

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

ВО ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОМЪ ОТДѢЛЕНІИ.

CLASSE PHYSICO-MATHÉMATIQUE

Томъ I. № 6.

Volume I. № 6.

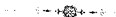
РАЗЛОЖЕНІЕ (ДИССОЦІАЦІЯ)
ХИМИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЙ,

ОБРАЗОВАННЫХЪ ПОГЛОЩЕНІЕМЪ АММІАКА СОЛЯМИ.

И. Курилова.

СЪ РИСУНКАМИ.

(Должено въ печать въ Физико-Математическомъ Отдѣленіи 14 Декабря 1894.)



С.-ПЕТЕРБУРГЪ. 1895. ST.-PÉTERSBOURG.

Продается у книжниковъ Императорской
Академіи Наукъ:
И. Глазунова, М. Еггера и Нопп. и Н. Л. Риккера въ
С.-Петербургѣ.
Н. Книппелъ въ Ригѣ.
Фегель (F. Haessel) въ Лейпцигѣ.

Commissionaires de l'Académie IMPÉRIALE des
Sciences:
MM. J. Glasounef, Eggers & Cie. et C. Höker à
St.-Petersbourg.
M. N. Kunnick à Riga.
Voss' Sortiment (G. Haessel) à Leipzig.

Цена: 1 рубль 50 коп. Prix: 3 M. 75 Fr.

Напечатано по распоряжению Императорской Академии Наук.

Инварь 1896.

Непримѣнный Секретарь, Академикъ *Н. Дубровинъ*.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

Одну из главнейших задач современной химии составляет изучение действия различных физических сил на ход химических превращений. Такое направление работ определялось историческим путем развития этой науки. Исходь за установлением основных законов, уравнивающих химические явления, открывается ряд исследований, имеющих целью уяснить влияние на ход химической реакции и даже на образовавшееся химическое соединение тепла, электричества и т. п. Все такие факторы обнаруживают значительное влияние на основную силу, изучаемую в химии, именно — силу химического сродства. Достаточно развернуть какой-нибудь учебник химии начала настоящего столетия, чтобы увидеть, что и в то уже время коималась великая роль физических факторов в ход химических превращений. Но хотя уже с давняго времени была ясна важность подобных исследований, однако самое изучение предмета шло медленно. Нечего и говорить о томъ, что влияние такой силы, как магнетизмъ, и до сихъ поръ является неизясненнымъ; даже действие теплоты на химическія соединения изучаеось сравнительно мало и односторонне. Знали напримеръ, что вещества, элементы которыхъ способны къ прямому соединению, образуются только при определенной температурѣ, а при высшей температурѣ происходитъ уже разложение ихъ. Въ то же время допускалось, что это разложение совершается безъ всякаго определенного закона. Этимъ объясняется тотъ успѣхъ, который имѣли статьи Сентъ-Клеръ-Девилля о разложении химическихъ соединений подъ влияниемъ тепла. Оказывалось, что такое разложение происходитъ по строго определеннымъ и весьма простымъ законамъ. Нельзя не согласиться съ Дюма, который приветствуетъ «блестящія и важныя» исследования («belles et importantes recherches») Сентъ-Клеръ-Девилля, какъ «одно изъ величайшихъ приобретений не только въ химіи, но и, вообще, въ естественной наукѣ»¹⁾. Дело въ томъ, что являлись разложения некоторыхъ веществъ

¹⁾ Dumas. Remarques sur l'affinité, Ann. d. Chim. Phys. (4). 15, p. 90.
Изв. Физ.-Мат. Общ.

вместо разложения которых сопровождается поглощением тепла, представлялось аналогичным явлению испарения жидкостей. Главная заслуга Девиля состояла во первых, в опытных доказательствах того, что разложение химических соединений может происходить ниже температуры их полного разложения, и, вторых, в указании характерной частности разложения, т. е. что, не смотря на одинаковыя условия, в коих находятся всё частицы тела, разложение ограничивается некоторым пределью.

Первая замечка Девиля, касавшаяся разложения химических соединений, появилась в 1837 году¹⁾; по времени окончательной утановки приведенной аналогии между явлениями испарения и разложения химических соединений должно считать 1866 год, когда вышел подробный трактат Девиля о диссоциации — таким именем назвали они этот ряд явлений разложения химических соединений (*Leçons sur la dissociation professées devant la Société Chimique 1864 — 1865. Paris 1866*).

Вслед за работами Девиля фактический материал по вопросу о разложении химических соединений начинает увеличиваться. Вместе с тем окончательно обособляются различные классы этих явлений, отличающиеся друг от друга, как по признакам извещения, так равно и с количественной и качественной стороны явления. В настоящее время, когда прошло уже тридцать лет после установки основного закона, резко выделяются следующие классы явлений:

- 1) диссоциация твердого тела, дающего газообразный продукт и твердое тело,
- 2) диссоциация твердого тела, дающего два или больше газообразных продукта и паровое,
- 3) диссоциация газообразного тела, при чем и продукты диссоциации суть тела газообразные.

Первые два случая явлений диссоциации носят общее название диссоциация неоднородной системы, а последний случай — диссоциация системы однородной. Подъ неоднородностью системы здесь, очевидно, разумется совместное присутствие в системе различных само по себе однородных комплексов — твердая соль и газ, например. Нельзя думать, что состав неоднородной системы меняется при переходе от одной точки к другой, но тогда, вследствие дивергенции, тотчас же наступило бы дивергенция частиц, и это была бы система, в коей не установилось еще равновесие.

Последнее соображение касается вопроса о разложении химических соединений, образованных поглощением аммиака солими. Мною изучался ход разложения таких соединений как в твердом, так и жидком состоянии. При разложении в твердом состоянии продуктами разложения получаются газообразное и твердое тела. При разложении жидкостей выделяется также газ и твердое или жидкое вещество. Первый случай есть обычный пример разложения неоднородной системы. Что касается разложения жидкостей, то и это,

¹⁾ Sainte-Claire Deville, C. R. 45, 857.

очевидно, приводящих къ категории диссоціаціи неоднородной системы, но явленія этого рода, какъ увидимъ ниже, до сихъ поръ не были изучены, и потому этотъ классъ явленій еще не выдѣлился въ особую область.

Первый объектъ моихъ опытныхъ изслѣдованій — твердая система, дающая при разлаганіи твердое тѣло и газы, заставляетъ остановиться, хотя частью, на исторіи установленія основной аналогіи между явленіями испаренія и явленіями разложенія этого класса веществъ. Это тѣмъ болѣе необходимо, что лишь семь лѣтъ тому назадъ, именно въ 1887 году, указанная аналогія проведена не только съ качественной, но и съ количественной стороны. Въ виду того, что самый предметъ не новъ и разрабатывался многими изслѣдователями, я остановлюсь только на трехъ главныхъ пунктахъ исторіи развитія вопроса: 1) основной опытъ и установленіе аналогіи между испареніемъ и диссоціаціей съ качественной стороны, 2) возраженія и 3) установленіе указанной аналогіи со стороны количественной.

Второй объектъ моихъ опытныхъ изслѣдованій — разложеніе химическихъ соединеній въ жидкомъ состояніи рассматривается впервые какъ особый родъ явленій диссоціаціи, и потому необходимо, послѣ изложенія вышеуказаннаго, сказать нѣсколько словъ о тѣхъ отдѣльных случаяхъ, когда другимъ изслѣдователямъ приходилось встрѣчаться съ явлениями подобнаго разложенія.

Основной опытъ и установленіе аналогіи между диссоціаціей и испареніемъ съ качественной стороны. Въ 1867 г. Дебре¹⁾ опубликовалъ свое изслѣдованіе диссоціаціи желѣзскаго шпата. Послѣдній разлагался въ закрытомъ пространствѣ, соединенномъ съ манометромъ. Разложеніе, сопровождающееся выдѣленіемъ углекислота, становится замѣтнымъ лишь при встрѣбаніи сосуда съ желѣзнымъ шпатомъ до 440° (въ паряхъ свѣтъ). Величину давленія на ртуть манометра, обнаруживаемаго выдѣляющимся углекислотомъ, Дебре измѣрялъ въ миллиметрахъ ртутнаго столба. Еще со времени изслѣдованія Сень-Клеръ Девилья эта величина получила особое названіе. Впрочемъ, чтобы охарактеризовать явленіе диссоціаціи съ количественной стороны, Сень-Клеръ Девилья ввелъ особое понятіе «tension de dissociation» — напряженіе, упругость диссоціаціи. Подъ такимъ названіемъ онъ разумѣлъ отношеніе количества, разлагающагося при данной температурѣ, вещества ко всему его количеству, подверженному разложенію. Позже Сень-Клеръ Девилья напряженіемъ, или упругостью диссоціаціи обозначалъ также давленіе выдѣляющихся при разложеніи газообразныхъ продуктовъ на ртуть манометра. Дебре, такимъ образомъ, при своемъ изслѣдованіи разложенія желѣзскаго шпата, определялъ упругость диссоціаціи этого вещества. При температурѣ 850° (въ паряхъ кадміи) величина ея достигла 85 милл. ртутнаго столба. Съ удаленіемъ нѣкотораго количества углекислота изъ аппарата, при помощи ртутнаго насоса,

¹⁾ Debray, C. R. 64, 608.

упругость ее вначале уменьшается, а затем, спустя некоторое время вновь увеличивается, и как раз достигает той же самой величины 85 милл. То же явление наблюдается и при высших температурах. Во время разложения исландского шпата при 1040° (в парях цинка) упругость диссоциации, по Дебре, равна 520 миллин. После удаления из прибора углекислоты разлагалось более количество исландского шпата, и шпаты достигала та же величина упругости.

Кроме сказанного, из опытов Дебре обнаружилось еще следующее. Наблюдаемая величина упругости не зависела от количества находящегося в приборе окиси кальция, получаемой при разложении исландского шпата. Если после того, как некоторое количество углекислоты удалено из прибора, и образовалось вследствие разложения, небольшое количество кальция, ввести в прибор при 850° углекислоту под давлением больше 85 милл., то углекислота будет поглощена свободною окисью кальция, и вновь установится давление равное 85 миллин.

Таким образом окончательно устанавливался закон постоянства упругости при данной температурѣ во все время разложения вещества. Величина упругости, зависящая от температурѣ, при данной температурѣ, сохраняла свою величину независимо от количества вещества, остающегося неразложившимся.

Во следующем 1868 г. Дебре¹⁾ опубликовал новую работу, касающуюся диссоциации твердых веществ, заключающую твердое тѣло и газы. Здесь дѣло идет о разложении солей, содержащих кристаллизационную воду. Уже Митчерлих²⁾ в 1844 г. произвел слѣдующій опыт. В барометрическую пустоту вносился кристалл Глауберовой соли и сравнивалась упругость выходящего пара с упругостью паров воды при той же температурѣ. Оказалось, что первая величина составляла только $\frac{1}{8}$ послѣдней.

Объектом исследований Дебре служила исландскофосфоритричная соль, кристаллизующаяся съ 12 частями воды. Здесь, при постепенном разложении, упругость выходящего пара оставалась постоянной (12°3 равна 7,4 миллин.) до тѣх пор, пока составившая соли окислительная содержанію воды болѣе 7 частей. Съ момента разложения соли съ меньшимъ содержаніемъ кристаллизационной воды, упругость диссоциации обладала уже меньшей величиной (при 12°3 — 4,8 миллин.). Послѣдняя величина тѣмъ не менѣе сохранялась неизменно при дальнѣйшемъ выдѣленіи воды.

Изъ опытовъ Дебре надъ разложеньемъ исландского шпата слѣдуетъ, что упругость диссоциации химическаго соединенія при данной температурѣ остается постоянной во все время разложения вещества. Опытъ съ фосфоритричною солью, въ связи съ этою законностью, приводитъ къ заключенію, что характеръ разложенья солей съ двѣнадцатю и семью частями кристаллизационной воды не одинаковъ и, слѣдовательно, Na₂

¹⁾ Debray, C. В. 66, 194.

²⁾ Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie 566, 1844.

NH_4 съ водою дать двѣ различныя по химическому характеру системы Na_2PRO_4 , $12\text{H}_2\text{O}$ и Na_2PRO_4 , $7\text{H}_2\text{O}$. Такимъ образомъ, являлся новый критерій для сужденія о томъ, представляетъ ли данная система опредѣленное химическое соединеніе. Если изученіе ея разложенія показывало при данной температурѣ возможность уругости, независимо отъ состоянія разложенія вещества, то за этой системой должно признать химическую индивидуальность. Кромѣ столь важнаго критерія, изслѣдованія Дебре замѣчательны тѣмъ, что они позволили и ввелили ту аналогию между явленіемъ разложенія химическаго соединенія и явленіемъ испаренія, на которую уподоблялъ Сентъ-Клеръ Девиэль.

Особенно наглядно и аналогично объясненію испаренія, данному Клаузіусомъ, картину разложенія химическаго соединенія рисуетъ Пфаундлеръ (1867)³⁾ въ работѣ по разложенію углекальціевой соли, говоря объ опытахъ, испытывавшихъ при извѣстной температурѣ разложеніе, т. е. нѣкоторыя частички, скорость внутренняго движенія которыхъ перешла за наибольшій возможный предѣлъ, разлагаются. Освободившіяся при этомъ частички углекислаго газа движутся прямолинейно, и до тѣхъ поръ количество ихъ увеличивается, пока число вновь въ единицу времени выдѣляющихся частичекъ не будетъ равно числу частичекъ, обратно присоединяющихся къ остающейся при разложеніи окиси кальція. Наступаетъ равновѣсіе между соединеніемъ и разложеніемъ вещества. Если понизитъ нѣсколько температуру разложенія, то число свободныхъ частичекъ будетъ больше числа присоединяющихся. Тогда окись кальція поглощаетъ новое количество углекислоты и уругость диссоціаціи убываетъ. Если выдѣлить частички углекислаго газа воздухомъ или другимъ индифферентнымъ газомъ, то выдѣленіе частичекъ углекислаго газа не прекращается, а присоединеніе ихъ задерживается, такъ какъ выдѣляющіяся частички со временемъ удаляются отъ поверхности углекальціевой соли. Поэтому въ воздухѣ углекальціевая соль отдаетъ углекислый газъ при такой температурѣ, при которой въ отсутствіи индифферентнаго газа въ закрытомъ пространствѣ она поглощаетъ углекислый газъ. Воздухъ, такимъ образомъ, на углекальціевую соль и углекислоту оказываетъ то же вліяніе, какъ на водосодержащее и поглощаемое вещество.

Изъ приведеннаго видно, насколько опредѣленно и ясно уже въ 1866 г. понималось явленіе диссоціаціи. Съ качественной стороны между явленіемъ испаренія, и явленіемъ диссоціаціи обнаруживалась полная аналогія. Два явленія изъ двухъ разлчныхъ областей знанія объединялись общей идеей и эта идея далеко освѣщала путь новымъ изслѣдователямъ.

Возраженія. Однако не всѣ ученые того времени отнеслись подобно Пфаундлеру, съ довѣреніемъ къ новому открытію. Одни, не осматривая открытыя фактовы, не соглашались съ данными ими объясненіями; другіе, напротивъ, допускали аналогию между испареніемъ

³⁾ Pfaunder. Pogg. Ann. 181, 45.

и диссоциацией, оспаривая возможность опытной ее проверки. Больше убедительными казались возражения второго рода, когда, соглашаясь с теорией Лавоэи, указывали на невозможность опытного доказательства аналогии между испарением и диссоциацией, и, именно, в случаях, подобных изученному Дебре.

Прежде всего в этом отношении обращает на себя внимание возражение Науманна (1874),¹⁾ по поводу диссоциации солей с кристаллизационной водой. «Центр тяжести моего опыта, говорит он, заключается в том, что невозможно для данной температуры получить постоянную упругость водосодержащей соли. При своих опытах Науманн вводит в кристалл малого количества воздуха прибором Гофманна, служащего для определения плотности пара. Когда аппарат нагревается в парях спирта, введенный кристалл в некоторых частях теряет воду, образуя слой пыли на дне, и, именно, там, где он больше прогревается, т. е. в соприкосновении со стенками трубки и ртутью. Забыв, мало по малу, забыть новое количество соли, и упругость диссоциации растет все больше, и если одна часть соли способна еще терять воду, то в других частях уже вновь присоединится вода. О постоянстве упругости могла быть речь лишь в том случае, если бы разложение шло неопределяемо долгое время. Когда введенный кристалл сравнительно мал (но все же содержит воды больше чем нужно, чтобы заполнить паром данное пространство), то после часового нагревания увеличение упругости происходит столь медленно, что любую величину ее можно принять за окончательную. Результаты наблюдений не согласуются между собою как в том случае, когда введены различные образцы соли и отсчет упругости производится через равные промежутки времени, так же не согласуются они и при повторении опытов с одним и тем же кристаллом. Действительно, в приведенных автором таблицах мы находим для одной и той же температуры часто весьма различные величины упругости. Так, для 78° в различных рядах наблюдений даны след. числа: 183,4; 192,8; 197,8; 191,6; 224,8; 218,0; 220,0 и 234,0 миллим.

Это возражение Науманна вошло в учебник Гаслина²⁾ и в свое время вызвало некоторые сомнения в действительной возможности достигнуть постоянства упругости при данной температуре. Но если внимательно прочитать статью Науманна и рассмотреть даваемые им числа, то в них же найдется как критерий суждения о том, когда достигается постоянство упругости, так равно и условия наискорейшего достижения этого постоянства. В самом деле, Науманн в одном из мест своей статьи говорит: «увеличение упругости происходит столь медленно, что можно сделать ошибочное заключение об установившейся равновесии. В несомнительности подобного заключения можно убедиться или продолжая опыт неопределяемо долгое время или же, если возможно, забыть, при незначительном понижении температуры, увеличение упругости влечет за собою ее уменьшение».

¹⁾ Naumann, Ber. Deutsch. Chem. Gesellschaft, 7, 1573 (1874 г.).

²⁾ Gmelin Kraut., Handbuch d. Anorg.-Chem. 6 Auflage (1877), 1, 390—397.

В этих последних словах Науманн, не замечая того, дает критерий для суждения, представляет ли наблюдаемая величина упругости истинную ее величину для данной температуры. В самом деле, пусть, напр., наблюдалась некоторая упругость при 78° , равная 250 миллим., и спрашивается, есть ли это истинная величина, отвечающая данной температуре. Если при повышении температуры упругость не уменьшается, а увеличивается, то 250 миллим. представлять величину меньше истинной. Но, кроме повышения температуры, естественно бы казалось воспользоваться и повышением ее, па что, однако, Науманн не обращает внимания. Пусть напр. при разложении той же вышеприведенной системы, когда температура повысилась на 1° , упругость оказалась равной 300 миллим. Теперь, при повышении температуры вновь до 78° упругость может либо увеличиться, либо уменьшиться. Если напр. она уменьшится до 280 миллим., то, значит, истинная упругость меньше этой величины. Таким образом, самое незначительное развитие мысли Науманна дает возможность определять те пределы, между которыми лежит истинная величина упругости, в данном случае 250—280 милл., и пределы эти, конечно, по желанию, можно сдвинуть. Если при повышении температуры на 1° и затѣм новомъ повышении до 78° упругость не будет убывать, то рассуждаемое вещество можно нагревать еще до высшей температуры и, в этой же концовке, при 78° замечать уменьшение в величине упругости.

Науманн, убавившись в трудности достижения стационарного состояния и не работавши метода наблюдений, начал отрицать самую возможность получения постоянной упругости. В своем отрицании он не замечал другой особенности опыта этого рода — особенности, которая прямо бросается в глаза, если разсматривать приводимыя имъ таблицы. Напр., в одномъ ряду опытов, когда для разложения былъ взятъ кристаллъ мѣднаго купороса, при часовомъ нагреваніи упругость достигла 191 миллим. А между тѣмъ, в другомъ ряду опытов, когда онъ беретъ вещество, размельченное въ порошокъ, уже послѣ 15 минутнаго нагреванія величина упругости при той же температурѣ возрастаетъ до 234 миллим. Отсюда вытекаетъ необходимое заключеніе, что на быстрое достиженіе высшей упругости влияетъ въ значительной мѣрѣ состояніе раздробленія вещества.

Лучшимъ возраженіемъ противъ доводовъ Науманна является цѣлый рядъ работъ надъ диссоціаціей соевныхъ гидратовъ, при чемъ всѣми наблюдателями обнаруживается постоянство упругости диссоциан при данной температурѣ независимо отъ состоянія разложения вещества. Таковы работы Видемана. Наро в другихъ, результаты исследований которыхъ составить содержание второй главы настоящего сочиненія.

Такимъ образомъ, законъ постоянства упругости диссоциан при данной температурѣ долженъ считаться вполне установленнымъ. Вопросъ съ тѣмъ является несомнѣннымъ, по крайней мѣрѣ, съ качественной стороны аналогія, между высшими диссоцианіи химическихъ соединений и испареніи жидкостей. Спрашивается теперь, имѣетъ ли мѣсто подобная аналогія, если разсматривать и количественную сторону дѣла?

Установление съ количественной стороны аналогий между испарениемъ и диссоціацей.

Въ механической теоріи тепла дается связь между упругостью насыщеннаго жидкости и скрытою теплотою ея испареній. Такъ, напримеръ, доказывающаго теорема, известныйъ подъ названіемъ формулы Клаузіуса-Клапейрона, представляющаея въ слѣд. видѣ

$$E \frac{a}{273-t} = (u' - u) \frac{dp}{dt},$$

гдѣ E — механическій эквивалентъ тепла, a — скрытая теплота испареній при t° , отнесенная къ единицѣ вѣса жидкости и выраженная въ калоріяхъ, u' — объемъ, занимаемый послѣ испаренія при t° единицею вѣса жидкости, u — объемъ, занимаемый при t° до испаренія единицею вѣса жидкости, p — упругость насыщеннаго пара при t° , выраженная въ килограммахъ. Это столь простое выраженіе, будучи применено къ случаю, напримеръ, испаренія воды, даетъ отличное согласіе числа для теплоты испаренія, вычисленнаго на основаніи данныхъ упругости насыщеннаго пара, и опытнаго числа Реню. Теорія даетъ при 25° для теплоты испаренія 586,7 калорій въ то время, какъ Реню для той же температуры получилъ 589,1 калорій.

Подобнаго же согласія теорія съ опытомъ должно ожидать и въ случаѣ справедливости указанной выше аналогіи. Когда разлагается твердое тѣло, роль упругости насыщеннаго пара должна играть упругость диссоціиціи системы, вмѣсто же скрытой теплоты испаренія уравненіе Клаузіуса-Клапейрона будетъ давать теплоту разложенія системы, но величинѣ равную теплотѣ присоединенія газа къ твердому тѣлу или, иными словами, будетъ дана величина для теплоты образованія разлагаемаго вещества изъ продуктовъ диссоціиціи. Первый, кто попытался приложить эту формулу къ случаю химическихъ превращеній, былъ Песслер¹⁾.

Пользуясь опытными данными Дебре, онъ получилъ для скрытой теплоты диссоціиціи, отнесенной къ единицѣ вѣса, т. е. 1 грамму углекислота, 666,7 калорій; чтобы опредѣлить величину теплоты разложенія одного грамма углекислотной соли достаточно умножить полученное число на отношеніе частичнаго вѣса углекислоты къ частичному вѣсу соли и тогда получимъ для теплоты разложенія 293,3 калорій.

Фавръ и Зильберманъ нашли величину тепла, поглощеннаго 1 граммомъ исландскаго шпата при разложеніи на углекислоту и окисъ кальция, 308,1 калорій. Числа эти, хотя и одного порядка, все же значительно отличаются другъ отъ друга (до 5%), и потому для окончательнаго установленія аналогіи съ количественной стороны этого одного примѣра было недостаточно²⁾.

¹⁾ Pessier, Ann. Chim. Phys. (4) 24, 211 (1871).

²⁾ Вейсвальдъ, Fedt. Abt. 149, 217, наблюдаетъ близкія величины упругости для CaCO_3 тѣла Дебре; см.

также числа Жо Шательо (1886) С. 102, 1243. Такими образомъ указанное разлженіе можно объяснить съ точностью опытныхъ данныхъ Дебре.

Последующее по времени приращение уравнений термодинамики кь разложению химических соединений дало еще более неудовлетворительный результат. Горстманн¹⁾ приложил приращение на предыдущей странице уравнение Клаузиуса-Клапейрона к случаю разложения гидрата кислой фосфорнонатриевой соли²⁾. При своих вычислениях он пользовался также числами Дебре, подвергая их графическому интерполированию. Для теплоты присоединения 1 килограмма воды кьт получено для $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 215,2 к. и для $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O} = 78,6$ к.

Непосредственно определены, произведенными Пфаундлером³⁾, дают для присоединения 1 кил. воды $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 7\text{H}_2\text{O} = 133,47$ и $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O} = 124,09$ калорий.

Если приведенныя данныя рассчитать не на килограммь воды, а на килограммьсоединения, то получимъ:

	Числа Горстманна.	Числа Пфаундлера.
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3873,6 калор.	2402,46
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	1414,8 калор.	2233,62

Обращаясь къ наибольшимъ термохимическимъ определениямъ Томсона, мы находимъ, что тепло присоединения килограммьсоединения воды для соли $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 3015 к. и для $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 2244³⁾ кал. Самыя близкия кь теоретическому является число Томсона для соли $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, все же оно отличается оть теорйи болъе, чъмъ на 20%. Причину такого расхождения нужно искать прежде всего въ неточности данныхъ Дебре, и затъмъ также въ недостаточности ряда чиселъ для того, чтобы можно было построить по этимъ числамъ кривую зависимости упругости оть температуры, вполнъ отвечающую действительному ходу явления. На сравнительную неточность вообще определения упругости диссоциация гидратовъ я указываю во второй главѣ. Недостаточность же данныхъ Дебре для вполнъ строгой графической установки хода явления видна изъ слѣдующаго. Оствальдъ (въ своемъ *Lehrbuch der Allgem. Chemie*, т. 2. 1-е издан. стр. 704) повторяетъ вычисления Горстманна, находя $\frac{dp}{dt}$ по кривой Дебре. Величины эти вычиселъ данныхъ Горстманномъ 1,105 и 1,275 равны 1,05 и 1,363; расхождение уже болъе 5%. Въ окончательномъ результатѣ подобное расхождение оказываеъ еще болъее влйяніе. Оствальдъ для теплоты присоединения частицы воды гидрата $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ получилъ 4115 и $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ 1435 калорий.

Однако объясненіе расхожденія величинъ, получаемыхъ изъ данныхъ упругости, съ непосредственными калориметрическими определениями возможно лишь въ томъ случаѣ,

¹⁾ Horstmann *Ann. Chem. u. Pharm.* 88 (1872), 127.

²⁾ Pfundler, *Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch.* 4, 776 (1871).

³⁾ Здесь должно замѣтить, что Томсонъ считаетъ во величинѣ толького эффекта для частицы соедине-

ніями иными, чъмъ послѣдніи десяти, и такимъ образомъ, имѣются гидраты $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Thomson *Thermochimische Untersuch.* Leipzig, 1880, т. 3, стр. 122.)

когда общая законность подтверждена хотя несколькими примерами, и потому в высшей степени важно было решение работы Фроевича (1887), которым поставленный вопрос наконец решен был вполне удовлетворительно. Фроевич тщательно определял упругости различных гидратов и, кроме того, в самом способе вычислений ввел весьма возможным избирать нахождение $\frac{dp}{dt}$. Он пользуется¹⁾ известной формулой Вант-Гоффа

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{q}{2T^2},$$

вывод которой можно найти в учебниках физической химии. Для случая, например, гидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, распадающегося при нагревании на $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, величина K обозначает концентрацию водяного пара, находящегося в равновесии с солью, q есть количество тепла, которое выделится при присоединении 18 килограмма водяного пара к обозначенной соли. Остается только преобразовать приведенное уравнение, чтобы получить из него непосредственно определяемую в калориметр величину, т. е. ту теплоту, которая выделится при присоединении воды в жидком, а не в паровом состоянии. Заметим, что приведенное выше уравнение применяется также к испарению и назовем через C_w — концентрацию водяного пара в присутствии жидкой воды, через q_w — тепло, выделяющееся при переходе пара в твердое тело. Тогда по предположению

$$\frac{d \log C_w}{dT} = \frac{q_w}{2T^2}.$$

Величина тепла Q , наблюдаемая в калориметре, очевидно равна $q - q_w$, а отсюда

$$\frac{d \log(K: T_w)}{dT} = \frac{Q}{2T^2}.$$

Отношение концентраций можно заменить отношением соответствующих упругостей: упругости диссоциации соли и упругости насыщенного пара при той же температуре. Называя это отношение через F , имеем

$$\frac{d \log F}{dT} = \frac{Q}{2T^2}.$$

Здесь Q есть тепло, выделяющееся при присоединении к обозначенной соли 18 килограмм воды. Чтобы вывести из этого дифференциального выражения значение для Q , интегрируем его между какими-нибудь границами F_1 и F_2 , при чем температуры имеем значение T_1 и T_2 ; тогда имеем

$$Q = \frac{2T_1 T_2}{T_1 - T_2} \log \frac{F_2}{F_1}$$

¹⁾ Фроевич, Zeitsch. f. Physik. Chemis, t. 1, 8 (1887).

Уравненіе это весьма удобно въ приложеніи и даетъ величину теплоты, выдѣляющейся при присоединеніи вѣсогограмма частицы воды къ обезвоженной соли, если известны уругости диссоціаціи соединеній при двухъ температурахъ T_1 и T_2 . Такимъ образомъ Фрөвейнтъ получилъ слѣдующій рядъ чиселъ. (Первый столбчикъ даетъ величины, полученыя непосредственно Томсеномъ, второй — заключаетъ числа Фрөвейна. Тѣ и другія разсчитаны на присоединеніе вѣсогограмма частицы воды къ частицѣ безводной соли).

	Кал. опр.	Числа Фрөвейн'a
$\text{Ca SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3410	3340
$\text{Ba Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3830	3815
$\text{Sr Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2336	3190
$\text{Mg SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3700	3990
$\text{Zn SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3417	3440
$\text{Zu SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2178	2280

Въ большинствѣ случаевъ вычисленныя величины близки къ опытнымъ, и потому изслѣдованія Фрөвейна имѣли доказывать возможность примѣненія уравненій термодинамики въ случаѣ разложенія твердой системы на твердое тѣло и газъ. Другими словами, аналогія между испареніемъ жидкости и разложеніемъ твердой системы на газъ и твердое тѣло должна почитаться строго установленной какъ съ качественной, такъ и съ количественной стороны. Такимъ образомъ, когда разлагается опредѣленное химическое соединеніе при данной температурѣ, то уругость выдѣляющагося газа остается постоянной все время разложенія вещества, подобно тому, какъ уругость насыщеннаго пара сохраняетъ свою величину, пока есть хоть капля жидкости. Наоборотъ, если разлагается твердая система съ выдѣленіемъ газа и твердаго тѣла, и при этомъ уругость при данной температурѣ сохраняетъ свою величину, то на этой системѣ должно признавать характеръ опредѣленнаго химическаго соединенія. Если же уругость выдѣляющагося газа измѣняется съ удаленіемъ его изъ твердой системы, то здѣсь мы имѣемъ случай поглощенія газа твердымъ тѣломъ, подобнъ, напр., случаю поглощенія амміака углемъ, изслѣдованному Изаம்பеромъ.¹⁾

Предметомъ новыхъ изслѣдованій служатъ исключительно химическія соединенія, и въ двухъ слѣдующихъ главахъ я постараюсь указать на тѣ задачи, кои могутъ быть рѣшены въ настоящее время на основаніи изученія хода разложенія подобныхъ системъ, кромѣ кореннаго вопроса объ установленіи индивидуальности химическаго соединенія. Вторымъ объектомъ новыхъ изслѣдованій, какъ выше указано, служитъ разложеніе химическихъ соединеній въ жидкомъ состояніи. Съ такимъ случаемъ придется встрѣтиться Изаம்பеру при изученіи жидкоствой, образованныхъ поглощеніемъ хлора сое-

¹⁾ Izambert. Ann. Scient. de l'école normale t. 5, 183. (1868).

двухиель $S_2 Cl_2$). Этого ученым по отношению къ диссоциácii не ставилъ никакого различия между жидкими и твердыми системами. Поэтому, на основании постоянства упругости при выделении поглощенного хлора, они считали естественным за растворы $S_2 Cl_2$ въ хлорѣ. Между тѣмъ Михаэлисъ²⁾ ранее Изаμβера, на основаніи своихъ наблюдений постепеннаго выдѣленія поглощенного хлора въ зависимости отъ температуры, считалъ, что хлоръ даетъ съ $S_2 Cl_2$ два опредѣленныхъ химическихъ соединенія SCl_2 и SCl_4 .

Такое расхожденіе во взглядахъ вызвало новый рядъ изслѣдованій подобнаго характера. Если допустить, что наблюденія Михаэлисса доказываютъ существованіе системъ SCl_2 и SCl_4 , какъ опредѣленныхъ химическихъ соединеній, то мы не въ правѣ прилагать критерій постоянства упругости къ жидкимъ системамъ. Съ другой стороны, если правъ Изаंबरъ, то тѣмъ объяснѣе столь значительное поглощеніе хлора соединеніемъ $S_2 Cl_2$, какъ не силою химическаго средства.

Кромѣ Изаμβера, этого же вопроса частью касался Розебульмъ, но въ его выводы, какъ увидимъ ниже, настолько неопредѣлены, что приходилось относиться особенно внимательно къ поставленной задачѣ. Однакожъ уже второй объектъ моего изслѣдованія — именно случай поглощенія аммиака бромистыхъ аммиакомъ, значительно осветилъ диллѣбійей нуль, а хоть разложившія системы, содержащей на одну часть хлористаго цинка двѣ частицы аммиачнаго газа, вполне выразилъ характерную особенность жидкихъ системъ и, вмѣстѣ съ тѣмъ, диссоциация такого рода нецѣлѣе обособилась въ новую и вполне самостоятельную область.

Изложеніе вопроса о диссоциácii химическихъ соединеній въ жидкомъ состояніи составило содержаніе четвертой и послѣдней главы настоящаго сочиненія.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

Упругость диссоциácii соляныхъ гидратовъ.

Вопросъ объ упругости диссоциácii соляныхъ гидратовъ, необходимо долженъ предшествовать вопросу о диссоциácii аммиачныхъ соединеній. Обуславливается это, во первыхъ, историческимъ ходомъ развитія предмета, — гидраты солей были однимъ изъ первыхъ объектовъ изслѣдованія; вторая важная сторона дѣла — это методы опредѣленія упругости диссоциácii. На наблюденія разложенія гидратовъ подумали, такъ сказать, испытаніе различныхъ приборовъ, основанные часто на идеяхъ вполне отличныхъ другъ отъ друга, и изслѣдователь, устраивающій приборъ для измѣренія упругости диссоциácii какаго либо другаго соединенія, долженъ руководиться тѣмъ опытомъ, который приобрѣтаетъ изслѣдователемъ въ указанной области. Наконецъ, въ третяхъ, изложеніе вопроса о диссоциácii гидратовъ

¹⁾ Isambert, C. R. 86, 664. (1878).

²⁾ Michaelis, Lieb. Ann. 170, 1 (1872).

приведе данных объ упрюгости аммиачных соединений вызывается той аналогией, которая во многих случаях проводится между этими двумя классами соединений. Благодаря подобной аналогии, закономерности, изученные на одномъ классѣ соединений, могутъ быть прилаганы и къ другому классу. Мало того, такъ какъ упрюгости диссоціаці соевныхъ гидратовъ изучены теперь сравнительно болѣе, чѣмъ упрюгости диссоціаці аммиачныхъ соединений, то является еще одинъ вопросъ: не могутъ ли результаты, полученные при изученіи гидратовъ солей, служить руководящею нитью при изученіи аммиачныхъ соединений.

Принимая во вниманіе все вышесказанное, и должень хотъ вкратцѣ коснуться вопроса съ двухъ сторонъ: 1) методика изслѣдованія диссоціаці гидратовъ и 2) полученные результаты и возможные къ этимъ результатамъ выводы.

Методы изслѣдованія упрюгости диссоціаці соевныхъ гидратовъ могутъ быть раздѣлены на два класса: 1) методы абсолютные и 2) методы относительные. Подъ абсолютными методами разумются тѣ, при помощи которыхъ упрюгости диссоціаці измѣряется непосредственно по величинѣ ртутнаго столба. Относительные методы суть тѣ, при коихъ величина упрюгости выводится какою-нибудь косвеннымъ путемъ. Абсолютными методами пользовались Дебре, Науманнъ, Видеманнъ, Прехтъ и Краутъ, Паро, Фроевиль, Декеръ; относительными — Мюллеръ-Фрибахъ, Декеръ и Андреа.

Идея абсолютныхъ методовъ крайне проста: испытуемое вещество подвергается разложению въ безвоздушномъ пространствѣ, и опредѣляется упрюгость выдѣляющихся водяныхъ паровъ. Дебре¹⁾ помѣщалъ диссоциирующую соль въ трубочку, которая пришивается къ манометру. Трубочка въ началѣ имѣеть отростокъ, черезъ который выкачивается воздухъ насосомъ, а затѣмъ отростокъ закрывается и приступаютъ къ наблюденіямъ. Методы Науманна²⁾, Прехтъа и Краута³⁾ немногихъ отличаются другъ отъ друга. Всѣ эти авторы пользовались приборомъ Гофманна для опредѣленія плотности пара, вводя разлагающееся вещество въ барометрическую пустоту этого аппарата. Бывающъ на устрйоству къ этимъ приборамъ и тотъ, съ которымъ работалъ Видеманнъ⁴⁾.

Всѣмъ приборамъ этого рода, исключая перваго, во первыхъ, не доставало удобства, а, во вторыхъ, она не совсѣмъ удовлетворяли требованіямъ точнаго изслѣдованія. Первое повлито само собой. Относительно втораго надо замѣтить, что весьма трудно устроить барометръ такъ, чтобы избѣжать послѣднихъ слѣдовъ воздуха и влажности и, особенно, что мы имѣемъ въ приборѣ Видеманна, нельзя за это поручиться, когда это удѣленіе производится въ присутствіи твердыхъ тѣлъ болѣе или менѣе пористыхъ. Подѣланные приборы Паро, Декера и Фроевина болѣе удовлетворяютъ требованіямъ точнаго изслѣдованія.

¹⁾ Debray, C. R. 66, p. 149 и 79, p. 890.

²⁾ Naumann. Bericht. Deutsch. Chem. Gesellsch. 7, 1578. (1874).

³⁾ Precht. u. Kraut, Ann. d. Chem. d. Pharm. 178, p. 120. (1875).

⁴⁾ Wiedemann. Pogg. Ann. Jahrband, 1874, 474.

Прибор Паро¹⁾ (барометры-насос) состоит (рис. 1) из обыкновенного барометра *HP*, верхний конец коего соединен с одной стороны с трубкой *OP*, где находится разлагаемое вещество, и воздушным насосом *NA* с другой при помощи крана *A* с тройным ходом. Кран этот позволяет сделать пустоту в барометре над ртутью, высушить гидрат, пуская воздух по желанию через склянку *W* или рюмку *U* — образ. трубок и привести в сообщение соль с барометрической пустотой. Каучук *J* соединяет барометр с подвижной частью *LKE*, которая по надобности может сдвигать или подвигать шаром воздуха, насоса, или колёсным манометра. Кран с тройным ходом, отыскать своему назначению при сравнительно низких температурах, не позволяет производить опыты при нагревании выше 60° — 70° , ибо тогда уже нельзя поручиться за то, что он будет хорошо держать пустоту и при этой температурѣ.

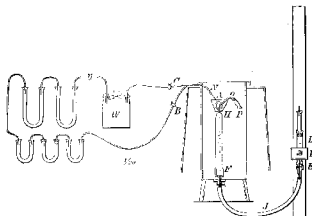


Рис. 1.

Къ прибору Паро близок по устройству аппарат Декера²⁾. Онъ состоит (рис. 2) изъ вертикальной трубки *B* шириною до 2 см. и длиною до 1 метра, запаянной наверху. Въ эту трубку вставляется другая, полукапиллярная, *f*, которая въ верхней части служитъ поддержкою для трубки *A* съ разлагающимся гидратомъ, а нижняя часть, при помощи тройного крана *g*, имеетъ сообщеніе съ ртутной чашкой, въ которую вставляется вторая широкая трубка (такимъ путемъ полукапилляръ проходитъ черезъ этотъ ртутный резервуаръ). Этотъ же тройной кранъ служитъ и для соединенія прибора съ насосомъ. Сначала вводится во внутреннюю трубку разлагаемый гидратъ, затѣмъ черезъ полукапилляръ выкачивается воздухъ и кранъ приводится въ сообщеніе съ ртутнымъ резервуаромъ. Ртуть входитъ въ широкую трубку *h*, въ концѣ концовъ, вещество разлагается къ барометрической пустотѣ.

¹⁾ Poggend., *Wiedemann's Annalen*, t. 1, 49, (1877).

²⁾ *Lecocqz Ann. d. Chim. Phys.* 6 série, 16, 300 (1880)

Определение количества выделившейся воды производится посредством анализа. Прибор Декера имеет за собой то удобство, что разлагать вещество можно при какой угодно температуре, потому что здесь, какъ въ приборѣ Гофманна, на барометрическую трубку надета широкая муфта, въ коей циркулируютъ пары постоянно кипящихъ жидкостей: спиртовой — метилового, этилового, аммонового и т. д. Остается все же одно неудобство: именно, когда упругость разлагающагося соединенія близка къ атмосферному давленію, то

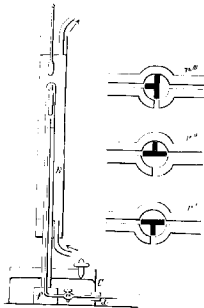


Рис. 2.



Рис. 3.

поверхность ртути во внѣшней трубкѣ опускается до уровня въ чашкѣ, и потому, благодаря лучшему испусканію ея широкіи части, не защищенной наружной муфтой, въ коей циркулируютъ пары, произойдетъ охлажденіе и часть пара можетъ перейти въ жидкое состояніе. Декеръ устраняетъ и это неудобство: при такого рода упругостяхъ онъ пробкой *m* закрываетъ широкое отверстіе внѣшней трубы и тогда подкапильная трубка проходитъ черезъ эту пробку (рис. 3). Кроме того, выше пробки къ внѣшней трубкѣ принашивается отростокъ *p*, черезъ который на каучукѣ присоединяется трубка *E* съ краномъ и открытымъ верхнимъ концомъ. Такимъ образомъ послѣдняя служитъ однимъ изъ коленъ манометра въ то время, какъ другимъ коленомъ его является барометрическая трубка. Пользуясь же подобнымъ устройствомъ можно держать уровень ртути въ барометрической трубкѣ прибора на любой высотѣ.

Прибор Фроевина¹⁾ (рис. 4) состоит из V-образного манометра *C* и *D*, наполненного оливяковым маслом; из обоих концов манометра при помощи под углом колбочки *A* и *B*. Из эти колбочки помещаются: в одну крайнюю (справа) колбочка, в другую —

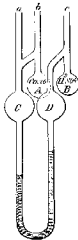


Рис. 4.

разлагаемый гидрат. Опыт производится таким образом, что запаять удаляется из прибора воздух при помощи воздушного насоса. При этом оливяковое масло собирается в шарики, выдвигаемые на манометр между уровнем оливякового масла и приливкой, ведущей к колбочкам (при горизонтальном положении прибора). Измерение производится по разности уровней в колbach манометра (вертикальное положение прибора). Постоянство температуры аппарата поддерживается нагреванием из особой ванны. Все исследования случаи упругости у Фроевина делались в пределах температуры не выше 40°—50°.

Заключившая краткий очерк абсолютных методов, и должно указать на легкость этого рода измерений при сравнительно низких температурах и трудность, когда приходится разлагать гидрат при высокой температур. При низких температурах прибор Паро, Лекера, Фроевина в одинаковой мере удовлетворяют требованиям точного исследования. Для наблюдений же при высоких температурах пригодным является лишь один прибор Лекера с сдвинутыми изометрами благодаря необходимости введения таких частей, как пробка (хотя бы «excellent», как говорит автор), которою закрывается один из концов манометра. Как бы то ни было, из приборов для абсолютных измерений величины упругости диссоциации прибор Лекера должен быть признан наилучшим.

Для относительного измерения величины упругости дамы три метода: метод точки росы Лекера и метод равновесных упругостей — один статический и один динамический, данные Андреа.

Метод точки росы состоит в следующем²⁾. Соль подвергается разложению в закрытом пространстве. После того, как равновесие установилось, охлаждается одна часть прибора, в коем происходит разложение. Пары из прилежащей к ней слои воздуха при понижении температуры достигают состояния насыщения и на слои появляется роса. Остается определить температуру появления росы, и таблица для упругости насыщенного пара непосредственно из таблицей даст упругость диссоциации соляного гидрата. Прибор Лекера, основанный на указанной идее, состоит из флакона с широким отверстием, содержащего диссоциирующую соль. Этот флакон закрывается пробкой с тремя отверстиями: одно для термометра, дающего температуру вещества, в

¹⁾ Froevina, *Zell. f. Phys. Ch.*, t. 1 (1887), 10.

²⁾ Lescaours *Ann. d. Chim. Phys.* [6], 16, 390.

другое вставлена металлическая полупроводная трубка, внутрь которой называется эфир и вставлены термометр, раздвинутый на сотые доли градуса, который и определяет температуру появления росы на металлической поверхности внутренней трубки.

Чувствительность метода точки росы зависит от чувствительности термометрических определений. Считая точность последних $\frac{1}{30}^{\circ}$ и пользуясь таблицами Реньо, замечаем следующее. Когда упругости близки к 4 мм., разница в $\frac{1}{30}^{\circ}$ отвечает разнице в величии упругости 0,03 мм. Разница эта гораздо больше, когда измеряемая упругости близки к 55 мм., тогда она обвивается к 0,3 мм. — таким образом, чувствительность тем больше, чем меньше измеряемая величина. Сравнение величин упругости, полученных абсолютными и относительными методами, показывает, что, вообще, согласие удовлетворительно (до $\frac{1}{4}\%$). В отдельных случаях, именно, когда измеряемая величина значительно меньше наибольшей упругости насыщенного пара при той же температуре, результаты получаются более друг от друга уклоняющиеся.

Метод точки росы, имея за собой указанные выше преимущества, однако же, является применимым лишь в узких температурных границах. Опыты, паромно поставленные Декером, показали, что результаты получаются удовлетворительные, когда разница между температурой точки росы и температурой разложения не превышает 20° .

Методы равновесных упругостей, предложенные Андреа¹⁾, принадлежат к двум типам: методы — статический и динамический. Первый представлять нечто иное, как видоизменение способа Фроевина, прибор которого изображен на рисунке 4, стр. 16. Вся разница в методах состоит в том, что вместо серной кислоты в одну из колбочек помещается также гидрат, только с другим содержанием воды, чем гидрат, заключающийся в другой колбочке. Таким образом измеряется не абсолютная величина упругостей, а разница между ними. Андреа считает, что прибор Фроевина при такого рода задачах более отвечает цели, чем для измерения абсолютной величины упругости, именно в виду того, что, при удалении из прибора воздуха, часть его все же остается в том колбѣ, к которому присоединена колбочка с серною кислотою.

Динамический метод того же автора основан на допущении, что в пространстве, где находится две соли с различным содержанием воды, они будут передавать одна другой воду только до тех пор, пока упругости их диссоциации не сделаются равными. Перехода от соли с меньшим содержанием воды к гидрату, содержащему воды больше, происходит не по причине абсолютного содержания в гидрате воды, а лишь в зависимости от упругости диссоциации.

Автор ставит опыт следующим образом: в два стеклянные шарика, соединенные одним с другим на шпиль, всыпались гидраты с различным содержанием

¹⁾ Andraea, Zeitschr. f. Phys. Ch. 7, 241 (1891).
Zts. Chem. 1891, 672.

воды, и вся система подвергалась нагреванию. Убыль в весе одного и одновременно прибавь в весе другого доказывали, что упругость диссоциации перлата больше, чѣмъ упругость диссоциации второго. Методъ, такимъ образомъ, рисовалъ болѣе качественную, чѣмъ количественную сторону вопроса, и можетъ быть употребленъ лишь какъ предварительное испытаніе, каковыя числомъ гидратовъ обладаетъ данная соль.

Къ косвеннымъ методамъ опредѣленія упругости диссоциации должно отнести и методъ скоростей, данный впервые Бертелло и примененный къ изученію разложенія гидратовъ солей Мюллеръ-Эрцбахомъ¹⁾. Последний помѣщалъ диссоциирующій гидратъ въ пространство, высушенное сѣрной кислотой, сюда же вводилъ въ совершенно одинаковомъ приемникѣ дистиллированную воду и измѣрялъ скорость v и V , съ которою обезвоживаются обѣ системы. Пусть λ и H — упругость диссоциации гидрата и наибольшая упругость водяного пара при данной температурѣ, тогда, по предположенію автора,

$$\frac{v}{V} = \frac{\lambda}{H}$$

Это отношеніе и позволяетъ вычислить величину λ . Такимъ образомъ, напр., для двухъ гидратовъ кислой фосфорно-натріевой соли онъ получалъ отношеніе скоростей при 16°—17° равными 0,67 и 0,30 — величинамъ отличнымъ отъ чиселъ 0,72 и 0,50, получаемыхъ изъ данныхъ Дебре. Нельзя не согласиться съ мнѣніемъ Лекера, что методъ скоростей въ томъ видѣ, какъ имъ пользуется Эрцбахъ, не отбрасываетъ цѣля. Скорость диссоциации не зависитъ исключительно отъ величины упругости, и нельзя упругости считать пропорциональными скоростямъ. Растворъ отдаетъ воду совершенно иначе, чѣмъ твердое тѣло, и, потому, скорость испаренія есть функція не только упругости, но еще и другого физическаго фактора, который не поддается измѣренію. Однако, въ томъ видѣ, какъ этимъ методомъ пользовался Бертелло при изученіи соединенія уксусонатріевой соли съ уксусной кислотой, этотъ методъ можетъ служить изслѣдованію, такъ сказать, качественной стороны вопроса. Бертелло, именно, опредѣлялъ послѣдовательную потерю въ весе разлагающагося вещества при одинаковой продолжительности нагреванія²⁾.

Близокъ по идѣ къ методу скоростей приемъ Ганная, которымъ пользовался также Рамзай³⁾. Приемъ состоялъ въ томъ, что черезъ изслѣдуемое вещество пропускался равноиѣрно токъ воздуха и опредѣлялось время, въ которое выдѣлялась при постоянной температурѣ вода изъ гидрата.

Резюмируя все сказанное о методахъ изслѣдованія упругости диссоциации соляныхъ гидратовъ, мы должны прийти къ слѣдующимъ заключеніямъ:

- 1) Изученіе абсолютныхъ величинъ упругости диссоциации соляныхъ гидратовъ

¹⁾ M. Erzbach. Wiedemann's Annal, 23, 607 (1884).

²⁾ Annal. Chim. Phys. (6), 16, 388.

³⁾ Ramsay. J. B. 1877, 140.

удобнее всего производится по методу Лекера, хотя этот метод также не является вполне совершенным.

2) Детальному изучению величины упругости может предшествовать предварительное исследование числа гидратов, для чего с пользой послужат как метод скоростей по Бертелло, так и метод равновесных упругостей по Андреа.

3) Метод точки росы в некоторых случаях пригоден для определения и абсолютных величин упругостей.

Приведенный краткий очерк методов исследования упругости диссоциации, рисуя ход постепенного совершенствования приборов, указывает на те требования, которыми необходимо руководствоваться при устройстве приборов такого рода. Здесь прежде всего мы видим, что во 1) избегается введение кранов, именно в той части, где происходит нагревание вещества и 2) признаю более удобным часть аппарата, в коей разлагает вещество, устраивать совершенно независимо от насоса, производящего вакуум (прибор Лекера).

Связь отдельных частей при помощи каучука и пробки, а потому полное совершенство устройства даже в лучшем из приборов — Лекера объясняет появление относительных методов определения.

Таким образом, первая цель, поставленная в начале настоящей главы, достигнута; потому перейдем ко второй намеченной нами задаче, именно, к обсуждению полученных результатов.

Полученные результаты и возможные из этих результатов выводы. Из вышеприведенного видно, что опыты Наумана, Прехта и Краута, далее Мюллер-Эрцбах и частью Андреа, возбуждают некоторое сомнение и потому я не останавливаясь на них, тем более, что для моей цели — высшей задачи исследований в этой области, будет вполне достаточно лишь некоторых наблюдений Дебре, Паро, Фройейна и Лекера.

Первый и самый важный вопрос касается сравнимости результатов, полученных различными авторами, и вместе с тем определения степени точности исследований подобного рода. С этою целью возьмем данные Дебре и Лекера с одной стороны, и Лекера и Паро — с другой. Дебре³⁾, как выше упоминалось, изучил разложение гидратов кислой фосфорнонатриевой соли. Числа, полученные им для величины упругости, распадутся на две категории: они относятся к системе, содержащей более 7 частей воды, другая к системе с меньшим ее содержанием. Таким образом, из его наблюдений можно было сделать вывод о существовании двух гидратов $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Для различных температур величины упругости выражаются следующими числами (в миллим.):

³⁾ Dobray, C. R. 66, 194 (1868).

	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
12°3	7,40	4,8
16 3	9,90	6,9
20 7	14,1	9,4
24 9	18,2	12,9
31 5	30,6	21,3
36 4	39,5	30,5
40 0	50,0	41,2

Если эти числа сравнить с недавно полученными данными Лекера³⁾, то обнаруживаемое между ними согласие на первый взгляд кажется удовлетворительным. Так, для гидрата с большим содержанием воды, Лекеръ получил при 20° упругость 12,8 мм. (у Дебре при 20°, $\tau = 14,1$ мм.), а для гидрата с меньшим содержанием — 8,1 при той же температурѣ (Дебре для 20°⁷ даёт 9,4 мм.). Более точное указание расхождения или согласия чисел Дебре и Лекера непосредственно из данных, къ сожалѣнию, невозможно, ибо вплоть для одной и той же температуры у авторовъ число не кивается. Въ тоже время ход измѣненія упругости съ температурой представляется достаточно простымъ. Если, напр., въ интервалъ отъ 12°3 до 16°3 отношение температур $\frac{16,3}{12,3} = 1,32$ почти равно отношению упругостей $\frac{9,90}{7,40} = 1,33$, то въ соседнихъ интервалахъ уже не замѣчается подобной простоты. Такъ отношение температур $\frac{24,9}{20,7} = 1,20$, въ то время какъ отношение соответствующихъ упругостей $\frac{18,2}{14,1} = 1,36$. Приблизя къ граниче-

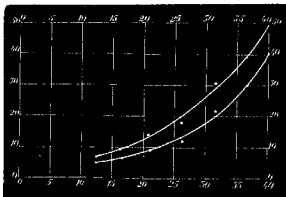


Рис. 5.

свому способу интерполярованія и (рис. 5) нанеси даннымъ Дебре на кривую (ось абсциссъ — градусы, ось ординатъ — соответствующая упругость), мы находимъ, что при 20° болѣе

³⁾ Lescours, Ann. Chim. Phys. [6] 21, 650. (1890).

бодатій водою гідратъ долженъ обладать уиругостью 13,0 мм., а болѣе бѣдный — 8,5 мм. Сравненіе съ числами Лекера

Дебре	Лекеръ.
13,0	12,8
8,5	8,1

показываетъ расхожденіе въ величинахъ въ 1,5% для $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и для $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ къ 4,7%.

Посмотримъ теперь, какъ велико согласіе между числами такихъ наблюдателей, какъ Паро и Лекеръ. Для примѣра возьмемъ систему $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ибо величины уиругостей здѣсь сравнительно велики, а главное у того и другого автора имѣется достаточное число наблюденій. Паро¹⁾ даетъ слѣдующія числа для различныхъ температуръ (въ ммлжм.):

17°2	3,2	36°2	17,7	44°9	32,1	55°5	63,8.
29°8	10,9	40°2	23,1	50°3	46,1		

У Лекера²⁾ находимъ:

5°	1,7	20°	5,6	80°	192
10°	2,4	30°	11,0	100°	409
15°	3,9	40°	20,1		

Употребляемъ опять графическій (рис. 6) способъ сравненія, нанося на кривой данныя

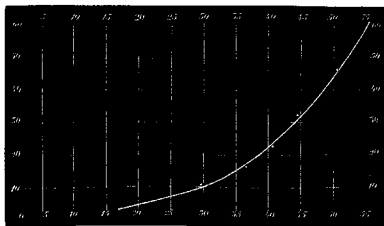


Рис. 6.

Паро и опредѣляя изъ нея уиругости для тѣхъ температуръ, при которыхъ даныя числа Лекера. Тогда получимъ, наприм.:

¹⁾ Poggend. Wied. Ann. I, 54. (1877).

²⁾ Leconsours. Ann. Chim. Phys. [6]; 19, 539.

Числа Паро		Числа Лекера
20°	5,0 мм.	5,6
30°	10,5	11,0
40°	22,8 ³⁾	20,1

Расхождение в этих числах еще большее, чем при сравнении чисел Лекера и Дебре. Несогласие при 20° в 8%, при 30° около 5%, и 40° — расхождение на 12%, и притом расхождение между числами больше при высшей температуре, т. е. когда абсолютные величины упругости также растут, а потому следовало бы наоборот — именно здесь получить меньшее расхождение.

Приведенных двух примеров, мне кажется, достаточно для доказательства того, что хотя методы изучения упругости диссоциации соляных гидратов разрабатываются уже долгое время, но не дают еще вполне точных и сравнимых чисел. Поэтому одну из первых задач исследователя должно составлять еще дальнейшее совершенствование методов. Можно считать, конечно, что данные Лекера точнее данных Паро и Дебре, но все же, чтобы быть уверенным в полной точности данных, необходимы еще новые исследования. Нельзя согласиться, поэтому, с теми авторами, которые зависимость величины упругости диссоциации от температуры облачают в математическую форму, как напр., мы то видели у Горстманна²⁾.

Несомненно, однако, что и существующие способы определения упругости диссоциации дают числа одного порядка и, поэтому, не рискнул впасть в ошибку, возможно наметить некоторые главные задачи, которые должно иметь в виду при исследованиях подобного рода. Немного и говорить, насколько важно установить состав гидрата, что иногда возможно только путем изучения упругости диссоциации. Кроме того в тех случаях, когда два соли, аналогичны по составу, способны образовать несколько соединений с кристаллизационной водой, является невыясненным, одинаково ли число таких соединений у обеих солей, и обладают ли таковые соединения одним и тем же составом. Наконец, данные упругости диссоциации больше, чем какиенибудь другие способы, определяют прочность соединений. В некоторых случаях, когда особенно прочности нескольких гидратов мало отличаются друг от друга, только по величине упругости диссоциации возможно сделать заключение об их сравнительной стойкости. Такие данные особенно важны в настоящее время, когда вопрос о гидратах и тому подобных соединениях начинает обособляться в особую главу неорганической химии, в которой свойства этого рода веществ объясняются на основании сообразней, касающихся атомности элементов, образующих соль (см. «Теория форм» Ф. М. Флавицкого; также представления Вернера и Мюлатти и других, — сводка у П. С. Курнакова в его диссертации: «О сложных металлических основаниях» 1893 г.).

¹⁾ Сам Паро из соответствующей кривой для 40°²⁾ |
находит упругость в 23,2 мм.

²⁾ Horstmann. Ann. Chem. Pharm. 8 Suppl. 24 (1872).

Спрашивается теперь, каким образом опытный материал, касающийся диссоциации гидратов, решить поставленные выше вопросы.

Разматривая результаты исследований упругости соляных гидратов, мы прежде всего находим, что соли, аналогичные по составу, в одних случаях дают одинаковые по числу и составу гидраты, в других подобной закономерности не замечается. Так напр. CoCl_2 и NiCl_2 дают по одному гидрату с 6-ю частицами кристаллизационной воды. Между тем, столь родственные соли, как BaCl_2 , SrCl_2 и CaCl_2 , резко в этом отношении отличаются друг от друга: в то время как BaCl_2 дает $\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, соли кальция и стронция дают только по два гидрата: с 6-ю и 2-мя частицами воды. Тоже должно сказать напр., о солях MgSO_4 и ZnSO_4 , из которых первая образует два гидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а вторая только один гидрат с 7-ю частицами воды.

Чтобы прикинуть, если то возможно, указанные противоречия, рассмотрим внимательно те числовые данные, на основании которых приходилось прийти к подобному заключению.

Для хлористого бария Декер¹⁾ дает следующие величины упругостей в миллиметрах.

	$\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
5°	5,4	»	»
10°	7,5	»	»
30°	»	5,7	»
40°	»	10,5	4
60°	»	60	20,5
80°	»	208	50,5
100°	»	623	271

Для хлористой соли стронция Декер указывает только два гидрата $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ²⁾, а между тем данные его для упругости при постепенном отъеме воды, при температурах 100°, представляются числами

$\text{SrCl}_2 + 1,90 \text{H}_2\text{O}$	230 мм.
$\text{SrCl}_2 + 1,12 \text{H}_2\text{O}$	230 »
$\text{SrCl}_2 + 0,98 \text{H}_2\text{O}$	40 » (?)

Последнее число отменно автором знакомь вопроса и строго не установлено, а между тем этот резкий скачок в величии упругости в то время, как система переходит от содержания 1,12 H_2O к 0,98 H_2O , служить ясным указанием на новый гидрат с 6

¹⁾ Lescoq, Ann. Ch. Phys. [6], 19, 542 (1890).

²⁾ L. cit., p. 539.

содержанием одной частицы воды на частицу соли. Хотя в виду недостаточности данных Лекера нельзя считать абсолютные величины уругости строго установленными, однако же с некоторою вероятностью уже можно заключить о существовании гидрата $\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Числа, даваемые автором для уругости гидратов $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, следующие (в миллим.):

	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5°	1,7	»
10°	2,4	»
15°	3,9	»
20°	5,6	1,8
30°	11,0	»
40°	20,1	5,6
80°	192	69
100°	409	235

Для хлористого кальция Декер¹⁾ дает два гидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вероятно и здесь еще имеется гидрат $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, но, к сожалению, при установлении величин уругостей, Декер остановился на системе: $\text{CaCl}_2 + 1,01\text{H}_2\text{O}$ и не изучил системы с меньшим содержанием H_2O . Приводим его числа (в миллим.):

	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
10°	»	
15°	»	
20°	2,3	
25°	4,0 (плав. при 29°)	
36,75°		4
63°		13
78°		24
100°		60
125°		175

Таким образом, во крайней мере в этом случае, можно с некоторою вероятностью ожидать, что число гидратных форм и состав их одинаковы; что касается общего заключения, то оно возможно лишь на основании более обширного фактического материала, которого в настоящее время еще недостаточно. Остается рассмотреть вторую из поставленных мною задач, именно те заключения, которые можно сделать относительно прочности гидратов, определяемой величинами уругостей.

¹⁾ Lezowski, I c., p. 587.

Из приведенных чисел для трех солей щелочноземельных металлов сь одним и тѣм же газодомъ мы убѣждаемся, что хлористый барій даетъ гидраты легче разлагающіеся, чѣмъ хлористый стронцій; въ свою очередь, гидраты этого послѣдняго разлагаются легче гидратовъ хлористаго кальция. Другими словами, прочность гидратовъ уменьшается съ увеличеніемъ атомнаго вѣса металла, входящаго въ соединеніе. Подобная же зависимость имѣетъ мѣсто при соляхъ такихъ элементовъ, какъ магній и цинкъ. Въ самомъ дѣлѣ, обратимъ вниманіе на разложеніе гидратовъ $MgSO_4$ и $ZnSO_4$. Для $MgSO_4$ Лекеръ даетъ два гидрата съ 7 и 6 частями воды, а для $ZnSO_4$ одинъ гидратъ съ 7 H_2O . Числа, имѣя полученныя, приводятся въ слѣдующей таблицѣ¹⁾ (въ миллим.):

	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$
10°	3,4	"	4,9
20°	7,5	2,5	9,1
30°	15,9	4,5	18,9
40°		15	
50°		49	
60°		89	
70°		158	

И здѣсь мы видимъ, что гидратъ, въ составъ котораго входитъ элементъ съ высшимъ атомнымъ вѣсомъ — цинкъ, разлагается легче, чѣмъ соответствующая соль болѣе легкаго элемента магнія.

Но если природа металлической части соли вліяетъ на характеръ разложенія гидрата, то не менѣе рѣзко сказывается и вліяніе электроотрицательной части. Сравнимъ для примѣра гидраты $SrBr_2 \cdot 6H_2O$ и $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ ²⁾ (уруг. въ миллим.):

	$SrBr_2 \cdot 6H_2O$	$SrCl_2 \cdot 6H_2O$
20°	1,7	5,6
40°	5,4	20,1
100°	190.	409.

Вліяніе это, какъ видимъ, сказывается не только въ величинахъ уругости для данной температуры, но и въ ростѣ этихъ величинъ съ измѣненіемъ послѣдней. Подобное заключеніе приводитъ къ необходимому выводу, что величина уругости, а вмѣстѣ съ тѣмъ и характеръ разложенія, находится въ зависимости не только отъ природы составныхъ частей, но и отъ тѣхъ условій, при которыхъ происходитъ разложеніе. Можно представить, что два гидрата, въ некоторыхъ предѣлахъ температуры, будутъ обладать одинаковою

¹⁾ Leconte. *Lecc cit.* [6], 21, 340—345.
Ann. Chem. Phys.

²⁾ *Ibidem.* *Lecc cit.* [6], 19, 539—564.

упругостью, и в то же время, по отношению къ величинамъ температуръ, одна гидратъ можетъ, въ крайнемъ случаѣ, быть прочнее другого.

Если разборъ данныхъ показать, что величина упругости гидрата зависитъ отъ природы элементовъ, входящихъ въ составъ соли, то вѣроятно съ тѣмъ эта величина зависитъ отъ атомныхъ вѣсовъ этихъ элементовъ. Необходимо далѣе допустить, что величина эта и ея измѣненіе зависятъ и отъ количества частицъ гидратной воды. Особенно рѣзко влияние абсолютнаго содержанія гидратной воды сказывается изъ сравненія данныхъ (Лекеръ) упругости для $BaO2H_2O$ и $Ba9H_2O$ съ соответствующими $SrO2H_2O$ и $SrO9H_2O$, что видно изъ слѣдующей таблицы,¹⁾ гдѣ упругости даны такъ же въ мм.м.

	$BaO2H_2O$	$BaO9H_2O$	$SrO2H_2O$	$SrO9H_2O$
5°	»	»	»	2,15
10°	»	2,3	»	3,3
15°	»	3	»	5,0
20°	»	4,2	»	7,5
25°	»	6,5	»	»
30°	»	11,5	»	13,1
35°	»	14,0	»	»
40°	»	17	»	21,2
58°	»	84	»	»
70°	»	174	»	»
74° ₅	»	218	»	»
77°	14	»	»	»
85°	»	»	96	»
100°	45	»	239	735

Въ то время какъ упругости $BaO9H_2O$ и $SrO9H_2O$ и ходъ ихъ съ температурой довольно близки между собой, упругости $BaO2H_2O$ и $SrO2H_2O$ рѣзко отличаются другъ отъ друга. Въ виду близости между собой барія и стронція вѣроятно всего допустить, что такое отлчіе между гидратами съ различнымъ содержаніемъ воды именно обзано этому послѣднему обстоятельству.

Такимъ образомъ, величина упругости при данной температурѣ зависитъ отъ слѣдующихъ перемѣнливыхъ: 1) атомнаго вѣса металлической части соли, 2) атомнаго вѣса галонда, 3) отъ температуры разложенія и, наконецъ, 4) отъ абсолютнаго содержанія числа частицъ гидратной воды. Въ справедливости подобнаго заключенія можно убѣдиться какъ изъ приведенныхъ выше, такъ и другихъ, подобныхъ измѣ, примѣровъ диссоціаніи гидратовъ.

Когда атомные вѣса металлической части соли близки между собой и обѣ соли взяты

¹⁾ *Idem*, *Loco cit.* [6], 19, 63—66.

сь одним гидратом и съ одинаковымъ числомъ частей гидратной воды, то различіе упругостей будетъ обуславливаться только третьей причиною, а потому оно должно быть незначительно. Въ действительности подобное мы находимъ для солей $\text{Ni Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, что видно изъ слѣдующей таблицы¹⁾ (упруг. въ ммдм.):

	$\text{Ni Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
10°	»	1,8
15°	3,4	2,3
20°	4,6	4,0
25°	6,3	5,7
30°	19,3	8,05
40°	24,0	14,9

Различіе между упругостями сказывается при повышеніи температуры. Это я поштво, такъ какъ вліяніе третьей фактора, очевидно, съ температурою будетъ возрастать.

Разсмотрѣніе описаннаго материала, касающагося упругости диссоціаціи гидратовъ, какъ мы видѣли выше, строго опредѣляетъ первую задачу изслѣдованій такого рода — именно, установленіе числа соединеній для солей, одинаковыхъ по составу и образованныхъ элементами родственными по характеру. Вопросъ о прѣности подобнаго класса веществъ можетъ также быть рѣшенъ по величинамъ упругости диссоціаціи; однако здѣсь, какъ оказалось, должно принимать во вниманіе кромѣ природы элементовъ, составляющихъ систему, еще два фактора: это — температуру разложения и абсолютное содержаніе числа частицъ кристаллизационной воды.

Въ виду такого результата, при изученіи твердыхъ системъ, образованныхъ поглощеніемъ аммиака солями, я на первый планъ выдвигаю установленіе числа соединеній и ихъ состава для солей, образованныхъ родственными между собой элементами.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

Упругость диссоціаціи твердыхъ системъ, образованныхъ поглощеніемъ аммиака солями. Собственные изслѣдованія.

Методы опредѣленія упругости диссоціаціи соединеній, образованныхъ поглощеніемъ аммиака солями, разрабатывались гораздо меньше, чѣмъ методы опредѣленія упругости солинныхъ гидратовъ. Поэтому, не смотря на нѣкоторое широкое изслѣдованіе задачи — именно, при разложеніи аммиачныхъ соединеній не надо описаться за ожиданіе выдѣляющагося газа,

¹⁾ Нелл, Loco cit. [6], 19, 547—551. Кромѣ гидратовъ съ 6-ю частицами воды Co Cl_2 и Ni Cl_2 , повидимому, даютъ также и гидраты съ H_2O .

что иметь право при исследовании гидратов, результаты, добытые различными исследователями, показывають, как увидим ниже, гораздо большее расхождение, чем при соляных гидратах.

Приступая къ опредѣленію упругости диссоціаціи соединеній амміака съ солями, и прежде всего должно быть разсмотрѣть употребившіеся методы съ тѣмъ, чтобы выбрать болѣе надежный приборъ, руководясь тѣми соображеніями, которые вытекаютъ изъ разсмотрѣнія методовъ опредѣленія упругости диссоціаціи соляныхъ гидратовъ. Выборъ

однако здѣсь невозможенъ. Въ литературѣ болѣе подробно описаны приборъ и методъ изслѣдованія Иламбера; кромѣ него только Розебутомъ данъ, хотя и очень неполное, описаніе своего прибора.

Методъ Памбера является первымъ по времени изслѣдованія. Характерная особенность его прибора состоитъ въ томъ, что манометрическая часть представляетъ одно цѣлое съ аппаратомъ, производящимъ пустоту. Приборъ, въ которомъ происходитъ разложеніе вещества, состоитъ изъ завальной съ одного конца трубки (рис. 7); открытый конецъ ея *I* соединить, при помощи каучука, съ краномъ *MN* и затѣмъ послѣдній связать съ насосомъ, служащимъ для произведенія пустоты. Насосъ состоитъ изъ стеклянной трубки *AB* длиною около 85 смм.

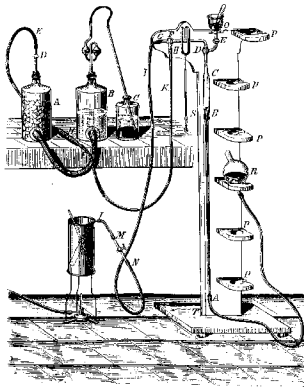


Рис. 7.

нижнюю часть ея *A* надѣть толстый каучукъ, оканчивающійся резервуаромъ *B*, наполненнымъ ртутью. Трубка *AB* вверху имѣетъ значительное утолщеніе *BC* и снабжена краномъ съ тремя ходами *D*, отъ косяго идутъ двѣ трубки — одна съ простымъ краномъ *E*, служащая для выхода газа изъ прибора, и другая — съ краномъ *F*, съ тремя ходами. Послѣдній край даетъ возможность соединять *CB* или съ трубкой, отводящей амміакъ изъ прибора съ разлагающимся веществомъ, или же съ каучукомъ *HN*, приводящимъ

аммиакъ изъ особаго аппарата *A, B, C*, гдѣ онъ разнмается¹⁾. При такомъ устройствѣ есть возможность и удалить изъ прибора газъ, а также и измѣрить упругость выдѣляющагося аммиака по разности столбовъ ртути въ трубкѣ *AB* и резервуарѣ *R*. Къ трубкѣ *ABC*, по всей ея длинѣ приложена линейка, раздѣленная на сантиметры и миллиметры. Наблюдения производились при помощи подвижной зрительной трубки съ перекрестными лентями, позволяющей взирать послѣдовательно обѣ высоты ртути — въ трубкѣ и въ резервуарѣ.

Ходъ наблюдений состоялъ въ слѣдующемъ. Трубка *I*, содержащая аммиачное соединеніе, помещалась въ сосудъ съ водой или масломъ. Послѣдній нагревался горѣлкой Бунзена. Когда термометръ показывалъ продолжительное время одну и ту же температуру, то закрывался ходъ ртутнаго столбика въ *AB* и, когда упругость болѣе не мѣнялась, производился отсчетъ разности ртутныхъ столбовъ. Этотъ способъ болѣе надеженъ, но обыкновенно не принимается на практикѣ, такъ какъ требуется очень долгое время, пока упругость достигнетъ постоянной и уже болѣе незначительной величины, а между тѣмъ невозможно все время удерживать постоянную температуру. Поэтому авторъ приближаетъ къ слѣдующему приему. Пусть, напримеръ, производится измѣреніе упругости при температурѣ 40°; тогда сосудъ съ водой медленно нагревается (такъ, чтобы трубка съ разлагающимся веществомъ достигала той же температуры) до 41° или 42°; затѣмъ пламя горѣлки убавляется и наблюдается ходъ ртути въ трубкѣ *BC*. Здѣсь руть вначалѣ повышается быстро, затѣмъ медленно, и наконецъ на нѣкоторое время останавливается, послѣ чего начинаетъ опускаться. Авторъ отмѣчаетъ уровень ртути при стационарномъ состояніи, наблюдая въ то же время и температуру въ сосудѣ. Послѣ того, какъ установлена упругость при данномъ состояніи системы, аммиакъ удаляютъ изъ прибора и такимъ же путемъ приступаютъ ко второму опыту. Въ этомъ приемѣ автора мы видѣвъ осуществленными тѣ условія, при которыхъ легче всего наблюдать величину постоянной упругости. Еслибы Иамбера (1871) обратилъ на статью Изаибера (1868) болѣе вниманіе, то болѣе сомнѣній онъ имѣлъ бы тѣхъ ошибокъ, на которыя мы указывали въ первой главѣ.

Точность наблюдений по своему методу Изаиберъ характеризуетъ слѣдующими словами:²⁾ «Опредѣленіе упругости очень легко сдѣлать съ точностью до 1 мм. Опредѣленіе же температуры разложившаго вещества, производимое даже самыми хорошими термометрами, сопровождается ошибкой до $\frac{1}{2}^{\circ}$; особенно когда диссоциируетъ вещество твердое, порошчатое и плохой проводникъ тепла. Ошибка въ опредѣленіи температуры обуславливается также и тѣмъ обстоятельствомъ, что термометръ измѣряетъ собственно температуру ванны, окружающей трубку съ изслѣдуемымъ веществомъ. Съ другой стороны,

¹⁾ У Иамбера аммиакъ получается при взаимодействіи нитристой кислоты на концентрированный растворъ аммиака. На рисункѣ видно расположеніе этой части прибора.

²⁾ Izambert, Recherches sur la dissociation de certains chlorures ammoniacaux, Ann. Scient. de Médec. Normale supérieure, t. 3 (1868), 131.

особенно в тех случаях, когда упругость диссоциации сравнительно велика, разница температуры в 1° скажется в расхождении величины упругости на несколько сантиметров. В виду всего этого можно считать две упругости одинаковыми при разнице в 1 или 2 сантиметра. В исключительных же случаях замечается еще большее расхождение.

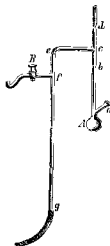


Рис. 8.

Что касается Релебума, то он¹⁾ при определении упругости диссоциации аммиачных соединений пользуется сравнительно более простым прибором. Аппаратом (рис. 8) для помещения диссоциирующего вещества служат шарик *A* и вместилище 8—5 куб. сантиметра. Емкость трубочек *abcdefg* не превосходит 4 куб. сантиметра, даже при самом высоком положении ртути в манометрической трубке. Витал для исследования соль вводится через боковую трубочку в шарик *A* и здесь испаряется аммиаком через капиллярную трубку, проходящую до поверхности соли. Невосплащенный газ удаляется через край с тройным ходом *B*. Через него же удаляется и аммиак после того, как упругость диссоциации для данного состояния системы извлекена. Точности своих определений, в частности, автор не дает, а потому нельзя судить об этом методе вообще определения заключений.

Однако в деталях устройства прибора замечается уже важный шаг вперед сравнительно с методом Изабера. Здесь аппарат, в котором происходит разложение, непосредственно присоединяет к манометру без каучуковых свичек, как то было в приборе Изабера. Каучуковая трубка остается только еще в манометрической части прибора. Связь отдельных частей аппарата при помощи каучука представлять главное несовершенство приборов такого рода. Не говоря уже о том, что ртуть скоро ламается и требует чистки, крайне трудно избежать влажности. Ракл, послуживши пилюгой в приборе, она произведет большое влияние на ход определения упругости, особенно в соединении с аммиачным газом.

В обоих описанных приборах, кроме вышеуказанных несовершенств, мы замечаем тот недостаток, что одна и та же часть прибора служит для нескольких целей. При постепенном развитии методов определения диссоциации соевых гидратов наблюдалось стремление к тому, чтобы каждая часть аппарата действовала самостоятельно и вполне независимо от других. Хотя подобная цель не вполне достигнута даже лучшим методом Декера, тем не менее, при устройстве прибора для определения упругости диссоциации, необходимо иметь в виду указанное обстоятельство. Остановимся

¹⁾ Doussobon. Recueil de travaux chimiques des Pays-Bas, t. IV, 300 (1885).

на томъ или иномъ изъ описанныхъ методовъ нельзя также и потому, что наблюдается значительное расхождение между числами различныхъ наблюдателей.

Въ самомъ дѣлѣ, точность опредѣленій величины упругости диссоціаціи соединений, образовавшихся поглощеніемъ амміака солями, представляется еще меньшей, чѣмъ таковая для упругости диссоціаціи соляныхъ гидратовъ. Въ этомъ случаѣ особенно разительный примѣръ даетъ сравненіе данныхъ Изамбера и Жоанни для соединенія AgCuNH_2 . Изамберъ¹⁾ получилъ для температуры 100° слѣдующія величины упругости (5 наблюдений): 548, 548, 552, 549, 546 мм., а между тѣмъ Жоанни²⁾ даетъ для той же температуры 690 миллим. (расхождение почти въ 25%).

Материала для сравненій здѣсь, вообще, мало, однако ужъ этотъ одинъ примѣръ, а также и нѣкоторые данные, приведенныя ниже, доказываютъ малую точность опредѣлений такого рода. Надо думать, что не одно несовершенство метода служить причиной такихъ расхожденій, но и чистота разлагаемаго продукта, хотя бесспорно главною причиною должно считать неудовлетворительное устройство приборовъ, не вполнѣ гарантирующее сухость амміачнаго газа.

При обсужденіи результатовъ, полученныхъ при изученіи диссоціаціи соляныхъ гидратовъ, на первый планъ выдвигутъ былъ вопросъ о числѣ и составѣ гидратовъ у солей родственныхъ между собою элементовъ. Данныя въ этомъ отношеніи, полученные при изученіи амміачныхъ соединений, представляютъ ту же двойственность: такъ для CaCl_2 извѣстно $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, и вѣроятно $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, а CaJ_2 уже даетъ $\text{CaJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$. Точно также для AgCl извѣстно $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$, $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$, а AgBr кромѣ того $\text{AgBr} \cdot 2\text{NH}_3$ и т. д. Материалъ этотъ здѣсь касается почти исключительно солей, образовавшихся однимъ и тѣмъ же металломъ и различными галоидами. Въ случаяхъ же гидратовъ мы имѣемъ большую часть солей съ различными металлами при одномъ и томъ же галогенѣ. Такъ какъ аналогическаго фактическаго матеріала здѣсь не имѣется, то прежде чѣмъ перейти къ собственному изслѣдованію въ этомъ направленіи, остается разсмотрѣть кратко вопросъ о зависимости упругости диссоціаціи и прочности амміачныхъ соединений отъ состава соли.

Вліяніе на упругость диссоціаціи галоидной части солей при одномъ металлѣ скальвается особенно хорошо въ галоидныхъ соляхъ серебра, упругость диссоціаціи которыхъ изучена благодаря трудамъ Изамбера и Жоанни. Изамберъ (1868) изслѣдовалъ соединенія амміака съ хлористымъ, іодистымъ и цианистымъ серебромъ. Для хлористаго серебра имъ были обнаружены соединенія двухъ типовъ: $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ и $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$. Для AgCl наблюдаемы были при разныхъ температурахъ слѣдующія величины упругости диссоціаціи (въ миллим.):

¹⁾ Isambert, l. c. p. 144.

²⁾ Joannis, C. R. 118, 1151 (1894).

0°	293	0°	273	29°	1369
17°	618	10°	505	34°	1844
17°5	655	16°	598,5	48°5	2414
25°	952	28°8	1355	31°	1537
24°	937	32°4	1596	47°	3325
23°	902	34°2	1713	51°5	4132
21°3	844			54°	4641
21°	801			57°	4880

а для соединения $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ даны следующие величины:

68°	748	20°	93
69°	771	31°	125
70°	814	47°	268
69°	786	58°5	528
68°	757	64°	682
70°2	834	71°5	946
70°5	846	77°5	1198
69°5	808	83°5	1593
68°	750	85°2	1738
70°	846	86°1	1813
68°	746	88°5	2013
		103°	4880

Измербъ не подвергалъ обработкѣ получаемыхъ имъ чистыхъ для одной и той же температуры, быть можетъ, въ виду ихъ значительнаго расхожденія. Изъ приведенныхъ таблицъ можно вывести, однако, слѣдующія наиболѣе вѣрныя величины упрукости (въ мм.м.):

		AgCl \cdot 3NH ₃ .			
0°	283	мм.	(среднее изъ 2 наблюдений упрукости при одной темп.)		
17°	623,8	(» » 2 »	температ. и упруг.)	
21°2	822,0	(» » » »	» »)	
23°5	919,5	(» » » »	» »)	
24°5	944,5	(» » » »	» »)	
28°9	1362	(» » » »	» »)	
34°5	1778	(» » » »	» »)	
		2 AgCl \cdot 3NH ₃ .			
68°	750	(въ среднемъ изъ 4 упрукости при одной темп.)			
69°	764	(» » » 2 » » » »)			
70°	830	(» » » » » » » »)			

Здесь мы еще раз убеждаемся в малой точности исследований этого рода: в самом деле, превращение упругости $2 \text{ Ag Cl } 3 \text{ NH}_3$ при повышении температуры на 1° (68° — 69°) 14 мм., в то время как при повышении на один же градус (температуры от 69° — 70°) 66 мм. Столь большой скачек в изменении величины упругости с температурой едва ли можно объяснить естественным ходом явления, а не несовершенство определений.

Соединения с аммиаком йодистого серебра, кроме Изаэбери, исследовать также Жоанни (1894). Изаэберь дает упругости диссоциации только для соединения 2 Ag J NH_3 (в ммилл.):

20°	29	$60^\circ 5$	222
34°	79	$70^\circ 0$	327
53°	178	$76^\circ 0$	460
$45^\circ 0$	102	$63^\circ 0$	236

Жоанни¹⁾, кроме этого соединения, указывает еще одно Ag J NH_3 . Упругости диссоциации этого соединения (равно и $\text{Ag J } \frac{1}{2} \text{ NH}_3$) автор непосредственно в числа не приводит, а дает лишь эмпирическую формулу, связывающую упругости диссоциации с температурой разложения, и указывает температуры диссоциации под нормальным давлением $3^\circ 5$ для Ag J NH_3 и 90° для $\text{Ag J } \frac{1}{2} \text{ NH}_3$.

Соединение аммиака с бромистым серебром изучено одним Жоанни, и здесь он дает только формулы, представляющие упругости диссоциации в зависимости от температуры, при чем температуры диссоциации под нормальным давлением оказываются равными $\text{Ag Br } 3 \text{ NH}_3$ — $3^\circ 5$, $\text{Ag Br } \frac{1}{2} \text{ NH}_3$ — 34° и $\text{Ag Br } 2 \text{ NH}_3$ — $51^\circ 5$.

Соединение аммиака с цианистым серебром изучено Жоанни и Изаэберем. Изаэберь дает величину упругости для соединения Ag Cy NH_3 при 100° , как выше указано, в среднем 550, для того же соединения и той же температуры Жоанни дает 690 мм.

Из приведенных выше примеров разложения соединений солей серебра с аммиаком, с особенной резкостью проявляется влияние галогидной части соли. В самом деле, сравним здесь температуру диссоциации под атмосферным давлением

$\text{Ag Cl } 3 \text{ NH}_3$	17° — 21°	(Изаэберь).
$\text{Ag Br } 3 \text{ NH}_3$	$3^\circ 5$	(Жоанни).
Ag J NH_3	$3^\circ 5$	»
$\text{Ag Cy } \text{NH}_3$	102°	»

Из этих составленных видно, что $\text{Ag Br } 3 \text{ NH}_3$ обладает большою разлагаемостью, чем соединение $\text{Ag Cl } 3 \text{ NH}_3$, и, хотя йодистое соединение $\text{Ag J } 3 \text{ NH}_3$ не изучено, однако, в виду легкой разлагаемости Ag J NH_3 , надо предполагать, что оно разлагается еще легче,

¹⁾ Жоанни, С. В. 118, 1150.
Изв. Физ.-Мат. Общ.

чём соответствующее бромистое соединение. Наиболее разлагающимся является иодистое соединение и, таким образом, при галогидных солях серебра разлагаемость аммиачного соединения увеличивается с увеличением атомного веса галояда.

Материалом для сравнения влияния галогидной части соли на разлагаемость соединений могут служить также величины уругости аммиачных соединений CaCl_2 и CaI_2 . По Изамберу CaCl_2 даёт с аммиаком, $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ и, впрочем, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Величины уругостей $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ представляются следующими рядами чисел для различных температур и наблюдений (в миллил.):

0°0	141	16°4	321	38°6	1055
11°2	211	21°4	426	42°6	1301
14°4	285	25°8	541	10°4	231
16°0	320	33°3	821	53°5	1916
17°6	330	41°8	1254	11°5	261
20°4	390			42°0	1271
25°6	530			43°4	1344
30°6	697				
34°8	871				
39°0	1081				
43°5	1351				
46°2	1551				

и далее:

32°3	758	36°0	896
34°0	844	29°0	659
43°2	1345	32°5	755
42°0	1242	36°8	949
42°9	1329		
41°0	1222		
42°1	1346		
10°5	256		
25°8	527		

Уругости $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ даются числами:

11°0	145	37°0	591
44°0	853	10°0	128
46°0	943	26°4	318
53°0	1218	34°0	451
43°5	840	41°0	353
40°6	701	173°0	360
57°0	595		

Последние величины упругостей, отмеченныя скобками, и дают явору прямо утверждать, что таковыя принадлежат системѣ CaCl_2NH_3 , ибо составъ разлагающагося соединения, соответствующій этимъ величинамъ, отвѣчаетъ указанной формулѣ.

Суда по приведеннымъ даннымъ, можно лишь съ нѣкоторою увѣренностью заключать о химической индивидуальности, въ сущности, только двухъ соединений $\text{CaCl}_2\cdot 8\text{NH}_3$ и $\text{CaCl}_2\cdot 4\text{NH}_3$. При томъ едва ли можно допустить, что такія формы являются исключительными. Суда по даннымъ автора для системы, образованной поглощеніемъ аммиака іодистымъ кальціемъ, по которымъ должно признать существованіе $\text{CaJ}_2\cdot 6\text{NH}_3$, надо полагать, что возможно существованіе и $\text{CaJ}_2\cdot 6\text{NH}_3$. Данные для упругости $\text{CaJ}_2\cdot 6\text{NH}_3$ слѣдующія (въ мм.м.м.):

126°	174	179°	1390	108°	104
153°	584	185°	1706	131°	214
172°	1125	184°	612	126°	180
183°	1542	172°	1054	115°	138
111°	122	175°	1286	140°	366
164°	836	154°	607	172°	1034
173°	1131	170°	997		

Если допустить, что, кромѣ существованія $\text{CaJ}_2\cdot 6\text{NH}_3$, возможно существованіе $\text{CaJ}_2\cdot 4\text{NH}_3$, то это соединеніе необходимо должно обладать при одинаковыхъ температурахъ меньшею упругостью диссоціаціи, чѣмъ $\text{CaJ}_2\cdot 6\text{NH}_3$. Такъ какъ упругость диссоціаціи уже $\text{CaCl}_2\cdot 4\text{NH}_3$ далеко больше, чѣмъ упругости, отвѣчающія $\text{CaJ}_2\cdot 6\text{NH}_3$, то само собою понятно, что таковыя будутъ болѣе, чѣмъ упругость возможнаго соединенія $\text{CaJ}_2\cdot 4\text{NH}_3$. Такимъ образомъ, при галогидныхъ соляхъ кальція замѣна одного галогена — хлора другимъ — іодомъ влечетъ за собой убавъ упругости диссоціаціи при данной температурѣ, — другими словами: переходъ отъ одного галогена съ меньшимъ атомнымъ вѣсомъ къ галогиду съ высшимъ атомнымъ вѣсомъ обуславливаетъ увеличеніе прочности системы. Разлагаемость аммиачнаго соединенія, повидимому, уменьшается съ увеличеніемъ атомнаго вѣса галогена — отношеніе обратное тому, что мы видимъ при соляхъ серебра. При сравненіи, однако, съ солями гидратами, мы видимъ опять полный параллелизмъ: и тамъ также $\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ разлагается легче чѣмъ $\text{SrBr}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Чтобы охарактеризовать вліяніе второго фактора, т. е. вліяніе металлической части соли, трудно имѣть нѣсколько представителей, имѣющихъ одинъ и тотъ же галогенъ, причѣмъ металлы, составляющие соль, должны принадлежать къ одной и той же группѣ періодической системы; таковы данные для MgCl_2 , ZnCl_2 , CaCl_2 (Намберъ) и BaCl_2 (Жюанья). Далѣе могли бы служить матеріаломъ для обсужденія аммиачныя соединенія солей ZnSO_4 и CdSO_4 , NaCl и KCl . Изъ сожалѣнія, однако, хотя нѣкоторыя величины

упругостей и имются для системы $(\text{CdSO}_4, 3\text{NH}_3$ у Изамбера¹⁾), но аналогичных данных для $\text{ZnSO}_4, 3\text{NH}_3$ нет.

Таким образом, пригодными для нашей цели данными остаются только MgCl_2 и ZnCl_2 сь одной стороны и BaCl_2 и CaCl_2 — сь другой.

Из соединений хлористого магния сь аммиаком Изамберт указывает на одно, именно $\text{MgCl}_2, 6\text{NH}_3$, и дает для него следующие величины упругостей (вь миллим.):

135°	635	140°	719	151°	1070
131°	520	152°	1199	149°	915
137°2	656	157°	1411	150°	1020
160°5	1546	137°	710	146°	888
117°0	207	122°	319	150°	1100
135°0	662	133°	542		

Хлористый цинк, по Изамберу, дает соединения трех типов: $\text{ZnCl}_2, 6\text{NH}_3$, $\text{ZnCl}_2, 4\text{NH}_3$ и $\text{ZnCl}_2, 2\text{NH}_3$. Упругости диссоциации этих соединений выражаются членами (вь миллим.):

$\text{ZnCl}_2, 6\text{NH}_3$.					
45°0	399	78°5	1722	49°0	462
52°5	563	17°6	86	55°0	626
57°0	720	26°0	129	59°0	762
61°5	846	68°0	1108	17°6	86
69°0	1164	16°4	82	36°8	271
74°0	1453	20°2	103	56°0	673
17°8	84	27°2	142	65°0	978
53°5	567	37°4	256	54°0	603
71°0	1187	16°8	82	67°0	1063
44°0	343	31°6	183	76°0	1578
56°0	656	60°8	828	69°0	1155
77°5	1672	68°5	1153	70°5	1218
64°2	947	67°0	1041	66°5	1014
67°0	1041				
$\text{ZnCl}_2, 4\text{NH}_3$.					
62°0	225	85°	635	79°0	489
77°5	403	90°	771	85°0	633
31°0	57	95°	930	100°0	1095

¹⁾ Izambert, C. R. 70, 466 (1870).

ZnCl ₂ ·4NH ₃ .					
46°0	107	100°	1086	109°0	1555
61°5	222	50°	119	112°5	1750
72°0	354	58°	175	84°0	593
76°0	433	68°	291	100°2	1105
82°0	556				

ZnCl ₂ ·2NH ₃ .			
222°	96	225°	131
237°	238	253°	572
278°	845	297°	1021

Из приведенных чисел видно, что упругость Mg Cl₂·6NH₃ значительно меньше, чем упругость соответствующего соединения ZnCl₂·6NH₃, — именно упругость Mg Cl₂·6NH₃ при 135° равна 635 мм., между тем как упругость Zn Cl₂·6NH₃ уже при 57°—720 мм. Таким образом, и здесь как и в случае гидратов, металлическая часть соли влияет таким образом, что наклонность к разложению, выражаемая величиною, пропорционально упругости, прямо пропорциональна атомному весу металла: чем больше атомный вес металла, тем легче разлагается соединение. Подобная закономерность имела место при гидратах солей Ba Cl₂, Sr Cl₂, Ca Cl₂, также Mg SO₄ и Zn SO₄. Следовательно ожидать, что подобное отношение будет иметь место и для соединений с аммиаком Ca Cl₂ и Ba Cl₂, и если мы сравним опытные данные для этих веществ, то тотчас же убедимся в полной справедливости этого заключения. Числа Изамбера для соединений аммиака с хлористым кальцием приведены выше; для системы же, образованной поглощением аммиака BaCl₂ у Жоанни¹⁾ находим следующее указание на соединение BaCl₂·8NH₃, упругости диссоциации которого (в мм.):

0°	541
28°4	1850

Несмотря на малочисленность данных Жоанни относительно системы BaCl₂·8NH₃, все же можно доказательно увеличение разлагаемости аммиачного соединения, когда в состав соли входит элемент с высшим атомным весом.

Из всех приведенных данных, касающихся аммиачных соединений, оказывается несомненным, что здесь, как и в случае гидратов, на величину упругости диссоциации оказывают влияние металлическая и газоидная часть соли.

Имевшийся опытный материал не дает возможности сделать какой нибудь вывод о числах и составе аммиачных соединений, образованных солями родственных между со-

¹⁾ Жоанни, С. В. 112, 337.

бою элементов. Однородность числа и состава гидратов родственных солей мы обнаружили в предыдущей главе для тех случаев, когда металлическую часть соли составляли родственные по характеру элементы, а гидрат был один и тот же. Из приведенного видно, что при аммиачных соединениях почти совершенно не хватает подобного материала. Таким образом вопрос об одинаковости числа и состава соединений, образованных поглощением аммиака солями родственных металлов, является открытым. Чтобы решить его, следует поставить систематическое изучение подобных веществ. В виду этого и выбрал для исследования две соли аналогичного состава, руководясь кроме указанного еще следующими соображениями: 1) обе соли должны давать с аммиаком несколько соединений различного состава; 2) величины упругостей диссоциации могли бы служить для проверки тех выводов, кои были мною сделаны относительно влияния на величину упругости металлической части соли, ибо в этом отношении для аммиачных соединений имеется лишь весьма незначительное число данных. Наиболее подходящими материалами мне казались, потому аммиачны соединения $ZnCl_2$ и $CdCl_2$, ибо относительно первой соли уже известно, что она дает соединения с 6, 4 и 2 частями NH_3 , и надо баздать подобного же отношения и для $CdCl_2$. Сверх того, аммиачны соединения хлористаго кадмия— соли, металлическая часть которой обладает высоким атомным весом, должны обладать большей величиной упругости и потому явятся удобным объектом для наблюдения. Наконец, выбор для исследования системы $ZnCl_2$ и NH_3 важен, как увидим ниже, еще с одной стороны.

Собственные исследования.

Метод определения упругости диссоциации твердых систем, образованных поглощением аммиака солями. Прибор, которым и пользовался для определения упругости диссоциации твердых аммиачных соединений, состоит из следующих частей: 1) шариковой трубки *e*, куда вносится вещество, подвергнутое разложению, 2) ртутного манометра с зеркальной шкалой *b* и 3) ртутного насоса, присоединенного к аппарату трубой *a*. Манометр и ртутный насос, как видно на рисунке, соединены рядом согнутых в виде *W* стеклянных трубок, из которых из центральной части припаяна под прямым углом стеклянная трубка *я*, а к этой последней и присоединяется на шпиль шариковая трубка с разлагаемым веществом. Весь прибор— на дне шпиль: изъять из манетки, ни наузуба. Система стеклянных трубок соединенных дает возможность не опасаться за целостность прибора в случае всегда возможных толчков и сотрясений. Объем системы трубок сочленен до начала делений манометрической трубки от края, ведущего к шариковой трубке, около 100 куб. сантим. Объем шариковой трубки до края обыкновенно равен 16—20 куб. сантим.

Наблюдения с таким прибором производятся весьма просто. Шариковая трубка с веществом, пригодным для разложения, присоединяется на шпиль к центральной части прибора. Она окружается затем ванной, в которой удерживается постоянная тем-

пература. Далее, при помощи ртутного насоса, производится удаление воздуха из гибких соединений. Затем закрывается кран, ведущий к насосу, и открывается кран, сообщивший систему с шариковой трубкой, и прибор оставляется на сутки и более, смотря по надобности, пока не установится не изменяющаяся со временем упругость. Получив наконец эту величину, ее контролируют следующим образом. Шариковая трубка нагревается до высшей температуры, причем упругость дѣлается миллиметровъ на 100 выше прежней. Затемъ трубка вновь окружается ванной съ первоначальной температурой. Тогда выдѣланный газ снова начинаетъ поглощаться твердымъ тѣломъ, пока упругость вновь не приметъ болѣе не изменяющейся величины. Если послѣдняя окажется одинаковой съ упругостью, полученною при выдѣленіи газа, то опытъ считается законченнымъ.

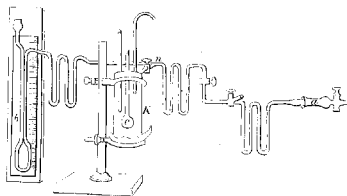


Рис. 9.

Когда, такимъ образомъ, величина упругости установлена, шариковую трубку снимаютъ со шпильки и взвѣшиваютъ. Вновь присоединяютъ ее къ прибору, нагреваютъ при высшей температурѣ и изгоняютъ, по желанію, какое угодно количество газа изъ прибора, закрывая кранъ, ведущій къ шариковой трубкѣ, и открывая кранъ, сообщившій ее съ внешней атмосферой. Незначительныя количества аммиака удаляются также и выкачиваніемъ газа изъ соединений. После удаления желаннаго количества газа, шариковая трубка отнимается отъ прибора и взвѣшивается съ тѣмъ, чтобы опредѣлить настоящий составъ системы. Затемъ она вновь присоединяется къ аппарату и наблюденія производятся обычнымъ путемъ.

Главная трудность въ опытахъ такого рода — это удержаніе постоянной температуры весьма продолжительное время. Я воспользовался, кромѣ обыкновенной, тѣми температурами, которыя даются парами постоянно кипящихъ жидкостей — спирта (78°), аммиака (182°), нафталина (216°), аммиачнаго эфира бензойной кислоты (261°) и диэтиламмиака (310°). Указанныя вещества помѣщались въ высокой стаканъ, обозначенный на рисункѣ

буквою К. Въ пробѣкѣ, закрывающей послѣдней, было сдѣлано три отверстія: одно для шариковой трубки, другое — для термометра и третье — для длинной вертикальной стеклнной трубки, замкнутой хлоридомъ.

Преимущества моего аппарата для опредѣленія уругости диссоціаціи амміачныхъ соединений, сравнительно съ приборами Изаμβера и Розебума, заключаются 1) въ отсутствіи каучуковыхъ смѣчекъ, благодаря чему возни гарантія герметичности и чистоты прибора. Пасолько хорошо приборъ такого устройства держать пустоту, можно судить уже по тому, что когда его приходилось оставлять на нѣсдѣи въ болѣе, вскачивавшіи воздухъ, то манометръ все время слѣдовалъ показанію барометра. 2) Въ полномъ удобствѣ работы съ нимъ, ибо, благодаря подвижности гибкихъ соединеній, онъ отличался прочностью, и всѣ манипуляціи возможны были безъ всякихъ предосторожностей. Что касается точности опредѣленій, то и въ этомъ отношеніи, благодаря зеральной шкалѣ манометра, я могъ отсчитывать до $\frac{1}{10}$ миллиметра. Наконецъ, температура, при которой разлагалось вещество, строго опредѣлялась температурой постоянно кипящихъ жидкостей.

Поглощеніе амміана хлористымъ цинкомъ. Выше мы видѣли, что Изаμβеръ указываетъ три соединенія, образованныя амміакомъ съ хлористымъ цинкомъ: $ZnCl_2 \cdot 6NH_3$, $ZnCl_2 \cdot 4NH_3$ и $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$. Последнее соединеніе изучалось и другими авторами. По Коу¹⁾ оно выдѣлялось изъ раствора хлористаго цинка въ папатырномъ сигуркѣ. Изъ такого раствора сначала кристаллизуется $ZnCl_2 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$, а при медленномъ испареніи матовой воды отъ указанныхъ кристалловъ изъ нея выдѣляется $ZnCl_2 \cdot 2NH_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$. По Риттгаузену²⁾ $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ выдѣляется при дѣйствіи цинка на водный раствор пашатыря (въ присутствіи хлорной мѣды, также кислоты или амміана) въ прозрачныхъ и безводныхъ кристаллахъ. Проходитъ это соединеніе также при нагреваніи $ZnCl_2 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$ до 149° . Далѣе $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$, по Привознику³⁾, выдѣляется въ блестящихъ кристаллахъ на днѣкѣ элемента Лекланше. Наконецъ, согласно Кваснику⁴⁾, $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ получается при дѣйствіи амміана на спиртовой растворъ хлористаго цинка.

Изъ приведенныхъ выше данныхъ Изаμβера мы видѣли, что постоянство уругости установлено для двухъ только системъ $ZnCl_2 \cdot 6NH_3$ и $ZnCl_2 \cdot 4NH_3$. Что касается уругости системы, содержащей менѣе двухъ частей амміана, то у автора имѣется всего два числа для разложенія системы въ твердомъ состояніи, и числа эти далеко не характеризуютъ постоянства уругости, ибо оба относятся къ разнымъ температурамъ: 222° — 96 мм. и 226° — 331 мм. Такіяхъ образомъ, за недостаточнымъ числомъ данныхъ Изаμβера, предстоило прежде всего рѣшить вопросъ о томъ, какъ разлагается система $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$.

Вначалѣ веществомъ для изслѣдованій и взвѣль не непосредственный продуктъ насы-

¹⁾ Коу Ann. Chem. Ph. [2]72, стр. 233. (1839).

²⁾ Риттгаузен, Journ. f. pract. Chemie. 60, 473. (1853).

³⁾ Томпсон, Traité d'électrochimie, изд. 1893, стр. 445. (1892).

⁴⁾ А. Квасник. Arch. d. Pharm. 229, 569 и 310 (рѣс.)
изъ Berl. Ber.) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 25, 3, 189.

нения хлористого цинка аммиакомъ, я получалъ его слѣдующимъ образомъ. Хлористый цинкъ растворялся въ безводномъ спиртѣ и въ растворъ пропускался аммиакъ, причемъ тотчасъ же выпадалъ бѣлый осадокъ, который, будучи промытъ спиртомъ и высушенъ въ пустотѣ, согласно анализу, содержалъ

	Получено.	Теорія для $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$
Cl	41,64	41,76
Zn (по вычисл.)	38,12	38,24
NH_3	20,05	20,00
	99,81	100,00

Продуктъ этотъ подвергался разложению въ парахъ анилина и нафталина. Въ первомъ случаѣ величина упругости равна 20 мм., а во второмъ, т. е. при разложении въ парахъ нафталина (216°), она достигала 45 мм. Такъ какъ Изамберъ для температуры 220° даетъ упругость равную 96 мм., то явился вопросъ, объясняется ли столь рѣзкое различіе въ величинѣ упругости исключительно влияніемъ температуры, или же разница обязана различію природы $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$, приготовленнаго неодинаковымъ способомъ. Въ виду этихъ данныхъ я рѣшился составить опыты, избравъ за исходное вещество аммиачныя соединенія, полученныя непосредственно присоединеніемъ аммиака къ хлористому цинку, съ тѣмъ, чтобы установить, между другими, и величину упругости системы $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ при нагреваніи въ парахъ нафталина.

Для полученія изслѣдуемаго вещества мною была взята продажная соль; хотя, согласно анализу, она не содержала воды, но для большей гарантіи полученія возможно чистаго препарата я поступала слѣд. образомъ. Въ дрекселевой стеклянкѣ хлористый цинкъ насыщался тщательно высушеннымъ аммиачнымъ газомъ. Полученное вещество растиралось въ ступкѣ и затѣмъ высушивалось въ воздушной банѣ при 100° съ тѣмъ, чтобы выкѣтъ съ выдѣляющимся аммиакомъ удалить и послѣдніе слѣды влажности, если они имѣлись. Затѣмъ препаратъ переносился въ шариковую трубку и здѣсь окончательно высушался аммиакомъ. Въ виду значительнаго увеличенія объема при поглощеніи аммиака, титровое производилось только до содержанія 5—6 частей на 1 часть хлористаго цинка, ибо иначе можно было опасаться за однородность системы. Растворить же и снова насыщать аммиакомъ казалось опаснымъ, такъ какъ препаратъ могъ поглотить влажность воздуха.

Величины упругости диссоціаціи для области 6—4 частицы и 4—2 частицы аммиака на 1 частицу хлористаго цинка, въ предѣлахъ ошибки наблюденія, совпадали съ числами Изамбера. Такъ, при нагреваніи въ парахъ этилового спирта, получены слѣдующія величины упругости въ мм. для различныхъ содержаній поглощеннаго аммиака. (Во всѣхъ дальнѣйшихъ даныхъ подъ колѣч. NH_3 разумѣется колѣч. его, остающееся поглощеннымъ солью по выдѣленіи аммиака для достиженія данной упругости).

Упругость въ мм.м.	Колич. NH_3 въ гр.	Колич. вѣс. ч. NH_3	Число част.	У Иламберг.	
	на 0,9285 гр.	на 100 вѣс. ч.	NH_3 на 1 част. ZnCl_2		
	ZnCl_2	ZnCl_2		76°0	1578 мм.
1634,7	0,4614	49,69	4,01	77°5	1672 мм.
406,5	0,4091	44,06	3,54	} 77°5 — 403 мм.	
399,4	0,3668	39,52	3,18		
404,8	0,3238	34,87	2,80		} 79° — 489 мм.
398,2	0,2851	30,70	2,47		

Въ виду подобнаго согласія я сразу перешелъ къ изученію системы, содержащей двѣ и менѣе частицъ NH_3 , и разлагать ихъ въ парахъ пачталана, причѣмъ получать слѣдующія упругости:

Упругость въ мм.м.	Колич. NH_3 въ грамм.	Колич. вѣс. част. амміака	Число част. NH_3
	на 0,9285 гр. ZnCl_2 .	на 100 вѣс. ч. хлорист. цинка.	на 1 ч. ZnCl_2
39,4 мм.	0,1960	21,11	1,69
45,0	0,1921	20,68	1,66
44,3	0,1869	20,12	1,61
44,4	0,1826	19,66	1,57
44,9	0,1783	19,20	1,54
44,2	0,1740	18,72	1,50
43,1	0,1697	18,24	1,46
41,1	0,1380	14,96	1,20

Послѣ этихъ опытовъ я удалилъ нѣкоторое количество амміака при нагреваніи системы въ парахъ дивосилана и получилъ слѣдующія величины упругостей при указанной выше температурѣ, т. е. при нагреваніи въ парахъ пачталана.

Упругость.	На 0,9285 гр. ZnCl_2 .	Колич. на 100.	Число част.
7,5 мм.	0,1142	11,22	0,98
5,8	0,0384	4,13	0,33

Изъ этихъ данныхъ несомнѣнно слѣдуетъ, что упругость диссоціи системы $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, въ среднемъ 43,6 мм., не остается постоянной до полного разложенія системы. Начиная съ содержанія 0,98 частицъ, упругость всего 7,5—5,8 мм.; другими словами, кромѣ соединенія $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, должно признавать еще существованіе соединенія съ одной частицей амміака. Ничѣмъ инымъ нельзя объяснить столь большой разницы въ величинахъ упругости при переходѣ отъ системы, содержащей 1,2 част., къ системѣ, въ составѣ которой заключается 0,98 NH_3 .

При опытах над разложением в парах мафталина $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$, полученного при действии аммиачного газа на спиртовой раствор $ZnCl_2$, как уже мы видели выше, величина упругости диссоциации равнялась 15 мм.; в предѣлах ошибки наблюдений, она является тождественной съ величиною упругости системы того же состава, но полученной при непосредственнымъ дѣйствіи аммиачного газа на сухую соль. Такимъ образомъ, эти два вещества, полученные различными способами, не отличаются другъ отъ друга по величинѣ упругости диссоциации. Чтобы окончательно убѣдиться въ этомъ, я еще разъ повторилъ опыты съ веществомъ, полученнымъ при дѣйствіи аммиака на спиртовой растворъ $ZnCl_2$. При этомъ обнаружено было полное согласіе съ прежними опытами. Такъ, напримеръ, когда система содержала на 0,6056 гр. $ZnCl_2$, 0,1462 гр. NH_3 или — что тоже — 1,92 частицы, величина упругости равнялась 47,2 мм.

Сопоставляя данныя, свои и Изамбера, находимъ слѣдующія величины упругости, относящіяся системамъ съ различнымъ содержаніемъ аммиака:

	20°	78°	216°
$ZnCl_2 \cdot 6NH_3$	103 мм. (Изамберъ)	1634,7	
$ZnCl_2 \cdot 4NH_3$	57 мм. (31°) (Изамберъ)	402,2 мм. (изъ 4 опред.)	
$ZnCl_2 \cdot 2NH_3$	—		43,6 (изъ 8 опред.)
$ZnCl_2 \cdot NH_3$	—		6,7 (изъ 2 опред.)

Такимъ образомъ, хлористый цинкъ образуетъ съ аммиакомъ, кромѣ, такъ сказать, четырехчастичныхъ соединеній: $ZnCl_2 \cdot 6NH_3$, $ZnCl_2 \cdot 4NH_3$ и $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$, и соединеніе $ZnCl_2 \cdot NH_3$.

Выборъ для изслѣдованій хлористаго цинка оказался весьма пригоднымъ для нашей дѣлы, ибо, какъ мы видимъ, можно наблюдать четыре различныхъ соединеній, образующія имъ при взаимодействіи съ аммиакомъ. Спрашивается теперь, обнаружится ли аналогичное отношеніе къ аммиаку у хлористаго кадміи—соли, близко стоящей къ хлористому цинку по характеру металлической части.

Поглощеніе аммиака хлористымъ кадміемъ. Соль, употребляемая при опытахъ, высушивалась до постоянного вѣса в, согласно анализу, содержала:

	Получено	Теорія
Cd	61,05	61,20
Cl	38,65	38,80
	<u>99,70</u>	<u>100,00</u>

Препарат этот насыщается газообразным аммиаком подобно хлористому литку. Часть обработанного аммиачным газом продукта растаплилась, затѣм сушилась при 100° съ тѣмъ, чтобы удалить выѣстѣ съ аммиакомъ послѣдніе слѣды влажности, и такой препаратъ помещался въ шариковую трубку моего прибора и въ ней уже окончательно насыщался аммиакомъ. При температурѣ охлаждающей смеси и здѣсь возможно присоединить къ хлористому литку гораздо болѣе аммиака, чѣмъ то его количество, которое отнѣсаетъ содержанію 6 частиц NH_3 на одну частицу CdCl_2 . Но, какъ и въ случаѣ хлористаго цинка, приходилось избѣгать присоединенія значительныхъ количествъ аммиака и ограничаться шестью частицами. И здѣсь объемъ системы при поглощеніи аммиака сильно увеличивается, масса ея разрыхляется, собирается въ агломераты, а потому приходится опасаться за однородность продукта. Прибѣгать же къ растиранію при окончательномъ приготовленіи вещества для изслѣдованія являлось невозможнымъ изъ опасеній влажности воздуха.

Препаратъ, приготовленный указаннымъ путемъ и содержащій до 6 частиц NH_3 на 1 частицу CdCl_2 , подвергался разложенію обычнымъ порядкомъ. При температурѣ 20° наблюдалось, какъ и въ случаѣ соединенія хлористаго литка съ аммиакомъ, значительное колебаніе въ величинахъ упругости. Объясняется это, конечно, трудностью удержать вполнѣ постоянную температуру. Достиженіе не мѣняющейся со временемъ величины упругости удавалось иногда лишь послѣ 3-хъ—4-хъ-дневнаго разложенія вещества. Такимъ образомъ, для 20° была получена величина 318,7 мм., когда система содержала на 0,9419 гр. CdCl_2 или 0,4707 гр. NH_3 , т. е. 49,97 вѣсов. част. NH_3 на 100 вѣсов. ч. CdCl_2 или, что то же, на 1 частицу CdCl_2 — 5,34 частицъ NH_3 .

Постоянная величина упругости гораздо скорѣе достигалась не путемъ выдѣленія аммиака, находящагося въ соединеніи, а при помощи поглощенія уже выдѣлявшагося газа: система, содержащая аммиакъ, нагрѣвалась на водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока упругость диссоціаціи не достигала величины равной атмосферному давленію. Затѣмъ шариковая трубка снова вносилась въ ванну съ температурою въ 20° , и тогда для того же состоянія разложенія системы была получена упругость въ 342,3 мм. Вслѣдъ затѣмъ часть аммиака была удалена изъ прибора и новое опредѣленіе упругости диссоціаціи при выдѣленіи аммиачнаго газа дало слѣдующій число:

Упругость въ мм.дм.	Колич. грамм. NH_3 на 0,9419 гр. CdCl_2	Колич. вѣс. ч. NH_3 на 100 в. част. CdCl_2	Число частицъ NH_3 на част. CdCl_2
338,5	0,3625	38,48	4,11

Въ другомъ ряду опытовъ для того же приблизительно состоянія системы имѣемъ

Упругость въ мм.дм.	Колич. грамм. NH_3 на 2,1606 гр. CdCl_2	Колич. вѣс. ч. NH_3 на 100 част. CdCl_2	Число частицъ
322,6	1,2307	56,96	6,09

Далее, при последней серии опытов, я, после установки величины упругости при 20°, попробовал определять ее при температурѣ кипѣнія этилового спирта. Съ этою цѣлью шариковая трубка съ веществомъ нагревалась въ парахъ этой жидкости. Упругость выделяющагося аммиачнаго газа быстро увеличивалась при этомъ и, спустя непродолжительное время, мой манометръ, способный показывать наибольшую упругость въ 1720 мм., обратился въ простой ртутный заноръ, и газъ началъ свободно выходить наружу. Такимъ образомъ, упругость системы при 78° во всякомъ случаѣ болѣе 1720 мм. Тогда, удаливъ некоторое количество аммиака, я обратился къ установкѣ упругости при 20° для состоянія системы, содержащей въ своемъ составѣ аммиака менѣе четырехъ частицъ.

Упругость въ миллим.	Количество аммиака въ грам. на 2,1606 гр.	Количество вѣс. ч. NH ₃ на 100 вѣс. ч.	Число част. NH ₃ на 1 част.
	CdCl ₂	CdCl ₂	CdCl ₂
102,4	0,7918	36,65	3,92
105,1	0,6065	28,07	3,00
92,32	0,5855	27,09	2,90
100,96	0,5752	26,62	2,85
98,94	0,5653	26,11	2,80
100,20	0,5556	25,62	2,74

Въ параллель съ данными предыдущей таблицы приведу некоторыя числа, полученные при другой сериѣ опытовъ и относящаяся приблизительно къ тому же состоянію системы и той же температурѣ 20°:

Упругость въ миллим.	Количество аммиака въ грам. на 0,9994 гр.	Количество вѣс. ч. NH ₃ на 100 вѣс. ч.	Число част. NH ₃ на 1 част.
	CdCl ₂	CdCl ₂	CdCl ₂
101,9	0,3108	31,10	3,33
107,2	0,2863	28,65	3,06
97,54	0,2268	22,70	2,44

Когда упругость при 20° для системы, содержащей отъ 6 до 2 частицъ аммиака, была такимъ образомъ установлена, я рѣшилъ подвергать разложению системы съ меньшимъ содержаніемъ аммиака уже при болѣе высокой температурѣ. Такъ, въ парахъ этилового спирта мною были получены слѣд. величины упругости:

Упругость въ миллим.	Количество аммиака въ грам. на 2,1606 гр.	Количество вѣс. ч. NH ₃ на 100 вѣс. ч.	Число част. NH ₃ на 1 част.
	CdCl ₂	CdCl ₂	CdCl ₂
1002,4	0,4487	20,76	2,22
183,0	0,4320	19,99	2,14

При дальнейшем удалении аммиака для прибора упругость диссоциации быстро падает и, если определить ее при 20°, то она достигает едва 25 мм., какъ это видно изъ слѣд. чиселъ:

Упругость въ ммиллм.	Количество аммиака въ граммахъ на 2,1606 гр.	Количество аммиака на 100 частей	Число част. NH ₃ на 1 част.
	CdCl ₂	CdCl ₂	CdCl ₂
24,8	0,4107	19,01	2,04
25,9	0,4054	18,76	2,00

и послѣ удаленія нѣкотораго количества аммиака

23,2	0,3821	17,68	1,89
------	--------	-------	------

Далѣе, температура разложенія системы, въ виду сравнительно малыхъ величинъ упругости, была еще болѣе повышена, а вмѣсто, я перешелъ къ разложенію системы въ парахъ нафталина. При этомъ была получена слѣд. серия чиселъ:

Упругость въ ммиллм.	Кол-во аммиака на 2,1606 гр. CdCl ₂	Кол-во аммиака на 100 част. CdCl ₂	Число част. NH ₃ на 1 част. ZnCl ₂
333,42 } 341,80 }	0,3509	16,24	1,74
332,37 } 337,80 }			
336,27 } 329,96 }	0,3155	15,06	1,59
225,57 } 47,31 }			
47,8 } 47,0 }	0,2807	12,99	1,38
	0,2461	11,39	1,22
	0,2182	10,09	1,08
	0,2127	9,84	1,06
	0,2071	9,58	1,02
	0,2029	9,39	1,00

и послѣ удаленія въ парахъ динитридама на нѣкотораго количества аммиака:

46,2	0,1368	6,33	0,68
------	--------	------	------

При обыкновенной температурѣ 20° послѣднему состоянію системы отвѣчаетъ упругость равная лишь 2,2 мм.

Чтобы судить о характерѣ разлагающейся системы, достаточно будетъ сопоставить данныя для двухъ температуръ: 20° и 216° (пары нафталина).

Упругость. при 20'	Количество аммиака на 100 част. соли	Число частиц	Упругость при 216°	Количество аммиака на 100 част. соли	Число частиц.
322,6	56,96	6,09	333,42	16,24	1,74
318,7	49,97	5,34	341,80		
342,3					
338,5	38,48	4,11	332,37	15,06	1,62
102,4	36,65	3,92	337,80		
101,9	31,10	3,33	336,27	12,99	1,38
107,2	28,65	3,06	329,95	11,39	1,22
105,1	28,07	3,00	225,57	10,09	1,08
92,32	27,09	2,90	47,31	9,84	1,06
100,96	26,62	2,85	47,8	9,58	1,02
98,94	26,11	2,80	47,0	9,39	1,00
100,20	25,62	2,74	46,2	6,33	0,68
97,54	22,70	2,44			
24,8	19,01	2,04			
25,9	18,76	2,00			
23,2	17,68	1,89			
» »	» »	» »			
2, 2	6,33	0,68			

Один взгляд на приведенные числа с несомнительностью выдвигает четыре системы. Отъ состава 6,09 до 4,11 частицы упругость при 20° колеблется въ пределахъ 318,7—342,3 мм. Загѣмъ величина эта резко измѣняется и въ пределахъ 3,92—2,44 частицы равна 92,32—105,1 мм. Наконецъ, при разложеніи системы, содержащей двѣ частицы аммиака, упругость диссоціаціи едва достигаетъ 25,9 мм. Однако, и это значеніе не остается постояннымъ до послѣднихъ слѣдовъ разложенія вещества. Именно, при переходѣ къ содержанию 1 частицы аммиака на 1 частицу соли, упругость еще разъ измѣняется, что особенно замѣтно при разсмотрѣніи чиселъ, полученныхъ при разложеніи системы въ парахъ нафталина: въ то время какъ содержанию 1,08 частицы отвѣчаетъ упругость 225,57 мм., для содержанія 1,06 до 0,68 она колеблется въ пределахъ 46,2—47,8 мм.

Такъ какъ измѣненіе въ величинахъ упругости происходитъ при переходѣ къ содержанию 4,2 и 1 частицы аммиака на 1 частицу соли, то необходимо заключить, что хлористый кадмій даетъ съ аммиакомъ слѣд. соединенія: $\text{CdCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$, $\text{CdCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ и $\text{CdCl}_2 \cdot \text{NH}_3$. Эти соединенія, по предыдущему, слѣдуетъ охарактеризовать числами:

	Упругость в среднем		
	20°	78°	216°
$\text{CdCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$	330,95 (изъ 4 опред.)	(больше 1720,0)	
$\text{CdCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$	100,52 (изъ 3 опр.)	1002,4	
$\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$	24,63 (изъ 3 опр.)		336,10 (изъ 6 опред.)
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{NH}_3$	2,00		45,3 (изъ 4 опред.)

Сравняя теперь полученные величины упругости для соединений хлористого кадмия с аммиаком с теми данными, которые приведены выше для соединений аммиака с хлористым цинкомъ.

	Цинкъ	Кадмій
	при 78°:	
$\text{MCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$	1634,7	(больше 1720)
$\text{MCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$	402,2	1002,4
	и при 216°:	
$\text{MCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$	43,6	336,10
$\text{MCl}_2 \cdot \text{NH}_3$	6,7	45,30

Изъ этого сопоставленія можно вывести слѣдующія заключенія:

1) Вязкѣи по характеру своему соли ZnCl_2 и CdCl_2 даютъ одинаковое число аммиачныхъ соединеній съ однимъ и тѣмъ же составомъ.

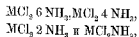
2) Упругость диссоциатіи аммиачныхъ соединеній, образованныхъ хлористымъ кадмиемъ, при одинаковыхъ условіяхъ: числа частицъ и температуры — больше, чѣмъ упругость соединеній съ аммиакомъ хлористаго цинка и, такимъ образомъ, прочность аммиачныхъ соединеній убываетъ съ увеличеніемъ атомнаго вѣса металла.

Число и составъ аммиачныхъ соединеній хлористыхъ солей кадмія и цинка оказались одинаковыми. Во второй главѣ настоящаго сочиненія, изъ разсмотрѣній опытнаго матеріала, мы убѣдились, что подобнаго же отношенія должно ожидать для гидратовъ хлористыхъ солей кальція, стронція и барія. Будетъ ли имѣть мѣсто эта законность для гидратовъ и аммиачныхъ соединеній другихъ аналогичныхъ солей — является вопросомъ открытымъ. Только систематически, а не случайнымъ изслѣдоваши, какъ то было до настоящаго времени, окончательно установить указанную законность. Какъ бы ни было, несомнѣнно одно, что для такихъ солей, какъ хлористый кадмій и хлористый цинкъ, аммиачныя соединенія обладаютъ однимъ и тѣмъ же составомъ, и надо ожидать подобнаго же отношенія по крайней мѣрѣ для соединеній столь же близкихъ по химическому характеру.

Изложеніе опытнаго матеріала, касающагося упругости диссоциатіи твердыхъ системъ, образованныхъ поглощеніемъ аммиака солями, мною закончено. Прежде чѣмъ перейти къ

исполнению данных, касающихся разложения жидкостей, рекомендуем вкратце главнейшие добытые нами результаты:

1) Число и состав аммиачных соединений хлористых солей цинка и кадмия, металлически части которых родственны по характеру, одинаковы соответственно типам:



2) Есть основание предполагать, что одинаковыми, по числу и составу гидратов, будут также соли CaCl_2 , SrCl_2 и BaCl_2 .

3) По величине упругости диссоциации возможно судить о прочности подобных соединений в связи с характером составляющих их элементов, однако должно принимать во расчет температуру разложения и абсолютное число частей присоединенной соли или аммиака.

4) Упругость гидратов галогенистых солей щелочно-земельных металлов — кальция, стронция и бария, а равно и аналогичных соединений, образованных поглощением аммиака солями, при изменении металла при одном галогиде, увеличивается с увеличением атомного веса металла и убывает с увеличением атомного веса галогена при одном металле.

5) Соединения, образованные поглощением аммиака солями натрия, цинка и кадмия, отличаются при изменении металла при одном и том же галогиде той же законности и, таким образом, вообще —

6) Прочность соединений, образованных поглощением аммиака солями элементов второй группы, увеличивается с увеличением атомного веса металла при одном галогиде.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

Разложение химических соединений в жидком состоянии.

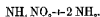
Во первой главе я уже указывал, что вопрос о разложении химических соединений в жидком состоянии является вполне не выясненным. Когда приходится встречаться с такой системой, то одни ее считают раствором (Измаберъ, Розебуль), другие, как увидим ниже, рассматривая данные для соединения аммиака с азотноаммиачною солью, считают такия жидкия системы за определенныя химическия соединения. Для выяснения вопроса о диссоциации химических соединений в жидкостях мною были сделаны исследования трех подобных систем, образованных поглощением аммиака 1) азотноаммиачною солью (жидкость Дайверса), 2) бромистым аммонием и 3) хлористым цинком.

Поглощение аммиака азотноаммиачною солью. 9 янв. 1873 г. Дайверс¹⁾ сообщает Лондонскому Королевскому Обществу, что, пропуская аммиачный газ в сосудъ, заклю-

<sup>1) Diverse, C. R. 77, 788 (заявление о приоритете).
Жур. Физ.-Мат. Уч.</sup>

чающей сухую азотноаммиачную соль, они получали жидкий раствор этой соли в аммиаке и изучали отношение этой соли к некоторым веществам и электрическому току.

19 мая того же года Рауль¹⁾ сдал доклад в Парижской Академии Наук по тому же вопросу, причем он, независимо от Дайверса, также получил указанную жидкость. Согласно его сообщению, состав жидкости при -10° отбавить формулы

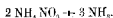


Полученная жидкость, удельного веса 1,05, не замерзает в охлаждающей смеси из соли и льда, при нагревании легко терять аммиак, и при $+28,5^{\circ}$ остается твердое соединенное состава



Спустя девять лет после этих двух первых исследований, именно в 1882 г., поставил свои опыты Тростъ²⁾ с целью решить вопрос, что представляет из себя указанная жидкость: есть ли это раствор, как полагают Дайверс, или определенное химическое соединенное, как думает Рауль?

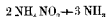
Тростъ указывает, что для решения вопроса он принимал критерий постоянства упругости диссоциации и пришел к совершенно определенному заключению, что азотно-аммиачная соль дает с аммиаком химическое соединенное состава



К сожалению, в кратком сообщении автора нет указания на исследование упругости в зависимости от количества неплоченного аммиака, и потому не видно, наблюдалось ли и в каких пределах постоянство упругости NH_3 , независимо от состояния разложения вещества.

Свойства указанного соединения Тростъ характеризует след. образом. Это — твердое тело при температуре ниже -22° , при высшей температуре плавится в очень подвижную жидкость, которая лишь при быстром охлаждении до -30° затвердевает в листовидную просвечивающую массу. Кроме того Тростъ прибавляет, что некоторые величины упругостей, однако, им ближе не определены, показывая существование соединения $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{NH}_3$, которое не застывает и при -50° . Столь низкая температура не позволила автору продолжать свое исследование.

В дополненье к работѣ Троста в том же году явилась новая работа Рауля³⁾, в которой автор отказывается от первоначально данного им состава соединенной азотноаммиачной соли с аммиаком и возвращается к мнению Троста. Для доказательства, что жидкость состава

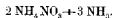


¹⁾ Raoult, C. R. 76, 1261.

²⁾ Trost, C. R. 94, 789.

³⁾ Raoult, C. R. 94, 1117.

есть определенное химическое соединение, а не раствор, Рауль прибегает к следующему критерию. Если, говорить оны, данная жидкость представлять определенное химическое соединение, то весь вещества не претерпеть изменения до тех пор, пока температура ниже той, для которой упругость диссоциации равна атмосферному давлению. В случае же раствора, при выделении поглощенного газа, весь вещества для данной температуры должен убывать правильно и непрерывно. Из таблицы, приводимой автором, видно, что весь жидкости, полученной, при насыщении соды аммиаком при 0°, убывает очень быстро при температур: от 0° до 12°. Далее, не смотря на то, что температура колеблется в пределах от 12° до 18°, этот весь остается постоянным и потому, согласно критерию автора, жидкость такого состава представлять определенное химическое соединение. Состав же ее как раз отвечает формул Тростра



В виду вышеизложенного, приступая к исследованию жидкости Дайверса, прежде всего предстояло решить вопрос, имеет ли здесь место постоянство упругости диссоциации независимо от состояния разложения вещества. Наконец, в случае утвердительного ответа должен быть явиться новый вопрос: дать ли право это постоянство упругости сделать заключение о системе, как определенному химическому соединению.

Метод исследования. В виду особенности разложения жидкой системы, метод, который я теперь пользуюсь, отличался от метода, описанного мною выше. Прибор состоял (рис. 10) из шариковой трубки (b), в которую помещалось испытуемое вещество. При помощи трех ответвлений (d, d', d'') эта трубочка соединялась 1) с манометром (f) с зеркальной шкалой; 2) с ртутным газометром (a), снабженным аспиратором (c) и 3) с ртутным насосом Гейслера, соединенным через трубку (e). Отдельные части прибора соединялись друг с другом без сурочка или мастики, simply на одной пайке, при помощи гибких соединений (ddd), сделанных из стеклянных трубок, согнутых в виде w (длина колбы около 1/2 арп.). При таком устройстве аппарата возможно было не бояться случайных сотресений, а, главное, можно было возбуждать жидкость в шариковой трубке, что при опытах являлось весьма существенным. Без встряхивания жидкости поглощение аммиака, как происходящее с поверхности, идет чрезвычайно медленно. Даже самое достижение неизменной упругости для данного состояния системы при выделении аммиака требует по той же причине довольно продолжительного времени.

Опыты начинались с того, что в шариковую трубку через верхнее отверстие вводилась хорошо высушенная азотноаммиачная соль, и вслѣд за тѣм это отверстие закрывалось. Трубочка, снаряженная таким образом, припаивалась к цѣни гибких соединений, и открывался доступ к газометру с аммиаком.

Наполнение газометра производилось предварительно из особого резервуара, которым служила лимонадная бутылка с значительным количеством жидкости Дайверса.

Какъ известно, обыкновенный способ сушенія пропускаемъ газа через цилиндры

съ кусками йодного кали и извести не вполне гарантируют сухость газа. Поэтому, при приготовлении аммиака для газометра, я предварительно получаю жидкость Дайверса, к аммиаку, выделяющийся при ее разложении, уже проводил в газометр. Дело в том, что, как показали отдельные опыты, согласные съ наблюдениями Тростца, уже при незначительном нагревании жидкости, выделяющийся аммиак обладает упругостью больше атмосферы, и, такимъ образомъ, можно наполнить газометръ аммиакомъ при нагревании жидкости не выше 25°—30°. При подобныхъ условияхъ можно было надѣяться, что слѣды влаги, если таковыя и явятся въ жидкости Дайверса, будутъ въ ней оставаться, а въ газометръ поступитъ совершенно сухой аммиакъ. Кроме влажности при введении въ газометръ аммиака приходилось еще избегать притока къ нему воздуха. Употребление

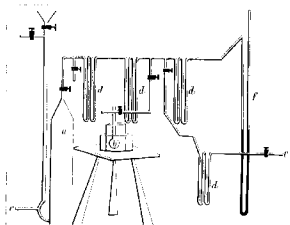


Рис. 10.

жидкости Дайверса, какъ аммиачнаго резервуара, и съ этой стороны принесло большую пользу. Трубка, отводящая аммиакъ изъ лимонадной бутылки, снабжена краномъ. При помощи толстой каучуковой связки она вполне присоединяется къ трубкѣ, проводящей аммиакъ въ газометръ. Передъ введениемъ аммиака газометръ вынашивается ртутью и воздухъ изъ гибкихъ соединений удаляется при помощи насоса Гейслера. Вслѣдствіе загнѣвъ открывалось сообщеніе прибора съ аммиачнымъ резервуаромъ, а при указанномъ подогрѣвании лимонадной бутылки въ аппаратѣ устанавливалось давленіе больше атмосфернаго. Тогда кранъ, ведущій къ резервуару, закрывался, и вновь повторялось удаление газа, находящагося въ гибкихъ соединенияхъ. Такая операція обыкновенно повторялась много два раза и, такимъ образомъ, воздухъ, заключающийся въ связкахъ аппарата съ аммиачнымъ резервуаромъ, могъ быть почти вполне удаленъ, что доказывали и особо, съ этою цѣлью, поставленные опыты. После указанныхъ операцій открывался кранъ аспиратора, которымъ

служила каучуковая трубка около $\frac{5}{8}$ метра длины, и, входящий из резервуара под давлением больше атмосферы, аммиак, при открытии крана газометра, вытеснял ртуть и занимал ее место.

Самые наблюдения производились следующим образом. После того, как вещество было насыщено по возможности большим количеством аммиака при 0° и при том же давлении, которое и рассматривали (около 1½ атмосфер), из шариковой трубки получалась легко подвижная однородная жидкость. Вслед за тем начиналось исследование упругости выделяющегося из жидкости аммиака. С этой целью вытеснялась из газометра часть ртути и при незначительном разряжении жидкость из шариковой трубки закипала. Тогда после прекращения трубки упругость аммиака достигала незначительной величины, производя отчетливый звук в манометре. Полученный таким образом ряд величин упругостей соответствовал разному содержанию аммиака, остающегося поглощенным солью. Количество последнего вычислялось для каждого отделяемого случая из объема выделявшегося газа. Весь сухой соль определялся до начала опытов, а после окончания их остаток также взвешивался. Оказывалось при этом, что соль все еще удерживалась незначительное количество газа. Перевести весь объем аммиака, удаленный продолжением опытов из жидкости, на весовое количество и приложить к нему оставшееся по окончании опытов, количество аммиака, и определять состав жидкости, отбывающий началу опытов. Объем выделявшегося аммиака из отделяемых опытах считался из двух частей: 1) объема газометра и 2) объема всех соединенных приборов. Вторая величина определялась особыми опытами, объем же газометра отсчитывался непосредственно по нанесенным на него делениям.

При перечислении объемов на весовое количество приходилось пользоваться законом Бойля-Мариотта, вследствие чего в определении состава входила некоторая погрешность. Другой источник неточностей моего метода обуславливался тем, что к аммиаку всегда приключивалось некоторое, хотя и незначительное, количество воздуха. Для устранения последней ошибки для каждой серии наблюдений отдельными опытами определялось количество содержащегося в аммиаке воздуха, и вводилось поправка как на давление, так и на объем газа. Несмотря на это, для тех соединений вещества, при которых, с увеличением выделяемого объема, упругость изменялась значительно, ошибка в определении количества газа достигала до 1 вдовой части NH_3 на 100 в.е. частей соли. Из дальнейшего изложения будет видно, что главный интерес исследуемого предмета заключается в той области разлагаемого вещества, где упругость не зависит от состава. Для этой области разные серии наблюдений давали вполне согласные результаты, почему и я удовлетворялся указанною точностью. Полученными мною часта, не давая абсолютно точного результата, вполне определенно рисуют общий характер явления, что только и необходимо в настоящем случае.

Исследование жидкости Дайверса произведено мною при двух температурах:

1) при 0° и 2) при $-10\frac{1}{2}$ ° С. Для удержания на продолжительное время первой температуры

вапа, которую окружала шаровая трубка, заключала себя из дистиллированной воды и сифа; температура же — $10^{\circ}5$ удерживалась с помощью концентрированного раствора соли со сифом. Для предохранения от нагревания от внешнего воздуха в том же другом случаемы вапы окружались еще охлаждаемо с помощью сифа и соли, температура которой держалась ниже -12° . Наибольшее число наблюдений сделано при 0° ; опыты при $-10^{\circ}5$ служат для подтверждения, что общий характер явления сохраняется и при этой температуре.

Числа, полученные при исследовании жидкости Дайверса, приведены в таблицах I и II; первая относится к 0° , а вторая к $-10,5^{\circ}$. В первом вертикальном столбце приводится упругость аммиака в миллиметрах ртутного столба. Во втором столбце дается количество аммиака в граммах, остающееся в поддоне с солью по достижении указанной упругости. В третьем столбце это количество перечислено на 100 эквивалентных частей соли. В столбце четвертом приведено соответствующее число частиц NH_3 на NH_4NO_3 . Наконец, в пятом столбце указывается на агрегатное состояние системы.

Таблица I.

Весь NH_4NO_3 0,7690 грамм.

Однородная жидкая система							
1033	0,5312	69,08	3,25	364	0,2177	28,31	1,33
1002	0,5215	67,82	3,19	364	0,2138	27,80	1,31
847	0,4636	60,29	2,84	364	0,2101	27,33	1,29
832	0,4585	59,62	2,81	364	0,2087	27,14	1,28
789	0,4415	57,41	2,71	364	0,2025	26,33	1,24
750	0,4268	55,50	2,61	362	0,1890	24,58	1,16
729	0,4174	54,28	2,55	364	0,1768	22,99	1,08
718	0,4088	53,16	2,50	362	0,1730	22,50	1,06
686	0,4007	52,11	2,45	361	0,1686	21,92	1,02
638	0,3895	50,65	2,38	363	0,1565	20,35	0,96
624	0,3801	49,43	2,33	362	0,1472	19,14	0,90
599	0,3759	48,88	2,30	354	0,1427	18,56	0,87
578	0,3564	46,35	2,18				
539	0,3473	45,16	2,13	348	0,0648	8,43	0,40
485	0,3100	40,31	1,90	315	0,0395	5,14	0,24
468	0,3019	39,26	1,85	301	0,0346	4,49	0,21
441	0,2932	38,13	1,80	281	0,0315	4,10	0,19
425	0,2861	37,20	1,75	223	0,0207	2,69	0,13
410	0,2788	36,25	1,70	216	0,0171	2,22	0,10
395	0,2720	35,37	1,67	170	0,0121	1,57	0,07
344	0,2495	32,44	1,53				
336	0,2443	31,77	1,50				

Неоднородная система, состоящая из жидкости и твердого тела.

Однородная твердая система.

Разсмотрим данные таблицы I. Эти данные показывают, что при постепенном отпугивании аммиака из жидкости Дайверса, величина упругости постепенно убывает. Равная при содержании 3,25 частиц NH_3 и $1\text{NH}_4\text{NO}_3$ — 1033 мм., упругость падает до 336 мм., что отвечает содержанию 1,5 частицы. Следующее затем наблюдение, при котором в поглощенной солию остается 1,33 частицы, дает уже большую величину упругости, которая и сохраняется, в пределах точности наблюдения, неизменной до содержания 0,4 частицы.

Применяя к области постоянной упругости принцип Дебре — Изамбера, мы, повидимому, наблюдаем здесь разложение определенного химического соединения. Чему же отвечает тогда быстрое падение упругостей от содержания в 3,25 частицы до 1,33 частицы поглощенного аммиака, и чем объяснить новое падение упругостей, наблюдаемое с содержания 0,4 частицы?

Обращая внимание на данные этого столбца, мы замечаем, что резкие изменения в величинах упругости связаны с изменением агрегатного состояния системы. Все время, пока, с уменьшением количества аммиака в системе, упругости падают, система представлять однородную жидкость. С того момента, когда начинается область постоянных упругостей, именно, с содержания 1,33 частицы, система теряет свою однородность: из нее выпадает твердое тело, и затем, вплоть до содержания 0,4 частицы, система даже на глаз представляется состоящей из твердого и жидкого тела.

Таким образом, постоянство упругости в известной области разложения изучаемой системы наблюдается при условии ее неоднородности. Это специальное условие исключает возможность применения принципа постоянной упругости. Постоянство упругости, как известно, имеет место в случае насыщенного раствора, когда состав испаряющейся системы все время остается неизменным. В нашем случае при удалении аммиака происходит непрерывное выпадение соли, и раствор все время сохраняет один и тот же состав. Поэтому, наблюдаемое постоянство упругости является неизбежным следствием постоянства состава раствора.

Начиная с содержания 0,4 частицы видимые следы жидкости исчезли. Пропытывать ли она еще массу твердого тела или поглощение аммиака солию здесь совершается также, как оно происходит при прикосновении с телами индифферентных к ним газов — сказать трудно. Во всяком случае, если мы здесь наблюдаем картину разложения раствора, то постоянство упругости должно сохраняться до тех пор, пока есть хоть капля жидкости. Чтобы обнаружить это постоянство упругости наизусть, я пробовал ставить опыт в наиболее благоприятных условиях для образования жидкости и при малом количестве аммиака. С этой целью я заставлял сухую азотноаммиачную соль поглощать аммиак и наблюдал при этом ту упругость, при которой останавливалось поглощение. При помощи моего прибора это достигалось след. образом: после того как аммиак из газометра вошел в гибкий сочленения, я закрывал край газометра и открывал кран в шариковой трубке с солью; далее, спустя продолжительное время,

когда упругость систематически устанавливалась, и отмечать ее величину. В таблице II приведены полученные таким образом числа. Они свидетельствуют, что и в последней области разложения вещества сохраняется та же величина упругости, которая относится насыщенному раствору.

Таблица II.

Взесь NH_2NO_2 0,9675 гр.

367	0,2214	22,85	1,07	Неоднородная систе-
365	0,1168	12,07	0,57	ма, состоящая из
366	0,0718	7,42	0,35	жидкости и тверд-
364	0,0300	3,10	0,14	того.

Таким образом, вся совокупность явлений поглощения аммиака азотсоединяющую соль представляется в следующем виде. При содержании аммиака больше 1,5 частицы системы представляет однородную жидкость с зависящей от упругости при переменных количествах аммиака: ход разложения напоминает видление газа, поглощающего индифферентную жидкость. Здесь имеется обширная область раствора с постоянной упругостью, не зависящая от количества поглощаемого аммиака. Эта область относится к неоднородной системе, состоящей из жидкого и твердого тела. Другими словами, здесь имеется насыщенный раствор соли, чья и обуславливается указанное постоянное упругости.

Совершенно согласно с характером раствора и наблюдаемое при 0° явление пересыщения. Из данных таблицы I видно, что можно удалить аммиак до содержания 1,5 частицы, причём соль не выпадает. При дальнейшем же удалении аммиака, когда произойдет выпадение соли, наблюдается резкий скачок в сторону возрастания упругости. Очевидно, что раствор, содержащий 1,5 частицы, был пересыщен, и потому упругость его была меньше упругости пара насыщенного раствора.

Один взгляд на числовые данные таблицы III, относящиеся к $-10,5^\circ$, показывает, что здесь сохраняется тот же характер явления. Мы здесь также имеем область переменных упругостей в случае однородной жидкой системы и область постоянных упругостей, когда система неоднородна и представляет насыщенный раствор соли.

Таблица III.

Взесь NH_2NO_2 при первых 10 опытах 0,9675 гр. при последних двух — 0,5546 гр.

345	0,4342	44,88	2,11	Однородная жидкая система.
306	0,4049	41,85	1,97	
276	0,3783	39,10	1,84	
263	0,3658	37,81	1,78	

245	0,3559	36,78	1,73	
242	0,3314	34,25	1,61	Неоднородная система, состоящая из жидкости и твердого тела.
240	0,2929	30,28	1,42	
242	0,2341	24,20	1,14	
242	0,1898	19,62	0,92	
244	0,0904	9,34	0,44	
168	0,0283	5,10	0,24	Однородная твердая система.
98	0,0177	3,19	0,15	

Общий характер явлений представляется еще нагляднее при графическом нанесении результатов. На оси абсцисс (рис. 11) откладывается количество аммиака в солях долей частицы, поглощенное азотноаммиачною солью, на оси ординат наносится упругость в миллиметрах, соответствующая этому количеству. Кривая *ABCE* нанесена по данным таблицы I, часть ее обозначена пунктиром — по данным таблицы II, при чем:

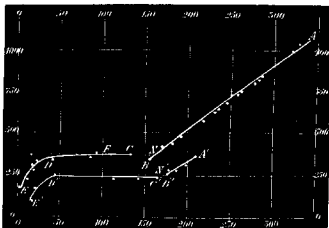


Рис. 11.

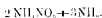
вся кривая относится к температурѣ 0° . Вторая кривая *A'B'C'E'*, соответствующая части которой обозначены теми же буквами, но только со знаками, нанесена по данным таблицы III и соответствует — 10° .

Всѣ сказанное выше о постепенномъ убываніи упругости съ увеличеніемъ количества аммиака, при разложеніи однородной жидкой системы, резко проявляется въ частяхъ кривыхъ *AB* и *A'B'*, быстро падающихъ вниз; испареніе же насыщеннаго раствора изображается прямыми, параллельными оси абсцисс. Часть прямой, относившаяся къ 0°

и наоборот, добавляя, что, при надлежащих условиях опыта, уругость пара насыщенного раствора получается постоянной, если есть хоть капля азидата.

Придя к заключению, что область постоянных уругостей область насыщенного раствора, легко определить и состав его. В указанных выше кривых этому составу будут отвечать точки N и N' , определяемые пересечением параллельной паданной прямой вертикальных и прямой — вертикальных уругостей. Такую точку для состава насыщенного раствора мы получим 1,6 частицы при 0° , а при $-10,5^\circ$ — 1,71 частицы аммиака на 1 часть азотомрамидной соли.

Состав насыщенного раствора при 0° довольно близко отвечает составу соединения Тростца



Интересно, что и абсолютные величины уругости, даваемые Тростцом для этого соединения, в пределах ошибки наблюдений, совпадают с величинами уругостей, полученными мною для насыщенного раствора:

Данные Тростца.		По моим исследованиям.	
Темпер.	Уругость.	Темпер.	Уругость.
0°	365	0°	364
$-10,5^\circ$	250	$-10,5^\circ$	240

Сравнивая количества аммиака, необходимый для образования насыщенного раствора при 0° и при $-10,5^\circ$, мы видим, что эти количества различны. Чтобы достигнуть насыщенного раствора при 0° , требуется меньшее количество аммиака, чем при $-10,5^\circ$; переисчислив дать нам, что при 0° в 100 в.е. част. NH_3 растворяется около 290 в.е. част. NH_4NO_2 , а при $-10,5^\circ$ лишь около 270 частиц соли. Другими словами, мы видим здесь обычное отношение коэффициента растворимости к температуре: при повышении температуры растворимость соли увеличивается. Столь важный факт мне удалось подтвердить и особо поставленными опытами.

Съ этой целью въ шариковую трубку, въ которой находилась азотомрамидная соль, при различных температурах пропускался аммиак до образования жидкой смеси. Затѣм трубка закрывалась и вытискивался опредѣлялось количество поглощенного аммиака. При этомъ удалось получить три образчика съ различнымъ содержаниемъ раствора:

а) 1,0160 гр. соли поглощаетъ 0,2043 гр. NH_3 , т. е. на 100 в.е. частей NH_4NO_2 — 19 в. ч. NH_3 . Осадокъ выпадаетъ при выбалываній раствора при 0° , при 30° — замѣное количество жидкости надъ вытискиваемъ осадкомъ.

б) 0,8104 гр. NH_4NO_2 поглощаетъ 0,2521 гр. NH_3 , т. е. на 100 в.е. част. NH_4NO_2 — 31 NH_3 . Осадокъ выпадаетъ при -1° , быстрее выпаденіе осадка при -10° .

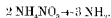
с) 0,8308 гр. соли помещено 0,3700 гр. NH_3 , т. е. на 100 в.с. част. NH_4NO_2 —44 NH_3 . Осадок не выпадает и при -30° .

Таким образом, факт изменения растворимости азотноаммиачной соли в аммиак, должен считаться вполне установленным. А этот факт уже окончательно исключает предположение, что изучаемая система представляет определенное химическое соединение.

Заключая этим изучение жидкости Дайверса, мы можем добытые результаты резюмировать следующими словами:

1) Жидкость Дайверса, образующаяся при помешении аммиака азотноаммиачной солью, приближается по характеру разложения к раствору NH_4NO_2 в аммиак, причем растворимость соли растет с повышением температуры.

2) Упругость аммиака, даваемая Тростом для соединения



отвращает тому состоянию системы, при котором она представляет жидкость и твердое тело, и, наоборот,

3) Количество водородного аммиака, отбираемое по Тросту, составу указанного соединения, соответствует составу насыщенного раствора при 0° .

В начале этой главы я указывал, что восемь лет назад Розебум⁴⁾ задавался вопросом, близким к предмету настоящего исследования. Выводы, которые он делал, состояли собственно из исследования и результаты, полученные другими авторами, дословно следующие:

1) Постоянство упругости в диссоциирующих жидкостях наблюдается только в случае, когда разлагается неоднородная система.

2) Эта постоянная упругость не может служить доказательством, что жидкость есть определенное химическое соединение.

3) Постоянство упругости не дает средств решить, должно ли рассматривать эту жидкость как смесь определенных химических соединений.

4) Наличие упругости для всех однородных жидкостей дает аргумент в пользу равномерного распределения частиц газа, заключенного в этих жидкостях.

Отсюда мы видим, что результаты, полученные мною, не стоят в противоречии с выводами Розебума; вопрос все же остается невыясненным, и именно с самой существенной стороны: должно ли отрицать, в чем, по моему, склонится Розебум, химическую индивидуальность жидких систем?

4) *Recherches. Recueil des trav. Chim. Pays-Bas, 3, 278. (1886).*

Вдвумявляеъ въ числа, данныя Розебумомъ для упругости системы, образующейся при поглощеніи амміака бромистымъ аммоніемъ, и пришесть въ заключеніе, что эта система можетъ оказателъ весьма пригодной для выясненія этого вопроса. Такъ какъ данныя Розебума, какъ увидимъ ниже, оказываютъ недостаточны, то поэтому, послѣ изслѣдованія жидкости Дайверса, я приступилъ къ изученію системы, образующейся при поглощеніи амміака бромистымъ аммоніемъ.

Поглощеніе амміака бромистымъ аммоніемъ. Случай поглощенія амміака бромистымъ аммоніемъ ранѣе другихъ былъ изслѣдованъ Тростомъ. Этотъ авторъ¹⁾, при пропусканіи NH_3 въ HBr и охлажденія при разныхъ температурахъ водоготовъ образующагося продукта, получалъ слѣдующія вещества:

- | | | |
|------------------------------------|-------------|-----------------|
| 1) $\text{HBr} \cdot 2\text{NH}_3$ | bromhydrate | biammoniacal, |
| 2) $\text{HBr} \cdot 4\text{NH}_3$ | | tetrammoniacal, |
| 3) $\text{HBr} \cdot 7\text{NH}_3$ | | heptammoniacal. |

Для этихъ веществъ авторомъ даны упругости въ зависимости отъ температуры безъ указанія, какъ и въ случаѣ жидкости Дайверса, на предѣлахъ, въ которыхъ наблюдается постоянство упругости разлагающагося вещества. Кромѣ того, для второго изъ приведенныхъ веществъ имъ указана температура плавленія $+6^\circ$ и замерзанія -20° , а для послѣдняго вещества температура плавленія -20° и замерзанія -45° . Розебуомъ²⁾ даже повторилъ опредѣленіе температуры плавленія $\text{HBr} \cdot 4\text{NH}_3$ и нашелъ ее равной $+8,7^\circ$ и, кромѣ того, далъ упругости диссоціаціи системы съ содержаниемъ отъ 3,04—2,04 частиль амміака на 1 часть NH_4Br . При этомъ авторомъ констатировано постоянство упругости диссоціаціи въ предѣлахъ указанныхъ содержаній и, что болѣе всего интересно, для одного и того же состава системы имъ получены различныя упругости въ зависимости отъ ея агрегатнаго состоянія.

Вотъ почему подобный случай казался мнѣ подходящимъ для моей кѣты. Но для того, чтобы представить полную картину разложенія, необходимы фактическія данныя для системы отъ содержанія въ 2 частицы до полного удаленія амміака. Числа для этихъ предѣловъ состава не даны Розебуомъ, а между тѣмъ они являются весьма существенными. Пока выдѣляется первая частица изъ соединенія $\text{NH}_4\text{Br} \cdot 2\text{NH}_3$, упругость амміака, допуская, остается постоянной, но останется ли она такой до полного выдѣленія газа—является вопросомъ открытымъ. Индивидуальность химическаго соединенія, по существу являющагося именно разложеніемъ, такъ сказать, послѣднихъ слѣдовъ вещества. Самъ Розебуомъ, принявъ $\text{NH}_4\text{Br} \cdot 3\text{NH}_3$ за опредѣленное химическое соединеніе, главнымъ образомъ, опирается при этомъ не на данныя диссоціаціи, какъ бы слѣдовало ожидать, а

¹⁾ Troost. C. R. 92, 765.

²⁾ Roseboom. loco cit. 361.

на данную температуру плавления образчиков изучаемой системы с различным содержанием аммиака.

В таком положении находился вопрос, когда я приступил к новому исследованию жидкости, получающейся при поглощении аммиака бромистым аммонием, следуя тому же методу, который применялся мною при исследовании жидкости Дайверса.

Для исследования взята была продажная соль, очищенная перекристаллизованием и высушенная в пустоты над серной кислотой; она, согласно анализу, содержала

$$\text{Br} = 81,81\% \text{ вместо теор. } 81,63\%$$

В шариковой трубке, в которой происходит разложение, находилось около 1 грамма соли, которая вымывалась аммиаком из газометра при 0° и под давлением больше атмосферного до содержания 50 в.с. част. аммиака на 100 в.с. част. соли, т. е. приблизительно до 3 частей NH₃ на 1 часть NH₄Br, причем система становилась однородною жидкостью.

Результаты опытов приведены в таблицах IV и V. Таблица IV представляет данные упругостей для разложения жидкой системы при 0°, а таблица V дает числа также для 0°, но при том, однако, условии, что жидкость предварительно охлаждалась ниже — 12°. При этом жидкая система на льду замерзала и оказывалось возможным при 0° поддерживать ее разложением уже в твердом состоянии. В таблице VI, сверх того, приводятся данные Розебума для 0°, полученные им для системы от 3 до 2 частей аммиака на 1 часть соли.

ТАБЛИЦА IV.

Весы NH₄Br в граммах в первых трех опытах 1,2030, в последних 1,0440.

640	0,4102	34,10	1,97	Неоднородная система, состоящая из жидкого и твердого тела.
639	0,3583	29,78	1,72	
638	0,2658	22,09	1,26	
638	0,2156	20,65	1,19	
618	0,1840	17,62	1,02	Однородная твердая система.
368	0,1652	15,82	0,91	
370	0,1163	11,23	0,64	
362	0,0173	1,65	0,09	

ТАБЛИЦА V.

Вес NH_4Br в граммах 1,0410.

575	0,1199	13,09	2,49	Однородная твердая система.
578	0,3541	33,91	1,95	
575	0,2851	27,31	1,58	
577	0,2247	21,52	1,28	
578	0,1893	18,13	1,05	
363	0,1659	15,89	0,93	
362	0,1163	11,14	0,64	
362	0,0173	1,65	0,09	

ТАБЛИЦА VI.

Данные Розебума для 0° .

Количество NH_4 в част. на 1 част. NH_4Br .	Упругость расплавленной системы.	Упругость твердой системы.	
3,04	811 X	—	Данные, обозначенные X, относятся к случаю разложения жидкой системы,* к случаю разложения неоднородной системы, состоящей из жидкости и твердого тела.
2,95	762 X	579	
2,86	716 X	578	
2,77	672 X	577	
2,68	637 *	575	
2,59	637 *	575	
2,41	636 *	577	
2,22	633 *	—	
2,04	634 *	578	

Сравнивая полученные мною числа с опубликованными в литературе данными, мы обнаруживаем весьма удовлетворительное согласие. Так, постоянная упругость при 0° , относящаяся к системе из твердого и жидкого тела, колеблется у Розебума в пределах 633—637 мм, по данным таблицы IV упругость для того же составной системы дается мною 638—640 мм. Далее упругость максимума для однородной твердой системы у Розебума равна 575—579 мм.; по моим данным таблицы V, она лежит в пределах 575—578 мм. Наконец, для системы, содержащей 1 часть NH_3 Тронетт, для упругости при 0° , дается 350 мм.; по моим данным, эта упругость 360—363 мм.

Таким образом, замечается почти полное совпадение полученных мною данных с данными Розебума для тела составной системы, исследование которых произведено

нами обилии. Из-за этого, при дальнейшем изложении я буду пользоваться в данных Розебума.

Рассматривая таблицу VI, мы видим, что расплавленная система, начиная с содержания 3,04 частицы, обнаруживает падение упругости с уменьшением количества аммиака. Если обратим внимание на агрегатное состояние системы, то оказывается, что пока имеется область перешлихных упругостей, является однородная жидкость. Это то же явление, с которым мы встретились при разложении жидкости Дайверса и, аналогично тому случаю, падение упругости, оказывается, иметь место лишь до тех пор, пока система сохраняет свою однородность. Но вот из жидкости выпало твердое тело и, как в случае жидкости Дайверса, наступает область постоянных упругостей. У Розебума это постоянство прослежено лишь до содержания 2,04 частицы аммиака. По своим данным таблицы IV мы видим, что постоянство упругости сохраняется и в том случае, когда разложение перейдет на 2 частицы. Но это постоянство упругости не остается таким до полного разложения вещества; особенность системы с того момента, как упругость перестает быть постоянной, заключается в том, что жидкости на глаз становится не видно и система кажется однородной, вследствие же упругости наступают при содержании 1,02 частицы. Таким образом в этих пределах, хотя и наблюдается область постоянных упругостей, но из-за полной аналогии изучаемого случая с разложением жидкости Дайверса, мы знаем, что это постоянство обусловлено постоянством состава системы, ибо здесь также все время наблюдается жидкость над твердым телом; другими словами, испаряется насыщенный раствор соли.

При графическом представлении результатов (рис. 12) общность характера явления изучаемой системы с жидкостью Дайверса выступает еще рельезнее. Часть кривой *ABC* нанесена на данные Розебума для расплавленной системы. Часть кривой *DE* нанесена по своим данным таблицы IV. Масштаб кривых один и тот же, только для кривых Розебума *ABC* и *A'B'C'* начало счета упругостей выше на 400 мм., чем для кривых по своим данным *DEFG* и *D'E'F'G'*. Если теперь на ту же величину опустить кривые *ABC* и *A'B'C'*, то они как раз прикинут к кривой *DC*, что и изображено на рис. 12 пунктиром.

Одним взглядом на кривую доказывает, что характер разложения здесь тот же, как и в жидкости Дайверса. Также мы имеем здесь падающий отрезок *AB* для разложения однородной жидкой системы и прямую *BDC*, параллельную оси абсцисс для области неоднородной системы из жидкости и твердого тела.

Перешлихнеем падающей кривой перешлихных и прямой постоянных упругостей определяется и состав насыщенного раствора. Нанеся данные Розебума графически в большом масштабе для 0° и для -10°, мы найдем, что этот состав отбрасывает

при 0° 2,69 NH₃ на 1 NH₄Br и
 » -10 2,79 » » »

При 0° , следовательно, насыщенный раствор будет аммиаком, — другими словами, растворимость растёт с повышением температуры.

Таким образом, до сих пор мы обнаруживали попутно аналогию изучаемого случая с ходом разложения жидкости Дайверса. Но, кроме того, здесь наблюдается еще одна весьма интересная особенность. Там падение постоянства упругости замечалось нами даже при последовательном удалении аммиака только с содержанием 0,4 частицы. При постановке же опыта такким образом, чтобы и при малом количестве аммиака образовался жидкий раствор, это падение, как видно из данных таблицы II, если и может наступить, то при содержании, во всяком случае, меньшем 0,15 частицы аммиака. В изучаемом случае, как бы мы не ставили опыт, весьма резкое падение в де-

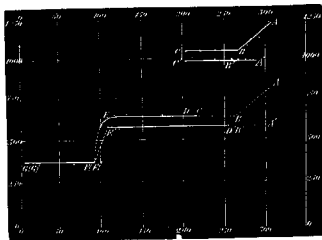


Рис. 12.

литель упругости, более чем на 270 мм., происходит в пределах содержания от 1,02 до 0,93 частицы. Весьма любопытно далее, что при дальнейшем разложении, когда уже давно не видно жидкости и разлагается однородное твердое тело, упругость все время остается постоянной вплоть до полного выделения аммиака. Познавательное расхождение чисел

368 мм. 360 мм. 362 мм.

объясняется, конечно, той трудностью, которая, вообще говоря, имеет место при достижении стационарного состояния в опытах такого рода. Мы имеем здесь вѣрный и несомнительный признак определенного химического соединения.

По ходу кривой *EEG* характер явления, мы видим, рисует в высшей степени определенно и уже не оставляет никаких сомнений относительно природы разлагаю-

иного вещества. Здесь мы имеем то, чего не было в случае жидкости Дайверса: из раствора выпадает не первоначально взятая соль, а соединение ее с частью растворителя. Состав этого соединения определяется положением резкого изгиба упругостей, происходящего из предельных составов 1,02 до 0,91 частицы, а это показывает, что состав разлагающегося вещества



Выше было указано, что если предварительно охладить жидкую систему, содержащую 3 частицы аммиака, ниже -12° , то она на цѣло застываетъ въ однородное твердое тѣло, которое не плавится при 0° . Подвергая послѣдовательному разложению это вещество, мы обнаруживаемъ, что оно обладаетъ новой величиной упругости (табл. V и VI). Постоянство упругости, какъ показываютъ мои данныя, сохраняется вплоть до концентрации 1,05 частицы аммиака на 1 часть NH_4Br . Это постоянная упругость болѣе чѣмъ на 60 мм. меньше упругости расплавленной неоднородной системы. Продолжая далѣе разложение твердаго тѣла, мы обнаруживаемъ въ предѣлахъ отъ 1,05 до 0,93 частицы резкой скачки и загибъ входитъ снова въ область постоянныхъ упругостей — тѣхъ самыхъ, которыми характеризуется соединеніе $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{NH}_3$.

На кривой *ABEFG* мы видимъ, до какой степени резко рѣзается характеръ разложения. Мы имеемъ здѣсь пару параллельныхъ прямыхъ, изъ которыхъ верхняя отвѣчаетъ разложению вещества въ предѣлахъ состава отъ 3 до 1,05 частицы, а вторая — отъ 0,93 частицы до полного разложения вещества. Такой характеръ разложения не оставляетъ никакихъ сомнѣній относительно природы разлагающагося вещества. Верхняя прямая *ABE* и упругость 575—578 мм. характеризуютъ опредѣленное твердое соединеніе



а нижняя прямая *F'G'* и упругость 360—362 мм. принадлежатъ соединенію



Изученная система, такимъ образомъ, даетъ намъ возможность переходить отъ жидкой, отбывающей раствору, къ явлениямъ, характеризующимъ опредѣленное химическое соединеніе.

Вначалѣ мы изучили разложение жидкой системы и наблюдали всѣ особенности разложения растворовъ. Заключившись жидкую систему, и тогда полученное твердое тѣло $\text{NH}_4\text{Br} \cdot 3\text{NH}_3$ представляетъ всѣ признаки опредѣленнаго химическаго соединенія. Расплавивъ твердое тѣло и вновь получаемъ жидкость со всѣми признаками раствора. Эта жидкая система можетъ сохраняться и ниже точки плавленія твердаго тѣла, поточа, по соглашью изслѣдованій Тростца и Розебума, лежитъ при 6° — 8° . Эта жидкость представляетъ, такимъ образомъ, одновременно и свойства переохлажденнаго раствора, и свойства опредѣленнаго соединенія.

Такого непосредственного перехода от раствора к определенному химическому соединению не удалось уловить в случае азотаммиачной соли. Но можно ли сомневаться после этого, что достаточно высокая температура вызовет те же явления и в этом растворе? Мы видим, как легко при надлежащих и возможных для выполнения условий опыта перейти от жидкой системы с переменной упругостью к твердому соединению, упругость которого все время разложения остается постоянной.

Не безынтересно в параллель к исследованным мною случаям напомнить наблюдения Дебре⁴⁾ над диссоциацией окиси меди. До тех пор, пока это вещество оставалось твердым, наблюдалась постоянная упругость выделяющегося кислорода. Но вот произошло изменение разлагающегося соединения. С этого момента упругость выделяющегося кислорода падает с уменьшением его количества в окиси и мы видим систему с признаками раствора.

Теперь мы можем уже ответить и на поставленный в начале вопрос: как смотреть на наблюдаемое изменение упругости при разложении данной жидкой системы. Можно ли, раз не наблюдается постоянства упругости, не признавать за непрочным жидким телом характера определенного химического соединения. Отрицание химизма, мы видим, напр., у Изахбера по вопросу о соединении серы с хлором.

Полученные мной результаты доказывают, что отсутствие постоянства упругости при разложении жидких систем не может приводить к отрицанию химизма—это есть особенность агрегативного состояния. Случай поглощения азотом бромистых аммониев представляет пример, как легко совершается переход от подобных жидких систем к телам твердым с резко выраженным характером определенности соединений.

Совокупность результатов, полученных при изучении разложения жидкости Дайверса и системы, образованной поглощением аммиака бромистым аммонием, вполне определяют изменение во величинах упругости для тех областей, когда система представляет насыщенный раствор или определенное химическое соединение. Менее охарактеризованной является та область разложения однородной жидкой системы, где упругость при данной температуре непрерывно меняется с удалением азотика. Падающая прямая линия, представленная на рис. 11 и 12, очевидно, при пересечении не пройдет через начало координат, — изменение во величинах упругости не будет пропорционально изменению количества поглощаемого газа. Таким образом этот случай поглощения газа жидкостью не следует закону Генри-Дальтона. Если допустить, что последний закон управляет выделением из жидких систем химически к ним индифферентных газов, то ясно, что указанные нами прямые рисуют характер разложения определенного химического соединения и непостоянство упругости объясняется агрегативным состоянием системы.

⁴⁾ Debray, C. R. 99. 683, 688.

Выше для системы, образованной поглощением аммиака бромистым аммонием мы видели, что определенное химическое соединение $\text{NH}_3 \cdot \text{Br}_3\text{NH}_2$, будучи расплавлено, дает падающую кривую упругости до того момента, пока из раствора не выпадет твердое тело. Таким образом, необходимо допустить, что падающая прямая, расходящая картину разложения жидкости, обладают некоторыми особенностями в том случае, когда разлагающаяся жидкая система образована газом, химически действующим на твердое тело. Если это так, то теперь является вопрос, каким образом в зависимости величины упругости в зависимости от относительного содержания газа скажется переход между двумя системами, в твердом состоянии представляющими два определенных химических соединения. Чтобы решить этот вопрос, я предпринял изучение разложения системы $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ в жидком состоянии. Так как выше мною было доказано на основании изучения упругости диссоциация твердой системы, что ZnCl_2 дает с аммиаком, между прочим, соединения $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ и $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{NH}_3$, то ход разложения системы $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ в жидком состоянии мог дать ответ на поставленный выше вопрос.

Разложение жидкой системы, содержащей две частицы аммиака на 1 частицу ZnCl_2 . Система, содержащая две частицы аммиака на 1 частицу хлористого цинка и служившая для моих исследований, готовилась двояко: или при действии аммиака на спиртовой раствор хлористого цинка, или же непосредственно из сухой соли и аммиачного газа. Эта система уже при нагревании в парях аммиачного эфира бензойной кислоты (267°) становится однородною жидкостью.

Исследование разложения этой жидкости было произведено мною с тем прибором, которым я пользовался при изучении упругости систем твердых систем. Правда, что опыты с этим прибором для случая разложения жидкостей требовали значительно больше времени, чем с прибором другого выработанного мною типа, однако, для случая жидкой системы, образованной хлористым цинком с аммиаком, пользоваться именно этим прибором мне казалось более выгодным. Здесь шариковая трубка с разлагающимся веществом присоединялась к прибору на шпиль, так что можно было содержание аммиака в разлагающейся системе определять непосредственным взвешиванием, через что увеличивается самая точность определений. Так как упругость выделяющегося аммиака в этом случае зависит существование от состояния разложения вещества, и задачу исследования именно составляется строго зависимость между упругостью диссоциация и количеством поглощенного газа, то я и воспользовался прибором этого типа.

Когда разложение вещества, полученного при действии аммиака на спиртовой раствор хлористого цинка, происходило в парях аммиачного эфира бензойной кислоты, получены были следующие величины упругости:

Упругости въ миллим.	Колич. NH_3 въ грамм. на 5,2586 ZnCl_2 .	Колич. вѣс. ч. NH_3 на 100. в. ч. ZnCl_2	Число частицъ NH_3 на 1 частицу ZnCl_2
828,0	1,1570	22,02	1,77
490,6	1,1165	21,23	1,71
370,1	1,0843	20,62	1,66
291,9	1,0570	20,10	1,62
234,6	1,0322	19,63	1,58
175,6	0,9950	18,92	1,52
120,0	0,9497	18,06	1,45

Для проверки этихъ чиселъ поставлено было еще нѣсколько опытовъ при другомъ количествѣ исследуемаго вещества:

Упругости въ миллим.	Колич. NH_3 въ грамм. на 0,8106 гр. ZnCl_2 .	Колич. вѣс. ч. NH_3 на 100 вѣс. ч. ZnCl_2	Число частицъ NH_3 на 1 частицу ZnCl_2
291,6	0,1625	20,01	1,61
157,9	0,1509	18,61	1,49

Изъ этихъ предварительныхъ данныхъ я убѣдился, во первыхъ, въ томъ, что при данной постановкѣ опытовъ числа получаются достаточно надежныя, во вторыхъ, что упругости при разложени жидкой системы не остаются постоянной, и въ третьихъ, что изменение упругости происходитъ весьма быстро съ уменьшеніемъ количества аммиака, содержащагося въ разлагающейся системѣ. Чтобы получить и при относительно маломъ содержаніи аммиака, оставающагося въ соединеніи съ солью, большія величины упругости и, вслѣдствіе того, чтобы нѣсколько укоротить ходъ опредѣленій, я обратился къ разложени при высшей температурѣ, именно, къ нагреванію шариковою трубкой въ паряхъ дифениламина. При этой температурѣ мною получены были слѣдующія числа:

Упругости въ миллим.	Колич. NH_3 въ грамм. на 0,8106 ZnCl_2 .	Колич. вѣс. ч. NH_3 на 100 вѣс. ч. ZnCl_2	Число частицъ NH_3 на 1 част. ZnCl_2
203,6	0,1275	15,73	1,26
128,6	0,1169	14,42	1,15
90,0	0,1091	13,46	1,08
69,9	0,1028	12,68	1,01

Кромѣ этой серии опытовъ, я произвелъ наблюденія при той же температурѣ, но съ веществомъ, полученнымъ непосредственно при дѣйствіи NH_3 на сухую соль ZnCl_2 :

Упругости в миллим.	Колич. NH_3 в граммах на 0,9285 гр. ZnCl_2	Колич. вл. ч. NH_3 на 100 вл. ч. ZnCl_2	Число частиц NH_3 на 1 част. ZnCl_2
302,5	0,1552	16,71	1,34
158	0,1427	15,36	1,23
130,7	0,1345	14,18	1,16
71,4	0,1164	12,53	1,01
57,5	0,1067	11,49	0,92
40,2	0,0644	6,13	0,56
38,1	0,0640	6,89	0,54
32,4	0,0384	4,93	0,33
26,3	0,0172	1,85	0,15

В дополнение к ним приведу еще один опыт, поставленный с системой, полученной при действии аммиака на спиртовой раствор хлористого цинка:

Упругости в миллим.	Колич. NH_3 в граммах на 0,6056 гр. ZnCl_2	Колич. вл. ч. NH_3 на 100 вл. ч. ZnCl_2	Число частиц NH_3 на 1 част. ZnCl_2
394,6	0,1049	17,32	1,39

Сопоставить теперь все величины упругостей, полученные при разложении жидкой системы в парах дифениламина:

Число частиц NH_3 на 1 част. ZnCl_2	Упругости в милли- метрах.
1,39 *	394,6
1,34	302,5
1,26 *	203,6
1,23	158
1,16	130,7
1,16 *	128,5
1,08 *	90
1,01	71,4
1,01 *	69,9
0,92	57,5
0,56	40,2
0,54	38,1
0,33	32,4
0,15	26,3

Числа, обозначенные звездочкой (*), принадлежат к системе, полученной действием аммиака на спиртовой раствор хлористого цинка. Полное согласие их с числами для вещества, полученного непосредственно, доказывает тождественность обеих продуктов не только в твердом, но и в жидком состоянии.

О характере разложения жидкой системы, образованной поглощением аммиака хлористым цинком, уже возможно судить по одному взгляду на приведенный выше график. Насколько быстро идет разложение в области от 2 до 1 частицы аммиака, настолько же медленно упругость падает в области последней частицы. Так, в интервале от 1,39 до 1,01 частицы упругость при разложении вещества в парях диметиламина приближалась на 323 мм. (394—71), а в пределах от 1,01 до 0,15 частицы это падение достигало всего 45 мм. (71,4—26,3). Особенно резко сказывается подобное отличие, если данные опыта нанести на координатную бумагу. (Ось абсцисс — число частиц аммиака на 1 частицу хлористого цинка, ось ординат — упругости, соответствующая данному состоянию системы). Быстрое начало падения упругости сказывается в пикте *AB* (рис. 18). Можно

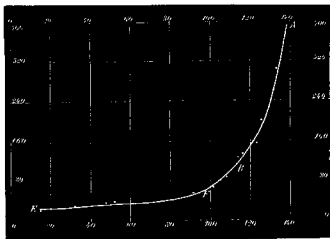


Рис. 18.

сказать, что эта пикта в предель приближается к линии, параллельной оси ординат. Часть кривой *BC*, относящаяся к разложению системы, содержащей аммиака менее 1 частицы, рисует медленное убывание упругости с удалением аммиака. Без большой погрешности можно сказать, что в предель она стремится к параллельности с осью абсцисс. Таким образом, наблюдается явление, которое до сих пор не было еще встречено при изучении диссоциации жидкостей. Спрашивается, чем же объяснить столь резкое изменение в пикте кривой?

Разлагемое вещество все время разложения представляет однородную жидкость

и потому, если принимать во внимание только агрегатное состояние, то упругость должна изменяться правильно и непрерывно, как напр. в случае разложения жидких систем, образовавших поглощением аммиака азотноаммиачную соль и бромистый аммоний. Изменение в поборг кривой, поэтому, должно объяснять не «внешними условиями», а химической природой разлагающегося вещества. В самом деле, выше, в главе 3-й, мы видели, что $ZnCl_2$ с NH_3 дает, между другими, также соединения $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ и $ZnCl_2 \cdot NH_3$. В изученном случае разложения жидкой системы, мы как раз и наблюдаем изменение в поборг кривой при переходе от состава $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ к $ZnCl_2 \cdot NH_3$, где при разложении твердой системы наблюдается резкий скачок в величинах упругости. Отсюда мы заключаем, что переход при разложении от одного химического соединения к другому, скалывающийся резким изменением в величин упругости, когда разлагается вещество в твердом состоянии, в случае разложения жидкости обнаруживается именно поборг кривой твердых тел и жидкостей. Таково, мы полагаем, единственное объяснение этого явления.

Значение отрицательного факта важно, главным образом, с той стороны, что характер разложения жидкостей определяется химической их природой: изотерма переборгных упругостей, отбрасывая данную систему, зависит от ее химического характера. Изучение такого рода кривых открывает новый путь к исследованию жидкостей и, таким образом, класс подобных явлений должен быть выделен в новую и оригинальную область.

Здесь должно сделать одно замечание. Наблюдаемый факт изменения в поборг изотермы жидкой системы при переходе от разложения $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ к $ZnCl_2 \cdot NH_3$ не дает еще права утверждать, что в каждом аналогичном случае и при какой угодно температуре будет наблюдаться подобное же явление. Что будет происходить в других случаях — покажут дальнейшие работы в этой области; кроме того, по моему мнению, открытый факт важен не с этой стороны. Важно здесь то, что каждое химическое соединение при разложении в жидком состоянии дает своеобразную кривую переборгных упругостей, и этот последний вывод стоит вполне прочно, ибо он подтверждается всеми изученными мною случаями — и разложением жидкости Дайверса, и разложением системы с образованием жидкого тела и газообразного вещества.

В начале настоящего сочинения (стр. 2) мною указаны два случая разложения неоднородной системы, изучаемые до настоящего времени. К этим двум случаям, на основании моих опытных данных, должен быть прибавлен третий, именно — диссоциация жидкой системы с образованием жидкого тела и газообразного вещества.

Характерная особенность этого рода диссоциации уже и теперь рисуются вполне определенно: а) упругость выделяющегося газа при данной температуре изменяется с удалением его из системы и б) это изменение упругости характеризуется кривыми, своеобразными для каждого химического соединения. От случая диссоциации твердой системы, дающей при разложении твердое тело и газ, изученный случай отличается переборгной упругостью при данной температуре, а от случая поглощения жидкостью индифферент-

наго газа — характером выделения газообразного продукта. Вдобав к случаю явлений диссоциации на величину упругости ее особенно яркостью проявляется влияние двух факторов: фазического — агрегатное состояние системы, обуславливающее перемены в упругости в зависимости от количества поглощенного газа, и химического — произвольности в своеобразном явлении хода изотермы с удалением газообразного вещества. Если диссоциацию поглотительной системы, дающей твердое тело и газ, можно назвать диссоциацией химических соединений в твердом состоянии, то полученному мною классу явлений должно быть придано название диссоциации химических соединений в жидком состоянии.

Резюмируем теперь все главные данные, составляющие содержание настоящего сочинения:

В главе первой — литература вопроса приводит в полной аналогии с качественной и количественной стороны между испарением жидкостей и диссоциацией химических соединений в твердом состоянии.

В главе второй — на основании этой аналогии намечаются задачи исследования упругости диссоциации гидратов, причем на первом месте выступать определение числа и состава гидратов солей, образованных родственным элементом. Вследствие того выработывается на основании фазического материала наилучший метод исследования.

В главе третьей — существующие методы исследования соединений, образованных поглотительн. аммиака содами, не удовлетворяют требованиям точного исследования и отсюда необходимость нового метода определения. Задачи исследования остаются те же, как и в случае диссоциации гидратов. Недостаточность фазического материала вызывает систематическое исследование такого рода веществ. При этом, произведенным изучением упругости диссоциации систем, образованных поглотительн. аммиака хлористыми солями кадмия и цинка, доказано существование до сих пор неизвестных типов: для хлористого цинка — $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ и $ZnCl_2 \cdot 3NH_3$ и для хлористой соли кадмия: $CdCl_2 \cdot 6NH_3$, $CdCl_2 \cdot 4NH_3$, $CdCl_2 \cdot 2NH_3$ и $CdCl_2 \cdot NH_3$.

В главе четвертой — рассматривается диссоциация химических соединений в жидком состоянии. Особенность разложения такого рода систем вызывает изменение в метод исследования. Изучение поглотения аммиака азотноаммиачною солью приводит к заключению, что состав $2NH_4NO_3 \cdot 3NH_3$ отн. к насыщ. раствору, а не определенному химическому соединению, как то принимали до настоящего времени. В случае системы, образованной поглотительн. аммиака производим аммонием, наблюдается характерный случай существования при одной и той же температуре системы со свойствами насыщенного раствора и со свойствами определенного химического соединения. Изучение разложения $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ в жидком состоянии, в связи с добытыми фактами при исследовании вышеупомянутых систем, приводит к выделению особого рода диссоциации поглотительной системы.

