III.	IV.
1.	—	—	100	121,0
2.	0,6404	0,0923	79,0	112,5
3.	0,6717	0,1440	71,6	106,5
4.	0,6294	0,3170	51,8	95,3

1) Zeitschr. f. Phys. Chem. 4, 31 (1889).

№	I.	II.	III.	IV.
5.	1,3106	0,8754	44,8	89,8
6.	0,5010	0,4200	39,3	87,0
7.	0,6894	1,1019	25,1	77,4
8.	0,7147	1,7801	17,8	71,5
9.	0,8023	2,5413	14,6	67,0
10.	0,1394	2,0198	3,60	32,5
11.	3,0330	88,10	1,83	12,0

При опредѣленіи растворимости, начиная съ температуры 100° — 110° замѣчено было измѣненіе цвѣта системы, именно, растворъ принималъ болѣе темную окраску. Это измѣненіе должно было приписать окисленію β -нафтола при дѣйствіи кислорода воздуха, находившагося, хотя и въ небольшихъ количествахъ, въ трубкахъ. Для опредѣленія характера измѣненія явилось необходимымъ микроскопическое сравненіе кристалловъ, выдѣляющихся изъ растворовъ при различныхъ температурахъ. Подобное сравненіе показало, что измѣненіе это совсѣмъ не существенное, такъ какъ кристаллы, выдѣляющіеся изъ раствора какъ при температурахъ выше 100° , также равно и при температурахъ нисшихъ, вполне между собою тождественны.

Въ пополненіе чиселъ, приведенныхъ въ таблицѣ 5-й, воспользуемся еще данными Патерно¹⁾, который опредѣлялъ молекулярный вѣсъ β -нафтола въ бензолѣ. Данныя этого автора показываютъ, что β -нафтолъ обладаетъ въ этомъ растворителѣ нормальнымъ молекулярнымъ вѣсомъ, именно, полученные имъ числа для молекулярнаго вѣса колеблются между 143—153.

Числа таблицы 5-й даютъ возможность построить кривую растворимости β -нафтола въ бензолѣ или, иначе, кривую плавленія β -нафтола при прибавленіи къ нему бензола. Числа же Патерно опредѣляютъ направленіе кривой, представляющей кривую плавленія бензола при прибавленіи къ нему β -нафтола или, иначе, кривую растворимости бензола въ β -нафтолѣ. Какъ и во всѣхъ другихъ случаяхъ, будемъ откладывать температуры (столбецъ IV таблицы) на оси абсциссъ и составъ насыщенныхъ при этихъ температурахъ растворовъ (столбецъ III таблицы) на оси ординатъ. Каждая ордината будетъ показывать напр. x молекулъ β -нафтола и въ тоже время $(100-x)$ молекулъ бензола.

Разсматривая кривыя Kd и Kd' построенныя по указанному способу (рис. 4), мы видимъ, что преобладающее развитіе имѣетъ вѣтвь Kd , т. е. кривая плавленія β -нафтола при прибавленіи къ нему бензола. Ея вогнутость къ оси ординатъ стоитъ въ соотвѣтствіи съ теоріей²⁾. Характерною особенностью ея побѣга является быстрое измѣненіе между 121° — 70° состава при сравнительно незначительномъ измѣненіи температуры. Начиная же съ 60° , кривая показываетъ очень медленное измѣненіе растворимости съ температурой.

1) Gazz. Chim. 19 (1889).

2) R. v. Alkemade, Zeitschr. f. Phys. Chem. 11.

Вѣтвь Kd' , т. е. кривая плавленія бензола, при прибавленіи къ нему β -нафтола, лежитъ въ очень узкихъ предѣлахъ состава системъ и температуры, а потому безъ погрѣш-

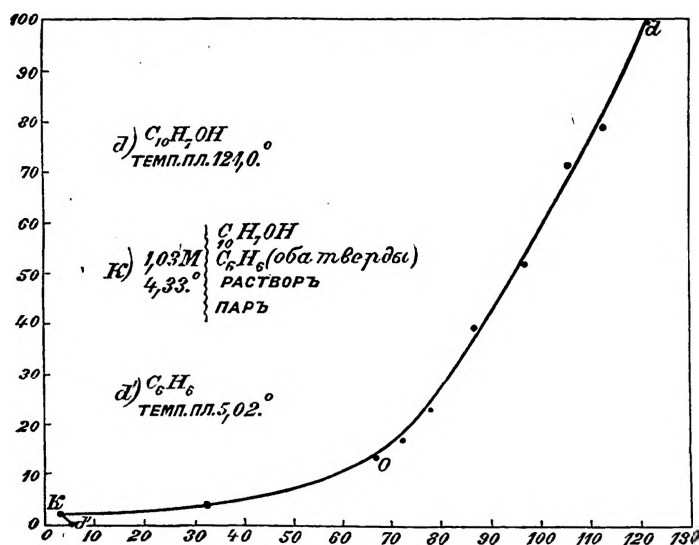


Рис. 4.

ности можетъ быть принята за прямую линію. Пересѣченіе этой прямой съ кривой Kd опредѣлитъ криогидратную точку или температуру превращенія.

Такимъ образомъ, вся система кривыхъ, изображенныхъ на рис. 4, состоитъ изъ двухъ вѣтвей Kd и Kd' . Вдоль кривой Kd' сосуществуютъ твердый бензолъ, жидкость и газъ. Вдоль кривой Kd тѣломъ, лежащимъ на днѣ (Bodenkörper), т. е. веществомъ, относительно котораго растворъ насыщенъ, мы имѣемъ уже β -нафтолъ, который и сохра-

няетъ равновѣсіе съ жидкостью — насыщеннымъ растворомъ и газомъ. Въ криогидратной точкѣ K сосуществуютъ оба твердыя тѣла въ равновѣсіи съ жидкостью и газомъ. Положеніе криогидратной точки отвѣчаетъ температурѣ $4,33^\circ$ и составу 1,03 молекулы β -нафтола на 100 молекулъ обѣихъ составляющихъ.

Такимъ образомъ, въ данномъ простѣйшемъ случаѣ системъ, построенныхъ изъ двухъ органическихъ веществъ, мы наблюдаемъ: 1) одинъ разъ — неизмѣняемую систему только въ криогидратной точкѣ, гдѣ сосуществуютъ четыре фазы и 2) двѣ одноизмѣняемыя системы вдоль кривыхъ плавленія, опредѣляющихъ сосуществованіе трехъ фазъ.

Типъ второй. Изъ представителей втораго типа являются наиболѣе характерными системы: 1) изъ пикриновой кислоты и β -нафтола и 2) изъ пикриновой кислоты и бензола. Первый изъ нихъ есть наиболѣе рѣзко выраженный примѣръ изъ всѣхъ по настоящее время изученныхъ системъ. Второй же примѣръ — пикриновой кислоты и бензола, хотя допустимо отнести ко второму типу равновѣсій, можетъ однако быть разсматриваемъ какъ особый переходный типъ. Случай равновѣсій въ системахъ изъ трифенилметана и бензола, какъ не представляющій новыхъ особенностей, приводится лишь для полноты изложенія.

а) Равновѣсіе между различными фазами въ системахъ, построенныхъ изъ β -нафтола и пикриновой кислоты. Способность пикриновой кислоты давать кристаллическія соединенія съ углеводородами извѣстна уже съ давняго времени (Фрицше, Бертелло и др.). Что же касается нашего случая β -нафтола и пикриновой кислоты, то до сихъ поръ кристаллическое соединеніе между ними, сколько мнѣ извѣстно, не было описано. Возможность образованія подобнаго продукта присоединенія видна изъ слѣдующаго опыта. Если пикриновую кислоту смѣ-

шать съ порошкомъ β -нафтола, то уже при обыкновенной температурѣ наблюдается переходъ желтой окраски пикриновой кислоты въ красный цвѣтъ пикрата.

Для приготовленія этого продукта присоединенія, слѣдуетъ растворить эквивалентное количество β -нафтола и пикриновой кислоты въ эфирѣ или бензолѣ. Затѣмъ, смѣшавши эти растворы предоставить растворителю испаряться и тогда постепенно осаждаются хорошо образованные кристаллы интенсивно краснаго цвѣта. Анализъ кристалловъ показалъ, что этотъ продуктъ присоединенія состоитъ изъ одной молекулы β -нафтола на одну молекулу пикриновой кислоты, какъ видно изъ слѣдующихъ данныхъ: для титрованія 0,2060 грам. соединенія было употреблено 17,1 куб. сантим. баритовой воды съ содержаніемъ 0,03218 нормального, что соответствуетъ 60,61% пикриновой кислоты въ анализируемомъ препаратѣ (теорія требуетъ для соединенія $C_6H_2(NO_2)_3ONHC_{10}H_7OH$ 61,39% $C_6H_2(NO_2)_3OH$). Въ дальнѣйшемъ будемъ называть это кристаллическое вещество, по аналогіи съ другими уже извѣстными продуктами присоединенія, β -нафтолпикритомъ.

Если β -нафтолпикритъ нагревать въ открытой трубкѣ, съ цѣлью опредѣленія температуры плавленія, то, прежде чѣмъ таковое наступитъ, мы замѣчаемъ уже измѣненіе краснаго цвѣта въ черный. Это явленіе нужно приписать легкой разлагаемости его на составныя части, при чемъ одна изъ нихъ β -нафтолъ, какъ мы видѣли выше, хотя не подвергается, при маломъ доступѣ воздуха, существенному измѣненію, но все же частію окисляется и вслѣдствіе того нѣсколько темнѣетъ. Въ виду возможности при полномъ доступѣ атмосфернаго воздуха болѣе глубокаго измѣненія вещества, опредѣленіе температуры плавленія необходимо производить въ закрытыхъ сосудахъ, исключая по возможности вліяніе кислорода. Подобныя опредѣленія даютъ для препаратовъ, полученныхъ изъ различныхъ растворителей, одну и ту же температуру плавленія, колеблющуюся въ предѣлахъ 157° — 158° . Изслѣдованіе равновѣсія въ системахъ между различными фазами, какъ увидимъ ниже, покажетъ согласіе съ этими опредѣленіями, а также попутно дастъ возможность сдѣлать заключеніе, что кромѣ β -нафтолпикрата, пикриновая кислота и β -нафтолъ не образуютъ соединеній какого нибудь другого состава.

Для изученія характера равновѣсія между различными фазами, были произведены опредѣленія растворимости въ предѣлахъ отъ температуры плавленія одной составной части до температуры плавленія другой. Таблица 6-я даетъ сопоставленіе результатовъ наблюденій: первый столбецъ обозначаетъ количества пикриновой кислоты въ граммахъ, второй — количества β -нафтола также въ граммахъ, третій представляетъ относительное содержаніе пикриновой кислоты въ молекулахъ, при чемъ сумма молекулъ обѣихъ составныхъ частей принята за 100, наконецъ, столбецъ четвертый даетъ температуры, при которыхъ растворы соотвѣтствующаго состава находятся въ равновѣсіи съ тѣломъ, лежащимъ на днѣ. Такимъ тѣломъ при опытахъ 1 и 2 была пикриновая кислота, при опытахъ 13 и 14 β -нафтолъ, а при всѣхъ остальныхъ — β -нафтолпикратъ.

ТАБЛИЦА 6-Я.

№	I.	II.	III.	IV.
1.	—	—	100	122,2
2.	2,2296	0,0647	95,6	117,0
3.	3,1089	0,3095	86,4	118,0
4.	2,3762	0,2552	85,4	120,2
5.	2,2878	0,6158	70,2	146,0
6.	3,1089	1,1634	62,9	151,0
7.	0,7330	0,4363	51,4	156,4
8.	0,8675	0,5449	50,0	157,0
9.	2,2615	1,4267	49,9	157,0
10.	0,5106	0,5914	35,2	150,8
11.	0,4978	1,0387	23,1	136,4
12.	0,3714	1,6494	12,4	127,0
13.	0,0916	1,1266	4,87	117,0
14.	—	—	0	121,0

При опредѣленіяхъ растворимости для высшихъ температуръ замѣчено было окрашиваніе системы въ темнокрасный цвѣтъ, чѣмъ затруднялось опредѣленіе момента исчезновенія послѣднихъ кристалловъ. Въ виду этого я обратился къ описанному мною выше, на стр. 3, приему, который и давалъ надежные результаты.

Таблица 6-я позволяетъ построить кривыя, представляющія различные случаи равно-

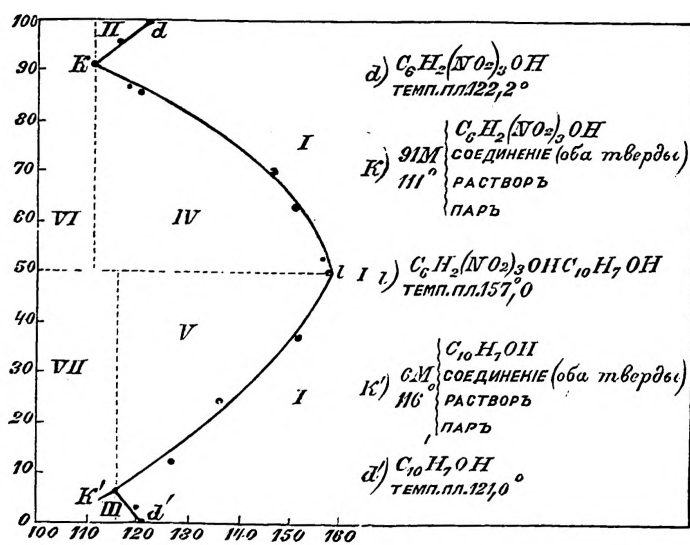


Рис. 5.

криновой кислоты 122,2° и для β-нафтола 121,0°. Точки K и K' суть четверные точки,

вѣсія въ изучаемыхъ системахъ. На оси ординатъ откладываются количества молекулъ столбца III, т. е. въ направленіи снизу вверхъ пикриновой кислоты, а въ направленіи сверху внизъ β-нафтола, при чемъ, какъ и во всѣхъ случаяхъ, эти числа разсчитаны на 100 молекулъ обѣихъ составныхъ частей. На оси абсциссъ откладываются температуры, которыя отвѣчаютъ различнымъ состояніямъ равновѣсія. Точки d и d' (рис. 5) представляютъ температуры плавленія составныхъ частей системы: для пи-

изображающія неизмѣняемыя системы. Въ точкѣ K , которая именно отвѣчаетъ 111° и содержитъ 91 молекулы пикриновой кислоты, сосуществуютъ слѣдующія четыре фазы: двѣ твердыхъ — пикриновая кислота и β -нафтолпикратъ и при нихъ — насыщенный растворъ и паръ; въ точкѣ K' , которая отвѣчаетъ 116° и составу 6 молекулъ пикриновой кислоты, сосуществуютъ также четыре фазы: именно, кромѣ, какъ и въ предыдущемъ случаѣ, насыщеннаго раствора и пара, еще двѣ твердыя фазы — β -нафтолъ и β -нафтолпикратъ.

Вѣтвь кривой dK есть кривая плавленія пикриновой кислоты при прибавленіи къ ней β -нафтола, а вѣтвь $d'K'$ есть кривая плавленія β -нафтола при прибавленіи къ нему пикриновой кислоты.

Если мы теперь, исходя изъ четверныхъ точекъ K и K' будемъ прибавлять къ системѣ въ одномъ случаѣ постепенно увеличивающіяся количества β -нафтола, а въ другомъ — постепенно увеличивающіяся количества пикриновой кислоты, то тѣмъ самымъ мы заставимъ исчезнуть одну изъ твердыхъ фазъ и получимъ системы, которыя представляютъ ничто иное, какъ равновѣсіе между β -нафтолпикратомъ и его насыщеннымъ растворомъ. Вѣтвь KlK' представляетъ, такимъ образомъ, кривую растворимости самого соединенія, при чемъ одна часть ея Kl отвѣчаетъ растворамъ болѣе богатымъ пикриновой кислотой, а часть $K'l$ — растворамъ болѣе богатымъ β -нафтоломъ. Каждая точка кривой изображаетъ одноизмѣняемую систему, такъ какъ построена изъ двухъ веществъ, при чемъ число сосуществующихъ вдоль кривой фазъ равняется тремъ.

Полученная кривая KlK' является наиболѣе опредѣленнымъ представителемъ кривыхъ равновѣсія второго типа. Именно, здѣсь обѣ вѣтви кривой растворимости β -нафтолпикрата, какъ для растворовъ болѣе богатыхъ, такъ и менѣе богатыхъ одною изъ составныхъ частей, обладаютъ почти одинаковымъ развитіемъ. Въ виду особой типичности этого примѣра, для болѣе наглядности приведемъ еще слѣдующее его поясненіе. Разсмотримъ, именно, значеніе тѣхъ областей, которыя опредѣляетъ система линій $dKlK'd'$ своимъ побѣгомъ. На рис. 5 мы легко различаемъ слѣдующія семь областей: I, II, III, IV, V, VI и VII. Область I, лежащая вправо отъ нашей кривой, представляетъ составы ненасыщенныхъ растворовъ, область II и III даютъ системы, составленныя изъ твердаго β -нафтола или твердой пикриновой кислоты въ сосуществованіи съ растворами, составъ которыхъ соотвѣтственно представляется вѣтвями $K'd'$ или Kd . Площади IV и V суть области твердаго β -нафтолпикрата съ растворами, составъ которыхъ дается частью Kl или частью $K'l$. Что же касается площадей VI и VII, то онѣ отвѣчаютъ твердымъ смѣсямъ изъ β -нафтолпикрата и пикриновой кислоты или β -нафтола. Такимъ образомъ, если только дана температура и количество составляющихъ, то, на основаніи нашего способа представленія, можно указать, въ какой области будетъ находиться данная смѣсь и какими свойствами она будетъ обладать.

Такъ какъ обѣ части кривой растворимости β -нафтолпикрата почти одинаково развиты, то и положеніе температуры плавленія опредѣляется почти равными интервалами отъ температуръ четверныхъ точекъ. Температура плавленія, въ которой составъ тѣла, лежащаго

на днѣ тотъ же самый, какъ и насыщеннаго раствора, представлена въ нашей кривой точкою l и отвѣчаетъ $157,0^{\circ}$.

Характерный видъ системы кривыхъ растворимости $dKlK'd'$ повторяется во всѣхъ случаяхъ равновѣсій втораго типа съ тою лишь разницею, что вѣтви Kl и $K'l'$ развиты въ различной степени. Какъ примѣръ подобнаго рода системъ и служитъ, на примѣръ, случай трифенилметана и бензола.

b) Равновѣсія между различными фазами въ системахъ, построенныхъ изъ трифенилметана и бензола. Соединеніе между трифенилметаномъ и бензоломъ было описано въ первый разъ Кекуле и Франшимономъ въ 1872 году¹⁾. Согласно имъ, растворъ трифенилметана, насыщенный при нагрѣваніи, будучи затѣмъ подвергнутъ охлажденію, выдѣляетъ большіе прозрачные кристаллы соединенія, которые на воздухѣ быстро вывѣтриваются, тускнѣютъ и легко растираются въ порошокъ трифенилметана, свободнаго отъ бензола. Указанные авторы опредѣлили также составъ этого соединенія, именно 1 молекула трифенилметана на 1 молекулу бензола, и дали, наконецъ, температуру плавленія, полученнаго ими вещества 76° .

Правило фазъ было приложено къ изученію этого вещества въ первый разъ въ 1893 г. Линебаргеромъ²⁾. Съ цѣлью изученія характера равновѣсій, онъ опредѣлилъ растворимость трифенилметана въ бензолѣ въ довольно широкихъ предѣлахъ, именно, отъ $3,9^{\circ}$ до $76,2^{\circ}$. Ему удалось также дать справедливое объясненіе первой четверной точкѣ, какъ таковой, въ которой сосуществуютъ жидкость и паръ въ равновѣсіи съ твердымъ бензоломъ и трифенилметанбензолятомъ. Второй переходной точкой этотъ авторъ считаетъ температуру $37,5^{\circ}$, въ которой онъ замѣтилъ измѣненіе непрерывности побѣга кривой. Въ этой точкѣ, согласно ему, сосуществуютъ твердый трифенилметанбензолятъ и твердый трифенилметанъ. На основаніи уже изложеннаго нами выше, ясно, что при переходѣ отъ этой четверной точки на кривую плавленія трифенилметана, трифенилметанбензолятъ долженъ исчезнуть и если считать $37,5^{\circ}$ за переходную температуру, то при значительно высшихъ температурахъ трифенилметанбензолятъ существовать не можетъ. Несмотря на это, самъ Линебаргеръ, однако, даетъ температуру плавленія этого вещества $76,2^{\circ}$, вполне согласную съ опредѣленіемъ Кекуле и Франшимона, хотя побѣгъ кривыхъ растворимости вовсе не допускаетъ столь значительной разницы между температурами плавленія и превращенія.

Такимъ образомъ, уже а priori можно было утверждать, что въ опредѣленіяхъ Линебаргера кроется неточность и необходимо было повторить его опыты³⁾.

Изслѣдованіе растворимости трифенилметана въ бензолѣ было произведено мною въ предѣлахъ отъ температуры плавленія трифенилметана $92,5^{\circ}$ до $8,2^{\circ}$, для опредѣленія

1) Berl. Ber. 5, 906.

2) Americ. Chem. Journal. 15, 45.

3) Повтореніе мною опытовъ Линебаргера вызвало заявленіе о приоритетѣ со стороны г. Шредера, описавшаго въ 1892 году побѣгъ кривыхъ растворимости (Ж. Р. Ф. Х. О. 24, 642). При этомъ описаніи ни одного числоваго даннаго для растворимости г. Шре-

деромъ не приведено. Работа г. Линебаргера, явившаяся черезъ годъ послѣ работы г. Шредера, не вызвала тогда со стороны послѣдняго ни указанія на неточность опытныхъ данныхъ Линебаргера и не вѣрное ихъ объясненіе, ни заявленія о приоритетѣ. (По поводу полемики г. Шредера см. ниже).

же кривой плавленія бензола послужили особые опыты надъ пониженіемъ температуры плавленія бензола при прибавленіи къ нему трифенилметана.

Слѣдующая таблица 7-я представляетъ результаты опредѣленія растворимости произведенныя по методу В; въ ней въ первомъ столбцѣ даются количества трифенилметана въ граммахъ, во второмъ — количества бензола въ граммахъ, въ третьемъ — число молекулъ трифенилметана на 100 молекулъ трифенилметана и бензола и, наконецъ, въ столбцѣ четвертомъ — температура, отвѣчающая насыщеннымъ растворамъ, составъ которыхъ опредѣляется данными предшествующихъ столбцовъ.

Таблица 7-я.

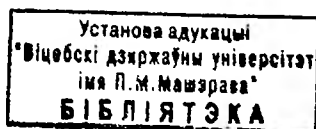
№	I.	II.	III.	IV.
1.	0,5056	0,0186	89,7	87,3°
2.	0,4709	0,0327	82,1	83,5
3.	0,2286	0,0263	73,5	77,6
4.	0,5759	0,0808	69,4	74,0
5.	0,5293	0,1176	59,0	77,1
6.	0,2728	0,0767	53,2	77,8
7.	1,0718	0,3471	49,7	78,2
8.	0,1329	0,0880	32,5	74,7
9.	0,3725	0,2693	30,7	73,5
10.	0,5154	0,3781	30,3	73,5
11.	0,5585	0,4936	26,8	71,0
12.	0,5732	1,0320	15,1	60,6
13.	0,6196	1,7792	10,0	52,1
14.	0,5756	3,6056	4,86	40,0
15.	0,3480	5,5202	1,97	24,5

При разсматриваніи подъ микроскопомъ тѣла, лежащаго на днѣ, оказалось, что при опытахъ отъ перваго до четвертаго такимъ тѣломъ является непрозрачная масса зернистаго строенія и при опытахъ отъ четвертаго до пятнадцатаго наблюдаются уже небольшіе, непрозрачные кристаллы.

Послѣднее изъ данныхъ приведенной таблицы относится къ 24,5°. Всѣ опредѣленія до № 15 включительно были произведены, какъ упомянуто, по методу В, такъ какъ въ этой области растворимость очень быстро мѣняется съ температурой и потому этотъ методъ даетъ надежные результаты. Числа для растворимости при нисшихъ температурахъ были уже получены по методу А. Слѣдующая таблица 8-я представляетъ результаты наблюдений; въ ней столбецъ первый обозначаетъ количества анализированнаго раствора въ граммахъ, столбецъ второй — количества трифенилметана также въ граммахъ, столбецъ третій — число молекулъ трифенилметана на 100 молекулъ смѣси, столбецъ четвертый обозначаетъ соот-

Зап. Физ.-Мат. Отд.

3



вѣтствующихъ температуры и, наконецъ, столбецъ пятый — время нахождения раствора во вращательномъ аппаратѣ, выраженное въ часахъ.

Таблица 8-я.

№	I.	II.	III.	IV.	V.
1.	8,4720	0,3292	1,28	8,2°	1
2.	7,6090	0,2950	1,27	8,2	2
3.	8,8804	0,4372	1,63	13,3	1

Данныхъ таблицъ 7-й и 8-й вполне достаточно для построения кривой растворимости соединения и кривой плавления трифенилметана. Для полного представлення всѣхъ случаевъ равновѣсія не достаетъ только чиселъ для кривой плавления бензола. Съ цѣлью полученія послѣднихъ были произведены слѣдующіе опыты надъ пониженіемъ температуры замерзанія бензола при прибавленіи къ нему трифенилметана: къ 8,79 грам. бензола было прибавлено 0,1193 грам. трифенилметана, что вызвало пониженіе температуры замерзанія бензола ($5,02^\circ$) на $0,281^\circ$. Отсюда слѣдуетъ, что трифенилметанъ обладаетъ въ бензолѣ

нормальнымъ молекулярнымъ вѣсомъ, именно, опытъ даетъ 236,7 вмѣсто 244. Этимъ опытомъ пополняются такимъ образомъ числа, необходимыя для построения кривыхъ равновѣсія.

При графическомъ представленіи опыта на оси абсциссъ отложены температуры, а на оси ординатъ — молекулы трифенилметана на 100 молекулъ смѣси.

Точка d' отвѣчаетъ температурѣ плавления бензола — $5,02^\circ$. При прибавленіи къ бензолу трифенилметана, температура плавления бензола понижается и ходъ измѣненія этого пониженія съ измѣненіемъ количества трифенилметана представится линіей $K'd'$, т. е.

кривой плавления бензола. При $4,2^\circ$ и содержаніи 1,25 молекулы трифенилметана (точка K') изъ раствора выдѣляется новая фаза — твердый трифенилметанбензолятъ и точка, представляемая этими координатами, будетъ четверной точкой, ибо въ ней сосуществуютъ жидкость и паръ въ равновѣсіи съ двумя твердыми фазами — трифенилметанбензолятомъ и бензоломъ. При дальнѣйшемъ прибавленіи трифенилметана къ раствору, бензолъ, какъ твердая фаза, исчезаетъ, и мы достигаемъ кривой $K'lK$ которая представляетъ кривую растворимости соединения въ бензолѣ. Здѣсь нужно замѣтить, что кривая протекаетъ непрерывно,

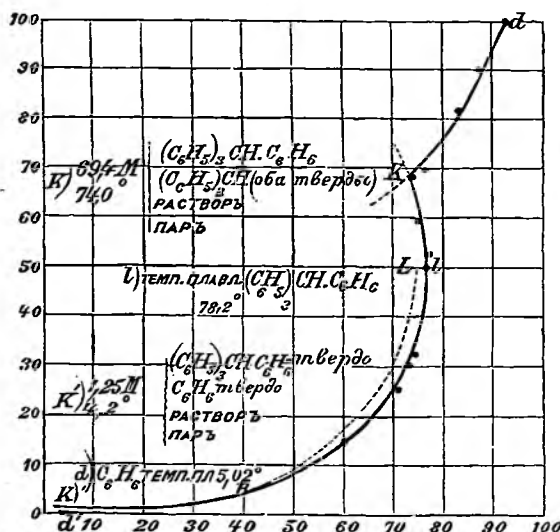


Рис. 6.

несмотря на то, что мы производимъ часть наблюдений при атмосферномъ давленіи, а другую часть — въ закрытыхъ сосудахъ, т. е. при давленіи паровъ бензола. Непрерывный ходъ кривой показываетъ, что вліяніе давленія на температуру плавленія здѣсь существенно не отзывается на опредѣленіяхъ растворимости.

Кривая *LB* построена по даннымъ Линебаргера; правильный ходъ ея исключаетъ возможность «книговъ»; положеніе же ея нѣсколько ближе къ оси ординатъ показываетъ, что, согласно опредѣленіямъ Линебаргера, при тѣхъ же самыхъ температурахъ насыщенные растворы содержатъ болѣе трифенилметана и менѣе бензола, чѣмъ это получено мною. Объяснить это можно двояко: или тѣмъ, что при производствѣ опыта въ открытыхъ сосудахъ, какъ это было у Линебаргера, часть бензола терялась или же нѣкоторой постоянной ошибкой въ анализахъ, ибо, начиная примѣрно съ 60° , расхожденіе между моими числами и Линебаргера представляетъ почти постоянную величину. Кстати, нужно замѣтить, что при анализѣ смѣси, путемъ растворенія бензола и взвѣшиванія остатка, слѣдуетъ соблюдать предосторожности: именно, уже при испареніи при 115° начинается замѣтное улетучиваніе самаго трифенилметана, и потому самое удаленіе бензола слѣдуетъ производить при низшихъ температурахъ. При моихъ опытахъ я никогда не допускалъ температуру повышаться выше 100° . (Предосторожность эта не была принята во вниманіе Линебаргеромъ).

Возвращаясь теперь къ обсужденію кривой *K'lK* (рис. 6), мы видимъ, что вдоль ея имѣютъ мѣсто системы, находящіяся въ полномъ разнородномъ равновѣсіи, будучи построены изъ двухъ веществъ при наличности трехъ фазъ. Выше точки *l* находятся растворы, болѣе богатые трифенилметаномъ, а ниже ея — болѣе богатые бензоломъ; въ точкѣ *l* составъ раствора не отличается отъ состава тѣла, лежащаго на днѣ, и температура этой точки представляетъ температуру плавленія трифенилметанбензолята. Особые опыты, поставленные съ цѣлью болѣе точнаго опредѣленія температуры плавленія соединенія, полученнаго по Кекуле и Франшимону, дали для температуры плавленія въ одномъ случаѣ $78,2^{\circ}$, а въ другомъ — $78,3^{\circ}$, по нашей кривой эта температура дается $78,2^{\circ}$.

При дальнѣйшемъ прибавленіи къ бензолу трифенилметана мы достигаемъ по кривой *K'lK* точки *K*, которая представляетъ вторую четверную точку и соответствуетъ неизмѣняемой системѣ, построенной изъ двухъ веществъ при наличности четырехъ фазъ. Здѣсь тѣлами, лежащими на днѣ, являются трифенилметанъ и трифенилметанбензолятъ. Начиная отъ этой точки при дальнѣйшемъ прибавленіи трифенилметана, трифенилметанбензолятъ, какъ твердая фаза, исчезаетъ, и мы достигаемъ кривой *Kd*, которая представляетъ кривую плавленія трифенилметана. Трифенилметанъ является здѣсь тѣломъ, лежащимъ на днѣ, и мы имѣемъ дѣло съ кривой, представляющей одноизмѣняемую систему, ибо имѣетъ мѣсто равновѣсіе между тремя фазами при наличности двухъ веществъ.

Сравнивая систему кривыхъ (рис. 6) съ изученнымъ нами уже случаемъ равновѣсія второго типа, должно замѣтить слѣдующее. Какъ и въ случаѣ системъ, построенныхъ изъ β -нафтаола и пикриновой кислоты, мы наблюдаемъ здѣсь двѣ кратныя точки, лежащія по

обѣмъ сторонамъ температуры плавленія. Особенностью сравнительно съ упомянутой системой изученный случай представляетъ въ маломъ развитіи вѣтви *IK*, которая отвѣчаетъ растворамъ, бѣднымъ бензоломъ. Въ этомъ отношеніи система эта напоминаетъ гидраты хлорнаго желѣза и хлористаго кальція, изученные Розебомомъ. Относительно же внѣшняго вида кривой ничего особеннаго сказать нельзя кромѣ указанія на ея вполне правильный побѣгъ. Вогнутость же ея къ оси ординатъ, какъ и всѣхъ кривыхъ растворимости, отвѣчаетъ упомянутой нами выше теоріи, построенной на правилѣ Гиббса¹⁾.

Собственно кривыхъ третьяго типа намъ не удалось встрѣтить при изученіи органическихъ продуктовъ присоединенія; но за то намъ пришлось наблюдать до сихъ поръ не встрѣчавшійся примѣръ такъ сказать переходнаго типа — типа, лежащаго на границѣ между типами вторымъ и третьимъ и въ то же время между вторымъ и первымъ. Подобный примѣръ равновѣсія представляютъ системы, построенныя изъ пикриновой кислоты и бензола.

с) Равновѣсіе между различными фазами въ системахъ, построенныхъ изъ пикриновой кислоты и бензола. Соединеніе пикриновой кислоты съ бензоломъ было описано въ первый разъ русскимъ академикомъ Фритче (1857 г.)²⁾. Согласно этому автору, чистый бензолъ растворяетъ при обыкновенной температурѣ отъ 8—10% пикриновой кислоты. Изъ кипящаго насыщеннаго раствора въ бензолѣ выдѣляются при охлажденіи блестящіе свѣтложелтые кристаллы, составъ которыхъ отвѣчаетъ формулѣ $C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot C_6H_6$. Кристаллы эти легко вывѣтриваются, теряя бензолъ; они принадлежатъ къ ромбической системѣ, плавятся при 85°—90°, давая свѣтлоголубую жидкость. Далѣе Фритче прибавляетъ, что бензолпикратъ растворяется безъ разложенія въ спиртъ и эфиръ, но не можетъ быть изъ нихъ выкри-

1) Изслѣдованіе растворимости трифенилметана въ бензолѣ было опубликовано мною въ Zeitschr. f. Phys. Chem. (23, 548, 1897 г.). Вскорѣ послѣ этого г. Шредеръ (Журн. Хим. Общ. 29, 440, протоколы), заявилъ пріоритетъ на право изслѣдованія этого вопроса. Мое разъясненіе того, что вопросъ разсматривается мною совершенно съ другой точки зрѣнія (Журн. Хим. Общ. 29, 744, 1897 г.), не удовлетворило г. Шредера, равно какъ и еще двухъ изъ русскихъ химиковъ. Въ виду этого не безынтересно будетъ привести здѣсь мнѣніе несомнѣннаго авторитета по вопросамъ физической химіи и знакомаго съ русской литературой проф. Оствальда (въ Лейпцигѣ), который по поводу этого «спорнаго» вопроса написалъ слѣдующее:

«Nach einem sorgfältigen Studium der Angelegenheit Schröder-Kurilow (vgl. das Protocoll der Russ. Chem. Gesellsch. vom 11 Sept. 1897) komme ich zu folgendem Ergebniss:

Die Aufgaben, welche beide Herren behandeln, sind verschieden. Hr. Schröder verfolgt das interessante Problem, das Gesetz der reinen von Nebenvorgängen freien Löslichkeitskurve zu finden, während Hr. Kurilow sich mit der Ermittlung der möglichen Gleich-

gewichtszustände binärer und ternärer Gebilde im Lichte der Phasenregel von Gibbs beschäftigt. Beide Aufgaben haben zwar Berührungspunkte, sind aber weit entfernt identisch zu sein.

Wenn diese verschiedenen Aufgaben daher auch mit Hülfe desselben Materials, z. B., Benzol und Triphenylmethan bearbeitet werden, so kann von einem Eindringen des Einen in das Arbeitsgebiet des Anderen wegen der Verschiedenheit der Gesichtspunkte nicht die Rede sein.

Auch darf allgemein ausgesprochen werden dass das aus technischen Betrieben herübergenommen «Reserviren» bestimmter Forschungsgebiete durch einzelne Forscher nach Ansicht des unterzeichneten unzulässig ist; es beruht auf keinem anerkannten Rechtsverhältnisse, ist in anderen Gebieten der Wissenschaft nicht üblich und kann für die Entwicklung der Wissenschaft nur schädlich sein». (Подписано) W. Ostwald.

Prof. D-r W. Ostwald.

Physikalisch-chemisches Institut, Leipzig, den 5 Dec. 1897, Linnéstrasse.

2) Petersb. Acad. Bull. 16, 150; J. B. (1857), 456.

сталлизована (замѣтка, которая при настоящемъ положеніи химическихъ свѣдѣній едва ли бы могла быть сдѣлана, не входя въ подробное изслѣдованіе отношеній бензолпикрата къ этимъ растворителямъ).

Какъ и въ предыдущихъ случаяхъ, изслѣдованія растворимости были произведены въ возможно широкихъ предѣлахъ для того, чтобы, при достаточномъ числѣ данныхъ, изучить всевозможные случаи равновѣсія системъ, построенныхъ изъ пикриновой кислоты и бензола. Таблица 9 представляетъ сводку добытыхъ результатовъ, при чемъ первый столбецъ обозначаетъ количества пикриновой кислоты въ граммахъ, второй — количества бензола также въ граммахъ, третій — число молекулъ пикриновой кислоты на 100 молекулъ пикриновой кислоты и бензола и столбецъ четвертый — соответствующія этимъ системамъ температуры. Опыты отъ перваго до пятнадцатаго произведены были по методу В, а опыты шестнадцатый и семнадцатый — по методу А.

Таблица 9-я.

№	I.	II.	III.	IV.
1.	—	—	100	122,2°
2.	1,0995	0,0419	89,9	116,0
3.	0,6184	0,0402	84,5	111,0
4.	0,8584	0,1705	63,2	95,1
5.	2,9636	0,7725	56,6	88,8
6.	0,8144	0,2592	52,2	86,4
7.	1,0532	0,3320	51,9	85,6
8.	1,1529	0,3751	51,1	85,1
9.	1,2278	0,4396	48,8	83,8
10.	4,6416	1,7035	48,1	82,8
11.	0,8543	0,3422	45,9	81,4
12.	0,3186	0,1796	37,6	77,0
13.	0,4994	0,6707	20,2	67,0
14.	0,5436	2,2506	7,59	40,4
15.	0,3576	2,0168	5,69	34,9
16.	0,1349	2,1404	2,10	15,0
17.	4,6190	88,1000	1,74	10,0

Этихъ данныхъ достаточно, какъ мы уже знаемъ, для построенія кривой растворимости соединенія и кривой плавленія пикриновой кислоты. Что касается кривой плавленія бензола, то таковая можетъ быть построена на основаніи наблюденій Ауэрса¹⁾ надъ пониженіемъ температуры замерзанія бензойныхъ растворовъ при различныхъ количествахъ

1) Zeitschr. f. Phys. Chem. 12, 696.

пикриновой кислоты. Данные эти приводятся къ таблицѣ 10-й, гдѣ столбецъ первый обозначаетъ количества граммовъ растворителя, столбецъ второй количества, прибавленныя къ растворамъ, пикриновой кислоты, столбецъ третій — пониженіе температуры замерзанія бензола и столбецъ четвертый — вычисленный на основаніи этихъ данныхъ молекулярный вѣсъ пикриновой кислоты.

ТАБЛИЦА 10-я.

15	0,0648	0,112	189
15	0,2260	0,355	208
15	0,5312	0,700	220

Для контроля данныхъ Ауэrsa мною былъ произведенъ слѣдующій опытъ. При прибавленіи къ 22 грам. бензола 0,2454 грам. пикриновой кислоты, наблюденно было пониженіе температуры замерзанія $0,250^{\circ}$, откуда слѣдуетъ, что молекулярный вѣсъ пикриновой кислоты равенъ 218,7, что стоитъ въ согласіи съ данными Ауэrsa.

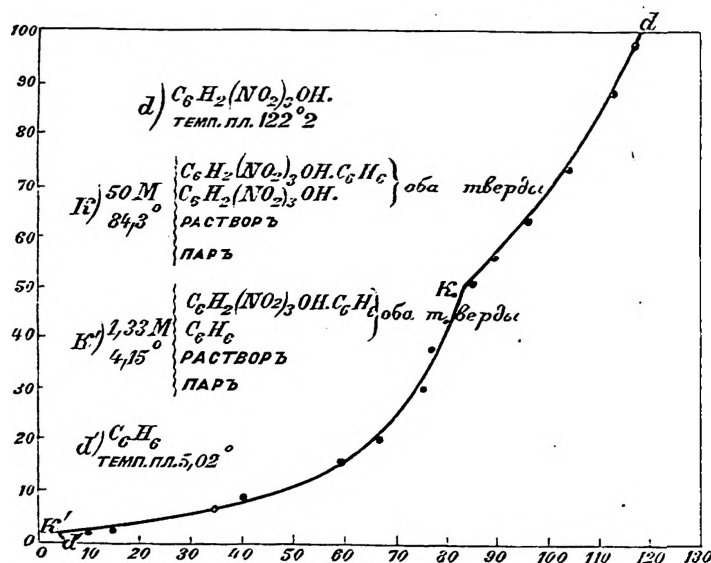


Рис. 7.

Данные таблицъ 9-й и 10-й послужили для построения кривой $d'K'Kd$ (рис. 7). Здѣсь, какъ и прежде, на оси абсциссъ откладываются температуры, а на оси ординатъ — количества молекулъ пикриновой кислоты на 100 молекулъ смѣси.

Значеніе вѣтвей dK и $d'K'$ очевидно: это кривыя плавленія dK — пикриновой кислоты при прибавленіи бензола и $d'K'$ — бензола при прибавленіи пикриновой кислоты. По аналогіи съ предыдущими примѣрами, мы можемъ также сказать, что кривая KK' есть кривая растворимости бензолпикрата. Это заключеніе можно подтвердить слѣдующимъ путемъ. Основнымъ признакомъ кривой растворимости даннаго вещества служить то, что растворы, представляемые кривой, находятся въ равновѣсіи съ этимъ веществомъ, которое является здѣсь тѣломъ, лежащимъ на днѣ, или, иначе, твердой фазой системы. Чтобы провѣрить этотъ выводъ, мы запаивали пикриновую кислоту съ избыткомъ бензола въ стеклянную трубку, на концахъ которой были два шарика. Въ одномъ концѣ трубки смѣсь была сначала расплавлена при надлежащей температурѣ и затѣмъ, при охлажденіи и выдѣленіи твердой фазы, трубка приводилась въ быстрое вращательное движеніе, такъ что, при дѣй-

ствіи KK' есть кривая растворимости бензолпикрата. Это заключеніе можно подтвердить слѣдующимъ путемъ. Основнымъ признакомъ кривой растворимости даннаго вещества служить то, что растворы, представляемые кривой, находятся въ равновѣсіи съ этимъ веществомъ, которое является здѣсь тѣломъ, лежащимъ на днѣ, или, иначе, твердой фазой системы. Чтобы провѣрить этотъ выводъ, мы запаивали пикриновую кислоту съ избыткомъ бензола въ стеклянную трубку, на концахъ которой были два шарика. Въ одномъ концѣ трубки смѣсь была сначала расплавлена при надлежащей температурѣ и затѣмъ, при охлажденіи и выдѣленіи твердой фазы, трубка приводилась въ быстрое вращательное движеніе, такъ что, при дѣй-

ствіи центробѣжной силы, твердая фаза оставалась въ одномъ концѣ трубки, а жидкая отбрасывалась въ другой. Если повторить этотъ опытъ два-три раза, постепенно удаляя новыя количества жидкости, то можно получить твердую фазу, почти вполнѣ свободную отъ пропитывавшей ея жидкости. Согласно анализу, соединеніе, освобожденное такимъ образомъ отъ гигроскопическаго бензола, содержало въ 1,3842 грам. 0,3643 грам. бензола, т. е. 26,3%, что стоитъ очень близко къ теоретическимъ 25,4% бензола для соединенія, состоящаго изъ одной молекулы пикриновой кислоты и одной молекулы бензола.

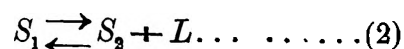
Значеніе отдѣльныхъ вѣтвей нашей діаграммы, такимъ образомъ, вполнѣ тождественно съ тѣмъ, которое мы указывали для кривыхъ равновѣсія второго типа. Что же касается кратныхъ точекъ, то тамъ положеніе ихъ характеризовалось по отношенію къ температурѣ плавленія, — именно кратныя точки лежали по обѣ стороны этой послѣдней. Такимъ образомъ, кривая растворимости соединенія обладала двумя вѣтвями: по одну сторону температуры плавленія лежатъ растворы, болѣе богатые одной составной частью, по другую — другой, но лишь въ самой точкѣ плавленія составъ жидкой фазы одинаковъ съ составомъ твердой. Въ случаѣ системъ, построенныхъ изъ бензола и пикриновой кислоты, наблюдается существенное отличіе: вѣтвь кривой, отвѣчающая растворамъ, болѣе богатымъ пикриновой кислотой, здѣсь исчезла, и температура плавленія здѣсь совпала съ кратной точкой — случай, до настоящаго времени не встрѣченный и, надо думать, очень рѣдкій, вслѣдствіе чего разберемъ его нѣсколько подробнѣе.

Обозначимъ обѣ твердыя фазы: бензолпикратъ и пикриновую кислоту черезъ S_1 и S_2 , а растворъ — черезъ L . Въ пунктѣ, отвѣчающемъ температурѣ замерзанія, превращеніе¹⁾ идетъ согласно равенству



Послѣднее равенство (1) показываетъ, что при отнятіи тепла растворъ нацѣло переходитъ въ твердую фазу, при прибавленіи же тепла можетъ быть двоякій случай: или произойдетъ растворъ въ равновѣсіи съ соединеніемъ, при чемъ исчезнетъ S_2 или же произойдетъ равновѣсіе съ пикриновой кислотой, какъ съ тѣломъ, лежащимъ на днѣ, при чемъ исчезнетъ соединеніе. Превращеніе въ томъ или другомъ смыслѣ зависитъ отъ относительныхъ количествъ S_1 и S_2 и мы можемъ достигнуть или кривой плавленія пикриновой кислоты или кривой растворимости соединенія.

Само соединеніе можетъ испытывать превращенія въ смыслѣ слѣдующаго равенства



При отнятіи тепла могутъ произойти здѣсь два случая: система на цѣло можетъ перейти въ двѣ твердыя фазы $S_1 + S_2$ или же S_2 застынетъ съ частью раствора и мы получимъ систему $S_1 + L$. Превращеніе въ томъ или другомъ случаѣ зависитъ отъ сравнительныхъ

1) Газообразныя фазы при этихъ разсужденіяхъ мы можемъ не принимать въ расчетъ.

количествъ S_2 и L . При прибавленіи тепла, какъ изъ системы $S_1 + S_2$, такъ равно изъ $S_1 + L$ произойдетъ новая система $S_2 + L$.

Въ нашемъ особенномъ случаѣ превращеніе состоитъ въ плавленіи соединенія, а потому, твердая фаза изъ пикриновой кислоты не принимаетъ участія въ процессѣ и если при превращеніи, выражаемомъ равенствомъ (2), при отнятіи тепла могли происходить или система $S_1 + S_2$ или система $S_1 + L$, то здѣсь изъ системы $S_2 + L$ должна происходить всегда система S_1 и мы не можемъ достигнуть системы $S_1 + L$. Здѣсь имѣетъ мѣсто полное затвердѣваніе, *независимо отъ количествъ*, въ которыхъ находятся рассматриваемыя фазы. Въ виду такихъ соображеній, мы должны ожидать для этого случая характернаго явленія полного затвердѣванія смѣси пикриновой кислоты и раствора.

Была взята смѣсь изъ пикриновой кислоты и бензола, которая отвѣчала составу изъ 56,4 молекулъ пикриновой кислоты на 100 молекулъ смѣси. Эта смѣсь была запаяна въ шариковую трубку вмѣстѣ съ термометромъ, дѣленнымъ на $\frac{1}{5}$ градуса. Резервуаръ послѣдняго непосредственно находился внутри изслѣдуемой смѣси. Снаряженная такимъ образомъ шариковая трубка была помѣщена въ водяную баню, температура которой отсчитывалась также на особомъ термометрѣ, дѣленномъ на десятия доли. Баня сначала медленно нагрѣвалась и, когда вещество было расплавлено, медленно охлаждалась: все время при этомъ отсчитывалась какъ температура термометра, находящагося въ непосредственномъ соприкосновеніи со смѣсью, такъ и температура водяной бани.

Слѣдующая таблица 11-я представляетъ результаты наблюденій, при чемъ первый столбецъ представляетъ температуру ванны, второй — температуру вещества и третій — агрегатное состояніе системы.

Таблица 11-я.

№	I.	II.	III.
1.	89,7	90,0	Жидкость.
2.	86,5	88,4	»
3.	85,6	87,2	»
4.	85,2	87,0	»
5.	84,0	86,0	Образованіе кристалловъ.
6.	83,6	87,0	» »
7.	83,2	86,0	» »
8.	82,6	85,0	» »
9.	82,0	84,8	» »
10.	82,0	84,2	Жидкости болѣе не наблюдается.
11.	81,9	84,0	» » » »
12.	82,3	84,2	» » » »
13.	82,0	84,0	» » » »
14.	81,5	83,9	» » » »

Каждое наблюдение производилось черезъ двѣ минуты, при чемъ вещество въ шариковой трубкѣ непрерывно взбалтывалось. Температура вещества въ первый разъ (нумера опытовъ 5, 6 и 7) остается постоянной только на короткое время, именно, когда начинается кристаллизація. Во второй же разъ (нумера 8, 9, 10, 11, 12 и 13) температура сохраняется постоянной болѣе продолжительное время и это отвѣчаетъ предвидѣнному нами полному отвердѣванію смѣси. Температура въ этомъ послѣднемъ случаѣ колебалась между $84-84,8^{\circ}$. Она вполне отвѣчаетъ температурѣ точки K $84,3^{\circ}$, которая представляетъ на нашей кривой температуру плавленія соединенія и въ то же время вторую кратную точку разсматриваемой системы кривыхъ.

Все вышеизложенное позволяетъ намъ сдѣлать слѣдующій обзоръ условій равновѣсія въ данномъ случаѣ (рис. 7). Отъ $5,03^{\circ}$ до $4,15^{\circ}$ и до состава 1,33 молекулы пикриновой кислоты расположена кривая плавленія бензола. Точка K' есть первая четверная точка неизмѣнной системы; въ ней сосуществуютъ двѣ твердыя фазы—бензолпикратъ и бензолъ въ равновѣсіи съ растворомъ и паромъ. При дальнѣйшемъ прибавленіи пикриновой кислоты, исчезаетъ бензолъ какъ твердая фаза и мы достигаемъ кривой растворимости пикрата, которая состоитъ только изъ одной вѣтви, именно той, которая представляетъ растворы болѣе богатые бензоломъ. Точка K есть второй четверной пунктъ и отвѣчающая ему температура въ то же время представляетъ температуру плавленія бензолпикрата. При дальнѣйшемъ прибавленіи пикриновой кислоты, бензолпикратъ какъ твердая фаза исчезаетъ, и мы переходимъ на кривую плавленія пикриновой кислоты, при прибавленіи къ ней бензола; кривая эта оканчивается температурой плавленія (точка d) чистой пикриновой кислоты.

Въ началѣ, приступая къ изложенію результатовъ, полученныхъ для системъ, построенныхъ изъ пикриновой кислоты и бензола, мы упомянули, что этотъ случай является переходнымъ между типами вторымъ и третьимъ. Его можно однако разсматривать также какъ переходный случай между типами вторымъ и первымъ. Первое не нуждается въ поясненіи: третій типъ отличается отъ второго тѣмъ, что прежде чѣмъ достигается температура плавленія, происходитъ превращеніе вещества и потому, температура плавленія (въ состояніи устойчиваго равновѣсія) не можетъ быть реализована. Само собой понятно, что можетъ наступить случай, когда эти двѣ точки, отвѣчающія температурамъ плавленія и превращенія, совпадутъ другъ съ другомъ, при чемъ можетъ существовать только одна вѣтвь кривой насыщенныхъ растворовъ.

Для того, чтобы пояснить, въ какомъ смыслѣ можно считать случай пикриновой кислоты и бензола переходнымъ между типами вторымъ и первымъ, необходимо будетъ сдѣлать маленькую историческую справку.

Профессоръ Розебомъ¹⁾ показалъ экспериментально и обосновалъ на термодинамическихъ разсужденіяхъ тотъ фактъ, что кривая растворимости второго типа должна состоять

1) Zeitschr. f. Phys. Chem. 11, 744, sp. 2, 449; 4, 46.
Зап. Физ.-Мат. Отд.

изъ двухъ вѣтвей, которыя непрерывно переходятъ одна въ другую при температурѣ плавления соединенія. Выше мы видѣли, что этотъ результатъ находится въ полномъ соотвѣтствіи съ теоріей правила фазъ, развитой Алькемаде¹⁾.

Ле-Шателье высказалъ другой взглядъ по вопросу о переходѣ одной вѣтви въ другую. Согласно ему, эти двѣ вѣтви разсматриваются²⁾ какъ двѣ самостоятельныя кривыя, а потому онѣ должны имѣть рѣзко выраженный «книжъ» въ точкѣ плавления соединенія.

Опытный матеріалъ, полученный при изслѣдованіи соляныхъ гидратовъ, двойныхъ солей, металлическихъ сплавовъ³⁾, показалъ, что при различныхъ системахъ имѣетъ мѣсто различный побѣгъ кривой: обѣ вѣтви встрѣчаются, образуя закругленіе въ большей или меньшей степени. Профессоръ Лорентцъ⁴⁾ вывелъ теоретически, на основаніи термодинамическихъ соображеній, что встрѣча обѣихъ вѣтвей можетъ имѣть мѣсто въ закругленіи, близкомъ къ «книжъ» только въ томъ случаѣ, если вещество при своемъ плавленіи не распадается на составныя части. Въ подобномъ же смыслѣ высказался впоследствии Ле-Шателье⁵⁾.

На основаніи сказаннаго вытекаетъ, что всѣ изслѣдованныя нами кривыя относятся къ соединеніямъ, которыя при температурѣ плавления находятся въ состояніи разложенія, такъ какъ обѣ вѣтви кривыхъ встрѣчаются подъ сильнымъ закругленіемъ; таковы случаи β -нафтола и пикриновой кислоты, трифенилметана и бензола. Въ случаяхъ системы изъ пикриновой кислоты и бензола, вѣтвь отвѣчающая растворамъ, содержащимъ больше пикриновой кислоты, совсѣмъ не существуетъ. Прибавленіе къ раствору пикриновой кислоты въ количествѣ, болѣе, чѣмъ отвѣчаетъ составу соединенія влечетъ за собой уже полное исчезновеніе послѣдняго и, слѣдовательно, въ этомъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ веществомъ весьма склоннымъ къ разложенію. Въ этомъ смыслѣ это есть крайній предѣлъ равновѣсій второго типа. Съ другой стороны, если бы пикриновая кислота вовсе не давала съ бензоломъ никакого соединенія, то тогда бы мы имѣли непрерывную кривую плавленія пикриновой кислоты при прибавленіи къ ней бензола, вогнутую къ оси ординатъ. Это былъ бы случай равновѣсія перваго типа, представляемый въ нашемъ изслѣдованіи β -нафтоломъ и бензоломъ. Для того случая, когда наклонность къ образованію соединенія между двумя веществами очень мала, мы должны ожидать лишь незначительнаго отличія между побѣгомъ кривой растворимости соединенія и кривой плавленія компонента. Въ случаѣ пикриновой кислоты и бензола мы и наблюдаемъ нѣчто подобное: точка *K* обрисовывается настолько неясно, что потребовались, какъ мы выше видѣли, особые опыты для убѣжденія въ томъ, что растворы, отвѣчающіе кривой *KK'* находятся въ равновѣсіи съ бензолпикратомъ, какъ твердою фазою, а не съ чистою пикриновой кислотой.

Въ заключеніе еще укажемъ на одну весьма важную законность, которая впервые была высказана профессоромъ Розебомомъ и въ нашихъ опытахъ нашла себѣ самое пол-

1) Zeitschr. f. Phys. Chem. 11, 289.

2) Compt. Rend. 108, 565.

3) См. сводка у Банкрофта «Правило Фазъ».

4) Zeitschr. f. Phys. Chem. 10, 201.

5) Zeitschr. f. Phys. Chem. 21, 557.

ное развитіе. Изъ двухъ вѣтвей кривой растворимости соединенія, по мнѣнію профессора Розебома¹⁾ должна имѣть меньшее развитіе та, которая отвѣчаетъ растворамъ болѣе богатымъ менѣе плавкой составной частью. Если мы возьмемъ крайній случай, когда обѣ составныя части одинаково плавки, т. е. обладаютъ близкими или одинаковыми температурами плавленія, то должны ожидать, что обѣ вѣтви кривой растворимости бинарнаго соединенія будутъ обладать одинаковою степенью развитія. И дѣйствительно, случай системъ, построенныхъ изъ пикриновой кислоты и β -нафтола, является наилучшимъ къ тому примѣромъ.

Прежде чѣмъ перейти къ изложенію системъ, построенныхъ изъ трехъ веществъ, укажемъ еще на практическое примѣненіе, которое можетъ имѣть изученіе съ точки зрѣнія правила фазъ системъ, построенныхъ изъ двухъ веществъ. Даже въ тѣхъ случаяхъ, когда намъ трудно реализовать обѣ вѣтви кривой растворимости, мы, однако, уже можемъ сказать, образуютъ ли два данныя вещества между собою кристаллическое соединеніе и съ болѣею или меньшею вѣроятностью можемъ даже указать составъ этого соединенія, и при томъ въ тѣхъ случаяхъ, когда изученіе упругости диссоціаціи не даетъ положительнаго отвѣта и когда, разумѣется, о другихъ приемахъ, такъ сказать, чисто химическаго изслѣдованія не можетъ быть и рѣчи. Иллюстраціей сказаннаго является слѣдующій примѣръ для системъ, построенныхъ изъ амміака и азотноамміачной соли.

d) Равновѣсіе между различными фазами въ системахъ, построенныхъ изъ амміака и азотноамміачной соли. Въ 1893—1895 гг. мною изслѣдованы были различные продукты присоединенія, образуемые поглощеніемъ амміака безводными солями. Для установленія индивидуальности подобнаго рода системъ я пользовался изученіемъ ихъ упругости диссоціаціи. Этотъ методъ далъ возможность во многихъ случаяхъ съ полною опредѣленностью установить различные типы аммоніакатовъ, какъ это имѣло мѣсто, напр., въ случаяхъ хлористаго кадмія и хлористаго цинка, а равно и въ случаѣ бромистаго аммонія²⁾.

Болѣе труднымъ оказалось рѣшеніе вопроса въ случаѣ системы, образованной поглощеніемъ амміака азотноамміачною солью. Здѣсь нелишне будетъ вкратцѣ коснуться исторіи этого довольно стараго вопроса. Если черезъ сухую азотноамміачную соль пропускать сухой амміакъ, то, какъ впервые показалъ Дайверсъ³⁾, получается однородная жидкость. Составъ послѣдней, при -10° , по Раулю⁴⁾, отвѣчаетъ формулѣ $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$, при $+28,5^\circ$, согласно тому же изслѣдователю, остается, при удаленіи амміака, твердое вещество состава $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_3$. Троостъ⁵⁾ изслѣдовалъ упругости диссоціаціи этой системы и пришелъ къ заключенію, что здѣсь идетъ дѣло объ образованіи двухъ химическихъ соединеній: 1) состава $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, твердое тѣло ниже -22° , при высшей температурѣ жидкость, застывающая при быстромъ охлажденіи до -30° и, кромѣ того, 2) при низкихъ температурахъ соединеніе состава $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, которое не застываетъ и при -50° . Рауль⁶⁾

1) Zeitschr. f. Phys. Chem. 12, 365.

2) См. мою магистерскую диссертацию, Мемуары Импер. Академіи Наукъ 1895 г., т. 1 (8 серія), № 16.

3) C. R. 77, 788.

4) C. R. 76, 1261.

5) C. R. 94, 789.

6) C. R. 94, 1117.

впослѣдствіи подтвердилъ составъ перваго соединенія и, такимъ образомъ, передъ началомъ моихъ изслѣдованій 1893—1895 гг. допускалось, что азотноамміачная соль считалась способною образовать два соединенія съ амміакомъ: 1) $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ и 2) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

Такъ какъ у Трооста не было указано, въ какихъ предѣлахъ наблюдалась постоянная упругость для перваго соединенія, то мною тогда были произведены опредѣленія упругости диссоціаціи при двухъ температурахъ 0° и $-10,5^\circ$. Тогда оказалось, что при постепенномъ отнятіи амміака отъ жидкой системы, содержащей вначалѣ на одну молекулу азотноамміачной соли 3,25 молекулы амміака при 0° , измѣняется постепенно упругость диссоціаціи отъ 1033 до 336 миллим. ртутнаго столба, при чемъ послѣдняя упругость отвѣчаетъ системѣ, состоящей изъ одной молекулы азотноамміачной соли на 1,5 молекулы амміака¹⁾.

При дальнѣйшемъ отнятіи амміака упругость системы быстро возрастаетъ до 360 миллим., при чемъ изъ жидкости въ то же время выдѣляется твердое тѣло. Величина упругости диссоціаціи 360 миллим. остается постоянной при постепенномъ отнятіи амміака (опыты произведены въ предѣлахъ до содержанія 0,14 молекулы амміака на 1 молекулу азотноамміачной соли), такъ какъ все время разложенія возможно было наблюдать двѣ фазы—жидкую и твердую, то этимъ самымъ уже объяснялось и постоянство упругости диссоціаціи. Составъ насыщеннаго раствора при 0° отвѣчалъ близко формулѣ $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, которая приведена была Троостомъ для соединенія между азотноамміачною солью и амміакомъ.

Въ случаѣ системъ, построенныхъ изъ амміака и бромистаго аммонія, мы наблюдали, что упругость, отвѣчающая неоднородной системѣ изъ твердаго тѣла и жидкости, больше упругости твердаго соединенія того же относительнаго содержанія составныхъ частей²⁾. Можно предположить, что не удастся констатировать соединенія между азотноамміачною солью и амміакомъ того или иного состава, потому что нельзя наблюдать ни при 0° , ни при $-10,5^\circ$ полного отвердѣванія системы, а вмѣстѣ съ тѣмъ измѣненія упругости диссоціаціи. Невозможность доказательства образованія химическаго соединенія этимъ путемъ, однако не исключаетъ его существованія, и если нельзя допустить образованіе соединенія $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ ³⁾ при 0° и $-10,5^\circ$, такъ какъ этому составу отвѣчаютъ системы неоднородныя, то не исключается все же возможность существованія соединенія съ далеко меньшимъ содержаніемъ амміака. Далѣе, является также открытымъ вопросъ и о существованіи опредѣленныхъ соединеній при болѣе низкихъ температурахъ.

Для рѣшенія вопроса о томъ, какіе аммоніакаты могутъ образовываться въ настоящемъ случаѣ при весьма низкихъ температурахъ, каково -30° и -40° , методъ упругости диссоціаціи является мало примѣнимымъ, такъ какъ очень затруднительно держать долгое время постоянными столь низкія температуры. Примѣнимъ теперь нашъ новый кри-

1) Loco cit. (моя диссертация), 54.

2) Loco cit. 60, также Н. W. Bakhuis (на стр. 7 не вѣрно набрано Bakhuis) Roozeboom, Recueil des Trav. Chim. de Pays Bas. 4, 361.

3) Къ тому же и упругости, которая даетъ Троостъ

для своего соединенія $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, вполне совпадаютъ съ числами, полученными при наблюденіи разложенія системы, состоящей изъ жидкости и твердаго тѣла и, такимъ образомъ, является установленнымъ, что соединенія состава $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ не существуетъ.

терій, основанный на изученіи кривыхъ растворимости съ точки зрѣнія правила фазъ, къ рѣшенію вопроса о томъ, какіе аммоніакаты и какого состава образуются при взаимодействіи изслѣдуемыхъ нами веществъ.

Опредѣленіе растворимости для температуръ отъ 0° до $109,8^{\circ}$ произведены были по методу В. Въ этомъ случаѣ трубочка со взвѣшеннымъ количествомъ азотноаммоніачной соли соединялась съ трубкой, ведущей къ резервуару съ амміакомъ, описанному мною въ моей диссертациі 1). Послѣ того, какъ извѣстное количество амміака было поглощено солью, трубочка запаивалась и опредѣленіе растворимости производилось обычнымъ методомъ В. Для температуръ 0° и $-10,5^{\circ}$ числа приведены мною уже въ цитированной диссертациі, а при опредѣленіи растворимости для низкихъ температуръ я поступалъ еще слѣдующимъ образомъ. Пусть, напр., мы желаемъ опредѣлить растворимость для температуры ниже -40° . Въ стеклянную шариковую трубку, въ которой находится взвѣшенное количество азотноаммоніачной соли и которая помѣщена въ смѣси изъ твердой углекислоты, эфира и алкоголя, пропускается сухой аммоніачный газъ до тѣхъ поръ, пока при взбалтываніи жидкости, образующейся изъ азотноаммоніачной соли и амміака, количество тѣла, лежащаго на днѣ, не сдѣлается весьма малымъ. Разъ это достигнуто, струя амміака прекращается и постепенно повышается температура окружающей среды. Какъ только при непрерывномъ взбалтываніи смѣси и при постепенномъ повышеніи температуры исчезнутъ послѣдніе кристаллы, трубка изъ охлаждающей смѣси быстро переносится въ большой стаканъ съ титрованнымъ растворомъ кислоты. Количество послѣдней до и послѣ нейтрализованія амміака даетъ возможность опредѣлить его содержаніе въ насыщенномъ растворѣ, а температура, при которой исчезли послѣдніе кристаллы, и будетъ соответствовать этому содержанію.

Нижеслѣдующая таблица 12-я представляетъ сопоставленіе результатовъ опытовъ. Въ ней столбецъ I обозначаетъ количество азотноаммоніачной соли въ граммахъ, столбецъ II — соотвѣтствующія количества амміака въ насыщенномъ растворѣ, столбецъ III — число молекулъ NH_4NO_3 на 100 молекулъ суммы $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_3$, столбецъ IV — температуры, при которыхъ насыщенные растворы указаннаго состава находятся въ равновѣсіи съ твердою фазою.

Таблица 12-я.

№	I.	II.	III.	IV.
1.	—	—	100	(около) 168° (170° разлаг.).
2.	0,7578	0,0588	73,2	109,8
3.	0,6439	0,0665	67,3	94,0
4.	4,2615	0,7747	53,8	68,8 (при обыкнов. т-рѣ почти $\frac{1}{2}$ всей массы въ осадкѣ).

1) Этотъ резервуаръ состоитъ изъ лимонадной бутылки, наполненной растворомъ азотноаммоніачной соли въ амміакѣ. Какъ извѣстно, упругость амміака, выдѣляющагося изъ такой системы, уже при обыкно-

венной температурѣ далеко превосходитъ атмосферное давленіе. Нагрѣваніемъ или охлажденіемъ эту величину упругости можно измѣнять въ довольно широкихъ предѣлахъ. Стр. 51—52.

№	I.	II.	III.	IV.
5.	0,7746	0,1857	47,0	35,9°
6.	0,9358	0,2352	45,8	33,3
7.	0,7600	0,2607	38,3	0°
8.	0,9675	0,3515	36,9	—10,5
9.	0,8308	0,3700	32,3	—30,0
10.	0,9526	1,2457	13,9	—44,5
11.	1,3918	4,4327	6,0	—60
12.	0	100	0	(около) —80

Въ дополнение къ очень мало точнымъ числамъ № 9, 10 и 11-й таблицы 12-й, приведемъ еще слѣдующія два, полученные по методу В для низкихъ температуръ (обозначенія столбцевъ предыдущей таблицы).

Таблица 13-я.

№	I.	II.	III.	IV.
1.	0,5439	0,2586	30,9	—34°
2.	0,9243	0,6142	24,2	—40

Данныя таблицъ 12 и 13 позволяютъ построить кривую растворимости въ предѣлахъ отъ температуры плавленія амміака до температуры плавленія другой составляющей —

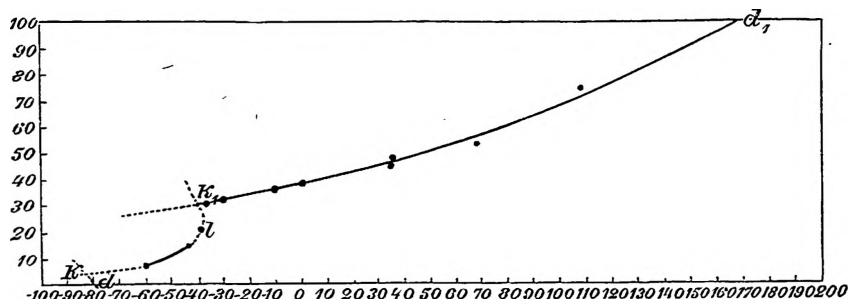


Рис. 8.

азотноамміачной соли. На рис. 8-мъ абсциссы обозначаютъ температуры, а ординаты — данныя столбца III таблицъ 12-й и 13-й.

Точка d представляетъ температуру плавленія амміака и кривая dK есть кривая плавленія амміака при прибавленіи къ нему азотноамміачной соли.

Направленіе этой кривой вполне опредѣлено, хотя и неизвѣстны точныя данныя для d и K . Последняя представляетъ четверную точку, гдѣ должны сосуществовать четыре фазы. Три изъ нихъ: твердый амміакъ, растворъ и паръ извѣстны; четвертая фаза опредѣляется изъ побѣга кривой KlK_1 , именно начиная съ точки K вдоль этой кривой исчезаетъ амміакъ, какъ твердая фаза и кривая KlK_1 представляетъ кривую равновѣсія между неиз-

вѣстной еще намъ твердой фазой, растворомъ и паромъ. Составъ твердой фазы мы можемъ вполне провизорно дать 25 молекулами NH_4NO_3 на 75 молекулъ NH_3 , что соответствуетъ формулѣ $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. Если температура плавленія этого соединенія наступаетъ, какъ въ большинствѣ случаевъ, прежде температуры превращенія (второй типъ равновѣсія), то она должна лежать около -43° . Какъ бы то ни было въ точкѣ K_1 должны существовать четыре фазы, кромѣ раствора и пара, твердый аммоніакатъ $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ и твердый NH_4NO_3 , такъ какъ, начиная отъ точки K_1 и до точки d_1 —температуры плавленія NH_4NO_3 , кривая d_1K_1 протекаетъ непрерывно и потому представляетъ равновѣсіе между твердой NH_4NO_3 , растворомъ и паромъ. Непрерывный побѣгъ линіи d_1K_1 показываетъ, что во всемъ протяженіи температуры отъ -34° до температуры плавленія азотноамміачной соли, исключается возможность существованія соединенія между составными частями системы — азотноамміачная соль относится къ амміаку, какъ индифферентному растворителю. Что касается температуры ниже -34° , то здѣсь, на основаніи лишь немногихъ опытовъ (№ 1 и 2 табл. 13, № 10 и 11 таблицы 12), по самому характеру работъ при очень низкихъ температурахъ, довольно грубыхъ, нельзя съ полной опредѣленностью указать *составъ* аммоніаката, но все же слѣдуетъ заключить, что *несомненно* при температурахъ ниже -34° *возможно* образованіе опредѣленнаго химическаго соединенія между NH_4NO_3 и NH_3 .

Мы видимъ, такимъ образомъ, что изученіе системъ, построенныхъ изъ амміака и азотноамміачной соли, съ точки зрѣнія правила фазъ, позволяетъ не только доказать съ полною опредѣленностью невозможность существованія аммоніаката $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{NH}_3$ и какихъ нибудь аммоніакатовъ иного состава въ указанныхъ температурныхъ границахъ отъ -34 до $+168^\circ$, но и съ достаточной степенью вѣроятности *предсказать* образованіе аммоніаката при температурахъ ниже -34° ¹⁾.

Заканчивая приведеннымъ примѣромъ изученіе равновѣсій въ системахъ, построенныхъ изъ двухъ веществъ, перейдемъ теперь къ изложенію вопроса о разнородныхъ равновѣсіяхъ для того случая, когда системы образованы изъ трехъ веществъ.

1) Проф. Кюстеръ отмѣчаетъ еще слѣдующую важную сторону химическихъ изслѣдованій, которая можетъ быть освѣщена, при изученіи химическихъ вопросовъ «Правило Фазъ». Заканчивая рефератъ нѣкоторыхъ изъ моихъ работъ, появившихся вначалѣ въ Zeitschr. f. Phys. Chem., онъ говоритъ: «Es soll zum Schlusse nur noch ausdrücklich darauf hingewiesen werden, wie wichtig derartige Untersuchun-

gen für die Entscheidung mancher viel umstrittener Fragen der organischen Chemie sind. So würde, z. B., eine einzige Reihe von Schmelzpunktsbestimmungen von Gemischen optischer Antipoden den Entscheid bringen, ob racemische Verbindungen auch in flüssiger Form bestehen resp. wie weitgehend sie zerfallen sind» (Zeitschr. f. Anorg. Chem. 17, 395 (1898)).

ГЛАВА III.

Условія равновѣсія въ системѣ, построенной изъ трехъ веществъ.

Обращаясь къ изложенію добытыхъ нами матеріаловъ для изученія равновѣсія между различными фазами въ системахъ, построенныхъ изъ трехъ веществъ, именно пикриновой кислоты, β -нафтола и бензола, мы должны замѣтить слѣдующее. Съ теоретической стороны, вопросъ этотъ разработанъ, за исключеніемъ развѣ нѣкоторыхъ деталей, почти въ окончательномъ видѣ, благодаря профессору Розебому въ 1894 г.¹⁾ Опытныя изслѣдованія, объектомъ которыхъ служили главнымъ образомъ двойныя соли, во многихъ случаяхъ уже иллюстрируютъ эту теорію. Таковы работы Гайде²⁾, Майергофера³⁾, также работы школы Фантъ Гоффа, касающіяся главнымъ образомъ кратныхъ пунктовъ⁴⁾. Особенно же важна для насъ работа проф. Розебома и Шрейнемакера⁵⁾ надъ системой, построенной изъ воды, хлороводорода и хлорнаго желѣза. Въ работѣ этихъ изслѣдователей нашли себѣ освѣщеніе многіе до сихъ поръ неизвѣстные на опытѣ, хотя и предвидѣнныя теоріей, особенности.

Во всѣхъ изслѣдованныхъ до настоящаго случая системахъ, сводка которыхъ дается въ «Правилѣ Фазъ» Банкрофта⁶⁾, если и былъ прослѣженъ переходъ отъ одного рода равновѣсія къ другому, особенно благодаря вышеупомянутой работѣ Розебома и Шрейнемакера, то, что касается самыхъ изотермъ равновѣсія, онѣ были реализованы лишь въ узкихъ предѣлахъ и, такимъ образомъ, на одномъ примѣрѣ невозможно получить цѣльнаго представленія о характерѣ происходящихъ взаимодействій.

Какъ на причину, заставлявшую изслѣдователей ограничиваться сравнительно узкими областями, надо указать на два слѣдующія главныя обстоятельства: во-первыхъ, не всѣ составныя части системы обладали легко опредѣляемыми температурами плавленія и, во-вторыхъ, часто имѣло мѣсто образованіе многихъ соединеній изъ двухъ или даже трехъ компонентовъ, что, въ значительной мѣрѣ, усложняло характеръ равновѣсія.

Выбранная нами система изъ β -нафтола, пикриновой кислоты и бензола казалась намъ удобной именно потому, что оба вышеприведенныя обстоятельства, маскирующія главный характеръ химическихъ равновѣсій, здѣсь не имѣютъ мѣста. Всѣ три вещества обладаютъ

1) Zeitschr. f. Physik. Chem. 15, 147 sp. Alkemade, Zeitschr. f. Physik. Chem. 11, 289 (1893).

2) Zeitschr. f. Physik. Chem. 12, 416.

3) Zeitschr. f. Physik. Chem. 5, 97.

4) Сводка Van't Hoff «О Двойныхъ Соляхъ». Vor-

lesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, Leipzig, 1897.

5) Zeitschr. f. Phys. Chem. 15, 588.

6) The Phase Rule by Wilder D. Bancroft, Ithaka New-York 1897.

сравнительно низкими и легко опредѣляемыми температурами плавленія; далѣе, въ виду простоты отношеній ихъ между собою, можно было предвидѣть, что какія-нибудь затрудненія, совершенно непреодолимые, не могутъ быть встрѣчены.

Для ясности представленія опытнаго матеріала, мы изложимъ вначалѣ данныя, относящіяся къ свойствамъ твердыхъ фазъ, состоящихъ изъ двухъ веществъ, при чемъ выяснится, что въ данномъ случаѣ не образуются фазы болѣе сложнаго состава; вслѣдъ затѣмъ постепенно будутъ изложены данныя для опредѣленія изотермъ для различныхъ температуръ и, вмѣстѣ съ тѣмъ, выяснится характеръ каждой изъ этихъ кривыхъ. Далѣе, отъ этихъ изотермъ, представляющихъ двуизмѣняемая системы, перейдемъ къ кривымъ, характеризующимъ уже одноизмѣняемая системы и, такимъ образомъ, будетъ ясно значеніе встрѣчающихся здѣсь пятерныхъ точекъ. Въ заключеніе, послѣ геометрическаго представленія въ пространствѣ, дающаго, такъ сказать, графическую сводку всего опытнаго матеріала, мы укажемъ на характеристическія особенности, связывающія системы изъ двухъ съ системами изъ трехъ веществъ.

Твердые фазы изъ двухъ веществъ. Выше мы видѣли, что пикриновая кислота образуетъ съ β -нафтоломъ твердую фазу — β -нафтолпикратъ и съ бензоломъ вторую твердую фазу — бензолпикратъ. Этотъ послѣдній обладаетъ температурой плавленія, которая есть въ то же время и температура превращенія, именно $84,3^\circ$. Что же касается β -нафтолпикрата, то здѣсь температура плавленія лежитъ далеко выше переходныхъ температуръ: температура плавленія этого вещества 157° , а переходныя температуры со стороны β -нафтола, т. е. когда β -нафтолъ лежитъ на днѣ, 161° , а со стороны пикриновой кислоты 111° .

Въ дальнѣйшемъ изложеніи простыя твердыя фазы: бензолъ, β -нафтолъ и пикриновую кислоту мы будемъ обозначать соотвѣтственно буквами *B*, *N* и *P*, сложныя же твердыя фазы: бензолпикратъ и нафтолпикратъ — черезъ *BP* и *NP*.

Существованіе фазъ *BP* и *NP* на основаніи предшествующихъ изслѣдованій нами твердо установлено. Установлено также и то, что никакихъ другихъ твердыхъ фазъ здѣсь не образуется, — именно, при изслѣдованіи растворимости β -нафтола въ бензолѣ, мы видѣли, что эти два вещества не даютъ кристаллическаго соединенія. Однако, предыдущими изслѣдованіями не исключена возможность образованія фазы, составленной изъ трехъ составляющихъ: быть можетъ β -нафтолпикратъ даетъ кристаллическое соединеніе съ бензоломъ или, что тоже, бензолпикратъ съ β -нафтоломъ?

Такъ какъ, прежде чѣмъ приступать къ изученію равновѣсій системы, слѣдуетъ строго выяснитъ всевозможныя твердыя фазы, которыя могутъ образовываться въ данномъ случаѣ, то и явилось необходимымъ рѣшить вопросъ о существованіи твердыхъ фазъ, составленныхъ изъ трехъ веществъ.

Простѣйшимъ путемъ рѣшенія этого вопроса можетъ быть слѣдующій. Никакой принципиальной разницы не существуетъ между тѣмъ, составлена ли твердая фаза изъ одного или многихъ веществъ: какъ можетъ быть построена кривая равновѣсій для простой твердой фазы, также точно можно построить кривую растворимости для фазы двойной или трой-

ной. Исходя изъ этого положенія, образованіе тройной фазы въ нашемъ случаѣ между пикриновой кислотой, β -нафтоломъ и бензоломъ можетъ быть рѣшено прежде всего изученіемъ кривой растворимости твердой фазы NP въ бензолѣ.

Исслѣдованіе растворимости было произведено въ предѣлахъ отъ температуры плавленія одной фазы B до температуры плавленія другой NP . Слѣдующая таблица 14-я представляетъ результаты опредѣленія растворимости, при чемъ первый столбецъ обозначаетъ количества NP въ граммахъ, второй — количества B также въ граммахъ, третій — количества NP въ молекулахъ на 100 молекулъ $NP+B$ и, наконецъ, четвертый — соответствующія температуры, при которыхъ растворы насыщены по отношенію къ тѣлу, лежащему на днѣ.

Таблица 14-я.

№	I.	II.	III.	IV.
1.	—	—	100	157,0
2.	2,1278	0,1152	79,3	148,4
3.	1,1297	0,0927	71,8	145,2
4.	1,2738	0,1700	61,1	137,4
5.	0,7562	0,1328	54,5	136,2
6.	1,2402	0,2300	52,8	134,5
7.	1,3842	0,2969	49,3	134,2
8.	1,0188	0,3430	38,3	126,8
9.	1,1734	1,0366	19,1	111,6
10.	1,0873	1,7801	11,2	102,0
11.	0,3901	8,4301	0,95	29,5
12.	0,3290	21,8000	0,31	4,64
13.	—	100	—	5,02

Опыты отъ перваго до десятаго были произведены по методу В, опытъ одиннадцатый — по методу А, опыты двѣнадцатый и тринадцатый — по методу Бекмана — опредѣленіемъ температуры замерзанія растворовъ.

Данныя приведенной таблицы послужили для построенія кривой растворимости β -нафтолпикрата въ бензолѣ. На оси ординатъ, какъ и во всѣхъ случаяхъ, отложено число молекулъ NP на 100 молекулъ $NP+B$, на оси абсциссъ — температура (рис. 9). Вѣтвь dK представляетъ кривую плавленія B при прибавленіи NP , точка K есть четверной пунктъ, гдѣ съ жидкостью и паромъ должна сосуществовать кромѣ B еще другая твердая фаза. Кривая растворимости NP именно Kxd' , повидимому, показываетъ незначительное измѣненіе въ направленіи вблизи точки x , — именно, точки, соответствующія опытамъ четвертому и пятому, лежатъ нѣсколько влѣво. Конечно, это незначительное уклоненіе можетъ зависѣть отъ ошибки въ опредѣленіяхъ, такъ какъ, именно, здѣсь приходится работать съ сильно окра-

шенными жидкостями, чѣмъ, какъ мы видѣли выше, гл. I (стр. 2 и 3), значительно затрудняется точное опредѣленіе температуры, при которой исчезаютъ послѣдніе кристаллы. Если бы точки 4 и 5 дѣйствительно соответствовали бы новому направленію кривой, то это бы

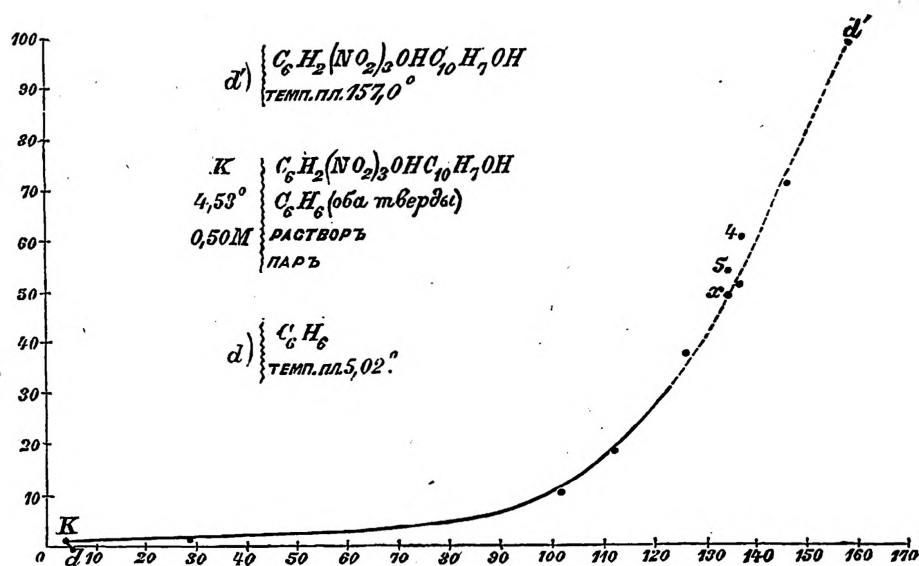


Рис. 9.

значило, что между β -нафтолпикратомъ и бензоломъ образуется новое кристаллическое соединеніе, кривая растворимости котораго представилась бы линіей напр. $Kx5$, а линія $5.4.d'$ представила бы кривую плавленія NP при прибавленіи B .

Такъ какъ данныя растворимости не даютъ вполне опредѣленнаго рѣшенія вопроса, то слѣдуетъ прибѣгнуть къ анализу тѣла лежащаго на днѣ и тѣмъ самымъ рѣшить вопросъ о томъ, какой фазѣ отвѣчаетъ часть Kx кривой растворимости?

Контрольный опытъ былъ произведенъ тѣмъ же путемъ, что и прежде для случая системы изъ пикриновой кислоты и бензола. Взвѣшенное количество NP было запаяно съ надлежащимъ количествомъ B въ стеклянную трубку съ двумя шариками на концахъ. Сначала взятая смѣсь находится въ одномъ концѣ трубки и подвергается плавленію при соответствующей температурѣ, при чемъ вся трубка погружается въ ванну, имѣющую эту температуру. Вслѣдъ затѣмъ трубка вынимается изъ ванны и, когда изъ жидкости при охлажденіи выдѣлились кристаллы, трубка подвергается дѣйствію центробѣжной силы при чемъ такъ, что твердая фаза остается въ одномъ концѣ, а растворъ отбрасывается въ другой.

Опытъ, произведенный вышеописаннымъ способомъ, далъ слѣдующій результатъ. Вначалѣ въ трубку взято было 1,6875 граммовъ P , 1,0691 грамм. N и 0,7077 грамм. B , что отвѣчало составу

$$P:N:B = 1:1,009:1,23.$$

Анализъ тѣла, лежащаго на днѣ, показалъ, что оно содержитъ въ граммахъ

P 0,8118 N 0,4952 B 0,1048,

а растворъ, согласно анализу, содержалъ въ граммахъ

P 0,8743 N 0,5815 B 0,6010.

Выражая вѣсовые количества въ молекулярныхъ отношеніяхъ, мы получаемъ для состава тѣла лежащаго на днѣ

$$P:N:B = 1,03:1,00:0,39, \text{ а для раствора}$$

$$P:N:B = 1,00:1,06:2,02.$$

Составъ тѣла, лежащаго на днѣ, показываетъ, что это ничто иное какъ NP . Избытокъ количества бензола обязанъ гигроскопическому поглощенію, ибо въ случаѣ образованія новой твердой фазы BNP мы имѣли бы, вмѣсто 0,39 молекулы, количество бензола, по крайней мѣрѣ, въ три слишкомъ раза большее, въ чемъ можно убѣдиться изъ сравненія настоящаго результата съ данными, полученными нами при изслѣдованіи бензолпикрата.

Обращаясь теперь къ рис. 9, мы должны признать, что кривая Kxd' представляетъ также кривую плавленія NP при прибавленіи B , и эти двѣ твердыя фазы не образуютъ новой тройной твердой фазы.

Твердая фаза, сосуществующая вмѣстѣ съ B въ точкѣ K , есть ничто иное какъ NP ; вдоль кривой Kxd' имѣетъ мѣсто полное равновѣсіе между твердымъ NP , растворомъ и паромъ. Идя вдоль этой кривой, мы достигнемъ точки d' , представляющей температуру плавленія NP , четверная точка K отвѣчаетъ содержанію 0.5 молекулы NP на 100 молекулъ $NP+B$. Такимъ образомъ, полученная система кривыхъ характеризуется одной кратной точкой и принадлежитъ къ первому типу системъ, построенныхъ изъ двухъ веществъ, представителемъ котораго мы прежде имѣли систему изъ β -нафтола и бензола.

Приведенные опыты позволяютъ заключить, что для системъ, построенныхъ изъ NP и B , твердыми фазами могутъ являться, кромѣ составляющихъ, двѣ двойныя фазы NP и BP и ни одной тройной твердой фазы.

Изотермы для 135° и 120° . Первый вопросъ, являющійся послѣ опредѣленія состава твердыхъ фазъ, составляетъ установленіе положенія изотермъ равновѣсія. Для графическаго представленія этихъ кривыхъ, согласно профессору Розебому¹⁾, мы будемъ пользоваться системой равносторонняго треугольника, на сторонахъ котораго будутъ откладываться системы изъ двухъ веществъ и внутри — системы изъ трехъ веществъ. При этомъ будемъ принимать сумму молекулъ всѣхъ веществъ данной системы за 100 и содержаніе

1) Н. W. Bakhuys Roozeboom, Zeitschr. f. Phys. Chem. 15, 147.

каждаго вещества будемъ откладывать по направленію къ вершинамъ треугольника параллельно его сторонамъ.

Такимъ образомъ, въ нашемъ случаѣ мы имѣемъ треугольникъ BNP (см. ниже рис. 11), вершина B отвѣчаетъ содержанію 100 молекулъ B на 100 молекулъ $B + N + P$, такъ что въ этой точкѣ $N = 0$ и $P = 0$. Содержаніе бензола въ какой-нибудь системѣ отсчитывается въ направленіи къ точкѣ B отъ точекъ N и P . Вершина N представляетъ, далѣе, составъ смѣси, которая состоитъ изъ 100 молекулъ N , при чемъ $B = 0$ и $P = 0$. Каждая точка на линіи NP даетъ содержаніе, напр., m молекулъ N , $(100 - m)$ молекулъ P и (0) молекулъ B и т. д. Вершина P соотвѣтствуетъ 100 молекуламъ P на 100 молекулъ $B + P + N$, т. е. въ этой точкѣ $N = 0$ и $B = 0$. Всякое другое содержаніе пикриновой кислоты въ системѣ будетъ опредѣляться въ направленіи къ P отъ вершинъ N и B .

Выше было показано, что въ случаѣ равновѣсія между B , P и N могутъ выдѣляться только двѣ твердыя фазы, именно, бензолпикратъ и β -нафтолпикратъ. Точка, соотвѣтствующая составу NP , лежитъ, согласно условію, на линіи NP и именно дѣлитъ ее пополамъ (точка NP). Аналогично этому, точка BP на линіи $B(BP)P$ соотвѣтствуетъ составу другой двойной твердой фазы.

Разсмотримъ сначала ту область, которая лежитъ въ треугольникѣ, выше точки NP . Эта послѣдняя точка соотвѣтствуетъ температурѣ плавленія твердой фазы, т. е. 157° , именно, она отвѣчаетъ точкѣ l на кривой $d'K'IKd$, которая представляла равновѣсіе между пикриновой кислотой и β -нафтоломъ (рис. 5, стр. 14). Кратная точка, въ которой NP сосуществовала съ N , опредѣляется температурой 116° и содержаніемъ 6 молекулъ P на 100 молекулъ смѣси N и P . Это есть точка K' на кривой для NP (рис. 5, стр. 14) и изображается въ нашемъ треугольникѣ точкою Q на линіи NP . Совершенно аналогичнымъ образомъ криогидратная точка K , въ которой NP находится въ равновѣсіи съ P , какъ твердую фазою, представляется точкою D въ треугольникѣ. Эта послѣдняя соотвѣтствуетъ содержанію 91 молекулъ P и температурѣ 111° .

Точки D и Q имѣютъ особенное значеніе, характеризующее въ значительной степени расположеніе изотермъ. Точка Q соотвѣтствуетъ температурѣ 116° и всякая изотерма для высшей температуры будетъ расположена такимъ образомъ, что двѣ ея точки будутъ лежать на линіи NP треугольника съ обѣихъ сторонъ точки NP . Каждая другая изотерма, отвѣчающая нисшей температурѣ, не можетъ достигнуть этой стороны треугольника, такъ какъ будетъ встрѣчать уже изотерму съ β -нафтоломъ какъ твердой фазой. Всѣ изотермы, лежащія между 116° — 111° , будутъ достигать только съ одной стороны (съ лѣвой) основанія треугольника, а съ другой — (съ правой) будутъ встрѣчать изотерму, соотвѣтствующую β -нафтолу какъ твердой фазѣ. Изотермы же, лежащія ниже 111° , не достигнутъ и съ одной стороны основанія треугольника, ибо онѣ встрѣтятъ здѣсь уже изотерму, отвѣчающую пикриновой кислотѣ, какъ твердой фазѣ.

Эти теоретическія соображенія, основанныя на изученіи системы, построенной изъ β -нафтола и пикриновой кислоты, позволяютъ заключить, что изотермы для 135° и 120° ,

которыя мы имѣемъ опредѣлить, будутъ достигать основанія треугольника по обѣ стороны точки NP . Точки, въ которыхъ эти изотермы будутъ встрѣчать основаніе треугольника, опредѣлятся по кривой (рис. 5) $d'K'lKd$, какъ соответствующія двумъ указаннымъ температурамъ. (Сторона $P(NP)N$ есть проекція линіи $d'K'lKd$). Наивысшія точки этихъ кривыхъ, обрисовывающія распространіе изотермъ по направленію къ вершинѣ треугольника, могутъ быть опредѣлены по кривой $dKxd'$ (рис. 9). Такимъ образомъ, мы уже имѣемъ для изотермы при 135° слѣдующія точки: A , C и H и соответственно для изотермы при 120° A' , C' и H' (см. ниже, рис. 11).

Полученныя нами три точки, опредѣляя область распространія изотермъ, не даютъ, однако, возможности сдѣлать заключеніе о побѣгѣ кривыхъ; съ этою цѣлью слѣдуетъ имѣть достаточное число опредѣляющихъ точекъ, другими словами, слѣдуетъ произвести опредѣленіе растворимости при различномъ составѣ раствора, при чемъ тѣломъ, лежащимъ на днѣ, должна служить твердая фаза NP . Если бы было возможно производить опредѣленіе по методу A , то вопросъ рѣшался бы очень просто: опыты состояли бы въ приготовленіи различнаго состава насыщенныхъ растворовъ и въ ихъ анализѣ; въ виду легкой летучести бензола, конечно, не могло быть и рѣчи о примѣненіи для этихъ температуръ метода A . У насъ остается въ распоряженіи только методъ B , т. е. методъ опредѣленія температуръ, при которыхъ послѣдніе кристаллы смѣси, составленной изъ взвѣшенныхъ количествъ простыхъ веществъ и запаянной въ трубку, вполне исчезаютъ. Но здѣсь опять является затрудненіе; именно, почти совершенно невозможно приготовить смѣси такъ, чтобы онѣ отвѣчали какъ разъ температурамъ 120° или 135° , если только это не произойдетъ случайно.

Выше мы указывали, что для рѣшенія вопроса о томъ, выдѣляются ли въ данномъ случаѣ тройныя твердыя фазы, можно было исходить изъ изученія растворимости двойной твердой фазы, при чемъ не было сомнѣнія въ томъ, что тѣломъ, лежащимъ на днѣ, будетъ, именно, эта твердая фаза; при этомъ особо поставленный опытъ и подтвердилъ вполне наше предположеніе. Въ области изслѣдуемыхъ нами кривыхъ, очевидно, также не можетъ имѣть мѣсто выдѣленіе какой нибудь изъ другихъ твердыхъ фазъ, область распространія которыхъ дана уже нами при изученіи системъ, построенныхъ изъ двухъ веществъ попарно. Такимъ образомъ, въ нашемъ случаѣ задача состоитъ только въ опредѣленіи состава растворовъ, могущихъ находиться въ равновѣсіи съ этою фазою.

Исходя изъ сказаннаго, возможно было данныя для построенія изотермъ при 135° и 120° получить слѣдующимъ путемъ. Мы брали смѣсь N и P опредѣленнаго состава, прибавляли къ ней послѣдовательно все увеличивающіяся количества бензола и опредѣляли температуры, при которыхъ исчезали послѣдніе кристаллы. Получался такимъ образомъ рядъ чиселъ, который позволялъ построить кривую измѣненія съ температурой состава насыщенныхъ растворовъ.

Пусть, напр., взята была смѣсь изъ a вѣсовыхъ процентовъ пикриновой кислоты и b вѣсовыхъ процентовъ β -нафтола. Соответствующія переменныя количества бензола c , c_1 , c_2 и т. д. откладывались нами на оси ординатъ, при чемъ, однако, предварительно эти

величины c , c_1 , c_2 были выражены въ процентахъ, принимая вѣсовое количество $a + b$ за 100. Откладывая, далѣе, на оси абсциссъ температуры, мы получимъ кривую, на которой уже можемъ опредѣлить, какой составъ насыщеннаго раствора отвѣчаетъ нашимъ температурамъ 135° и 120° . Полученныя, такимъ образомъ, числа выражены въ процентахъ и, конечно, отъ нихъ очень легко перейти къ принятому нами способу представленія, т. е. выразить количество каждой изъ составныхъ частей въ молекулахъ на 100 молекулъ N , B и P вмѣстѣ. Пусть, напр., по кривой мы получимъ для состава раствора a вѣсовыхъ частей пикриновой кислоты, b вѣсовыхъ частей β -нафтола и c — бензола. Раздѣливши эти числа на молекулярныя вѣса, получимъ число молекулъ каждой изъ составныхъ частей соответственно a' , b' и c' . Остается теперь только эти послѣднія данныя перечислить, полагая $a' + b' + c' = 100$ и, такимъ образомъ, полученные новыя числа a'' , b'' и c'' могутъ служить для представленія изотермъ въ нашемъ треугольникѣ.

Хотя затрудненіе при опредѣленіи состава насыщенныхъ растворовъ нами и избѣгнуто, но тѣмъ не менѣе работа предстояла довольно кропотливая: дѣло въ томъ, что каждая опредѣленная указаннымъ выше способомъ кривая дастъ только одну точку для 135° или 120° . Въ виду этого, были поставлены слѣдующія пять серій опытовъ, которыя дали возможность опредѣлить направленіе изучаемыхъ нами изотермъ.

1) Составъ взятой смѣси, къ которой послѣдовательно прибавляются переменныя количества бензола, отвѣчаетъ 61,4 вѣсовыхъ процентовъ P и 38,6 вѣсовыхъ процентовъ N , т. е. примѣрно, составъ на 1 молекулу пикриновой кислоты 1 молекула β -нафтола и, такимъ образомъ, могутъ служить намъ здѣсь данныя изъ приведенной выше таблицы 14-й.

Въ нижеслѣдующей таблицѣ 15-й столбецъ I обозначаетъ количества смѣси $N + P$ въ граммахъ, II — количество бензола также въ грамм., столбецъ III — количество послѣдняго на 100 вѣсовыхъ частей $N + P$ и столбецъ IV — температуры, при которыхъ исчезаютъ послѣдніе кристаллы смѣси.

Таблица 15-я.

№	I.	II.	III.	IV.
1.	—	—	0	157,0
2.	2,1278	0,1152	5,41	148,4
3.	1,1297	0,0927	8,21	145,2
4.	1,2738	0,1700	13,35	137,4
5.	0,7562	0,1328	17,56	136,2
6.	1,2402	0,2300	18,54	134,5
7.	1,3842	0,2969	21,45	134,2
8.	1,0188	0,3430	33,67	126,8
9.	1,1734	1,0366	88,34	111,6

Эти числа даютъ возможность построить кривую ab (рис. 10) и по этой кривой интерполировать соотвѣтствующія значенія для температуръ 135° и 120° .

Нижеслѣдующая маленькая таблица представить намъ въ первомъ горизонтальномъ столбцѣ количества составляющихъ веществъ въ процентахъ при $N+P=100$, во второмъ — число молекулъ и въ третьемъ — число молекулъ, вычисленное на 100 молекулъ всей смѣси. Вертикальные столбцы обозначаютъ соотвѣтственно подъ буквой *P* числа для пикриновой кислоты, подъ буквой *N* — числа для β -нафтола и подъ буквой *B* — числа для бензола.

Таблица 16-я.

		P	N	B
135°	I.	61,4	38,6	18,25
	II.	0,268	0,268	0,234
	III.	34,8	34,8	30,4
120°	I.	61,4	38,6	55,0
	II.	0,268	0,268	0,705
	III.	21,5	21,5	57,0

2) Составъ смѣси соотвѣтствуетъ 46,3 вѣсовыхъ процентовъ пикриновой кислоты, 53,7 проц. β -нафтола, т. е. на 35 молекулъ пикриновой кислоты приходится 65 молекулъ β -нафтола. Нижеслѣдующая таблица представляетъ данныя для опредѣленія кривой *cd* (рис. 10). Значеніе столбцовъ таблицы одинаково съ таблицей 15.

Таблица 17-я.

№	I.	II.	III.	IV.
1.	—	—	0	150,8
2.	1,7794	0,1743	9,8	141,8
3.	1,2130	0,2524	20,8	131,0
4.	0,9193	0,4020	43,72	120,5
5.	0,9068	0,7060	77,85	112,9

Кривая *cd* (рис. 10) даетъ слѣдующія числа для построения изотермъ 135° и 120°:

Таблица 18-я.

		P	N	B
135°	I.	46,3	53,7	16,0
	II.	0,202	0,373	0,205
	III.	25,9	47,8	26,3
120°	I.	46,3	53,7	47,0
	II.	0,202	0,373	0,603
	III.	17,1	31,7	51,2

3) Составъ смѣси соотвѣтствовалъ 75 вѣсовымъ процентамъ пикриновой кислоты и 25 процентамъ β -нафтола, т. е. на 65 молекулъ пикриновой кислоты 35 молекулъ β -нафтола. Слѣдующая таблица 19 представляетъ результаты опредѣленій растворимости:

ТАБЛИЦА 19-я.

№	I.	II.	III.	IV.
1.	—	—	0	151,0
2.	0,8031	0,1336	16,63	131,5
3.	1,0075	0,5999	59,54	110,8

Эти числа послужили для построения кривой ed (рис. 10), которая даетъ слѣдующія точки изотермы:

ТАБЛИЦА 20-я.

		P	N	B
135°	I.	75,0	25,0	12,5
	II.	0,328	0,174	0,160
	III.	49,5	26,3	24,2
120°	I.	75,0	25,0	39,7
	II.	0,328	0,174	0,509
	III.	32,4	17,2	50,4

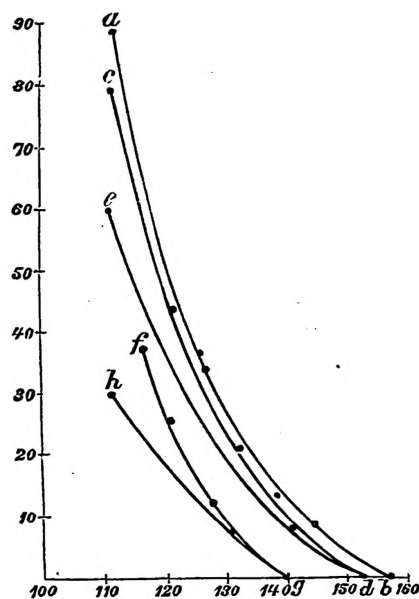


Рис. 10.

4) Составъ смѣси соотвѣтствовалъ 34,7 вѣс. проц. пикриновой кислоты и 65,3 β -нафтола, т. е. на 25 молекулъ пикриновой кислоты 75 молекулъ β -нафтола. Слѣдующія данныя позволяютъ построить необходимую кривую fg (рис. 10):

ТАБЛИЦА 21-я.

№	I.	II.	III.	IV.
1.	—	—	0	139,0
2.	0,9900	0,1356	13,69	127,1
3.	1,3148	0,3224	24,52	120,2

Случайно опытъ № 3 далъ одну точку изотермы для 120°; данныя же для температуры 135° интерполированы по кривой fg и, такимъ образомъ, въ общемъ мы имѣемъ слѣдующія числа для опредѣляемыхъ нами точекъ:

ТАБЛИЦА 22-я.

		P	N	B
135°	I.	34,7	65,3	4,5
	II.	0,151	0,454	0,058
	III.	22,8	68,5	8,7

		Р	Н	В
120°	I.	34,7	65,3	24,52
	II.	0,151	0,454	0,314
	III.	16,4	49,4	34,2

5) Для всѣхъ опытовъ смѣсь β -нафтола и пикриновой кислоты отвѣчала составу 82,7 вѣс. проц. *P* и 17,3 вѣс. проц. *N*, т. е. 75 молекуламъ *P* и 25 молекуламъ *N*. Числа, послужившія для построения кривой *gh* (рис. 10), суть слѣдующія:

Таблица 23-я.

№	I.	II.	III.	IV.
1.	—	—	0	139,0
2.	0,5777	0,0848	14,68	125,4
3.	0,9978	0,3130	31,37	110,8

Кривая *gh* даетъ необходимыя числа для построения опредѣляемыхъ нами изотермъ:

Таблица 24-я.

		Р	Н	В
135°	I.	82,7	17,3	3,7
	II.	0,361	0,120	0,047
	III.	68,4	22,7	8,9
120°	I.	82,7	17,3	21,0
	II.	0,361	0,120	0,269
	III.	48,1	16,0	35,9

Сопоставляя результаты всѣхъ приведенныхъ выше опредѣленій, а также и данныя, полученныя при изученіи системы, построенной изъ β -нафтола и пикриновой кислоты, мы имѣемъ слѣдующія числа для состава растворовъ, находящихся въ равновѣсіи съ *NP*, какъ твердою фазою. Числа эти выражены для каждой изъ составляющихъ въ молекулахъ на 100 молекулъ всей смѣси и расположены въ столбцахъ подъ соотвѣствующими названіями составляющихъ.

Таблица 25-я.

Числа для температуры 135°.

	Р	Н	В	
1.	77,5	22,5	0	(рис. 5)
2.	68,4	22,7	8,9	(таблица 24)
3.	49,5	26,3	24,2	(» 20)
4.	34,8	34,8	30,4	(» 16)
5.	25,9	47,8	26,3	(» 18)
6.	22,8	68,5	8,8	(» 22)
7.	21,5	78,5	0	(рис. 5)

ТАБЛИЦА 26-я.

Числа для температуры 120°.

	P	N	B	
1.	86,0	14,0	0	(рис. 5)
2.	48,1	16,0	35,9	(таблица 24)
3.	32,4	17,2	50,4	(» 20)
4.	21,6	21,6	56,8	(» 16)
5.	17,1	31,7	51,2	(» 18)
6.	16,4	49,4	34,2	(» 22)
7.	9,0	31,0	0	(рис. 5)

Эти данныя позволяют вполне опредѣлить положеніе изотермъ, отвѣчающихъ температурамъ 135° и 120°: первая представлена на рис. 11 кривою AHC , и вторая кривою $A'H'C'$. Такъ какъ по своему побѣгу, такъ сказать, качественно эти кривыя не отличаются

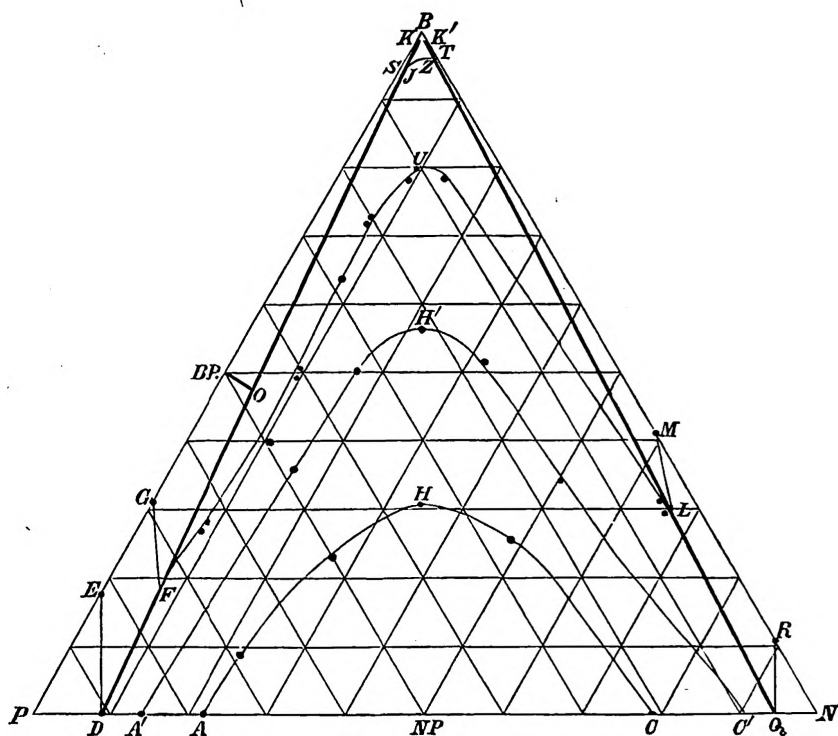


Рис. 11.

другъ отъ друга, то является возможность представить съ достаточною степенью вѣроятности любую изотерму, начиная отъ температуры плавленія твердой фазы 157° вплоть до перваго четвернаго пункта 116°. Конечныя точки этихъ изотермъ, лежащія на основаніи треугольника, будутъ опредѣляться по даннымъ для равновѣсія системы, построенной только

изъ N и P , а кривая для (NP) и B (рис. 9) дастъ верхнюю точку внутри треугольника, именно, ту точку, въ которой растворъ обладаетъ тѣмъ же отношеніемъ $N:P=1:1$, какъ и твердая фаза. Сказаннымъ опредѣляется распространеніе изотермъ; побѣгъ же ихъ дается аналогіей съ кривыми AHC и $A'H'C'$.

Всѣ эти изотермы, отвѣчающія температурамъ отъ 157° до 116° , представляютъ неполное равновѣсіе или двуизмѣняемыя системы: системы построены изъ трехъ веществъ B , N и P при наличности трехъ фазъ — твердой NP , раствора и пара. Линія (рис. 11), соединяющая точку NP съ точкою B , представитъ всѣ растворы, которые обладаютъ тѣмъ же самымъ составомъ $N:P=1:1$, какъ и твердая фаза. Всѣ точки, лежащія влѣво отъ этой линіи, представляютъ растворы, болѣе богатые пикриновой кислотой, а вправо — болѣе богатые β -нафтоломъ, чѣмъ то соответствуетъ молекулярнымъ отношеніямъ.

Въ такой полнотѣ, какъ въ нашемъ случаѣ, этотъ родъ кривыхъ еще не былъ реализованъ и изъ него мы можемъ заключить о полной простотѣ химическихъ равновѣсій въ этой области системъ, построенныхъ изъ трехъ веществъ.

Изотермы для 100° . Последняя изъ изотермъ вышеописаннаго типа, какъ мы уже знаемъ, лежитъ при 116° ; всѣ остальные, отвѣчающія твердой фазѣ NP , будутъ встрѣчать, не достигая основанія треугольника, одну изъ изотермъ, соответствующихъ новой твердой фазѣ: или N , или P . Со стороны β -нафтола, изотерма при 116° встрѣчаетъ точку Q , въ которой существуютъ двѣ твердыя фазы (сравни рис. 5), со стороны же пикриновой кислоты, эта изотерма достигаетъ основанія треугольника, аналогично изотермамъ AHC и $A'H'C'$.

Изотермы, отвѣчающія нисшимъ температурамъ, будутъ встрѣчать справа отъ NP изотерму для N и слѣва достигать основанія треугольника. Подобнаго вида несимметричныя изотермы будутъ существовать только до температуры 111° ; изотерма, отвѣчающая этой температурѣ, уже достигнетъ основанія треугольника въ кратной точкѣ D , въ которой существуютъ двѣ твердыя фазы: пикриновая кислота и β -нафтолпикратъ. Всѣ изотермы, которыя будутъ встрѣчать температурамъ нисшимъ 111° , будутъ состоять уже изъ трехъ вѣтвей: центральной съ NP какъ твердою фазою, лѣвой вѣтви съ P какъ твердою фазою и съ правою вѣтвью, которой отвѣчаетъ N , какъ твердая фаза.

Для выясненія характера изотермъ послѣдняго типа, изучимъ болѣе подробно одну изъ нихъ, именно, для температуры 100° . Нѣкоторыя отдѣльныя точки этой изотермы могутъ быть даны нами на основаніи предыдущихъ изслѣдованій равновѣсій между P , N и B попарно.

Для лучшаго уясненія пользованія упомянутыми данными укажемъ сначала, какимъ образомъ получаютъ точки, соответствующія 111° и 116° . Для 111° точка D отсчитывается на кривой равновѣсій между N и P (рис. 5, стр. 14), а точка E — на кривой равновѣсій между P и B (рис. 7, стр. 22). Для 116° точка Q опредѣляется по кривой равновѣсій между N и P (рис. 5), а точка R — по кривой равновѣсій между N и B (рис. 4, стр. 21).

Совершенно аналогичнымъ путемъ мы получимъ на сторонахъ треугольника точки,

соотвѣтствующія 100° , именно, G и M . Распространеніе центральной вѣтви по направленію къ вершинѣ треугольника опредѣлится точкою U , которую мы возьмемъ изъ кривой для NP и B (рис. 9, стр. 35). Уже эти пункты даютъ общее понятіе о положеніи изотермы, ближайшее опредѣленіе которой возможно было достигнуть съ большимъ трудомъ. Дѣло въ томъ, что уже тотъ методъ, который мы примѣняли прежде для построенія изотермъ для 135° и 120° , здѣсь болѣе не пригоденъ: вѣтвь для одной твердой фазы лежитъ вблизи отъ вѣтви для другой твердой фазы, и одно опредѣленіе состава раствора не дастъ въ этомъ случаѣ возможности заключить, что тѣломъ, лежащимъ на днѣ, является данная фаза, а не сосѣдняя. Въ виду сказаннаго, пришлось для опредѣленія нашей изотермы выработать еще одинъ методъ.

Разсмотримъ сначала значеніе точки F , которая лежитъ на границѣ между лѣвою и центральной вѣтвью. Въ этой точкѣ въ равновѣсіи съ растворомъ и паромъ должны находиться двѣ твердыя фазы P и NP , такъ какъ эта точка представляетъ пересѣченіе вѣтвей, отвѣчающихъ одна — P , какъ твердой фазѣ и другая NP — какъ твердой фазѣ. Начальная точка G изотермы, которой принадлежитъ рассматриваемая точка F , нами опредѣлена. Путемъ экстраполированія по кривой для N и P (рис. 5) мы можемъ дать точку, лежащую на основаніи треугольника и отвѣчающую 100° . Соединяя эту послѣднюю съ точкою G , мы можемъ дать приближенное направленіе линіи GF . Возьмемъ теперь на этой линіи какую нибудь точку и приготовимъ смѣсь того состава, который отвѣчаетъ этой точкѣ. Опредѣляемъ теперь температуру, при которой исчезаютъ послѣдніе кристаллы этой смѣси. Если бы направленіе линіи было вполнѣ точно, то, конечно, температура равнялась бы какъ разъ 100° , на самомъ же дѣлѣ мы получаемъ иную температуру, отличающуюся на 2° или на 3° ; но это послѣднее опредѣленіе уже даетъ намъ возможность измѣнить въ надлежащую сторону первое взятое нами направленіе кривой и на вновь полученной линіи снова взять точку, приготовить смѣсь, отвѣчающую ея составу и продолжать далѣе, какъ указано, до тѣхъ поръ, пока не удастся достигнуть смѣси, отвѣчающей составу насыщеннаго раствора при 100° .

Такой методъ, такъ сказать, послѣдовательныхъ приближеній требуетъ многихъ предварительныхъ опытовъ, прежде чѣмъ опредѣлится истинное положеніе кривой. Такъ какъ не представляется большого интереса приводить пробные опыты, то ограничимся здѣсь только указаніемъ на нѣкоторые изъ нихъ. Для кривой FG , напр., мы имѣемъ точку, составъ которой отвѣчаетъ слѣдующимъ числамъ: (значеніе столбцовъ горизонтальн. I, II и III, а равно и вертикал. подъ P , N и B тѣ же, какъ и въ предыдущихъ аналогичныхъ таблицахъ 16, 18 и т. под., за исключеніемъ I горизонтальнаго столбца, въ которомъ приведены количества составныхъ веществъ непосредственно въ граммахъ):

Таблица 27-я.

	P	N	B
I.	1,6321	0,0292	0,2008
II.	713	20	257
III.	72,0	2,0	26,0

Эта точка, лежащая вблизи точки G , даетъ намъ истинное направленіе изотермы для P , какъ твердой фазы.

Прежде чѣмъ опредѣлить положеніе самой точки F , необходимо сначала установить положеніе вѣтви для NP , какъ твердой фазы. Здѣсь мы и пользуемся нашимъ методомъ: пусть удалось, напр., опредѣлить двѣ точки, которыя отвѣчаютъ, однако, не 100° , а 95° — $95,5^\circ$, характеризующіяся числами слѣдующей таблицы:

Таблица 28-я.

		P	N	B
1.	I.	0,6229	0,0462	0,0775
	II.	272	32	99
	III.	67,5	7,9	24,6
2.	I.	1,4968	0,1152	0,2115
	II.	654	80	271
	III.	65,1	8,0	26,9

Изотерма, опредѣляемая этими точками, лежитъ очень близко къ изотермѣ для 100° ; соединяемъ эти двѣ точки линіею и продолжаемъ до пересѣченія съ линіею FG . Точка, полученная нами такимъ образомъ, должна лежать близко отъ точки F — для двухъ твердыхъ фазъ и составъ ея отвѣчаетъ числамъ 5 N , 77 P и 18 B . Смѣсь этого состава была приготовлена (количества составляющихъ даются таблицей 29-й)

Таблица 29-я.

	P	N	B
I.	1,7650	0,0724	0,1395
II.	771	50	179
III.	77,0	5,0	18,0

и опредѣлена температура, при которой исчезли послѣдніе кристаллы. Температура эта, однако, оказалась равной $104,6^\circ$ — результатъ, который показалъ, что еще разъ надо измѣнить предполагаемое направленіе вѣтвей и еще разъ ставить пробные опыты.

Приведеннаго кажется намъ достаточнымъ, чтобы показать тотъ путь, какимъ опредѣлялось положеніе изотермы при 100° и мы можемъ ограничиться приведеніемъ окончательныхъ данныхъ.

Составъ раствора, отвѣчающій точкѣ F (температура $100 \pm 0,5^\circ$), дается слѣдующими числами таблицы 30-й.

Таблица 30-я.

	P	N	B
I.	0,7972	0,0415	0,0640
II.	348	29	82
III.	75,8	6,3	17,9

Составъ, отвѣчающій точкѣ L , въ которой сосуществуютъ въ равновѣсіи съ жидкостью и паромъ двѣ твердыя фазы N и NP и который опредѣленъ также по методу послѣдовательныхъ приближеній, представляется слѣдующими числами: 5 P , 67 N и 28 B . Какъ контрольный опытъ, мы можемъ привести слѣдующія данныя таблицы 31-й.

ТАБЛИЦА 31-я.

	P	N	B	Температура.
I.	0,1419	1,4933	0,3065	102,5
II.	62	1037	393	
III.	4,2	69,5	26,3	

Такимъ путемъ мы опредѣлили положеніе вѣтвей GF , ML и положеніе центральной вѣтви вблизи точекъ F и L ; остается только реализовать недостающія части этой послѣдней вѣтви. Съ этою цѣлю, на основаніи вышеприведенныхъ данныхъ и положенія точки U , эта изотерма была начерчена приблизительно, затѣмъ на этой изотермѣ брались точки, приготовлялись соответствующія смѣси и опредѣлялась температура исчезновенія послѣднихъ кристалловъ. Въ зависимости отъ результатовъ этихъ опытовъ положеніе кривой нѣсколько измѣнялось, снова ставились пробные опыты и такъ далѣе до тѣхъ поръ, пока, наконецъ, удавалось приготовить такія смѣси, составъ которыхъ дѣйствительно отвѣчаетъ составу насыщенныхъ растворовъ для температуры 100°.

Слѣдующая таблица представляетъ сопоставленіе окончательныхъ опытовъ для установленія побѣга центральной вѣтви FUL ; значеніе вертикальныхъ и горизонтальныхъ столбцовъ тоже, какъ и въ таблицѣ 27-й, т. е. подъ буквами P , N и B даются количества составныхъ частей въ столбцѣ I — въ граммахъ, II — въ молекулахъ и III — также въ молекулахъ, но перечисленныхъ на 100 молекулъ всей смѣси.

ТАБЛИЦА 32-я.

		P	N	B
1.	I.	0,9220	0,1438	0,3794
	II.	403	100	486
	III.	40,8	10,1	49,1
2.	I.	0,9222	0,1453	0,4140
	II.	402	101	531
	III.	38,8	9,8	51,4
3.	I.	0,6450	0,1152	0,4826
	II.	281	80	619
	III.	28,6	8,1	63,2

		P	N	B
4.	I.	0,4607	0,1021	0,5502
	II.	201	71	705
	III.	20,6	7,3	72,1
5.	I.	1,0266	0,5194	2,3050
	II.	448	360	2955
	III.	11,9	9,6	78,5
6.	I.	0,6675	0,4198	1,7800
	II.	291	291	2282
	III.	10,16	10,16	79,68
7.	I.	0,5668	0,5688	2,0572
	II.	248	395	2637
	III.	7,56	12,04	80,40
8.	I.	0,1420	0,9073	0,2207
	II.	62	635	283
	III.	6,3	64,8	28,9

Эти числа, съ приведенными прежде данными, опредѣляютъ всю искомую изотерму. Распространеніе подобныхъ кривыхъ, какъ мы уже видѣли выше, начинается отъ температуры 111° ; каждая такая изотерма состоитъ изъ трехъ вѣтвей: лѣвая, напр. *FG* (рис. 11), представляетъ равновѣсіе между пикриновой кислотой, какъ твердой фазой, растворомъ и паромъ; правая, какъ *ML* — равновѣсіе между β -нафтоломъ, какъ твердой фазой, растворомъ и паромъ и центральная, какъ *FUL*, отвѣчающая твердой фазѣ изъ β -нафтолпикрата. Всѣ эти части представляютъ кривыя для неполнаго равновѣсія (двуизмѣняемая системы), ибо системы, представляемыя этими линіями, построены изъ трехъ веществъ при наличности трехъ фазъ. Полное разнородное равновѣсіе имѣетъ мѣсто только въ точкахъ *F* и *L*, въ которыхъ сосуществуютъ четыре фазы при наличности, какъ и прежде, трехъ веществъ, именно, двѣ твердыя фазы (въ точкѣ *F* — β -нафтолпикратъ и пикриновая кислота, въ точкѣ *L* — β -нафтолпикратъ и β -нафтолъ) въ равновѣсіи съ растворомъ и паромъ.

Всѣ дальнѣйшія изотермы для температуръ нисшихъ, чѣмъ 100° , будутъ обладать тѣми же характерными особенностями; нѣкотораго измѣненія можно лишь ожидать въ той области, гдѣ является возможнымъ образованіе новой твердой фазы — бензолпикрата, именно, около 76° . Чтобы строго опредѣлить положеніе изотермъ для температуръ ниже указанной, мы предприняли опредѣленіе растворимости для $29,5^{\circ}$, при которой возможно эти опыты производить по методу А.

Изотермы для $29,5^{\circ}$. Опредѣленія растворимости производились по методу А (см. стр. 1 и 2); анализы относились всегда къ одному и тому же объему, именно, къ 10 куб. сант. раствора. Растворъ, насыщенный относительно твердой фазы, взятый въ этомъ объемѣ,

взвѣшивался, бензолъ испарялся въ безвоздушномъ пространствѣ до постояннаго вѣса смѣси, въ остаткѣ пикриновая кислота титровалась по вышеуказанному методу (стр. 3 и 4) и количество β -нафтола опредѣлялось изъ разницы. Слѣдующая таблица представляетъ результаты опредѣленія растворимости; въ ней, какъ и прежде, подъ буквами *P*, *N* и *B* даются количества соответственно: пикриновой кислоты, β -нафтола и бензола; далѣе, для каждаго отдѣльнаго опыта, первый горизонтальный рядъ обозначаетъ соответствующія количества въ граммахъ, второй — въ молекулахъ и третій — въ молекулахъ на 100 молекулъ суммы.

Таблица 33-я.

		P	N	B
1.	I.	1,1026	—	8,1114
	II.	0,00481	—	0,10399
	III.	4,42	—	95,58
2.	I.	1,1814	0,0356	8,0468
	II.	0,00516	0,00025	0,10316
	III.	4,75	0,23	95,02
3.	I.	0,7077	0,0614	8,2767
	II.	0,00309	0,00043	0,10611
	III.	2,82	0,39	96,79
4.	I.	0,4380	0,0963	8,4028
	II.	0,00191	0,00067	0,10773
	III.	1,73	0,61	97,66
5.	I.	0,2397	0,1501	8,4420
	II.	0,00105	0,00104	0,10823
	III.	0,95	0,94	98,11
6.	I.	0,1478	0,2742	8,4004
	II.	0,00065	0,00190	0,10769
	III.	0,59	1,72	97,69
7.	I.	0,1368	0,3261	8,3774
	II.	0,00060	0,00227	0,10740
	III.	0,54	2,06	97,40
8.	I.	0,1208	0,4411	8,2692
	II.	0,00052	0,00306	0,10602
	III.	0,48	2,79	96,73
9.	I.	0,0470	0,5487	8,2710
	II.	0,00021	0,00381	0,10604
	III.	0,19	3,46	96,35

		P	N	B
10.	I.	—	0,5267	8,2977
	II.	—	0,00365	0,10638
	III.	—	3,31	96,69

Опыты 1, 10 и 5-ый представляют растворимость пикриновой кислоты, β -нафтола и β -нафтолпикрата; въ опытахъ 3, 4, 5, 6, 7 и 8-мъ тѣломъ, лежащимъ на днѣ, является β -нафтолпикратъ; при опытахъ 2 и 9-мъ имѣютъ мѣсто два тѣла лежащихъ на днѣ: при опытѣ 2 — *P* и *NP*, при опытѣ 9 — *NP* и *N*.

Чтобы убѣдиться въ послѣднемъ достаточно будетъ привести слѣдующія данныя. Для опыта 2 было взято 50 куб. сантим. бензола и большой избытокъ пикриновой кислоты, затѣмъ къ указаннымъ количествамъ было прибавлено 0,4440 грамм. β -нафтола. Послѣ того, какъ такая смѣсь достаточно долго находилась во вращательномъ аппаратѣ, оказалось, согласно даннымъ опыта 2, въ растворѣ только 0,1780 грамм. β -нафтола, откуда слѣдуетъ, что 0,2660 грамм. взятаго β -нафтола лежитъ на днѣ въ видѣ соединенія съ пикриновой кислотой. Точно также при опытѣ 9 оказалось, что изъ 1,1594 грамм. пикриновой кислоты, которыя были прибавлены къ бензолу, при избыткѣ β -нафтола, 0,2350 грам. находятся въ растворѣ и 0,9244 грамма осадилось въ видѣ β -нафтолпикрата.

Кривая *SIZT* рис. 11 построена по даннымъ таблицы 33-й; здѣсь она представляет очень малое развитіе, въ виду слишкомъ малаго масштаба, и потому на рис. 12 масштабъ увеличенъ въ 10 разъ. Нанесеніе ея на рис. 11 сдѣлано для того, чтобы дать понятіе объ этой изотермѣ сравнительно съ изотермами для другихъ температуръ, нанесенными на этой фиг.; рис. же 12 даетъ болѣе близкое понятіе о положеніи различныхъ вѣтвей этой изотермы.

Изотерма состоитъ существенно изъ трехъ частей: *SI* представляетъ равновѣсіе между бензолпикратомъ (твердая фаза), растворомъ и паромъ, *ZT* — между β -нафтоломъ, какъ твердою фазою, растворомъ и паромъ и наконецъ *ZI* — равновѣсіе между β -нафтолпикратомъ, какъ твердою фазою, въ равновѣсіи съ жидкою и газообразною фазами.

Всѣ три вѣтви по своему положенію вполне аналогичны соответствующимъ вѣтвямъ изотермы для 100° , по значенію же своему онѣ отличаются по отношенію къ вѣтви *SI*. На части кривой (рис. 11) *GFULM*—*GF* твердою фазою является, какъ мы знаемъ, пикриновая кислота, на вѣтви же *SI* твердою фазою будетъ уже бензолпикратъ, такъ какъ намъ уже извѣстно, что для температуръ ниже 84° пикриновая кислота образуетъ соединеніе съ бензоломъ.

Изученіе изотермы для $29,5^{\circ}$ пополняетъ данныя для сужденія о кривыхъ этого рода и позволяетъ разсматривать вопросъ о нихъ какъ окончательно исчерпанный.

Сопоставляя все сказанное объ изотермахъ для неполнаго равновѣсія, мы должны подраздѣлить кривыя этого рода на слѣдующіе три типа:

1) Изотермы, напоминающія по своему побѣгу параболы и представляющія равновѣ-

Рис. 12.

2) Изотермы состоятъ изъ двухъ вѣтвей: одной параболоподобной для β -нафтолпикрата, какъ твердой фазы и другой, при маломъ развитіи, представляющей прямую линію, гдѣ твердую фазою является β -нафтолъ. Эти кривыя заполняютъ область треугольника между 116° и 111° .

3) Изотермы состоятъ изъ трехъ вѣтвей: одной параболоподобной для β -нафтолпикрата, какъ твердой фазы и двухъ прямолинейныхъ, — одной для пикриновой кислоты, какъ твердой фазы и другой — для β -нафтола, какъ твердой фазы. Область распространенія ихъ лежитъ между 111° и примѣрно 78° . Совершенно того же рода изотермы распространяются къ низшимъ температурамъ примѣрно до 4° съ тою лишь разницею, что на одной изъ прямолинейныхъ вѣтвей твердою фазою будетъ являться уже не пикриновая кислота, а бензолпикратъ.

Въ нѣкоторомъ отношеніи эти послѣднія изотермы неполнаго равновѣсія могутъ быть сравниваемы съ кривыми растворимости второго типа для системъ, построенныхъ изъ двухъ веществъ, о чемъ подробнѣе будетъ указано въ дальнѣйшемъ изложеніи.

Такимъ образомъ, изъ сказаннаго выше, является вполне опредѣленнымъ положеніе и значеніе изотермъ для какой угодно напередъ заданной температуры. Для полного же изученія всѣхъ возможныхъ случаевъ равновѣсія остается еще прослѣдить кривыя, ограничивающія области существованія изотермъ для неполнаго равновѣсія, а также и границы между этими линіями. Кривыя, которыя будутъ отвѣчать равновѣсію раствора и пара съ двумя твердыми фазами, представляютъ области полного разнороднаго равновѣсія или одноизмѣняемыя системы, точки же, ихъ разграничивающія, будутъ пятерными точками и представляютъ неизмѣняемыя системы.

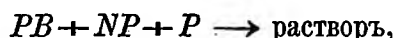
Кривыя для двухъ твердыхъ фазъ и пятерныя точки. Кривая полного равновѣсія для двухъ твердыхъ фазъ β -нафтола и β -нафтолпикрата получается очень легко, именно, она дается соединеніемъ точекъ (рис. 11, стр. 43 и рис. 12, стр. 51), отвѣчающихъ полному равновѣсію Q — для 116° , L — для 100° и Z — для $29,5^\circ$, одной непрерывной линіей. Полученная такимъ образомъ кривая QLZ есть кривая полного равновѣсія для различныхъ температуръ: представляемая ею системы построены изъ трехъ веществъ N , P и B при наличности четырехъ фазъ: одной газообразной (пара), одной жидкой (растворъ) и двухъ твердыхъ N и NP .

Обращаясь теперь къ лѣвой сторонѣ треугольника PBN , мы видимъ, что здѣсь уже нельзя соединять точки для полного равновѣсія D (111°), F (100°) и I ($29,5^\circ$) одной непрерывной линіей: въ точкахъ D и F сосуществуютъ съ жидкостью и паромъ какъ твердыя фазы P и NP , въ точкѣ же I вмѣсто P является новая твердая фаза, именно BP . Въ этой области треугольника проходятъ, такимъ образомъ, двѣ линіи для полного равновѣсія: одна для твердыхъ фазъ NP и BP , а другая — для NP и P . Направленіе послѣдней дается линіей, соединяющей точки D и F , конечный же пунктъ этой линіи не извѣстенъ; мы знаемъ только, что онъ есть одновременно и начальная точка для кривой съ твердыми фазами NP и BP . Исходя изъ слѣдующихъ соображеній, мы можемъ опредѣлить положеніе этой пятерной точки, а равно и указать соответствующій ей составъ раствора, находящагося въ равновѣсіи съ тремя твердыми фазами.

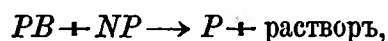
Выше нами подробно былъ опредѣленъ видъ изотермъ неполнаго равновѣсія въ случаѣ нафтолпикрата, какъ твердой фазы, сосуществующаго съ растворомъ и паромъ. Въ нашемъ случаѣ, когда дѣло идетъ о равновѣсіи между бензолпикратомъ, какъ твердою фазою, растворомъ и паромъ, очевидно, положеніе изотермъ будетъ вполне аналогично. Эти линіи, какъ изображено на рис. 12 (система II и III), будутъ располагаться около точки BP , соответствующей температурѣ плавленія соединенія BP , при чемъ будутъ имѣть очень малое развитіе. Изотермы эти изображены частью сплошными линіями (устойчивая форма равновѣсія) частью — пунктирными (неустойчивая форма равновѣсія); точки, принадлежащія имъ и лежащія на сторонѣ треугольника, какъ увидимъ ниже, опредѣляются съ достаточною точностью; для строгаго же опредѣленія положенія изотермъ внутри треугольника необхо-

димо опредѣлить положеніе конечнаго пункта O , въ которомъ пересѣкаются линіи полного равновѣсія. Опредѣлимъ сначала температуру, соответствующую этой точкѣ, съ каковою цѣлью обратимся въ этомъ случаѣ къ приложенію теоріи проф. Розебома¹⁾.

Точка O можетъ лежать или внутри треугольника (фиг. 12), соединяющаго точки P , BP и NP , или же внѣ его. Когда она лежитъ внутри треугольника, то превращеніе идетъ здѣсь согласно равенству



т. е. происходитъ при прибавленіи тепла полное плавленіе, а при отнятіи тепла — полное отвердѣваніе системы. Если же указанная точка лежитъ внѣ треугольника P (NP) (BP), то превращеніе происходитъ уже по схемѣ



т. е. при прибавленіи тепла тутъ будетъ происходить плавленіе, сопровождаясь выдѣленіемъ пикриновой кислоты; при отнятіи же тепла произойдетъ или полное отвердѣваніе или же, въ случаѣ избытка раствора, P исчезнетъ и останется растворъ въ равновѣсіи съ PB и NP .

Изъ приведенной теоріи слѣдуетъ, что каково бы ни было положеніе точки O , мы можемъ опредѣлить ея температуру: для этого слѣдуетъ приготовить смѣсь, соответствующую составу раствора $PB + NP + P$ и опредѣлить ту температуру, при которой эта смѣсь начнетъ плавиться или, наоборотъ, при которой образовавшійся растворъ будетъ затвердѣвать. Согласно теоріи, во все время указаннаго выше превращенія, температура должна будетъ оставаться постоянной.

Опыты съ цѣлью опредѣленія температуры, соответствующей точкѣ O , производились слѣдующимъ образомъ. Мы уже знаемъ, что точка эта лежитъ очень близко къ сторонѣ BP , что слѣдуетъ непосредственно изъ направленія кривой DF . Если это такъ, то въ общемъ составѣ смѣси, но не въ составѣ раствора, будетъ преобладать бензолпикратъ. Руководясь такимъ соображеніемъ, мы взяли около 4—5 грамм. смѣси, содержащей въ общемъ на 100 молекулъ смѣси: 49,8 молекулъ P , 49,1 молекулъ B и 1,1 молекулъ N . Какъ мы увидимъ ниже, именно смѣсь такого состава дастъ намъ растворъ, соответствующій вышеуказанной схемѣ, т. е. $NP + BP + P$, такъ какъ она позволитъ намъ наблюдать характерную температуру пятерной точки.

Взятая смѣсь была запаяна въ стеклянную трубку вмѣстѣ съ термометромъ, дѣленнымъ на $\frac{1}{5}$ градуса; шарикъ термометра былъ окруженъ непосредственно испытуемою смѣсью. Снаряженная такимъ образомъ трубка цѣликомъ была помѣщена въ водяную баню, температура которой постепенно и медленно могла быть понижаема. Нижеслѣдующая таблица представляетъ сопоставленіе результатовъ наблюденія; здѣсь въ столбцѣ I приведена температура ванны, въ столбцѣ II — температура вещества, отсчитанная одновременно съ

1) Zeitschr. f. Phys. Chem. 13, 378 и слѣд.

температурой ванны и въ столбцѣ III—указывается агрегатное состояніе системы въ моментъ предшествующихъ двухъ отсчетовъ температуры.

Таблица 34-я.

№	I.	II.	III.
1.	85,1	85,5	Жидкость.
2.	84,3	85,0	»
3.	83,3	84,0	»
4.	82,1	83,0	»
5.	81,3	82,0	»
6.	80,4	81,5	»
7.	79,5	80,0	»
8.	77,9	79,0	Перв. кристаллы.
9.	77,0	78,5	» »
10.	76,0	78,5	Полное отвердѣваніе.

Изъ этой таблицы мы видимъ, что въ то время какъ температура бани постепенно понижается, температура смѣси при опытахъ 9 и 10-мъ остается постоянной. Далѣе мы видимъ, что первые кристаллы явились при 79° и постоянство температуры наблюдалось, при одновременномъ увеличеніи количества кристалловъ, вплоть до полного отвердѣванія. Отсюда слѣдуетъ, что наблюденная нами температура $78,5$, остающаяся продолжительное время постоянной, есть ничто иное какъ искомая нами температура превращенія.

Было интересно опредѣлить, какому раствору отвѣчаетъ, по отношенію къ температурѣ, исчезновенія послѣднихъ кристалловъ, взятая нами смѣсь, послужившая для опредѣленія температуръ превращенія. Опредѣленіе температуры, при которой исчезаютъ послѣдніе кристаллы, было произведено нѣсколько разъ и дало въ среднемъ $82,5^{\circ}$. Значитъ, этотъ составъ соответствуетъ раствору нѣкоторой точки изотермы для $82,5^{\circ}$, при чемъ твердую фазою здѣсь является бензолпикратъ.

Перейдемъ теперь къ опредѣленію второй координаты точки O , именно, къ опредѣленію соответствующаго ей состава. Согласно вышесказанному, точка O , которая представляетъ мѣсто встрѣчи изотермъ для P , NP и BP какъ твердыхъ фазъ, можетъ занимать слѣдующія два положенія.

1) Точка O (II система кривыхъ фиг. 12) лежитъ внѣ треугольника P (PB) (NP); изотермы, соответствующія P , какъ твердой фазѣ, обозначены здѣсь значкомъ 1; изотермы, отвѣчающія нафтолпикрату, какъ твердой фазѣ, значкомъ 2 и изотермы, отвѣчающія бензолпикрату, какъ твердой фазѣ, значкомъ 3. Точка BP соответствуетъ температурѣ плавленія и въ то же время температурѣ превращенія бензолпикрата, именно $84,3^{\circ}$; точки, лежащія на оси BP и соответствующія изотермамъ 1 и 3 даются по кривой равновѣсія между бензоломъ и пикриновой кислотой и соответствуютъ $t_1 = 81^{\circ}$, $t_2 = 79,5^{\circ}$, $t_3 = 76^{\circ}$; изотермы, соответствующія неустойчивому равновѣсію, обозначены пунктиромъ.

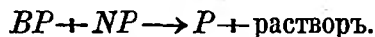
2) Точка O (III система кривыхъ фиг. 12) лежитъ внутри треугольника P (BP) (NP), здѣсь обозначенія изотермъ тѣ же самыя, только температуры, для которыхъ построены изотермы, нѣсколько отличаются отъ предыдущихъ, именно, $t_1—81^\circ$, $t_2—80^\circ$, $t_3—78,5^\circ$.

Въ обоихъ случаяхъ направленіе изотермъ 1 дается довольно опредѣленно, равно какъ и изотермъ 2, хотя положеніе ихъ не опредѣляется вполне точно. Что же касается изотермъ 3, то здѣсь намъ совершенно не извѣстны ихъ верхнія точки, опредѣляющія закругленіе ихъ. Отъ послѣдняго же находится въ зависимости положеніе точки O , согласно II или III системамъ кривыхъ.

Обращаясь теперь къ нашему опыту, мы видимъ, что смѣсь, которая содержитъ 49,8 P , 1,1 N и 49,1 B , соответствуетъ составу насыщеннаго относительно BP раствора при $82,5^\circ$; нанося эту точку на соответствующемъ мѣстѣ, мы получаемъ то положеніе изотермъ, которое отвѣчаетъ II системѣ кривыхъ. Это даетъ намъ возможность съ приближительною точностью опредѣлить составъ раствора для нашей пятерной точки O и, именно

$$48,5 P, 3,0 N \text{ и } 48,5 B.$$

Теперь, когда намъ извѣстны обѣ координаты точки O , опредѣляется также направленіе и положеніе линіи BFO (рис. 12) для двухъ твердыхъ фазъ NP и P ; дается далѣе также направленіе линіи OI для двухъ твердыхъ фазъ NP и BP . Въ точкѣ O сосуществуютъ, такимъ образомъ, въ равновѣсіи съ растворомъ и паромъ три твердыя фазы: пикриновая кислота, бензолпикратъ и нафтолпикратъ. Превращеніе въ этой точкѣ идетъ по схемѣ



Такъ какъ эта точка лежитъ при $78,2^\circ$, то мы можемъ перейти отъ нея по кривымъ для полного равновѣсія въ направленіяхъ къ D и BP къ высшимъ температурамъ и въ направленіи къ I къ нисшимъ температурамъ.

Разсмотримъ теперь конечные пункты для кривыхъ равновѣсія между BP и NP и N и NP . Положеніе этихъ кривыхъ OI и OZ нами уже дано (фиг. 12), что же касается конечныхъ пунктовъ K и K' , то очень легко будетъ опредѣлить какъ ихъ значеніе, такъ и ихъ координаты. Обратимся для этого къ чертежу рис. 12. Мы имѣемъ здѣсь систему кривыхъ $aKcK'b$. Точка a намъ извѣстна: это есть четверной пунктъ и представляетъ равновѣсіе двухъ твердыхъ фазъ B и BP съ растворомъ и паромъ. Температура этой точки $4,15^\circ$ и составъ 1,33 молекулъ пикриновой кислоты на 100 молекулъ смѣси (см. рис. 7, стр. 22). Точка c представляетъ также четверной пунктъ, но уже для твердыхъ системъ NP и B и соответствуетъ составу 0,50 молекулъ NP и температурѣ $4,53^\circ$ (рис. 9, стр. 35). Наконецъ, точка b есть также четверной пунктъ для системы изъ нафтола и бензола и дается температурой $4,33^\circ$ и составомъ 1,03 молекулы β -нафтола на 100 молекулъ нафтола (рис. 4, стр. 12) и бензола. Кривая aK представляетъ полное равновѣсіе между бензоломъ и бензолпикратомъ какъ двумя твердыми фазами, растворомъ и паромъ. Кривая KcK' также есть

кривая полного равновѣсія между бензоломъ и нафтолпикратомъ, какъ твердыми фазами въ сосуществованіи съ растворомъ и паромъ. Полное же равновѣсіе представляетъ и кривая Kb , но уже твердыми фазами здѣсь являются бензолъ и β -нафтолъ.

Положеніе этихъ кривыхъ находится въ связи съ положеніемъ точекъ K и K' . Опыты, поставленные съ цѣлью опредѣленія температуръ, соответствующихъ этимъ точкамъ, показали, что температуры эти лежатъ очень близко къ 4° , именно къ температурамъ точки a — $4,15^\circ$ и b — $4,33^\circ$. На основаніи опыта было бы очень трудно рѣшить, въ виду незначительной разницы, находятся ли температуры этихъ точекъ выше или ниже температуръ точекъ a и b .

Отвѣтъ на этотъ вопросъ даетъ намъ теорія Шрейнемакера¹⁾. По этой теоріи слѣдуетъ, что температура точки K должна быть ниже температуры точки a и температура точки K' лежитъ ниже точки b . Отсюда слѣдуетъ, что температуры K и K' представляютъ минимальныя температуры для всѣхъ кривыхъ полного равновѣсія, которыя встрѣчаются въ этихъ точкахъ.

Послѣ того, какъ мы опредѣлили положеніе точекъ K и K' , которыя представляютъ ничто иное, какъ пятерныя точки, остается еще выяснить характеръ превращенія, которое имѣетъ мѣсто въ этихъ точкахъ. Обращаясь къ положенію ихъ, мы видимъ, что точка K лежитъ внутри треугольника (BP) (NP) B (рис. 11), полученнаго соединеніемъ точекъ, представляющихъ составъ сосуществующихъ въ точкѣ K твердыхъ фазъ. Также внутри соответствующаго треугольника N (NP) B находится и точка K' и, такимъ образомъ, согласно выше упомянутой теоріи Розебома (стр. 53), слѣдуетъ, что превращеніе въ этихъ двухъ точкахъ должно происходить по схемѣ:

въ точкѣ K . . . $BP + NP \rightarrow B \rightarrow$ растворъ и

въ точкѣ K' . . . $N + NP \rightarrow B \rightarrow$ растворъ.

Опредѣленіемъ положенія и значенія пятерныхъ точекъ исчерпывается поставленная нами задача въ связи съ опредѣленіемъ линій полного равновѣсія для двухъ твердыхъ фазъ. Эти послѣднія, согласно вышеизложенному, распределяются на слѣдующія семь категорій (рис. 11 и 12):

1. DO для P и NP отъ 111° до $78,5^\circ$
2. $(PB)O$ » P » PB » $84,3^\circ$ » $78,5^\circ$
3. OK » BP » NP » $78,5^\circ$ » $\geq 4^\circ$
4. aK » B » BP » $4,15^\circ$ » $\geq 4^\circ$
5. KcK' » B » NP » $\geq 4^\circ$ » $4,53^\circ$ и отъ $4,53^\circ$ до $\geq 4^\circ$
6. bK' » B » N » $4,33^\circ$ » $\geq 4^\circ$
7. OK' » N » NP » 116° » $\geq 4^\circ$

1) Zeitschr. f. Phys. Chem. 12, 73.

Всѣ эти кривыя, за исключеніемъ 3 и 5, могутъ быть названы боковыми: всѣ онѣ начинаются на одной сторонѣ треугольника BNP и имѣютъ свое распространеніе по направлению къ нисшимъ температурамъ, встрѣчая внутри треугольника соотвѣтствующую пятерную точку. Кривыя 3 и 5 могутъ быть названы средними кривыми: онѣ по своей длинѣ расположены внутри треугольника BNP и ограничиваются двумя пятерными точками также внутри треугольника. Кривая 5 состоитъ изъ двухъ вѣтвей и потому обладаетъ точкой, показывающей наибольшую температуру этой кривой.

Пятерныя точки характеризуются слѣдующими температурами:

1. Для твердыхъ фазъ P, NP и BP точка O $78^{\circ}5$
2. » » » BP, NP » B » K около 4°
3. » » » NP, N » B » K' » 4° .

Пятерныя точки 2 и 3-я представляютъ въ то же время температуру полного отвердѣванія. Всѣ три кривыя растворимости, сходящіяся въ этихъ пятерныхъ точкахъ, обладаютъ минимальной температурой. Въ точкѣ O , гдѣ сначала происходитъ выпаденіе одной фазы, а затѣмъ полное отвердѣваніе, только двѣ изъ кривыхъ полного равновѣсія, сходящихся въ этой точкѣ, соотвѣтствуютъ ихъ наименьшей температурѣ.

Сопоставляя все сказанное здѣсь съ приведенною выше, на стр. 50—53, характеристикой изотермъ для неполнаго равновѣсія, мы видимъ, что всевозможные случаи равновѣсія между различными фазами нами вполне опредѣлены. Сравнивая характеръ этихъ равновѣсій съ характеромъ ихъ для системъ, построенныхъ изъ двухъ веществъ, мы замѣчаемъ слѣдующее.

Всѣ случаи равновѣсія для системы изъ двухъ веществъ могутъ быть представлены въ плоскости. Последняя, какъ мы подробно разобрали въ наиболѣе характерномъ случаѣ β -нафтола и пикриновой кислоты (стр. 15), дѣлится кривыми полного равновѣсія на различныя области, значеніе которыхъ вполне опредѣляется этими кривыми. Когда разсматривается система изъ трехъ веществъ, то каждой точкѣ кривой полного равновѣсія для двухъ веществъ между тремя фазами отвѣчаетъ уже цѣлая изотерма для неполнаго равновѣсія также между тремя фазами. Кривыми полного равновѣсія являются въ последнемъ случаѣ кривыя для двухъ тѣлъ, лежащихъ на днѣ, которыя отвѣчаютъ, такимъ образомъ, какъ бы четвернымъ точкамъ для системъ, построенныхъ изъ двухъ веществъ; и теперь, если мы хотимъ наглядно представить различныя области химическихъ равновѣсій въ связи съ температурой, то, въ нашемъ случаѣ системы, построенной изъ трехъ веществъ, должны будемъ перейти отъ плоскостнаго изображенія къ изображенію въ пространствѣ.

Изображеніе областей равновѣсія въ пространствѣ. Наиболѣе простой переходъ къ изображенію полученныхъ нами результатовъ въ пространствѣ состоитъ въ слѣдующемъ. Вырѣжемъ полученные нами изотермы изъ бумаги и расположимъ ихъ въ рядъ на разстояніяхъ по величинѣ тѣхъ температуръ, которымъ эти изотермы отвѣчаютъ. Такимъ образомъ получится сводообразное полое тѣло, расположенное въ правильной трегранный призмѣ. Рис. 13 пред-

ставляетъ подобнаго рода сводъ, при чемъ распространеніе его къ нисшимъ температурамъ обозначено $\rightarrow$. Буквы сохранены тѣ же, что и въ предшествующемъ нашемъ изложеніи.

Область для двойной твердой фазы NP даетъ сводъ, опирающійся на плоскость (PN) NP и ограничиваемый кривою растворимости для этого соединенія PD (NP) QN . Этотъ сводъ $D(NP) QK'c KOD$, по величинѣ своей, больше всѣхъ другихъ сводовъ: начинаясь отъ горизонтальной плоскости, онъ простирается до вершины призмы B . Остальныя области

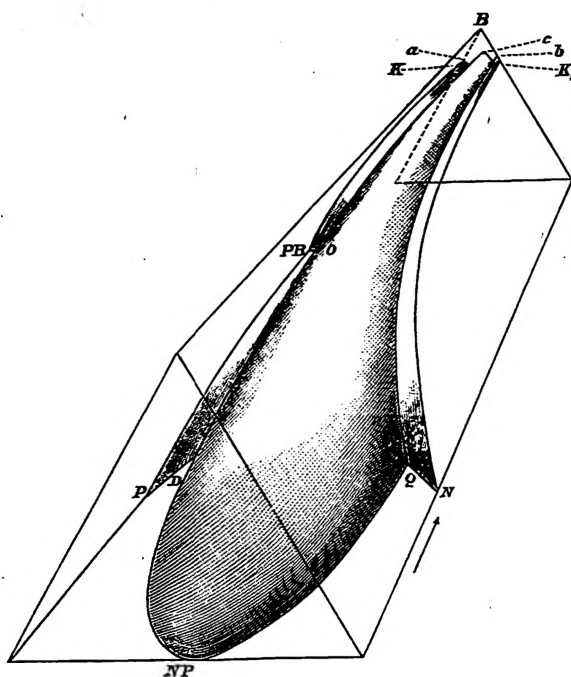


Рис. 13.

очень мало развиты, именно, 1) область насыщенныхъ растворовъ въ равновѣсіи съ β -нафтоломъ представляется поверхностью $QK'bN$, 2) область насыщенныхъ растворовъ въ равновѣсіи съ пикриновой кислотой представляется поверхностью PDO (BP) и, наконецъ, 3) область насыщенныхъ растворовъ въ равновѣсіи съ бензолпикратомъ образуетъ поверхность $(PB) OKa$.

Всѣ насыщенные растворы, представленные этими поверхностями, даютъ полное изображеніе характера равновѣсій, имѣющихъ здѣсь мѣсто. Точки, лежащія внѣ этихъ областей, опредѣляютъ составъ ненасыщенныхъ растворовъ и точки, лежащія внутри сводовъ, отвѣчаютъ пересыщеннымъ растворамъ или смѣсямъ насыщеннаго раствора съ твердою фазою. При вполне точномъ представленіи результатовъ и при полномъ соблюденіи масштаба мы можемъ, на

основаніи положенія указаннымъ нами поверхностей, для всякой данной температуры опредѣлить качественно и количественно характеръ равновѣсія между различными фазами. Съ другой стороны, мы можемъ также для любой взятой смѣси указать, въ какомъ состояніи равновѣсія она будетъ находиться при данной температурѣ. Все это является вполне опредѣленнымъ между температурами 157° и 4° . Очень легко убѣдиться въ томъ, что и при нисшихъ температурахъ, вплоть до абсолютнаго нуля, характеръ равновѣсій является вполне опредѣленнымъ на основаніи нашихъ изслѣдованій.

Въ пятерныхъ точкахъ O , K и K' имѣютъ мѣсто слѣдующія твердыя фазы:

- 1) Въ $O:P$, BP и NP
- 2) » $K:BP$, NP » B
- 3) » $K':NP$, B » N .

Смѣсь изъ первыхъ трехъ системъ способна существовать ниже $78,5^\circ$, смѣсь изъ 2) и 3) —

около 4° , всякая другая комбинація изъ пяти фазъ по три невозможна. Ниже 4° могутъ имѣть мѣсто всевозможныя смѣси, составъ которыхъ дается точками треугольника: 1) P (NP) (BP), 2) (BP) (NP) B , и 3) (NP) B N (см. рис. 11), но вышеприведенныя три комбинаціи суть, очевидно, единственныя, такъ какъ превращеніе, въ смыслѣ образованія системъ изъ первыхъ двухъ PB и NP или еще дальше, въ смыслѣ образованія P , B и N , если не вполне невозможно, то, во всякомъ случаѣ, весьма мало вѣроятно.

Такимъ образомъ, наше изслѣдованіе системы, построенной изъ трехъ веществъ, съ точки зрѣнія правила фазъ, дало возможность прослѣдить всѣ случаи равновѣсія между жидкостью и твердымъ тѣломъ, а равно и между одними твердыми фазами въ предѣлахъ отъ температуръ плавленія соединений и простыхъ веществъ вплоть до температуры абсолютнаго нуля.

Мы переходимъ теперь къ приложенію закона дѣйствія массъ къ случаю трехъ веществъ, при чемъ увидимъ, что этотъ второй важный рычагъ современной химіи дастъ возможность прослѣдить равновѣсіе въ самой жидкой фазѣ. Изложеніе начнемъ сначала съ системы изъ β -нафтола, пикриновой кислоты и воды, затѣмъ рассмотримъ систему изъ β -нафтола, пикриновой кислоты и бензола. Эти два случая позволяютъ, съ одной стороны, при помощи закона распредѣленія Нернста выяснить вліяніе растворителя въ данномъ химическомъ превращеніи и — съ другой, при помощи правила фазъ, показать, чѣмъ характеризуется вліяніе, на данную химическую реакцію, какъ растворителя, такъ и температуры.

ГЛАВА IV.

Приложеніе закона дѣйствія массъ къ изученію равновѣсій въ системѣ, построенной изъ трехъ веществъ.

1) Реакція между β -нафтоломъ и пикриновой кислотой въ водномъ растворѣ. Идея, высказанная Бертолетомъ въ 1801 году и состоящая, существенно, въ томъ, что ходъ химической реакціи зависитъ отъ количества реагирующихъ веществъ, нашла себѣ математическое развитіе въ 1867 году въ трудѣ Гульдберга и Вааге «*Études sur les affinités chimiques*». Начиная съ этого времени является большое число работъ, которыя разнообразными путями подтверждаютъ законъ дѣйствія массъ. Вмѣстѣ съ тѣмъ прежнія работы, занимающіяся вопросами о равновѣсіи реагирующихъ тѣлъ, находятъ себѣ объясненіе въ этой теоріи; изъ такихъ изслѣдованій достаточно указать хотя бы на работу Бертелло и Пеанъ С. Жюля надъ этерификаціей (1862 и 1863 гг.). Что касается работъ, явившихся послѣ трактата

Гульдберга и Вааге, то здѣсь замѣчается болѣею частью не только полное довѣріе къ закону дѣйствія массъ, но этотъ законъ служитъ даже руководящею нитью при изученіи болѣе сложныхъ случаевъ. Таковы, напр.¹⁾, работы Лемуана «Объ образованіи іодоводорода» (1877 г.), гдѣ авторъ, независимо отъ Гульдберга и Вааге, приходитъ къ пользованію тѣмъ же самымъ принципомъ Бертолета, Е. и Л. Натансона надъ распаденіемъ двуокиси азота (1885 г. и 1886 г.), Гоманна и Нернста надъ распаденіемъ амиловыхъ эфировъ (1893 г.) (сравн. изслѣдованіе профессора Д. П. Коновалова по тому же вопросу 1887—1888 гг.) и др. Случаи, когда законъ этотъ подвергается нѣкоторому сомнѣнію, можно сказать, единичные и они служатъ къ еще большому подтвержденію теоріи, такъ какъ уже не разъ было доказано, что въ этихъ сомнительныхъ случаяхъ неправильные выводы обусловлены ошибочнымъ приложеніемъ теоріи Гульдберга и Вааге.

Плодотворность закона дѣйствія массъ не ограничивается приложеніями его къ однородной жидкой или газообразной фазѣ. Разнообразные случаи диссоціаціи, когда изъ твердаго тѣла образуется одинъ или два газообразныхъ продукта, представляютъ лишь простѣйшіе случаи примѣненія закона дѣйствія массъ. Такимъ образомъ, разсматриваются, какъ частные случаи, диссоціація углекальціевой соли (Дебре 1867 г., Ле-Шателье 1886 г.), сѣрнистаго аммонія (Изамберъ 1881—1882 гг.), разложеніе карбаминовоамміачной соли (Горстманнъ 1877 г.); мало того, закону дѣйствія массъ подчиняются распаденія, происходящія въ растворѣ.

Проф. Нернстъ въ 1889 г.²⁾ показалъ, что законъ Горстманна, подтвержденный опытно на примѣрѣ разложенія карбаминовоамміачной соли, можетъ быть перенесенъ на растворенныя вещества. Если данное вещество распадается въ растворѣ на двѣ составныя части и при этомъ въ растворѣ находятся количества u_1 и u_2 свободныхъ составныхъ частей, то, по закону дѣйствія массъ, имѣетъ мѣсто слѣдующее равенство между этими концентраціями и концентраціей u — недиссоціированнаго вещества:

$$Ku = u_1 u_2.$$

Это уравненіе было приложено проф. Нернстомъ къ случаю электролитической диссоціаціи, а Берендъ въ 1892 г.³⁾ доказалъ, что это равенство имѣетъ мѣсто въ приложеніи къ обыкновенному распаденію вещества въ растворѣ.

Обращаясь теперь къ нашему случаю реакціи между пикриновой кислотой и β -нафтоломъ въ водномъ растворѣ, мы видимъ, что этотъ примѣръ отличается и отъ случая, съ которымъ имѣлъ дѣло Нернстъ, и отъ случая Беренда. Мы имѣемъ здѣсь реакцію между двумя веществами, изъ которыхъ одно — пикриновая кислота очень далеко диссоціирована въ водномъ растворѣ, а β -нафтолъ не показываетъ и слѣдовъ электролитической диссоціаціи.

1) Болѣе подробную сводку опытнаго матерьяла по приложенію закона дѣйствія массъ см. Nernst, Theoretische Chemie, 2 Auflage, 1898, стр. 396—540. Изложеніе самаго закона, см. X. Уицковъ, Введеніе къ изуче-

нію теоріи химическихъ равновѣсій. Харьковъ, 1894.

2) Zeitschr. f. Physik. Chem. 4, 372.

3) Zeitschr. f. Physik. Chem. 9, 405; 10, 265.

Распаденіе β -нафтолпикрата въ водномъ растворѣ идетъ согласно равенству:



Это распаденіе можно прослѣдить слѣдующимъ образомъ. Если β -нафтолъ представляетъ тѣло, лежащее на днѣ, т. е. водный растворъ насыщенъ относительно β -нафтола, то, при прибавленіи пикриновой кислоты, растворимость увеличивается, благодаря образованію β -нафтолпикрата. Будемъ прибавлять столько пикриновой кислоты, чтобы β -нафтолпикратъ не выдѣлялся изъ раствора. Моментъ его выпаденія весьма легко замѣчается и непосредственно, благодаря интенсивному его окрашиванію. Итакъ, если на днѣ лежитъ β -нафтолъ, а въ растворѣ находятся β -нафтолпикратъ, β -нафтолъ и пикриновая кислота, то изъ опредѣленія растворимости можно получить концентраціи этихъ веществъ въ водномъ растворѣ. Если, напр., растворимость β -нафтола, безъ прибавленія пикриновой кислоты, a граммомолекулъ въ литрѣ, послѣ прибавленія b граммомолекулъ пикриновой кислоты — c граммомолекулъ въ литрѣ, то $c - a$ представитъ количество β -нафтолпикрата, и разность $b - (c - a)$ дастъ количество свободной пикриновой кислоты. Эти данныя представляютъ ничто иное, какъ концентраціи этихъ родовъ молекулъ въ водномъ растворѣ. Обозначая концентрацію β -нафтолпикрата черезъ u , β -нафтола — черезъ u_1 и пикриновой кислоты — черезъ u_2 , имѣемъ по предыдущему обозначенію

$$u = c - a$$

$$u_1 = a$$

$$u_2 = b - (c - a).$$

Уравненіе изотермы равновѣсія имѣетъ видъ

$$Ku = u_1 \cdot u_2,$$

откуда и опредѣляется K , такъ какъ c , b и a — величины извѣстныя изъ опыта.

Опредѣленіе растворимости β -нафтола производилось обычнымъ образомъ по методу А. Въ склянку, вмѣстимостью около 200 куб. сант., вводился избытокъ β -нафтола и наливалось 200 куб. сант. воды. Когда опредѣленія производились въ присутствіи пикриновой кислоты, то она вводилась въ растворѣ опредѣленнаго объема и склянка снова добавлялась водою до объема 200 куб. сант. Приготовленные такимъ образомъ склянки одновременно взбалтывались въ термостатѣ, — сначала втеченіе 3 часовъ при температурѣ 15° или нѣсколько выше и затѣмъ втеченіе 6 часовъ при $12,5^\circ$; какъ показали особо поставленные опыты, растворимость β -нафтола и при болѣе продолжительномъ взбалтываніи, сохраняетъ свою величину. (Методъ опредѣленія β -нафтола въ насыщенномъ растворѣ см. стр. 5 и 6).

Слѣдующая таблица 35-я представляетъ результаты наблюденій; первый столбецъ ея обозначаетъ количества прибавленной пикриновой кислоты въ граммахъ; второй столбецъ — общее количество β -нафтола, находящагося въ насыщенномъ растворѣ, также въ граммахъ; въ третьемъ столбцѣ приведены количества свободного β -нафтола въ 100 куб. сант. ра-

створа, вычисленные въ граммоллекулахъ и умноженные на 10^6 ; столбецъ четвертый представляетъ количество свободной пикриновой кислоты на 100 куб. сант. раствора и также умноженное на 10^6 ; пятый — количество β -нафтолпикрата въ граммоллекулахъ, умноженное на 10^6 ; столбецъ шестой представляетъ постоянную равновѣсія, вычисленную на основаніи приведенной выше формулы.

Таблица 35-я.

№	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
1.	0	0,0440	305	—	—	—
2.	0,0618	0,0466	—	251	19	4029
3.	0,0848	0,0479	—	342	28	3725
4.	0,1237	0,0510	—	491	49	3056
5.	0,2120	0,0542	—	854	72	3618

Данные столбца VI показываютъ, что постоянная равновѣсія измѣняется съ концентраціей неправильно и въ довольно узкихъ предѣлахъ; средняя величина ея 3607, которую мы съ полнымъ правомъ можемъ принять за постоянную равновѣсія, отвѣчающую температурѣ $12,5^\circ$ нашихъ опытовъ.

Концентраціи столбцовъ III, IV и V табл. 35 представляютъ собой концентраціи непосредственныя, т. е. такія, при вычисленіи которыхъ вовсе не принято въ расчетъ, что пикриновая кислота въ водномъ растворѣ очень далеко электролитически диссоциирована. Мы видимъ въ этомъ случаѣ, что законъ дѣйствія массъ примѣняется къ раствору такъ, какъ если-бы электролитической диссоціаціи пикриновой кислоты въ водѣ вовсе не существовало. Такое кажущееся противорѣчіе господствующей нынѣ теоріи растворовъ можетъ имѣть очень простое объясненіе, исходя изъ того предположенія, что прибавленіе къ раствору пикриновой кислоты β -нафтола и образованіе β -нафтолпикрата не вліяютъ на степень электролитической диссоціаціи пикриновой кислоты или, другими словами, β -нафтолпикратъ и пикриновая кислота одинаково диссоциированы электролитически въ водномъ растворѣ.

Если это предположеніе справедливо, то, само собой разумѣется, мы будемъ получать одну и ту же постоянную равновѣсія — безразлично, пользуемся ли мы общими концентраціями пикриновой кислоты и β -нафтолпикрата, или же беремъ только концентраціи электролитически недиссоциированныхъ частей, что видно изъ равенства

$$K = \frac{u_1 u_2 \cdot (1 - \alpha)}{u(1 - \alpha)} = \frac{u_1 u_2}{u},$$

гдѣ $u_2(1 - \alpha)$ и $u(1 - \alpha)$ представляютъ концентраціи недиссоциированныхъ электролитическихъ пикриновой кислоты и β -нафтолпикрата.

Самый простой способъ для изслѣдованія электролитической диссоціаціи есть изученіе электропроводности. Такъ какъ наши концентраціи лежатъ въ предѣлахъ молекулярныхъ объемовъ отъ 100 до 400, то для этихъ разведеній была опредѣлена мною молекулярная

электропроводность какъ чистой пикриновой кислоты, такъ равно и пикриновой кислоты при прибавленіи къ ней эквивалентныхъ количествъ β -нафтола. Пикриновая кислота, употреблявшаяся для опытовъ, была два раза перекристаллизована изъ той же воды, которая служила для приготовления растворовъ.

Слѣдующая таблица представляетъ результаты наблюденій: первый столбецъ представляетъ молекулярный объемъ, второй — молекулярныя электропроводности пикриновой кислоты, умноженныя на 10^7 и третій — молекулярныя электропроводности β -нафтолпикрата. (Температура 25° и емкость сосуда 191,5).

Таблица 36-я.

№	I.	II.			III.			
1.	100	340,8	340,7	Среднее 340,75	Выпадаетъ осадокъ.			
2.	200	349,1	350,1	» 349,6	347,1	347,3	Среднее 347,2	
3.	400	354,1	352,2	» 353,6	351,3	351,9	» 351,6.	

Числа для молекулярной электропроводности пикриновой кислоты и β -нафтолпикрата отличаются другъ отъ друга весьма незначительно: разница лежитъ почти въ предѣлахъ ошибки наблюденія, что показываетъ уже одинаковую степень электролитической диссоціаціи для обоихъ веществъ. Къ тому же результату мы приходимъ и изъ слѣдующаго простаго разсужденія. Обозначимъ молекулярныя электропроводности пикриновой кислоты и β -нафтолпикрата, при некоторомъ разведеніи v , черезъ μ_v и μ'_v и, при безконечномъ разведеніи v_∞ , черезъ μ_∞ и μ'_∞ . Тогда, если степень электролитической диссоціаціи для обоихъ веществъ одинакова, мы имѣемъ

$$\frac{\mu_v}{\mu_\infty} = \frac{\mu'_v}{\mu'_\infty} \quad \text{или} \quad \frac{\mu_v}{\mu'_v} = \frac{\mu_\infty}{\mu'_\infty} = \text{пост.}$$

Числа столбцовъ II и III таблицы 36-й для опытовъ 2 и 3 даютъ для этого отношенія величины 1,007 и 1,005, которыя показываютъ, что отношеніе этихъ величинъ электропроводностей сохраняется постояннымъ, а, значитъ, и степень электролитической диссоціаціи пикриновой кислоты и β -нафтолпикрата одинакова.

Величина постоянной равновѣсія для воднаго раствора опредѣлена нами для температуры $12,5^\circ$; для всякой другой температуры величина эта будетъ болѣе или менѣе отличаться въ зависимости отъ того, какъ великъ тепловой эффектъ, соотвѣтствующій образованію β -нафтолпикрата изъ β -нафтола и пикриновой кислоты. Мы можемъ уже *a priori* сказать, что тепловой эффектъ будетъ незначителенъ, такъ какъ β -нафтолпикратъ, какъ мы уже видѣли при изученіи этого соединенія съ точки зрѣнія правила фазъ, принадлежитъ къ разряду тѣлъ подобныхъ аммоніакатамъ, гидратамъ и т. п.

Нѣкоторые опыты были произведены мною съ цѣлью опредѣленія постоянной равновѣсія при высшей температурѣ, именно, 29° — $29,5^\circ$; результаты ихъ сопоставлены въ

слѣдующей таблицѣ 37 (анализъ β -нафтола производился съ растворами іода и сѣрноватистонатріевой соли по таблицѣ 4, стр. 7). Обозначеніе столбцовъ здѣсь то же, что и въ предшествующей таблицѣ 35.

ТАБЛИЦА 37-я.

№	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
1.	0	0,0876	609	—	—	—
2.	0,229	0,1050	609	880	120	4466

Величина постоянной равновѣсія 4466 для $29,2^\circ$ (въ среднемъ), какъ видимъ, дѣйствительно мало отличается отъ величины ея для $12,5^\circ$. Измѣненіе это почти лежитъ въ предѣлахъ колебаній, обусловленныхъ способомъ вычисленія, при которомъ малая ошибка въ непосредственномъ наблюденіи оказываетъ сильное вліяніе на конечный результатъ. Принимая это во вниманіе, мы, при вычисленіи теплого эффекта изъ величинъ постоянныхъ равновѣсія, можемъ получить только приблизительное его значеніе.

Извѣстная формула Фантъ Гоффа

$$q = RT^2 \frac{d \ln K}{dT},$$

въ которой q обозначаетъ тепловой эффектъ данной реакціи, R — газовую постоянную, T — абсолютную температуру и K — постоянную равновѣсія, даетъ намъ возможность опредѣлить, конечно лишь въ первомъ приближеніи, тепловой эффектъ изучаемой реакціи.

Интегрируя формулу Фантъ Гоффа, выражая далѣе R въ тепловыхъ единицахъ и переходя отъ натуральныхъ къ обыкновеннымъ логарифмамъ, мы получаемъ для теплого эффекта q слѣдующее выраженіе:

$$q = \frac{4,560 (\log K_2 - \log K_1) T_1 T_2}{T_2 - T_1} \text{ граммокалорій } ^1).$$

Подставляя въ эту формулу полученныя нами данныя для постоянныхъ равновѣсія при $29,2^\circ$ и $12,2^\circ$, мы имѣемъ слѣдующую величину для теплого эффекта:

$$q = \frac{4,560 (\log 4466 - \log 3607) 285,5 \cdot 302,2}{16,7} = 2185 \text{ мал. калорій.}$$

Столь малая величина, сравнительно, напр., съ теплотой нейтрализаціи кислотъ основаніями, стоитъ въ полномъ соотвѣтствіи съ остальными свойствами β -нафтолпикрата, его малою прочностью при температурѣ плавленія и отношеніемъ его въ водномъ растворѣ къ пикриновой кислотѣ (одинаковость степени электролитической диссоціаціи).

Въ предыдущемъ мы доказали приложимость закона дѣйствія массъ въ той части изотермы равновѣсія, гдѣ тѣломъ, лежащимъ на днѣ, является β -нафтолъ. Разсмотримъ теперь

¹⁾ Nernst. Theoretische Chemie 1898, стр. 513.

условія равновѣсія растворовъ, находящихся въ соприкосновеніи съ β -нафтолпикратомъ, какъ тѣломъ лежащимъ на днѣ.

Для этихъ опытовъ β -нафтолпикратъ былъ приготовленъ кристаллизацией изъ бензольнаго раствора. Одновременно взяты были въ термостатъ для взбалтыванія четыре склянки: въ двухъ изъ нихъ, при большомъ избыткѣ твердаго β -нафтолпикрата, были прибавлены различныя количества пикриновой кислоты (опыты 1 и 2 таблицы 38-й), въ третьей — избытокъ пикриновой кислоты былъ очень незначителенъ (опытъ 3), а въ четвертой уже былъ прибавленъ нѣкоторый избытокъ β -нафтола. Содержаніе какъ β -нафтола, такъ и пикриновой кислоты въ растворѣ, опредѣлялось титрованіемъ (β -нафтолъ по таблицѣ 4, стр. 7), температура опытовъ была, какъ и въ предыдущемъ случаѣ, около $29,5^\circ$. Слѣдующая таблица 38 представляетъ результаты опредѣленій, при чемъ столбецъ I обозначаетъ количества β -нафтола въ граммахъ, II — нормальное содержаніе пикриновой кислоты, III — количество β -нафтола въ граммомолекулахъ и столбецъ IV — количества пикриновой кислоты въ граммомолекулахъ. Содержаніе составныхъ частей III и IV столбца относится къ 100 куб. сант. раствора и количество ихъ, выраженное въ граммомолекулахъ, умножено на 10^6 .

Таблица 38-я.

№	I.	II.	III.	IV.
1.	0,0876	0,01351	609	1351
2.	0,0376	0,02188	261	2188
3.	0,1056	0,01148	733	1148
4.	0,1092	0,01148	759	1148

Опыты 3 и 4 таблицы 38 показываютъ, что, при увеличивающемся количествѣ β -нафтола, количество пикриновой кислоты остается постояннымъ. Подобное отношеніе можно объяснить лишь тѣмъ, что въ опытѣ 4 β -нафтолъ выдѣлился въ видѣ твердаго тѣла и, такимъ образомъ, въ этомъ случаѣ мы имѣемъ на днѣ уже два твердыхъ вещества: β -нафтолъ и β -нафтолпикратъ. Такъ какъ растворимость β -нафтола намъ извѣстна, именно, для этой температуры 609 молекулъ, то растворимость β -нафтолпикрата опредѣлится числомъ $759 - 609 = 150$.

Чтобы провѣрить послѣдній результатъ, мною были поставлены параллельно два опыта, при которомъ въ одномъ — тѣломъ, лежащимъ на днѣ былъ β -нафтолъ и при другомъ прибавлено было столько пикриновой кислоты, что выдѣлился β -нафтолпикратъ и, такимъ образомъ, явились два тѣла лежащихъ на днѣ. Слѣдующая таблица 39-я представляетъ результаты наблюденій, при чемъ обозначеніе столбцовъ то же, что и въ предыдущей таблицѣ.

Таблица 39-я.

№	I.	II.	III.	IV.
1.	0,0876	0	609	0
2.	0,1068	0,01151	742	1151

Концентрація β -нафтола во 2 опытѣ равняется 742 молекуламъ и отличается отъ предыдущихъ 759 на величину около $1\frac{1}{2}\%$, растворимость же одного β -нафтолпикрата равняется $742 - 609 = 133$ молекуламъ и отличается отъ результата прежняго опыта — 150 молекулъ уже около 10% . Изъ этого сопоставленія, какъ наиболее простого, мы убѣждаемся въ томъ, какое громадное вліяніе на окончательный результатъ оказываетъ ошибка въ опредѣленіяхъ растворимости отдѣльныхъ родовъ молекулъ: ошибка въ общей концентраціи на $1\frac{1}{2}\%$ обусловливаетъ уже ошибку въ отдѣльныхъ концентраціяхъ до 10% .

Обращаясь теперь къ обсужденію результатовъ опытовъ 1, 2 и 3 таблицы 38, относящейся къ тому случаю, когда тѣломъ, лежащимъ на днѣ, является β -нафтолпикратъ, мы должны замѣтить слѣдующее. При опредѣленіи постоянной равновѣсія намъ необходимо будетъ исключить вліяніе электролитической диссоціаціи и вычислить постоянную равновѣсія для той части молекулъ, которыя находятся въ недиссоціированномъ электролитически состояніи. Хотя вычисленія подобнаго рода, по самому существу дѣла, носятъ приближительный характеръ, но тѣмъ не менѣе они не бесполезны, такъ какъ позволяютъ ближе ориентироваться и въ той области изотермы равновѣсія, которой отвѣчаетъ, какъ тѣло лежащее на днѣ, β -нафтолпикратъ.

Концентрацію недиссоціированныхъ электролитически молекулъ пикриновой кислоты въ водномъ растворѣ опредѣлить легко, зная степень электролитической диссоціаціи. Электропроводность пикриново-натріевой соли при разведеніи ея въ 1024 литрахъ, по Оствальду¹⁾ равна 77,7, отсюда предѣльная величина молекулярной электропроводности пикриновой кислоты, принимая во вниманіе поправку Бредиха²⁾, дается числомъ 356,5. Беря послѣднюю величину для предѣльной молекулярной электропроводности пикриновой кислоты, находимъ слѣдующія значенія степени электролитической диссоціаціи α для различныхъ разведеній по даннымъ Оствальда³⁾ для молекулярной электропроводности пикриновой кислоты:

$$\alpha_{82} = \frac{317,6}{356,5} = 0,8909$$

$$\alpha_{64} = \frac{331,5}{356,5} = 0,9299$$

$$\alpha_{128} = \frac{341,8}{356,5} = 0,9588.$$

Въ дальнѣйшемъ нашемъ изложеніи числа эти будутъ служить основными, и для всякой промежуточной концентраціи по нимъ будетъ рассчитываться степень электролитической диссоціаціи въ водномъ растворѣ.

Концентрацію свободного β -нафтола, находящагося въ растворѣ въ равновѣсіи съ пикриновой кислотой и β -нафтолпикратомъ и освобожденнаго отъ вліянія электролитической

1) Zeitschr. f. Phys. Chem. 1, 82 (1887).

2) Zeitschr. f. Phys. Chem. 13, 191 (1894).

3) Zeitschr. f. Phys. Chem. 1, 77 (1887).

диссоціаціи β -нафтолпикрата возможно вычислить изъ приведенныхъ данныхъ. Для этого нужно знать какъ общую концентрацію β -нафтолпикрата, такъ равно и степень его электролитической диссоціаціи. Концентрацію β -нафтолпикрата, недиссоціированнаго электролитически, мы можемъ взять изъ опыта 4, таблицы 38 и опыта 2 таблицы 39. Концентрація пикриновой кислоты въ обоихъ опытахъ одинакова и соотвѣтствующая степень диссоціаціи равна 0,9402 (молекулярный объемъ 87). Отсюда слѣдуетъ, что концентрація насыщеннаго раствора β -нафтолпикрата, недиссоціированнаго электролитически, равна изъ опыта 4, таблицы 38-й, — $150 \cdot (1 - 0,9402) = 8,6$ молекулы, а изъ опыта 2, таблицы 39-й, — $133 \cdot (1 - 0,9402) = 7,9$ молекулы и въ среднемъ 8,25 молекулы; въ дальнѣйшемъ, для простоты счета, будемъ принимать концентрацію β -нафтолпикрата, недиссоціированнаго электролитически, равную 8 молекуламъ.

Общая концентрація недиссоціированной электролитически пикриновой кислоты $m_1 = c(1 - \alpha)$, гдѣ c — концентрація пикриновой кислоты столбца IV, табл. 38, а α — степень ея электролитической диссоціаціи. Соотвѣтствующая общая концентрація m_2 β -нафтола равна $c' - \frac{\alpha}{1 - \alpha} + a$, гдѣ c' — концентрація β -нафтола по даннымъ опыта, α — степень электролитической диссоціаціи β -нафтолпикрата, a — концентрація недиссоціированнаго β -нафтолпикрата, равная, по предыдущему, 8,25 молекулъ.

Вычисленные такимъ образомъ изъ таблицы 38, концентраціи для пикриновой кислоты и β -нафтола представлены въ нижеслѣдующей таблицѣ 40, гдѣ въ столбцѣ I приведена степень электролитической диссоціаціи пикриновой кислоты, въ столбцѣ II — концентрація ея и въ столбцѣ III — концентрація β -нафтола. Молекулярные объемы, для которыхъ въ столбцѣ I даны α , приведены въ столбцѣ IV.

ТАБЛИЦА 40-я.

№	I.	II.	III.	IV.
1.	0,9348	88	490	75
2.	0,9104	196	177	45
3.	0,9402	69	604	87

Для вычисленія изъ данныхъ этой таблицы величины постоянной, если черезъ m_1 и m_2 обозначимъ концентраціи столбцовъ II и III, при чемъ концентрацію β -нафтолпикрата примемъ для равнаго счета за 8, мы должны примѣнить формулу $K = \frac{u_1 u_2}{n}$ или такъ какъ $u_1 = m_1 - 8$, $u_2 = m_2 - 8$ и $n = 8$, то

$$K = \frac{(m_1 - 8)(m_2 - 8)}{8}.$$

Нижеслѣдующая таблица 41 представляетъ результаты этихъ вычисленій, при чемъ въ столбцѣ I приведены величины $u_1 = m_1 - 8$, въ столбцѣ II — $u_2 = m_2 - 8$ и въ столбцѣ III соотвѣтствующая величина постоянной равновѣсія.

Таблица 41-я.

№	I.	II.	III.
1.	80	482	4820
2.	188	169	3972
3.	61	596	4544

Данные столбца III показывают, что и в той области изотермы, где тѣломъ лежащимъ на днѣ является β -нафтолпикратъ, мы имѣемъ ту же самую величину постоянной равновѣсія, какъ для того случая, когда тѣломъ лежащимъ на днѣ служитъ β -нафтолъ.

Для того чтобы подтвердить этотъ послѣдній результатъ, мною былъ произведенъ еще слѣдующій рядъ опытовъ при другихъ концентраціяхъ пикриновой кислоты и β -нафтола. Въ таблицѣ 42 приведены результаты этихъ опытовъ: столбецъ I обозначаетъ здѣсь количество β -нафтола въ граммахъ, находящагося въ 100 куб. сант. раствора, столбецъ II — нормальное содержаніе пикриновой кислоты, столбецъ III — количество β -нафтола въ граммомолекулахъ, умноженное на 10^6 и столбецъ IV — соответствующее количество пикриновой кислоты, выраженное въ той же мѣрѣ и разсчитанное, какъ и въ случаѣ β -нафтола, на 100 куб. сант. раствора.

Таблица 42-я.

№	I.	II.	III.	IV.
1.	0,1076	0,01144	747	1144
2.	0,0718	0,01470	499	1470
3.	0,1040	0,01153	722	1153
4.	0,0232	0,02884	161	2884

Перечисляя данные этой таблицы по предыдущему, мы получаемъ концентраціи составныхъ частей, свободныхъ отъ электролитической диссоціаціи, а также и величины для постоянной равновѣсія. Въ нижеслѣдующей таблицѣ 43, въ столбцѣ I, приведена степень электролитической диссоціаціи пикриновой кислоты, въ столбцѣ II — общая концентраціи недиссоціированной пикриновой кислоты m_1 , въ столбцѣ III — общая концентрація m_2 — электролитически недиссоціированнаго β -нафтола, въ столбцѣ IV дается величина для u_1 , въ столбцѣ V — для u_2 и, наконецъ, столбецъ VI даетъ соответствующую постоянную равновѣсія. Такъ какъ опытъ 1 предшествующей таблицы 42, очевидно, относится къ случаю, когда тѣломъ лежащимъ на днѣ является β -нафтолъ вмѣстѣ съ β -нафтолпикратомъ, то указанной обработкѣ подвергнуты результаты опытовъ 2, 3 и 4.

Таблица 43-я.

№	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
2.	0,9317	100	386	92	378	4347
3.	0,9402	69	592	61	584	4453
4.	0,8933	308	93	300	85	3187

Данные столбца VI показывают, что величина постоянной изменяется незначительно и если мы возьмем среднее из всех наших шести опытов (таблицы 41 и 43), то получим для величины постоянной при $29,5^\circ$ число 4220, которое, мало отличается от числа 4466, имѣющего мѣсто въ томъ случаѣ, когда тѣломъ лежащимъ на днѣ является β -нафтолъ, а не β -нафтолпикратъ. Принимая въ расчетъ сравнительно малую точность аналитическихъ методовъ, такой результатъ нельзя не считать удовлетворительнымъ.

Убѣдившись въ полной приложимости закона дѣйствія массъ къ реакціи между β -нафтоломъ и пикриновой кислотой въ водномъ растворѣ, мы должны ожидать, что полученные нами концентрации будутъ подчиняться основнымъ законамъ растворимости, которые выводятся изъ уравненія изотермы диссоціаціи.

Если степень диссоціаціи соединенія, когда еще не прибавлено избытка одной изъ составныхъ частей, есть α и, послѣ прибавки b грамммолекулъ одной изъ составляющихъ, α_1 , далѣе растворимость чистаго β -нафтолпикрата a грамммолекулъ и, послѣ прибавки b грамммолекулъ одного изъ компонентовъ есть x , то мы имѣемъ:

1) для концентрацій недиссоціированныхъ родовъ молекулъ при двухъ опытахъ, отвѣчающихъ величинамъ растворимости a и x β -нафтолпикрата, соотношеніе

$$a(1 - \alpha) = x(1 - \alpha_1) \dots \dots \dots (1)$$

изъ того условія, что недиссоціированныя части бинарнаго соединенія находятся при обоихъ опытахъ въ равновѣсіи съ однимъ и тѣмъ же тѣломъ лежащимъ на днѣ,

и 2) для произведенія концентраціи диссоціированныхъ родовъ молекулъ соотношеніе

$$(a\alpha)^2 = (x\alpha_1)(x\alpha_1 + b) \dots \dots \dots (2).$$

Это соотношеніе получается также изъ уравненія изотермы диссоціаціи. Въ томъ случаѣ, когда растворимость PN есть a , имѣемъ для концентрацій въ уравненіи $Ku = u_1 u_2$ выраженія:

$$u = a(1 - \alpha), u_1 = a\alpha \text{ и } u_2 = a\alpha$$

и, слѣдовательно,

$$Ka(1 - \alpha) = (a\alpha)^2 \dots \dots \dots (a).$$

Для другой растворимости x и степени диссоціаціи α_1 получаемъ

$$u = x(1 - \alpha_1), u_1 = x\alpha_1$$

и

$$u_2 = x\alpha_1 + b$$

откуда

$$Kx(1 - \alpha_1) = x\alpha_1(x\alpha_1 + b) \dots \dots \dots (b).$$

Такъ какъ лѣвыя части этихъ двухъ уравненій (а) и (b) изотермъ диссоціаціи равны на основаніи 1-го соотношенія, то равенство правыхъ частей и даетъ приведенное выше соотношение 2-е.

Обозначая $a \rightarrow x$ через c , мы получимъ изъ этихъ равенствъ:

$$a(1 - \alpha) = x(1 - \alpha_1) \dots \dots \dots (1)$$

и

$$(a\alpha)^2 = x\alpha_1(x\alpha_1 + b) \dots \dots \dots (2)$$

величину для степени диссоціаціи раствора, находящагося въ равновѣсіи съ β -нафтолпикратомъ и содержащаго одинаковое число молекулъ обѣихъ составныхъ частей

$$\alpha = \frac{(b - c)c}{(b - 2c)a} \dots \dots \dots (3).$$

Величина растворимости a , когда въ растворѣ то же относительное содержаніе составныхъ частей какъ и для тѣла лежащаго на днѣ, не можетъ быть получена непосредственно изъ опыта, такъ какъ въ нашемъ случаѣ равновѣсіе между β -нафтолпикратомъ и растворомъ такого состава не можетъ имѣть мѣста. Если бы мы стали даже исходить изъ раствора β -нафтола и пикриновой кислоты въ молекулярномъ отношеніи, то при смѣшеніи ихъ и концентрированіи раствора, получили бы выдѣленіе въ осадокъ не β -нафтолпикрата, а β -нафтола. Далѣе, также и опыты (таблицы 38 и 42) показываютъ, что β -нафтолпикратъ можетъ быть въ равновѣсіи съ растворомъ лишь при условіи значительнаго избытка пикриновой кислоты. Графическое изображеніе изотермы равновѣсія для случая, когда мы беремъ непосредственныя опытныя концентраціи реагирующихъ родовъ молекулъ (см. ниже рис. 15), наглядно показываетъ послѣдній результатъ. Мы можемъ, однако, опредѣлить величину растворимости недиссоціированнаго β -нафтолпикрата, если нанесемъ на кривую не непосредственныя концентраціи β -нафтола и пикриновой кислоты, а концентраціи лишь недиссоціированныхъ электролитически родовъ молекулъ (см. ниже рис. 16, на обѣихъ рис. на оси абсциссъ, какъ увидимъ далѣе, откладываются количества пикриновой кислоты въ граммомолекулахъ, а на оси ординатъ — соотвѣтствующее количество β -нафтола, сосуществующаго въ растворѣ). Графическое интерполированіе по кривой рис. 16 даетъ для величины a значеніе $190 \cdot 10^{-6}$ граммомолекулъ на 100 куб. сант. раствора. Зная величину a , мы можемъ, на основаніи уравненія (3), вычислить и степень обыкновенной диссоціаціи β -нафтолпикрата. Нижеслѣдующая таблица представляетъ результаты этихъ вычисленій, при чемъ буквами обозначено надъ каждымъ столбцомъ его значеніе. Концентраціи всѣхъ нашихъ опытовъ расположены по степени возрастанія концентраціи пикриновой кислоты и по степени убыванія β -нафтола. Въ послѣднемъ столбцѣ приведены для сравненія соотвѣтствующія величины постоянной равновѣсія, вычисленныя нами прежде (табл. 41 и 43).

ТАБЛИЦА 44-я.

№	I. P	II. N	III. x	IV. b	V. c	VI. $b-c$	VII. $b-2c$	VIII. a	IX. K
1.	69	604	69	535	121	414	293	0,90	4544
2.	69	592	69	523	121	402	281	0,93	4453
3.	88	490	88	402	102	300	198	0,81	4820
4.	100	386	100	286	90	196	106	0,87	4347
5.	196	177	177	19	13	6	—	—	3972
6.	308	93	93	215	97	118	—	—	3187

Изъ данныхъ столбцовъ VIII и IX мы видимъ, что опыты 5 и 6 недостаточно точны для того, чтобы изъ нихъ можно было вычислить степень диссоціаціи, да это и понятно, такъ какъ именно при этихъ опытахъ (5 и 6) мы имѣемъ наименьшія количества β -нафтола, опредѣленіе которыхъ связано съ относительно болѣею ошибкой. Величины постоянныхъ равновѣсія показываютъ здѣсь также наибольшее уклоненіе. Какъ бы то ни было, изъ величинъ столбца VIII мы заключаемъ, что β -нафтолпикратъ диссоціированъ въ весьма высокой степени: болѣе 90% его находится въ разложенномъ состояніи.

Болѣе точная степень диссоціаціи опредѣлится изъ слѣдующихъ данныхъ: изъ общей растворимости β -нафтолпикрата $a = 190$ и изъ концентраціи недиссоціированнаго β -нафтолпикрата 8,25 молекулы. Изъ этихъ данныхъ получаемъ для степени диссоціаціи 0,96, число того же порядка, которое даетъ и таблица 44-я.

Вопросъ о приложеніи закона дѣйствія массъ къ реакціи между β -нафтоломъ и пикриновой кислотой въ водномъ растворѣ нами исчерпанъ. Результаты мы можемъ резюмировать въ слѣдующихъ словахъ:

β -нафтолпикратъ находится въ водномъ растворѣ въ состояніи двоякой диссоціаціи: электролитической и обыкновенной. Электролитическая диссоціація у него та же самая, какъ и у пикриновой кислоты, съ которой онъ находится въ равновѣсіи. Обыкновенная же диссоціація β -нафтолпикрата въ средѣ электролитически недиссоціированныхъ его молекулъ доходитъ до 96% и только 4% остаются въ связанномъ состояніи. Въ растворѣ мы имѣемъ, такимъ образомъ, всевозможные роды молекулъ: крупныя частицы, построенныя изъ β -нафтола и пикриновой кислоты, присутствуютъ въ наименьшемъ количествѣ, нѣсколько болѣе количество частицъ изъ пикриновой кислоты, далѣе еще болѣе количество частицъ изъ β -нафтола, наконецъ, самый большой процентъ свободныхъ іоновъ водорода и остатковъ пикриновой кислоты.

Въ виду того обстоятельства, что: а) опытыя концентраціи составныхъ частей раствора опредѣлены съ точностью не болѣе 1%, а иногда и съ болѣею ошибкой, когда количество β -нафтола было мало, б) вычисленія недиссоціированныхъ родовъ молекулы носятъ приблизительный характеръ, ибо степень электролитической диссоціаціи очень ве-

лика и, потому, с) всѣ вычисления носятъ характеръ лишь перваго ориентированія, здѣсь нельзя не удивляться тому, что строго логическое проведеніе закона дѣйствія массъ позволяетъ нарисовать полную картину равновѣсія въ жидкой фазѣ и притомъ такую картину, которая отвѣчаетъ наиболѣе широкому представленію вопроса о состояніи раствореннаго вещества.

Роль воды, какъ растворителя, опредѣлена здѣсь уже довольно близко. Въ послѣдней главѣ настоящаго сочиненія: объ одновременномъ приложеніи правила фазъ и закона дѣйствія массъ, мы увидимъ, какимъ образомъ вполнѣ опредѣляется вліяніе этого растворителя на теченіе изучаемой химической реакціи.

2) Реакція между β -нафтоломъ и пикриновой кислотой въ бензольномъ растворѣ. Кривая *SJZT* (рис. 11 и 12, стр. 43 и 51) представляетъ изотерму равновѣсія между β -нафтоломъ и пикриновой кислотой въ бензольномъ растворѣ для $29,5^\circ$. Часть ея *SJ* представляетъ равновѣсіе между бензолпикратомъ, какъ тѣломъ лежащимъ на днѣ, и растворомъ. Часть *JZ* соответствуетъ равновѣсіямъ между растворомъ и β -нафтолпикратомъ и, наконецъ, часть *ZT* представляетъ изотерму равновѣсія для β -нафтола, какъ тѣла лежащаго на днѣ. Вѣтви *JZ* и *ZT* имѣютъ очень малое развитіе; послѣднее находится въ связи съ тѣмъ обстоятельствомъ, что уже при маломъ прибавленіи къ раствору, насыщенному однимъ изъ составляющихъ, даже незначительнаго количества другого составляющаго влечетъ за собою выдѣленіе новой твердой фазы. Этимъ нѣсколько характеризуется отлччіе этого случая отъ случая водныхъ растворовъ: въ послѣднемъ, какъ мы видѣли, возможно было реализовать на большомъ протяженіи изотерму равновѣсія для β -нафтола, какъ тѣла лежащаго на днѣ.

Соединеніе пикриновой кислоты съ β -нафтоломъ, выдѣляющееся изъ бензольнаго раствора, обладаетъ тѣмъ же составомъ: 1 частица β -нафтола на 1 частицу пикриновой кислоты, какъ и выдѣляющагося изъ воднаго раствора или образующагося при непосредственномъ дѣйствіи β -нафтола на пикриновую кислоту. Чтобы убѣдиться въ этомъ, достаточно привести указанный нами на стр. 13 анализъ кристаллическаго β -нафтолпикрата, выдѣляющагося изъ бензольнаго раствора. Въ этомъ растворѣ β -нафтолпикратъ можетъ распадаться на свои составныя части — β -нафтолъ и пикриновую кислоту, т. е. здѣсь та же самая реакція, какъ и въ водномъ растворѣ, съ тою только разницею, что электролитическая диссоціація пикриновой кислоты здѣсь настолько незначительна, что ею можно вполнѣ пренебречь.

Данныя для растворимости β -нафтолпикрата, а равно и составляющихъ, приведены на стр. 49, при разсмотрѣніи равновѣсій съ точки зрѣнія правила фазъ; ограничимся здѣсь только указаніемъ концентрацій, вычисленныхъ до шестаго десятичнаго знака, какъ для пикриновой кислоты, такъ и для β -нафтола. Какъ и въ случаѣ этихъ концентрацій для водныхъ растворовъ, представимъ ихъ въ граммолекулахъ, умноженныхъ на 10^6 , относя однако не къ 100, а къ 10 куб. сант. раствора. Въ столбцѣ I нижеслѣдующей таблицы 45 приведены концентраціи для пикриновой кислоты и въ столбцѣ II — для β -нафтола.

ТАБЛИЦА 45-я.

№	I.	II.	№	I.	II.
1.	4815	0	6.	645	1904
2.	5159	247	7.	597	2265
3.	3090	426	8.	523	3063
4.	1912	669	9.	205	3806
5.	1047	1043	10.	0	3654

Опытъ 1 представляетъ растворимость чистой пикриновой кислоты, опытъ 2 — растворимость какъ β -нафтолпикрата, такъ и пикриновой кислоты, такъ какъ здѣсь имѣются два тѣла лежація на днѣ. Точно также, опытъ 10 представляетъ растворимость чистаго β -нафтола, а при опытѣ 9 имѣются два тѣла, лежація на днѣ, β -нафтолъ и β -нафтолпикратъ. Всѣ остальные опыты относятся къ тому случаю, когда тѣломъ, лежащимъ на днѣ, является одинъ β -нафтолпикратъ.

Концентрація недиссоціированнаго β -нафтолпикрата могла бы быть опредѣлена изъ разницы между растворимостями пикриновой кислоты при опытахъ 2 и 1, равно какъ и изъ разности между растворимостями β -нафтола въ опытахъ 10 и 9. Ту же величину должны давать непосредственно и концентраціи пикриновой кислоты и β -нафтола опытовъ 9 и 2. Сравненіе средняго изъ этихъ четырехъ, значительно разнящихся чиселъ, 237 молекулъ, съ общей концентраціей β -нафтолпикрата въ насыщенномъ растворѣ 1045 молекулъ, можетъ дать лишь указаніе на то, что β -нафтолпикратъ и въ бензольномъ растворѣ долженъ обладать высокою степенью диссоціаціи.

На основаніи этого, предположимъ сначала, что β -нафтолпикратъ на цѣло диссоціированъ на пикриновую кислоту и β -нафтолъ и вычислимъ, исходя изъ этого предположенія, постоянную равновѣсія. Если u_1 есть общая концентрація пикриновой кислоты и u_2 — общая концентрація β -нафтола, то, на основаніи нашего предположенія, мы должны ожидать отъ всѣхъ опытовъ, отъ 3 до 8, постоянной величины для произведенія $u_1 u_2$. Въ нижеслѣдующей таблицѣ 46 приведены какъ концентраціи, такъ и соотвѣтствующія произведенія концентрацій обѣихъ составляющихъ.

ТАБЛИЦА 46-я.

№	u_1	u_2	$u_1 \cdot u_2$
3.	3090	426	$13 \cdot 10^5$
4.	1912	669	12
5.	1047	1043	10
6.	645	1904	12
7.	597	2265	13
8.	523	3063	16

Числа для произведений концентрацій показываютъ, что предположеніе о полной диссоціаціи β -нафтолпикрата въ бензольномъ растворѣ довольно близко къ дѣйствительности.

Для точнаго опредѣленія степени диссоціаціи мы могли бы, какъ пользоваться уже указанными выше концентраціями общей и недиссоціированныхъ молекулъ, такъ равно и обратиться къ приведеннымъ на стр. 70 уравненіямъ. Первый способъ, въ виду малой точности опредѣленія концентраціи недиссоціированнаго β -нафтолпикрата (анализъ малаго количества одной части смѣси при сравнительно огромномъ количествѣ другой), можетъ дать для степени диссоціаціи α лишь приближенную величину 0,77.

Обработка наблюденій по второму способу представлена въ нижеслѣдующей таблицѣ 47, при чемъ надъ каждымъ столбцомъ указано буквой соотвѣтствующее ему обозначеніе.

Беря изъ столбца VIII таблицы 47 для α среднюю величину, мы получимъ K по формулѣ $K = \frac{\alpha \alpha^2}{1 - \alpha}$ (см. стр. 70).

Таблица 47-я.

№	I. P	II. N	III. x	IV. c	V. b	VI. b-c	VII. b-2c	VIII. α
1.	3090	426	426	619	2664	2045	1426	0,8495
2.	1912	669	669	376	1243	867	491	0,6354
3.	1047	1043	1045	—	—	—	—	—
4.	645	1904	645	400	1259	859	459	0,7164
5.	597	2265	597	448	1668	1220	772	0,6775
6.	523	3063	523	522	2540	2018	1496	0,6738

Числа приведенной таблицы, конечно, не могутъ претендовать на абсолютную точность, да, кромѣ того, какъ мы знаемъ, и самый этотъ способъ вычисленій въ высшей степени чувствителенъ къ малѣйшимъ ошибкамъ при производствѣ опредѣленій. Какъ бы то ни было, столбецъ VIII убѣждаетъ насъ въ примѣнимости и здѣсь закона дѣйствія массъ, при чемъ для величины постоянной, въ среднемъ, мы можемъ принять число $K=1822$ при $\alpha=0,7105$ (въ среднемъ). Эта величина отнесена къ 10 кубич. сантим. раствора и, слѣдовательно, для 100 куб. сантим. вычисленіе даетъ величину въ 10 разъ болѣешую, именно 18220, превосходящую почти въ 5 разъ постоянную для той же реакціи и для той же температуры въ водномъ растворѣ. Степень диссоціаціи, въ среднемъ 0,7105, близко отвѣчаетъ тому ея значенію, которое мы нашли приближенно по первому способу.

Тотъ результатъ, что β -нафтолпикратъ въ бензольномъ растворѣ весьма далеко диссоціированъ, подтверждается опредѣленіями молекулярнаго вѣса β -нафтолпикрата, какъ изъ пониженія температуры замерзанія бензольныхъ растворовъ, такъ равно и изъ повышенія температуры ихъ кипѣнія.

При прибавленіи 0,3290 грамм. β -нафтолпикрата къ 21,8 грамм. бензола наблюдалось пониженіе температуры замерзанія на $0,38^\circ$. Отсюда слѣдуетъ, что молекулярный вѣсъ соединенія 199, вмѣсто 373, для вполне недиссоціированнаго соединенія. Если изъ

этихъ данныхъ мы вычислимъ степень диссоціаціи, то она получится равною $\alpha = 0,87$, что стоитъ въ согласіи съ результатомъ, полученнымъ нами выше.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по повышенію температуры кипѣнія бензольныхъ растворовъ также вполне подтвердило этотъ результатъ. Слѣдующая таблица 48 представляетъ результаты наблюденій, при чемъ столбецъ I обозначаетъ количество въ граммахъ прибавленнаго соединенія къ 43,5 грамм. бензола, столбецъ II представляетъ наблюдаемое повышеніе температуры кипѣнія и столбецъ III даетъ вычисленный, по даннымъ столбцовъ I и II, молекулярный вѣсъ.

Таблица 48-я.

№	I.	II.	III.
1.	1,7640	0,564	192
2.	2,4690	0,764	199
3.	3,0159	0,949	195

Въ параллель съ послѣдними опытами небезынтересно будетъ привести результаты опредѣленія молекулярнаго вѣса въ бензольномъ растворѣ, какъ для трифенилметана, такъ и пикриновой кислоты — двухъ веществъ, которыя даютъ соединенія, аналогичныя по свойствамъ β -нафтолпикрату. Нижеслѣдующая таблица 49-я представляетъ результаты опредѣленій молекулярнаго вѣса для трифенилметана. Въ столбцѣ I дается количество трифенилметана, прибавленнаго къ 43,95 грамм. бензола, столбецъ II представляетъ наблюдаемыя повышенія температуры кипѣнія и столбецъ III даетъ молекулярный вѣсъ трифенилметана, вычисленный по даннымъ I и II столбцовъ.

Таблица 49-я.

№	I.	II.	III.
1.	0,5412	0,160	205,5
2.	1,7554	0,407	262,0
3.	2,6982	0,590	277,8
4.	3,4690	0,785	268,4

Эта таблица показываетъ, что трифенилметанъ обладаетъ въ бензолѣ нормальнымъ молекулярнымъ вѣсомъ: опытъ даетъ въ среднемъ 253,4 вмѣсто 244.

Въ нижеслѣдующей таблицѣ приведены данныя для опредѣленія молекулярнаго вѣса пикриновой кислоты въ бензольномъ растворѣ: въ столбцѣ I здѣсь даются въ граммахъ количества пикриновой кислоты, прибавленной къ 44,05 грамм. бензола, столбецъ II даетъ наблюдаемыя повышенія температуры кипѣнія и столбецъ III — молекулярный вѣсъ пикриновой кислоты, вычисленный по даннымъ первыхъ двухъ столбцовъ.

ТАБЛИЦА 50-я.

№	I.	II.	III.
1.	0,5412	0,160	224,8
2.	1,7554	0,407	267,5
3.	2,2100	0,551	243,1
4.	2,6982	0,590	277,2
5.	3,4690	0,785	267,8
6.	4,6028	1,055	264,4

Мы видимъ, что по этимъ даннымъ пикриновая кислота обладаетъ нормальнымъ вѣсомъ въ бензольномъ растворѣ.

Изъ выше приведенныхъ таблицъ 49 и 50 слѣдуетъ, что если бы мы стали примѣнять методъ опредѣленія молекулярнаго вѣса съ цѣлью рѣшить вопросъ, образуетъ ли трифенилметанъ или пикриновая кислота соединеніе съ бензоломъ, то не могли бы получить опредѣленнаго отвѣта: дѣло обстоитъ здѣсь такъ, какъ и въ томъ случаѣ, еслибы указанные вещества вовсе не давали соединенія съ бензоломъ.

Совершенно иная картина наблюдается въ случаѣ β -нафтолпикрата въ бензольномъ растворѣ. Здѣсь, по величинѣ молекулярнаго вѣса, мы могли бы уже заключить о способности этихъ веществъ образовать β -нафтолпикратъ и даже приблизительно могли бы указать степень диссоціаціи его въ растворѣ.

Между соединеніями, каковы β -нафтолпикратъ, трифенилметанбензолятъ и бензолпикратъ нѣтъ никакой принципиальной разницы, а если отношеніе ихъ къ методу опредѣленія молекулярнаго вѣса различно, то это объясняется тѣмъ, что въ двухъ послѣднихъ случаяхъ мы опредѣляемъ молекулярный вѣсъ въ томъ же растворителѣ, съ которымъ образуется данное соединеніе.

Если послѣдній результатъ мы перенесемъ на гидраты, аммоніакаты и тому подобныя соединенія, то увидимъ, что установленіе существованія напр. гидратовъ, при помощи методовъ опредѣленія молекулярнаго вѣса, можетъ быть производимо непремѣнно въ другомъ растворителѣ, какъ напр. для гидратовъ въ уксусной кислотѣ (у Пиккеринга), а не въ водѣ. Послѣдній результатъ стоитъ въ соотвѣтствіи также съ изслѣдованіемъ Патерно и Назиини¹⁾ (случай нафталинпикрата въ бензольномъ растворѣ) и Беренда²⁾ (случай фенантренпикрата въ алкогольномъ растворѣ).

Возвращаясь снова къ приложенію закона дѣйствія массъ къ изучаемой реакціи въ бензольномъ растворѣ, мы видимъ, что и здѣсь этотъ законъ позволилъ намъ прослѣдить количественно равновѣсіе между различными родами молекулъ въ жидкой фазѣ, и вмѣстѣ съ тѣмъ указать, въ какомъ состояніи находится растворенное вещество. Мы видимъ, что въ равновѣсіи съ твердою фазою растворъ въ молекулярныхъ отношеніяхъ β -нафтолпи-

1) Gazz. Chem. 19, 202, 1889.

2) Zeitschr. f. Phys. Chem. 9, 405; 10, 265 (1892).

крата содержитъ только около 29% недиссоціированныхъ молекулъ. Это количество, сравнительно съ тѣмъ, которое мы видѣли въ случаѣ воднаго раствора, весьма велико и достаточно для того, чтобы окрасить бензольный растворъ въ красный цвѣтъ самаго соединенія, что не наблюдается въ случаѣ воднаго раствора, окраска котораго почти не отличается отъ цвѣта раствора пикриновой кислоты.

Далѣе слѣдуетъ указать на то, что реакція между β -нафтоломъ и пикриновой кислотой не осложняется замѣтнымъ образомъ тѣмъ, что пикриновая кислота даетъ соединеніе съ бензоломъ. Это объясняется, конечно, почти полною диссоціаціею бензолпикрата въ бензольномъ растворѣ, что находится въ полномъ соотвѣтствіи съ результатами, полученными нами съ точки зрѣнія правила фазъ.

Величины постоянной равновѣсія, какъ для воднаго, такъ и для бензольнаго растворовъ, намъ теперь извѣстны; мы знаемъ, что эта постоянная не зависитъ отъ количества реагирующихъ веществъ: на величину ея оказываютъ вліяніе лишь температура и природа растворителя.

Вліяніе температуры на постоянную равновѣсія определено Фантъ-Гоффомъ и нашло себѣ выраженіе въ его извѣстной формулѣ (см. стр. 64), представляющей тепловой эффектъ химической реакціи, какъ функцію отъ температуры и постоянной равновѣсія. Справедливость формулы Фантъ-Гоффа доказана уже многими опытными изслѣдованіями и мы примѣнили ее выше для вычисленія теплового эффекта реакціи между β -нафтоломъ и пикриновой кислотой въ водномъ растворѣ.

Вліяніе другого фактора на постоянную равновѣсія не составляло до настоящаго времени предмета опытныхъ изслѣдованій, такъ какъ очень трудно было найти подходящій матеріалъ. Съ теоретической же стороны этотъ вопросъ рѣшенъ Нернстомъ, который связалъ этотъ вопросъ съ ученіемъ о равновѣсіи между различными родами молекулъ въ двухъ несмѣшивающихся жидкостяхъ. Количественное определеніе вліянія на постоянную равновѣсія природы растворителя весьма важно, такъ какъ вмѣстѣ съ рѣшеніемъ этого вопроса определяется количественно вліяніе растворителя на ходъ совершающагося въ немъ химическаго превращенія, и если, благодаря формулѣ Фантъ-Гоффа, постоянная равновѣсія пріобрѣтаетъ значеніе весьма важной физической величины, то, въ случаѣ опытнаго подтвержденія теоріи Нернста, постоянная равновѣсія явится необходимой величиной, рисующей въ числовой мѣрѣ, такъ сказать, химическую сторону превращенія.

Въ дальнѣйшемъ сначала изложимъ вопросъ о равновѣсіи различныхъ родовъ молекулъ, распределенныхъ въ двухъ несмѣшивающихся жидкостяхъ, а затѣмъ перейдемъ къ теоріи Нернста и ея опытной повѣркѣ.

ГЛАВА V.

Определение влияния растворителя на ходъ химическаго превращенія; совмѣстное приложеніе закона дѣйствія массъ и правила фазъ къ рѣшенію этого вопроса.

Условія равновѣсія различныхъ родовъ молекулъ въ двухъ несмѣшивающихся жидкостяхъ. Какъ извѣстно, законъ Генри-Дальтона, состоящій въ томъ, что между концентраціями пара въ газообразномъ состояніи и въ индифферентной жидкости существуетъ постоянное отношеніе, — коэффициентъ распределенія, — можетъ быть примѣненъ къ случаю растворенія вещества въ несмѣшивающихся жидкостяхъ, какъ показали еще опыты Бертелло и Юнгфлейша (1872 г.). Профессоръ Нернстъ доказалъ, что этотъ законъ долженъ быть формулированъ такимъ образомъ, что коэффициентъ распределенія сохраняетъ свое постоянное значеніе лишь при примѣненіи къ одинаковымъ родамъ молекулъ. Благодаря этой поправкѣ, законъ распределенія сохраняетъ свою силу во всѣхъ возможныхъ случаяхъ, и, главнымъ образомъ, въ примѣненіи къ распределенію вещества между двумя несмѣшивающимися жидкостями. На опытѣ законъ распределенія былъ подтвержденъ какъ самимъ ¹⁾ Нернстомъ (1891 г.), такъ и его учениками Роловымъ, особенно Гендриксеномъ ²⁾ и др., также, нѣсколько позднѣе Нернста, А. А. Яковкинымъ ³⁾.

Для того, чтобы видѣть, какъ далеко находитъ себѣ подтвержденіе правило Нернста о постоянствѣ коэффициента распределенія для одного и того же рода молекулъ, мы выбрали наиболѣе сложный примѣръ, именно, распределеніе уксусной кислоты между водою и бензоломъ. Усложненіе обусловливается здѣсь тѣмъ, что въ обоихъ растворителяхъ пикриновая кислота содержится различно: въ бензольномъ растворѣ она состоитъ частью изъ двойныхъ молекулъ $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, частью изъ простыхъ CH_3COOH ; въ водномъ же растворѣ двойныхъ молекулъ почти нѣтъ, частью растворъ состоитъ изъ простыхъ молекулъ CH_3COOH , частью же изъ іоновъ CH_3COO и H . Посмотримъ теперь, останется ли коэффициентъ распределенія постояннымъ, напр. для простыхъ молекулъ CH_3COOH ?

Определенія распределенія уксусной кислоты между водою и бензоломъ были произведены обычнымъ путемъ. Водный растворъ уксусной кислоты взбалтывался съ бензоломъ при обыкновенной температурѣ (около 16°C), пока не устанавливалось равновѣсіе, на что требовалось нѣсколько минутъ, и затѣмъ оба раствора титровались баритовой водою (соотвѣтствующаго титра). Слѣдующая таблица 51 представляетъ результаты опытовъ и здѣсь

1) Zeitschr. f. Phys. Chem. 8, 110, (1891).

2) Zeitschr. f. Anorg. Chem. 13, 73 (1897).

3) Ж. Р. Ф.-Х. О. 1896 г.

столбецъ I обозначаетъ общую концентрацію уксусной кислоты въ граммомолекулахъ въ водномъ растворѣ, столбецъ II — соответствующее количество ея въ бензолѣ и столбецъ III — отношеніе концентрацій столбцовъ I и II.

Таблица 51-я.

№	I.	II.	III.
1.	2,635	0,1843	14,3
2.	1,191	0,0500	23,9
3.	0,224	0,00406	55,1
4.	0,110	0,00181	60,7
5.	0,0334	0,000417	80,1

Мы видимъ изъ столбца III, что о постоянствѣ отношеній не можетъ быть и рѣчи, да оно и понятно, такъ какъ въ столбцахъ I и II мы имѣемъ общія концентраціи, а не концентраціи какого нибудь отдѣльнаго рода молекулъ.

Исключимъ сначала вліяніе электролитической диссоціаціи въ водномъ растворѣ и вычислимъ изъ общей концентраціи концентрацію только для недиссоціированныхъ молекулъ. Для этого воспользуемся данными для молекулярной электропроводности растворовъ уксусной кислоты по Фантъ-Гоффу и Рейхеру¹⁾ для 14,1°. Въ нижеслѣдующей таблицѣ столбецъ I обозначаетъ 100 α , гдѣ α есть степень диссоціаціи для соответствующаго разведенія; столбецъ II даетъ концентрацію простыхъ молекулъ CH_3COOH , вычисленную по обычной формулѣ (концентрація недиссоціированныхъ родовъ молекулъ равна общей концентраціи, умноженной на $(1 - \alpha)$), и столбецъ III представляетъ отношеніе концентрацій въ водѣ и бензолѣ. Такъ какъ степень диссоціаціи точно извѣстна для послѣднихъ трехъ опытовъ (3, 4 и 5 таблицы 51), то только эти послѣдніе и приводятся въ таблицѣ 52.

Таблица 52-я.

№	I.	II.	III.
3.	0,72	0,222	54
4.	1,14	0,109	55
5.	20,2	0,0267	64

Отношеніе чиселъ столбца III и здѣсь очень далеки отъ того, чтобы быть названными постоянными, хотя здѣсь они уже ближе другъ къ другу, чѣмъ въ предшествующей таблицѣ 51. Это и понятно, такъ какъ мы исключили вліяніе электролитической диссоціаціи въ водномъ растворѣ и не приняли еще въ расчетъ того обстоятельства, что уксусная кислота въ бензольномъ растворѣ состоитъ частью изъ двойныхъ молекулъ. Чтобы найти коэффициентъ

1) Nernst, Theoretische Chemie изд. 1893 г., стр. 401. Zeitschr. f. Phys. Chem. 2, 779 (1889).

распределенія для простыхъ молекулъ, мы снова должны обратиться къ закону дѣйствія массъ. Обозначимъ концентрацію β -нафта въ водѣ черезъ c_1 , тогда концентрація простыхъ молекулъ въ бензолѣ равна $\frac{c_1}{k_1}$, гдѣ k_1 — коэффициентъ распределенія для простыхъ молекулъ. Общая концентрація простыхъ и двойныхъ молекулъ въ бензолѣ пусть c_2 , откуда концентрація двойныхъ молекулъ въ бензолѣ равна $c_2 - \frac{c_1}{k_1}$. Примѣнимъ теперь законъ дѣйствія массъ къ случаю равновѣсія простыхъ и двойныхъ молекулъ въ бензольномъ растворѣ. Обозначая черезъ K постоянную равновѣсія, мы получаемъ слѣдующее уравненіе изотермы:

$$K \left(c_2 - \frac{c_1}{k} \right) = \left(\frac{c_1}{k} \right)^2.$$

Для двухъ другихъ концентрацій, напр. C_1 и C_2 , уравненіе изотермы имѣетъ видъ

$$K \left(C_2 - \frac{C_1}{k} \right) = \left(\frac{C_1}{k} \right)^2.$$

Такъ какъ величина постоянной равновѣсія можетъ быть принята за независимую отъ разведенія, то два вышеприведенныя уравненія даютъ возможность опредѣлить коэффициентъ распределенія. Такимъ образомъ, для этой величины получаемъ слѣдующее выраженіе:

$$k = \frac{C_1 c_1 (C_1 - c_1)}{C_1^2 c_2 - c_1^2 C_2}.$$

Примѣняя послѣднюю формулу къ вычисленію коэффициента распределенія простыхъ молекулъ CH_3COOH между водою и бензоломъ, мы получимъ слѣдующія данныя, которыя сопоставлены въ таблицѣ 53, гдѣ столбецъ I обозначаетъ №№ тѣхъ опытовъ, изъ данныхъ которыхъ (табл. 52) вычисленъ коэффициентъ распределенія, а II — соотвѣтствующую величину коэффициента распределенія.

ТАБЛИЦА 53-я.

№	I.	II.
1.	3 и 4	66,6
2.	4 » 5	65,0
3.	3 » 5	65,4

Большаго согласія между числами столбца II едва ли можно требовать; мы можемъ утверждать поэтому, что постоянство коэффициента распределенія, по крайней мѣрѣ, въ области разведенныхъ растворовъ, несомнѣнно представляетъ одинъ изъ болѣе точныхъ «предѣльныхъ» законовъ.

Убѣдившись въ справедливости правила Нернста о коэффициентѣ распределенія, мы перейдемъ теперь къ изложенію ученія объ участіи растворителя въ химической реакціи, основаннаго на этомъ правилѣ.

Теорія участія растворителя въ химической реакціи и опытное ея доказательство. — Общая теорія, состоящая существенно въ томъ, что, по величинѣ постоянной равновѣсія въ данномъ растворителѣ и по величинѣ коэффициентовъ распредѣленія реагирующихъ родовъ молекулъ по отношенію ко второму растворителю, возможно вычислить постоянную равновѣсія въ этомъ второмъ растворителѣ, была развита Нернстомъ въ 1891—1893 гг.¹⁾

Чтобы видѣть, какую роль играетъ законъ распредѣленія при сужденіи объ измѣненіи величины постоянной равновѣсія въ зависимости отъ растворителя, рассмотримъ простѣйшій случай. Пусть мы имѣемъ соединеніе AB , которое распадается на двѣ составныя части A и B . Обозначая соотвѣтствующія концентраціи черезъ c_1, c_2, c_3 , мы получимъ для уравненія изотермы равновѣсія выраженіе:

$$K_1 c_1 = c_2 c_3, \dots \dots \dots (1)$$

гдѣ K_1 есть постоянная величина, характеризующая ту среду, въ которой происходитъ реакція.

Обозначая черезъ K_2 постоянную для второй среды и соотвѣтствующія концентраціи тѣхъ же родовъ молекулъ — черезъ c'_1, c'_2 и c'_3 , получаемъ аналогичное уравненіе изотермы диссоціаціи

$$K_2 c'_1 = c'_2 c'_3 \dots \dots \dots (2)$$

Законъ распредѣленія даетъ слѣдующія соотношенія между концентраціями въ первой и во второй средѣ:

$$\frac{c_1}{c'_1} = k_1, \quad \frac{c_2}{c'_2} = k_2 \quad \text{и} \quad \frac{c_3}{c'_3} = k_3, \dots \dots \dots (3)$$

гдѣ k_1, k_2 и k_3 — постоянные коэффициенты распредѣленія. Дѣля уравненіе (1) на (2) и принимая во вниманіе уравненіе (3), получимъ:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{k_2 k_3}{k_1},$$

откуда

$$K_1 = K_2 \frac{k_2 k_3}{k_1},$$

т. е., если мы знаемъ постоянную равновѣсія въ одной средѣ и коэффициенты распредѣленія реагирующихъ родовъ молекулъ между этою средою и нѣкоторою другою, то можемъ вычислить постоянную равновѣсія для этой второй среды.

Въ нашемъ случаѣ реакція между β -нафтоломъ и пикриновой кислотой мы изберемъ слѣдующій путь для опытной повѣрки вышеизложенной теоріи. Обозначая концентраціи реагирующихъ родовъ молекулъ β -нафтолпикрата черезъ NP , пикриновой кислоты — черезъ

1) Zeitschr. f. Phys. Chem. 8, 138 (1891), 9, 345 (1892). | кинъ, Zeitschr. f. Physik. Chem. 20, 521.
Nernst. Theoretische Chemie 1893, 397. Ср. Яков-
Зав. Физ.-Мат. Отд.

P и β -нафтола — черезъ N съ соответствующими значками для бензольнаго раствора — B и для воднаго раствора — w , мы получаемъ слѣдующія два уравненія изотермъ равновѣсія:

$$\text{для бензольнаго раствора: } K_B \cdot [NP]_B = [P]_B [N]_B$$

$$\text{и для воднаго раствора: } K_w \cdot [NP]_w = [P]_w [N]_w.$$

Для эти два равенства другъ на друга, мы получаемъ ничто иное, какъ основное равенство теоріи, лишь представленное въ нѣсколько иномъ видѣ:

$$\frac{K_B}{K_w} \frac{[NP]_B}{[NP]_w} = \frac{[P]_B}{[P]_w} \frac{[N]_B}{[N]_w}.$$

Если это равенство справедливо, то мы можемъ вычислить любую изъ восьми величинъ, когда семь остальныхъ извѣстны. Въ нашемъ случаѣ мы вычислимъ величину $[NP]_w$, опредѣливши опытнымъ путемъ всѣ остальные величины и затѣмъ посмотримъ, отвѣчаетъ ли дѣйствительности полученное такимъ образомъ число? Величина эта есть концентрація недиссоціированнаго β -нафтолпикрата въ водномъ растворѣ и ее можно взять для насыщеннаго раствора. Для вычисленія ея значенія, согласно основному уравненію изложенной теоріи, мы должны опредѣлить опытнымъ путемъ слѣдующія величины: а) K_B — постоянную равновѣсія въ бензольномъ растворѣ; б) K_w — постоянную равновѣсія въ водномъ растворѣ; в) $[NP]_B$ — концентрацію недиссоціированнаго β -нафтолпикрата для насыщеннаго бензольнаго раствора; д) $\frac{[P]_B}{[P]_w}$ — коэффициентъ распредѣленія простыхъ молекулъ пикриновой кислоты между бензоломъ и водою и е) $\frac{[N]_B}{[N]_w}$ — коэффициентъ распредѣленія β -нафтола между бензоломъ и водою.

а) K_B — постоянная равновѣсія для реакціи между β -нафтолпикратомъ и пикриновой кислотой въ бензольномъ растворѣ дана нами выше (стр. 74) для температуры $29,5^\circ$ и равняется для 100 куб. сант. раствора 18220.

б) K_w — постоянная равновѣсія между β -нафтоломъ и пикриновой кислотой въ водномъ растворѣ дана нами выше на стр. 64 и для температуры 29° — $29,5^\circ$ равна 4466.

в) $[NP]_B$ — концентрація недиссоціированныхъ молекулъ β -нафтолпикрата въ насыщенномъ бензольномъ растворѣ для температуры $29,5^\circ$, въ 10 куб. сант., равна $1045 \times (1 - 0,7105) = 302,5$ или, круглымъ числомъ, для 100 куб. сант. 3030 грамм-молекулъ, умноженныхъ на 10^6 , согласно даннымъ стр. 74.

д) $\frac{[P]_B}{[P]_w}$ — коэффициентъ распредѣленія пикриновой кислоты между бензоломъ и водою опредѣлялся по выше (стр. 78 и 79) описанному методу для опредѣленія коэффициента распредѣленія уксусной кислоты. Результаты приведены въ слѣдующей таблицѣ, гдѣ въ столбцѣ I дается концентрація (нормальное содержаніе) пикриновой кислоты въ бензолѣ, въ столбцѣ II — соответствующая концентрація въ водѣ, въ столбцѣ III — молекулярный объемъ пикриновой кислоты въ водѣ, въ столбцѣ IV — степень электролитической диссоціаціи

пикриновой кислоты въ водѣ, вычисленная согласно величинамъ для степени диссоціаціи стр. 66, въ столбцѣ V — приведенъ коэффициентъ распредѣленія нормальныхъ молекулъ пикриновой кислоты между бензоломъ и водою.

Таблица 54-я.

№	I.	II.	III.	IV.	V.
1.	0,09401	0,02409	41	0,9018	39
2.	0,07790	0,02080	48	0,9101	41
3.	0,06339	0,01963	51	0,9138	37
4.	0,06184	0,01882	53	0,9161	39
5.	0,03590	0,01320	76	0,9353	42
6.	0,01977	0,00973	103	0,9474	39

Столбецъ V показываетъ, что коэффициентъ распредѣленія, въ среднемъ, равняется 39. Последний результатъ можетъ быть подтвержденъ еще слѣдующими опытами. Изъ данныхъ столбца IV мы видимъ, что пикриновая кислота очень далеко диссоциирована въ водномъ растворѣ и, вслѣдствіе этого, концентрація недиссоциированныхъ молекулъ представляется малыми величинами. Последнюю мы можемъ увеличить, прибавивъ къ раствору электролитъ съ общимъ іономъ, напр. пикриновокалиевую соль. Если α — степень электролитической диссоціаціи пикриновой кислоты и β — соответствующая величина для калиевой соли, далѣе, общая концентрація пикриновой кислоты — a и калиевой соли — h , то получаемъ слѣдующія два уравненія изотермъ равновѣсія:

$$\text{безъ прибавки калиевой соли} \quad - a (1 - \alpha) = K (a\alpha)^2,$$

$$\text{и съ прибавкой калиевой соли} \quad - x = K a \alpha (a\alpha + h\beta).$$

гдѣ x — концентрація недиссоциированныхъ молекулъ пикриновой кислоты, послѣ прибавленія калиевой соли. Последнія два уравненія позволяютъ вычислить x на основаніи слѣдующаго равенства

$$x = \frac{(1 - \alpha)(a\alpha + h\beta)}{\alpha}.$$

При нашихъ опытахъ, мы просто прибавляли къ раствору пикриновой кислоты титрованный растворъ ѣдкаго кали и, такъ какъ калиевая соль трудно растворима въ водѣ, то удалось произвести опыты только при двухъ концентраціяхъ. Слѣдующая таблица представляетъ сопоставленіе полученныхъ результатовъ, при чемъ столбецъ I обозначаетъ молекулярный объемъ калиевой соли въ растворѣ, столбецъ II — степень электролитической диссоціаціи, вычисленную по даннымъ Оствальда для электропроводности пикриновонатріевой соли¹⁾, столбецъ III — концентрацію пикриновой кислоты въ бензольномъ растворѣ, стол-

1) Zeitschr. f. Phys. Chem. 1, 82 (1887).

бець IV — общую концентрацію въ водномъ растворѣ, столбець V — концентрацію недиссоциированныхъ молекулъ пикриновой кислоты, вычисленную по вышеприведенной формулѣ и, наконецъ, столбець VI даетъ искомый коэффициентъ распределенія.

Таблица 55-я.

№	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
1.	64	0,9301	0,0838	0,0162	0,00233	37
2.	106	0,9489	0,0831	0,0169	0,00203	40

Мы видимъ, что данныя столбца VI, хотя они и вычислены по формулѣ, имѣющей, что само собой понятно, только характеръ перваго приближенія, вполне подтверждаютъ полученную нами выше величину — 39 для коэффициента распределенія нормальныхъ молекулъ пикриновой кислоты между бензоломъ и водою.

е) $\frac{[N]_B}{[N]_w}$ — коэффициентъ распределенія β -нафтола между бензоломъ и водою могъ быть определенъ лишь особыми специальными приемами. Дѣло въ томъ, что очень много β -нафтола переходитъ въ бензольный растворъ и очень мало находится его въ водѣ, и потому очень затруднительно определять это послѣднее количество. При определеніи его мы примѣняли различные методы. Въ однихъ случаяхъ 50 куб. сант. бензольнаго раствора β -нафтола взбалтывалось съ 1000 куб. сант. воды, бензольный слой анализировался при испареніи бензола и взвѣшиваніи оставшагося β -нафтола (опыты 1 и 3 нижеслѣдующей таблицы) или же, какъ въ опытѣ 2, мы анализировали содержаніе β -нафтола въ водномъ растворѣ по выработанному нами методу титрованія іоднымъ растворомъ. Наконецъ, для определенія коэффициента распределенія могли послужить намъ величины растворимости β -нафтола въ бензолѣ и водѣ, извѣстныя намъ, напр., для температуры 12,5° (данныя опытовъ таблицы 5, стр. 10, для бензольныхъ растворовъ и таблицы 35, стр. 62, для водныхъ растворовъ). Слѣдующая таблица представляетъ результаты опытовъ, при чемъ столбець I обозначаетъ количества β -нафтола въ граммахъ въ 10 куб. сант. бензольнаго раствора, столбець II — количества его въ 10 куб. сант. воднаго раствора и столбець III даетъ коэффициентъ распределеній, представляющій прямо отношеніе общихъ концентрацій, такъ какъ β -нафтоль въ обоихъ растворителяхъ обладаетъ нормальнымъ молекулярнымъ вѣсомъ.

Таблица 56-я.

№	I.	II.	III.
1.	0,09200	0,001450	64
2.	0,10171	0,001610	63
3.	0,18650	0,002525	72
4.	0,30330	0,004400	69

По даннымъ столбца III, для средней величины коэффициента распределенія мы получаемъ 67.

Теперь всѣ необходимыя величины для опредѣленія $[NP]_w$ — растворимости недиссоциированного β -нафтолпикрата въ водномъ растворѣ, изъ основнаго равенства изложенной выше теоріи, намъ извѣстны. Подставляя вмѣсто буквъ ихъ значенія въ равенство

$$\frac{K_B [NP]_B}{K_w [NP]_w} = \frac{[P]_B [N]_B}{[P]_w [N]_w},$$

мы имѣемъ

$$\frac{18220}{4466} \cdot \frac{3030}{[NP]_w} = 39.67,$$

откуда слѣдуетъ для $[NP]_w$, т. е. растворимости недиссоциированного β -нафтолпикрата, 4,7 граммомолекулы, умноженной на 10^6 , въ 100 куб. сант. воднаго раствора.

Если основное уравненіе нашей теоріи, а слѣдовательно и самая теорія, вѣрны, то мы должны получить на опытѣ число близкое къ теоретическому. Для полученія величины растворимости недиссоциированного β -нафтолпикрата въ водномъ растворѣ намъ представляются три способа, соотвѣтственно тремъ частямъ изотермы равновѣсія.

1) Если мы имѣемъ насыщенный водный растворъ въ равновѣсіи съ двумя тѣлами, лежащими на днѣ — пикриновой кислотой и β -нафтолпикратомъ, то содержаніе пикриновой кислоты въ растворѣ, въ граммомолекулахъ, представитъ сумму растворимости пикриновой кислоты и β -нафтолпикрата. Разница этой величины съ растворимостью чистой пикриновой кислоты и дастъ намъ общую растворимость β -нафтолпикрата. Въ нижеслѣдующихъ таблицахъ приведены опыты опредѣленія растворимости, какъ въ томъ случаѣ, когда тѣломъ, лежащимъ на днѣ, является одна пикриновая кислота, такъ равно и тогда, когда имѣются два тѣла, лежащія на днѣ. Опыты поставлены были параллельно при одной и той же температурѣ и при прочихъ одинаковыхъ условіяхъ.

а) Температура термостата, въ которомъ происходитъ вращеніе склянокъ съ растворомъ, 28° , растворъ баритовой воды, употребляемый для титрованія 0,0113 нормальнаго; точность дѣленій бюретки $\frac{1}{20}$ куб. сант. Таблица 57 представляетъ въ столбцѣ I число куб. с. баритовой воды, потребное для нейтрализованія 10 куб. с. раствора въ равновѣсіи съ пикриновой кислотой; столбецъ II содержитъ соотвѣтствующія числа для того случая, когда на днѣ находятся двѣ твердыя фазы PB и PN ; въ столбцѣ III приведена разница этихъ чиселъ.

ТАБЛИЦА 57-я.

№	I.	II.	III.
1.	52,82	53,37	0,55
	52,87	53,40	0,53
2.	52,72	53,27	0,55
	52,76	53,30	0,54

б) Температуры термостата 29° — $29,5^\circ$; титрованіе растворомъ баритовой воды

того же содержанія. Въ таблицѣ 58 (обозначеніе столбцовъ то же, что и въ предыдущей таблицѣ) приведены результаты опытовъ.

Таблица 58-я.

№	I.	II.	III.
1.	54,0	54,50	0,50
2.	54,22	54,44	0,22
3.	54,25	54,25	0,00

с) Температура термостата 29° — $29,5^{\circ}$, растворъ баритовой воды для титрованія 0,01351 нормального. Результаты сопоставлены въ таблицѣ 59.

Таблица 59-я.

№	I.	II.	III.
1.	46,30	46,75	0,45
2.	46,30	46,52	0,22

Данныя таблицъ 57, 58 и 59 показываютъ, что величина растворимости β -нафтолпикрата лежитъ въ предѣлахъ ошибки наблюденія, и требуется опредѣлить, стоитъ ли это въ согласіи съ полученной нами теоретической величиной.

Растворимость пикриновой кислоты по числамъ таблицъ 57 и 58 для $29,5^{\circ}$ равна, въ среднемъ, $6187 \text{ молекул} \times 10^{-6}$ въ 100 куб. сант. раствора. Для такого разведенія (молекулярный объемъ равняется 16) степень электролитической диссоціаціи получается, путемъ экстраполированія, равною примѣрно 0,85, откуда концентрація недиссоціированныхъ электролитически молекулъ пикриновой кислоты равна 928×10^{-6} граммомолекулъ. Согласно теоріи, концентрація пикриновой кислоты, насыщенной относительно двухъ тѣлъ, лежащихъ на днѣ, должна равняться $928 + 4,7 = 932,7$. Отъ полученной концентраціи недиссоціированныхъ молекулъ мы вернемся теперь къ общей концентраціи c , при помощи равенства

$$c(1 - 0,85) = 932,7,$$

откуда для общей концентраціи пикриновой кислоты мы получаемъ $c = 6218$. Измѣненіе концентраціи, соответствующей общей растворимости β -нафтолпикрата, равняется только $31 \cdot 10^{-6}$ на 100 куб. сант. раствора или, что то же, 0,00031 нормального. Послѣдній результатъ показываетъ, что подобное измѣненіе дѣйствительно должно лежать въ предѣлахъ ошибки измѣренія и если мы здѣсь не находимъ количественнаго подтвержденія нашей теоріи, то все же полученный результатъ стоитъ въ полномъ соответствіи съ нею.

2) Растворимость β -нафтолпикрата мы можемъ опредѣлить также изъ разности между растворимостями: а) когда тѣломъ, лежащимъ на днѣ, являются вмѣстѣ β -нафтолпикратъ и β -нафтолъ и б) — когда тѣломъ, лежащимъ на днѣ, является одинъ β -нафтолъ. Мы знаемъ

уже, что въ этомъ случаѣ разни́ца ($a - b$) для β -нафтола достигаетъ сравнительно большой величины: по опытамъ таблицы 39-й — 133 граммомолекулы и по опытамъ таблицы 38-й — 150 граммомолекулы, т. е. величина, которую мы можемъ опредѣлить съ достаточною, сравнительно, точностью (см. стр. 66). Если мы вычислимъ изъ этихъ данныхъ концентрацію недиссоціированнаго β -нафтолпикрата, на основаніи того, что молекулярный объемъ пикриновой кислоты здѣсь равенъ 87 и степень электролитической диссоціаціи 0,9402, то мы получимъ (см. стр. 67) въ первомъ случаѣ, для растворимости β -нафтолпикрата, 7,9 молекулы, а во второмъ — 8,6 молекулы, выражая въ той же мѣрѣ, какъ и прежде. Эти числа вычислены далеко не точно, но, очевидно, они того же порядка, какъ и полученное нами теоретическое значеніе растворимости β -нафтолпикрата въ водномъ растворѣ.

3) Концентрацію недиссоціированнаго β -нафтолпикрата въ водномъ растворѣ мы можемъ вычислить на основаніи данныхъ для общей растворимости β -нафтолпикрата, при переменныхъ количествахъ составныхъ частей въ растворѣ, подобно тому, какъ мы это сдѣлали для вычисленія концентраціи β -нафтолпикрата въ бензольномъ растворѣ. Достаточное количество данныхъ для этого находится у насъ въ таблицѣ 44 (стр. 71). Числа, приведенныя тамъ, показываютъ, что величина постоянной равновѣсія сохраняетъ свое значеніе въ этой области изотермы, при чемъ растворимость недиссоціированнаго β -нафтолпикрата равна $8,25 \times 10^{-6}$ грамм. молекулъ на 100 куб. сант. раствора, что еще разъ подтверждаетъ основное уравненіе теоріи.

Кромѣ этихъ трехъ способовъ повѣрки теорій, предложенныхъ мною (Zeitschr. f. Phys. Chemie, 25), профессоръ Нернстъ пользуется инымъ еще методомъ сравненія вычисленныхъ величинъ съ опытными. Во второмъ изданіи «Теоретической химіи», вышедшемъ во время печатанія этой статьи (W. Nernst, Theoretische Chemie, 2 Auflage, 1898), онъ пишетъ слѣдующее (стр. 464):

«Von B. Kuriloff (Zeitschr. f. Phys. Chem. 25, 419, 1898) ist das oben aufgestellte allgemeine Theorem zum Gegenstande einer sehr gründlichen Untersuchung gemacht worden, deren Resultate wir jedoch etwas anders berechnen wollen, als vom Autor geschehen. Der erwähnte Forscher bestimmte das Gleichgewicht von festem β -Naphtolpikrat in Berührung einmal mit Wasser und sodann mit Benzol und ausserdem die Theilungskoeffizienten der reagirenden Molekulgattungen, so dass alle Daten zur Prüfung der Theorie vorhanden sind.

Die Bestimmung des Gleichgewichts in Wasser erfolgte durch Löslichkeitsbestimmungen. Es enthielt die Lösung 6,09 freies β -Naphtol und 8,80 freie Pikrinsäure, ausserdem noch 1,20 Pikrat, wenn letztere Substanz als Bodenkörper fungirte. Die Pikrinsäure ist bei diesen Versuchsbedingungen zu 94,6% elektrolytisch gespalten; das Produkt von freiem Naphtol und freier (nicht dissociirter) Pikrinsäure beträgt also $\mu_1 \mu_2 = 6,09 \cdot 8,80 (1 - 0,946) = 2,89$ Ferner sind die Koeffizienten der Vertheilung der letzterwähnten beiden Molekulgattungen zwischen Benzol und Wasser 67 für Naphtol und 39 für das nicht elektrolytisch gespaltene Molekül der Pikrinsäure, somit muss für Benzol der Werth von $\mu_1' \mu_2' = \mu_1 \mu_2 \cdot 67 \cdot 39 = 7550$

betragen und wenn beide Molekulgattungen in äquivalenten Menge vorhanden sind, so beträgt ihre Konzentration $c_0 = \sqrt{\mu_1' \mu_2'} = 86,9$.

Nun ergab sich aber die Löslichkeit des Pikrats in Benzol zu 104,5; die gesättigte Lösung dieser Substanz muss also zum Bruchtheile $\frac{c_0}{104,5} = 0,83$ gespalten sein, während die Untersuchung des Gleichgewichts mit Hülfe von Löslichkeitsbestimmungen bei Ueberschuss der einen oder anderen Komponente für den Dissociationsgrad der gesättigten Lösung 0,64 bis 0,85 ergab.

Wir haben also aus der Dissociation der am Pikrat gesättigten wässrigen Lösung und aus den Theilungskoeffizienten der Komponente berechnen können, wie viel an dissociirter Substanz eine an Pikrat gesättigte Lösung in Benzol enthielt.

Такимъ образомъ, намъ удалось, хотя и приблизительно, но все же опытнымъ путемъ выяснить вліяніе растворителя на измѣненіе постоянной равновѣсія. Четыре различныхъ способа обработки фактического матерьяла показываютъ, что есть возможность *предсказать* теченіе химической реакціи въ данномъ растворителѣ, если оно извѣстно для другого растворителя. Чтобы представить вполне ясно вліяніе каждаго растворителя въ отдѣльности на ходъ химическаго превращенія, въ немъ совершающагося, рассмотримъ полученные нами результаты одновременно какъ съ точки зрѣнія закона дѣйствія массъ, такъ и съ точки зрѣнія правила фазъ.

Совмѣстное приложеніе закона дѣйствія массъ и правила фазъ къ изученію вліянія растворителя на ходъ химическаго превращенія. Рассмотримъ сначала изотермы равновѣсія для бензольнаго раствора. На рис. 11 (стр. 43) изотермы эти представлены для различныхъ температуръ и, какъ мы знаемъ, состоятъ изъ трехъ вѣтвей: двухъ, соответствующихъ какъ тѣлу, лежащему на днѣ, одному изъ составляющихъ веществъ — пикриновой кислотѣ или β -нафтолу и третьей, гдѣ твердою фазою является β -нафтолпикратъ. Если черезъ a обозначимъ растворимость одного изъ составляющихъ и черезъ b — растворимость для того случая, когда растворъ находится въ равновѣсіи съ двумя твердыми фазами, то мы получимъ для концентраціи раствора, насыщеннаго β -нафтолпикратомъ, величину равную разности $b - a$. Эта послѣдняя есть концентрація недиссоціированныхъ молекулъ β -нафтолпикрата и, чѣмъ меньше эта разница сравнительно съ общей концентраціей β -нафтолпикрата въ растворѣ, определяемой центральной точкой средней вѣтви, тѣмъ больше будетъ степень диссоціаціи даннаго вещества.

Степень диссоціаціи β -нафтолпикрата, при $29,5^\circ$, какъ мы знаемъ изъ приложенія закона дѣйствія массъ, равна 0,71. По внѣшнему виду изотермъ равновѣсія для высшихъ температуръ мы можемъ съ полнымъ правомъ заключить, что указанная выше разница $b - a$ здѣсь еще меньше сравнительно съ общою растворимостью β -нафтолпикрата, а отсюда слѣдуетъ, что диссоціація β -нафтолпикрата въ бензольномъ растворѣ увеличивается съ температурой. Такимъ образомъ, положеніе изотермъ равновѣсія опредѣляетъ намъ характеръ равновѣсія между различными фазами, а побѣгъ этихъ кривыхъ даетъ возможность сдѣлать заключеніе о характерѣ равновѣсія въ самой жидкой фазѣ.

Столь замѣчательнаго результата мы достигли, такъ сказать, только при поверхностномъ разсмотрѣніи изотермъ равновѣсія въ связи съ данными, полученными на основаніи закона дѣйствія массъ. Болѣе детальное разсмотрѣніе, съ точки зрѣнія какъ правила фазъ, такъ и закона дѣйствія массъ, изотермъ равновѣсія дастъ намъ возможность сдѣлать новые и не менѣе интересные выводы.

Концентраціи β -нафтола и пикриновой кислоты, находящіяся въ равновѣсіи съ β -нафтолпикратомъ, равно какъ и съ бензолпикратомъ и β -нафтоломъ, а также и съ двумя твердыми фазами, приведены въ таблицѣ 45, столбцы I и II (стр. 73). Представимъ теперь эти концентраціи въ прямоугольной си-

стемѣ координатъ, принимая за ось абсциссъ концентраціи пикриновой кислоты и нанося на оси ординатъ концентраціи β -нафтола. Значеніе полученной нами кривой (рис. 14) намъ уже извѣстно: это есть кривая неполнаго равновѣсія, такъ какъ каждая система, ею представляемая, построена изъ трехъ веществъ при наличности трехъ фазъ. Эта кривая имѣетъ во многомъ аналогію со вторымъ типомъ кривыхъ (рис. 2, стр. 9) полного равновѣсія для системъ, построенныхъ изъ двухъ веществъ. Подобно тому, какъ тамъ точки K и K' , такъ и здѣсь точки

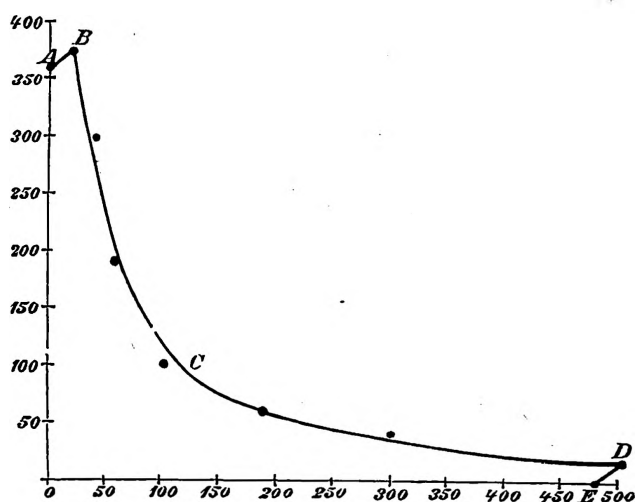


Рис. 14.

B и D , представляютъ равновѣсіе раствора при сосуществованіи двухъ твердыхъ фазъ. Тамъ, въ кривыхъ для полного равновѣсія, это — четверныя точки; здѣсь — это точки, соответствующія полному равновѣсію. Центральная точка въ наиболѣе типично выраженномъ случаѣ для кривыхъ полного равновѣсія, т. е. точка, для которой относительное содержаніе составныхъ частей въ растворѣ то же самое, какъ у тѣла, лежащаго на днѣ, соответствуетъ температурѣ плавленія соединенія. Въ нашихъ изотермахъ неполнаго равновѣсія подобная точка также существуетъ: на рис. 14 есть точка C , гдѣ относительное содержаніе составныхъ частей то же, какъ и у тѣла, лежащаго на днѣ. Назовемъ эту точку «симметрической» точкой и, подобно тому, какъ по отношенію къ температурѣ плавленія, мы характеризовали кривыя полного равновѣсія для системъ, построенныхъ изъ двухъ веществъ, и подраздѣляли такія кривыя на 3 типа, такъ здѣсь, по отношенію къ симметрической точкѣ, мы можемъ характеризовать изотермы неполнаго равновѣсія.

Типомъ первымъ подобнаго рода изотермъ будетъ служить тотъ случай, когда въ растворѣ не образуется никакого соединенія между составными частями. Здѣсь будутъ существовать только двѣ вѣтви для насыщенныхъ растворовъ обѣихъ составляющихъ: симметрической точки вовсе не будетъ наблюдаться, такъ какъ не существуетъ химическаго

соединения и обѣ вѣтви будутъ пересѣкаться въ точкѣ полного равновѣсія и, такимъ образомъ, эта послѣдняя будетъ играть роль четверной точки перваго типа кривыхъ равновѣсія въ системахъ, построенныхъ изъ двухъ веществъ.

Типъ второй кривыхъ неполнаго разнороднаго равновѣсія, представителемъ котораго явится изотерма для системы, построенной изъ пикриновой кислоты, β -нафтола и бензола, будетъ характеризоваться боковыми двумя вѣтвями, на которыхъ тѣломъ, лежащимъ на днѣ, будетъ одно изъ составляющихъ веществъ и третьею — центральной, гдѣ твердою фазою будетъ являться, образуемое составляющими, химическое соединеніе. Первые двѣ вѣтви отвѣчаютъ, въ кривыхъ полного равновѣсія, кривымъ плавленія компонентовъ, а центральная вѣтвь — кривой растворимости соединенія. Всѣ три вѣтви неполнаго равновѣсія пересѣкаются другъ съ другомъ въ точкахъ полного равновѣсія, гдѣ тѣломъ, лежащимъ на днѣ, являются двѣ твердыя фазы; эти точки отвѣчаютъ четвернымъ точкамъ на кривыхъ полного разнороднаго равновѣсія. По отношенію къ симметрической точкѣ, второй типъ кривыхъ характеризуется тѣмъ, что эта точка лежитъ между точками полного равновѣсія.

Типъ третій кривыхъ неполнаго разнороднаго равновѣсія будетъ отличаться отъ второго типа тѣмъ, что прежде чѣмъ будетъ наблюдаться симметрическая точка, выдѣлится новая твердая фаза и, такимъ образомъ, какъ стойкой формы равновѣсія, не будетъ вовсе возможности приготовить такого раствора, который бы заключалъ составныя части въ тѣхъ же самыхъ отношеніяхъ, какъ тѣло, лежащее на днѣ. Характеръ явленія тотъ же самый, какъ въ кривыхъ полного разнороднаго равновѣсія третьяго типа: тамъ, прежде чѣмъ наступаетъ плавленіе соединенія, выдѣляется новая твердая фаза и, точно также, не можетъ быть реализованъ растворъ съ тѣмъ относительнымъ содержаніемъ составныхъ частей, какое отвѣчаетъ твердой фазѣ.

Разсмотримъ теперь, которому типу, согласно нашей классификаціи, будетъ принадлежать случай равновѣсія между β -нафтоломъ и пикриновой кислотой въ водномъ растворѣ? Возьмемъ сначала общія концентраціи обѣихъ слагающихъ, неосвобожденныхъ отъ вліянія электролитической диссоціаціи, — другими словами, тѣ концентраціи, которыя получены нами непосредственно на опытѣ. Слѣдующая таблица 60 представляетъ намъ сопоставленіе этихъ концентрацій, причемъ столбецъ I обозначаетъ концентраціи β -нафтола и столбецъ II — концентраціи пикриновой кислоты.

Таблица 60-я.

№	I.	II.	
1.	609	0	(тверд. фаза N , см. табл. 37)
2.	729	1000	(" " " " " 37)
3.	742	1151	(" " N и NP , " " 39)
4.	733	1148	(" " NP , " " 38)
5.	609	1351	(" " " " " 38)
6.	499	1470	(" " " " " 42)
7.	261	2188	(" " " " " 38)

№	I.	II.	
8.	161	2884	(тверд. фаза NP , см. табл. 42)
9.	31	6218	(» » NP и PB , » стр. 86)
10.	0	6187	(» » BP , » » 86)

Нанеся данные этой таблицы на кривую (рис. 15), где на оси абсцисс откладываются концентрации пикриновой кислоты, а на оси ординат — концентрации β -нафтола, мы получаем систему $A'B'D'E'$.

Эта система состоит существенно из трех ветвей: одна — $A'B'$ отвечает β -нафтолу как твердой фазы, другая $B'D'$, имеющая наибольшее протяжение, отвечает β -нафтолпикрату как твердой фазы и третья $D'E'$, самая короткая, отвечает пикриновой кислоты как твердой фазы. Эти три ветви пересекаются в двух точках, представляющих

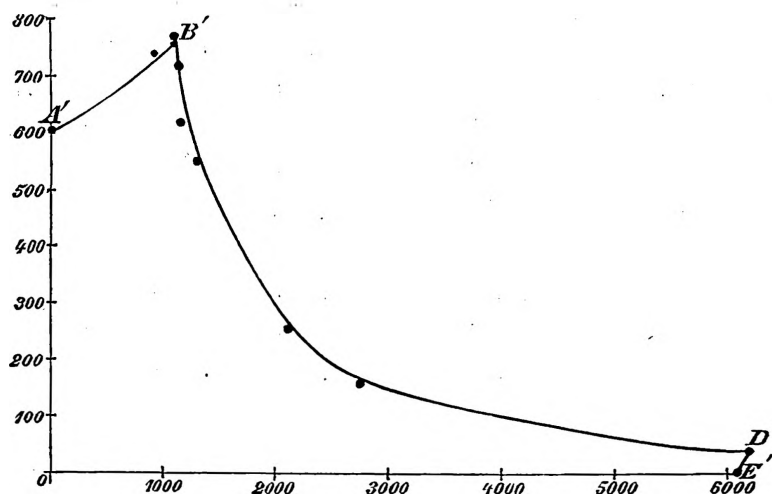


Рис. 15.

полное разнородное равновесие: в одной B' твердыми телами, лежащими на дне, являются β -нафтол и β -нафтолпикрат и в другой D' — также две твердые фазы: β -нафтолпикрат и пикриновая кислота (собственно бензолпикрат).

Что касается симметрической точки, то она здесь не может быть реализована: β -нафтолпикрат не может находиться в равновесии с раствором, содержащим одинаковое молекулярное количество компонентов; равновесие возможно лишь при присутствии в растворе значительного избытка пикриновой кислоты. Подобное отношение заставляет нас отнести этот случай равновесий к третьему типу или, в крайнем случае, рассматривать, как промежуточный член между типами вторым и третьим, подобно тому, как для случая кривых полного равновесия мы это делали для систем, построенных из пикриновой кислоты и бензола.

Сравнение кривых рис. 14 и 15, с точки зрения правила фаз, приводит к заключению, что влияние растворителя очень глубоко: равновесия в бензоле принадлежат к одному типу равновесий, а химическая реакция между тем же веществом в воде характеризуется уже другим типом равновесия. Чтобы выяснить, в чем лежит причина этого различия, обратимся теперь к рассмотрению равновесий в воде, пользуясь при этом концентрациями составных частей, уже освобожденными от влияния электролитической

диссоціаціи. Эти концентраціи сопоставлены нами въ таблицѣ 61 по даннымъ таблицъ 37, 39, 40 и 43. Столбецъ I обозначаетъ количество β -нафтола и столбецъ II — пикриновой кислоты въ граммомолекулахъ, умноженныхъ на 10^6 .

Таблица 61-я.

№	I.	II.	
1.	609	0	(твѣрд. фаза N см. табл. 37)
2.	615	54	(" " " " " 37)
3.	617	69	(" " N и NP , " " 39)
4.	604	69	(" " NP , " " 40)
5.	490	88	(" " " " " 40)
6.	386	100	(" " " " " 43)
7.	177	196	(" " " " " 40)
8.	93	308	(" " " " " 43)
9.	8	933	(" " NP и BP , " стр. 86)
10.	0	928	(" " PB , " " 86)

Нанося эти концентраціи на координатную бумагу, при чемъ на оси абсциссъ помѣщая концентраціи пикриновой кислоты, а на оси ординатъ — концентраціи β -нафтола, мы

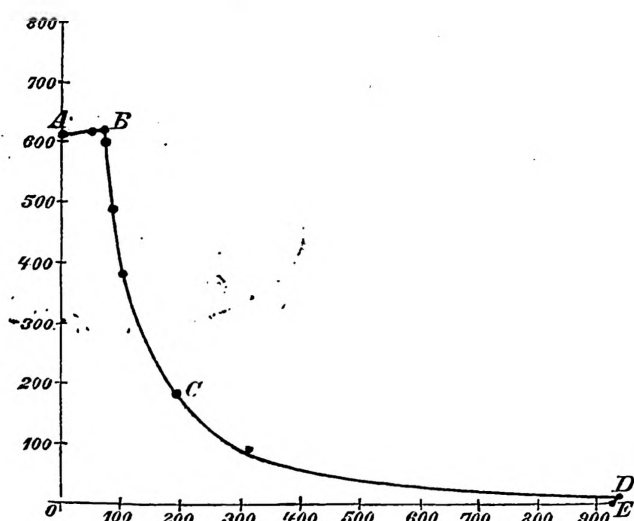


Рис. 16.

получаемъ систему кривыхъ, изображенную на рис. 16. Вѣтвь AB представляетъ равновѣсіе между насыщеннымъ растворомъ и β -нафтоломъ, какъ твердою фазою. Вѣтвь BD , имѣющая наибольшее развитіе, соответствуетъ равновѣсію между насыщеннымъ растворомъ и β -нафтолпикратомъ, какъ твердою фазою; наконецъ, вѣтвь DE представляетъ область пикриновой кислоты, какъ твердой фазы. Точка B соответствуетъ полному равновѣсію между двумя твердыми фазами — β -нафтоломъ и β -нафтолпикратомъ, при наличности раствора и пара; въ точкѣ D имѣютъ мѣсто также двѣ твердыя фазы —

β -нафтолпикратъ и пикриновая кислота (собственно бензолпикратъ).

Что касается симметрической точки, то она здѣсь также находитъ себѣ мѣсто, и положеніе ея опредѣляется между точками полного равновѣсія. Другими словами, здѣсь, когда мы пользуемся уже концентраціями, освобожденными отъ вліянія электролитической диссоціаціи, мы имѣемъ дѣло съ тѣмъ же самымъ случаемъ равновѣсія второго типа, который былъ установленъ для бензольнаго раствора.

Этотъ послѣдній выводъ имѣетъ существенное значеніе: мы видимъ здѣсь, что опытные результаты, взятые непосредственно, придаютъ теченію реакціи въ водномъ растворѣ совершенно иной характеръ, чѣмъ въ случаѣ бензольнаго раствора. Стоитъ намъ освободить общія концентраціи отъ вліянія электролитической диссоціаціи, и кривыя равновѣсія для обоихъ растворовъ принадлежатъ уже къ одному и тому же типу. Объясненіе вліянія на теченіе реакціи растворителя теперь передъ нами: оно состоитъ въ электролитической диссоціаціи реагирующихъ родовъ молекулъ.

Равновѣсія въ водномъ и бензольномъ растворахъ, принадлежа къ одному и тому же типу, будучи, такъ сказать, съ качественной стороны, одной и той же природы, отличаются со стороны количественной. Отличіе это объясняется тѣмъ, что обыкновенная диссоциирующая способность обоихъ растворителей различна: изъ приложенія закона дѣйствія массъ мы знаемъ уже, что степень обыкновенной диссоціаціи β -нафтолпикрата въ водномъ растворѣ равна 0,96 и въ бензольномъ — 0,71.

Вліяніе растворителя на теченіе химической реакціи опредѣляется, какъ мы видимъ, двумя факторами: во первыхъ, электролитическою диссоціаціею реагирующихъ составныхъ частей и, во вторыхъ, обыкновенною диссоціаціею образующагося соединенія. Но есть еще третій факторъ, извѣстный намъ уже изъ предыдущаго, именно, величина растворимости реагирующихъ родовъ молекулъ въ данномъ растворителѣ; разъ всѣ эти три фактора извѣстны, явится опредѣленнымъ также и теченіе химической реакціи въ этомъ растворителѣ.

