

*Комитету Писем
г-ру К. Гиссеру
и семьею от автора*

ИЗЪ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ
РИЖСКАГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКАГО ИНСТИТУТА.

КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА РАСТВОРОВЪ.

М. ДЕНТНЕРШВЕРА.



С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Тип. В. Демагова, Вознесенскій пер., д. № 27/3.

1903.



Печатано по распоряженію Физико-Химическаго Общества при Императорскомъ
С.-Петербургскомъ Университетѣ.



О Г Л А В Л Е Н І Е.

Г Л А В А I. Исторія вопроса. Методъ изслѣдованія.		СТРАН.
1. Цѣль работы		1
2. Состояніе растворовъ выше критической температуры . .		2
3. Критическія явленія въ смѣсяхъ		9
4. Методъ изслѣдованія		12
5. Аппаратъ		15
6. Наполненіе испытательныхъ трубочекъ		18
7. Постановка опытовъ.		19
8. Нѣсколько словъ о критическихъ явленіяхъ въ взбалтываемыхъ трубочкахъ.		20
Г Л А В А II. Амміакъ, какъ растворитель.		
1. Исходныя вещества		25
2. Критическая температура чистаго амміака		27
3. Таблицы, относящіяся къ растворамъ		33
4. Разборъ результатовъ		43
Г Л А В А III. Сѣрнистый ангидридъ, какъ растворитель.		
1. Сѣрнистый ангидридъ		52
2. Растворы		55
3. Вліяніе степени наполненія		71
Г Л А В А IV. Нѣкоторыя теоретическія соображенія.		
1. Правило Страуса и Павлевскаго.		81
2. Приложимость законовъ, относящихся къ растворамъ . .		85
3. Связь съ работами Кобэ		87
V. Выводы.		

ГЛАВА I.

Исторія вопроса. Методъ изслѣдованія.

1. Цѣль работы. Критическія явленія, открытыя въ 1822 г. Каньяръ де ла Туромъ ¹⁾ при нагрѣваніи жидкостей въ дулѣ ружья и наблюденныя почти одновременно Брюстеромъ ²⁾ въ газахъ, заключенныхъ въ кристаллахъ ³⁾, не переставали со времени ихъ открытія привлекать вниманіе изслѣдователей. Основныя работы Д. И. Менделѣева ⁴⁾ и Эндрыуса ⁵⁾ вызвали рядъ замѣчательныхъ изслѣдованій, вѣнецъ которыхъ составляетъ общая теорія газообразнаго и жидкаго состоянія, созданная Ванъ деръ Ваальсомъ ⁶⁾. Несмотря на то, нельзя считать этой области науки совершенно исчерпанной: работы послѣдняго времени снова выдвинули нѣкоторые интересныя вопросы, касающіеся свойствъ веществъ въ критическомъ состояніи: ихъ плотности, растворяющей и іонизирующей способности при переходѣ черезъ критическую точку и др.

Изъ числа относящихся сюда проблемъ отнюдь не наименьшій интересъ представляютъ тѣ, которыя касаются критическаго состоянія растворовъ: въ частности, особенно интереснымъ являлся

¹⁾ Cagniard de la Tour, Ann. chim. phys. [2] 21, 127, 178 (1822); 22, 410 (1823).

²⁾ Brewster, Edinb. Phil. Journ. 9, 94, 268, 400 (1823); Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys. 40, 177 (1824).

³⁾ На значеніе работъ Брюстера указалъ недавно Завидскій, Wiadomości matematyczne, Варшава, 5, 224 (1901).

⁴⁾ Менделѣевъ, Lieb. Ann. 119, 1 (1861).

⁵⁾ Andrews, Phil. Trans. 159, [2] 583 (1869); Pogg. Ann. Erg. Bd. 5, 64 (1871).

⁶⁾ Van der Waals, Continuität, Leipzig 1881.

вопросъ о критической температурѣ, критическомъ давленіи и критическомъ объемѣ растворовъ. Изслѣдованіе этихъ послѣднихъ въ области, въ которой весьма простые законы, открытые Вантъ-Гоффомъ, становятся вполне тождественными съ законами газовъ, общаю, съ одной стороны, оказаться плодотворнымъ для самой теоріи растворовъ; съ другой же стороны казалось возможнымъ, что изученіе того вліянія, которое производятъ растворенныя вещества на критическое состояніе растворителя, внесетъ новый свѣтъ и въ эту столь важную область науки ¹⁾.

Экспериментальное изслѣдованіе этого вопроса предложено было мнѣ П. И. Вальденомъ. Въ нижеслѣдующемъ я намѣренъ изложить результаты опытовъ, касающихся одной части вопроса, а именно критической температуры.

Прежде чѣмъ перейти, однако, къ описанію деталей, слѣдуетъ разсмотрѣть вкратцѣ общій вопросъ:

2. Что происходитъ съ растворами при критической температурѣ растворителя? Если въ какомъ-либо растворителѣ, критическая температура котораго достаточно низка, растворить трудно летучее вещество и полученную однородную жидкость нагрѣть до критической температуры растворителя, то можно было бы предположить, что растворенное вещество выпадетъ еще до критической температуры: ибо, по нашему предположенію, парціальное давленіе раствореннаго вещества неизмѣримо мало при этой температурѣ; съ другой же стороны только въ парообразной формѣ растворенное вещество можетъ образовать съ растворителемъ однородную систему при критической температурѣ и выше ея. Правда, съ повышеніемъ вѣшняго давленія увеличивается, какъ извѣстно, и парціальная упругость пара; ²⁾ однако это увеличеніе не столь еще значительно для того, чтобы все растворенное вещество превратить въ паръ ³⁾.

Дѣйствительность противорѣчитъ вышеприведенному предположенію, а именно оказывается, что растворы способны существовать при температурахъ выше критической.

¹⁾ Специально имѣлось при этомъ въ виду пріобрѣсти данныя относительно молекулярнаго вѣса солей въ критическомъ состояніи.

²⁾ Gibbs, *Thermodynamische Studien*, перев. Оствальда; стр. 191. W. Ostwald, *Lehrb. d. allg. Chem.* 2, II. 132, 363. Шиллеръ, *Wied. Ann.* 53, 396 (1894); 60, 755 (1897); Кистяковскій, *Ж. Р. Х. О.* 29, 273 (1897).

³⁾ W. Ostwald, *Zeitschr. phys. Chem.* 23, 373 (1897).

Открытіемъ этого явленія мы обязаны Ганнэю и Гогарту ¹⁾, которые сообщили эти наблюденія Королевскому Обществу въ Лондонѣ въ 1879 и 1880 годахъ, т. е. 10 лѣтъ спустя послѣ знаменитой работы Эндрыуса.

Цѣлью изслѣдованій означенныхъ авторовъ было: добыть дальнѣйшее доказательство для утверждаемой Эндрыусомъ непрерывности газообразнаго и жидкаго состоянія матеріи ²⁾:

«The property of dissolving solids being supposed peculiar to liquids, it seemed to us that on passing through the critical state there would be a precipitation of solid, or if on the other hand no separation occurred, a further proof of the perfect continuity of the gaseous and liquid states would be presented».

Дѣйствительность вполне подтвердила ихъ предположеніе. Они нашли, что слѣдующія тѣла, растворенныя въ различныхъ растворителяхъ, остаются въ растворѣ и выше критической точки.

Таблица 1.

Растворенное вещество.	Растворитель.	Примѣчанія.
KJ	этиловый спиртъ	растворяется до 350°
KBr	»	»
CaCl ₂	»	образованіе 2 жидкихъ слоевъ, исчезающихъ при высшей температурѣ.
CoCl ₂	»	»
FeCl ₃	»	при 260° химическое взаимодействіе.
FeCl ₃	этиловый эфиръ	химическое измѣненіе.
S	CS ₂	
Se	»	химическое измѣненіе.
As	»	»
резина	лигроинъ	
Na	NH ₃	химическая реакція.

¹⁾ Hannay and Hogarth, Proc. Roy. Soc. 29, 324 (1879); 30, 178 (1880); Chem. News. 41, 103 (1880); Hannay, Proc. Roy. Soc. 30, 484 (1880).

²⁾ Hannay and Hogarth, Proc. Roy. Soc. 30 180 (1880).

Ганнэй и Гогартъ утверждаютъ также, что имъ удалось растворить и щелочные металлы, какъ натрій, въ сжатомъ до 1000 атмосферъ водородѣ; однако, здѣсь нельзя было установить растворимости непосредственнымъ образомъ въ виду дѣйствія натрія, раствореннаго якобы въ газѣ, на ртуть насоса. Этотъ фактъ можно однако равнымъ образомъ объяснить и летучестью ртути и натрія. Поэтому этотъ результатъ нужно пока счесть сомнительнымъ.

Какъ вліяетъ раствореніе твердаго, трудно летучаго вещества на критическую температуру и критическое давленіе растворителя? Отвѣтъ на этотъ вопросъ заключается въ слѣдующихъ цифровыхъ данныхъ ¹⁾.

Таблица 2.

	Крит. температура.	Крит. давленіе.
Этиловый спиртъ	234,3°	64,5 атм.
Насыщ. растворъ КJ.	235,1°	65,8 .

Отсюда можно заключить, что критическая точка растворителя повышается отъ растворенія въ немъ твердаго вещества. Хотя повышение и невелико, но это объяснимо незначительной растворимостью изслѣдованной соли въ спиртѣ ²⁾.

Весьма интересны тѣ опыты, которые были авторами произведены для опредѣленія цвѣта растворовъ въ критической точкѣ: растворъ безводнаго хлористаго кобальта въ спиртѣ, внесенный въ запаянную трубочку, подвергался нагрѣванію, въ теченіе котораго и наблюдался спектръ поглощенія ³⁾:

«No change could be detected in its passage through the critical point, and a careful comparison of the spectra of the same solution at 15°C. and at 300°C. showed no difference beyond the fainter and more nebulous character of the bands caused by expansion».

Аналогичный, даже болѣе ясный результатъ былъ полученъ со спиртовымъ растворомъ «продукта разложенія хлорофилла кислотами».

¹⁾ Hannay, Proc. Roy. Soc. 30, 485 (1880).

²⁾ Растворъ іодистаго калия въ метиловомъ спиртѣ, насыщенный на холоду, содержитъ около 2¹/₂% КJ (Hannay a. Hogarth, Proc. Roy. Soc. 30, 184 (1880).

³⁾ Proc. Roy. Soc. 30, 185.

Такъ какъ опыты надъ растворимостью были произведены при температурахъ, лежащихъ на 150° выше критической, т. е. «температурахъ, при которыхъ сокращеніе объема (соотвѣтствующее линіи кипѣнія) дѣлается для большинства тѣлъ совершенно незамѣтнымъ», то и было заключено, что твердыя, трудно летучія тѣла фактически растворимы въ газахъ.

Ганнѣй надѣялся перевести такимъ образомъ углеродъ въ газообразное состояніе и получить искусственные алмазы; однако эти опыты ¹⁾, какъ и многіе другіе, не увѣнчались успѣхомъ.

Важное открытіе Ганнѣя и Гогарта не только не вызвало заслуженнаго вниманія у современниковъ, но, наоборотъ, съ разныхъ сторонъ ²⁾ поднялись возраженія, основанныя главнымъ образомъ на недоразумѣніяхъ.

Въ 1880 г. О. Страусъ ³⁾ пытался опредѣлить критическую температуру эфирныхъ растворовъ сѣрнокислаго хирина и сѣрновиннаго калия, однако опыты не удались, благодаря химическому измѣненію раствора при нагрѣваніи.

Вопросъ о растворяющей способности газовъ былъ снова поднятъ только въ 1889 г., а именно Каллетъ и Колардо ⁴⁾, которые пытались такимъ образомъ доказать существованіе жидкаго состоянія выше критической температуры ⁵⁾. Эти изслѣдователи нашли, что іодъ легко растворяется въ жидкой углекислотѣ и что растворъ этотъ постояненъ и при критической температурѣ. Спектръ поглощенія раствора одинъ и тотъ же ниже и выше критической температуры: линіи, характерныя для парообразнаго іода, совсѣмъ отсутствуютъ. При нагрѣваніи раствора іода въ углекислотѣ въ запаянной трубчкѣ наблюдается слѣдующее: ниже критической температуры паръ остается безцвѣтнымъ, жидкость же окрашена; въ моментъ исчезновенія мениска окраска начинаетъ распространяться и въ верхней части трубочки. Изъ этихъ опытовъ изслѣдователи

¹⁾ Haппау, Proc. Roy. Soc. 30, 188, 450 (1880).

²⁾ Ramsay, Proc. Roy. Soc. 30, 326 (1880); впоследствии Рамзай призналъ, какъ известно, теорію Эндрыуса вѣрной: Zeitschr. phys. Chem. 14, 486 (1894); ср. также Zeitschr. phys. Chem. 44, 378 (1903); Zeitschr. Elektroch. 9, 621, примѣч. (1903); Dewar, Proc. Roy. Soc. 30, 546 (1880); Pawlewski, Kosmos, Lwów, 7, 10 (1882).

³⁾ О. Страусъ, Ж. Р. Х. О. 12, [2] 207 (1880).

⁴⁾ Cailletet et Colardeau, Compt. Rend. 108, 1280 (1889); Ann. chim. phys. [6] 18, 269; ср. также: Cailletet et Hautefeuille, Compt. Rend. 92, 840 (1881).

⁵⁾ Ramsay, Proc. Roy. Soc. 30, 323 (1880); Phil. Mag. [5] 16, 118 (1883); Jamin, Compt. Rend. 96, 1448; 97, 10 (1883).

заключаютъ, что жидкій угольный ангидридъ (который одинъ въ состояніи растворяетъ іодъ) можетъ существовать и выше 31°.

Интересно сравнить работу Калльета и Колардо съ работами Ганнэя и Гогарта: одинъ и тотъ же фактъ: растворимость при критической температурѣ является подтвержденіемъ двухъ противоположныхъ гипотезъ.

Значеніе опытовъ Калльета и Колардо выяснено было работой Виллара ¹⁾. Вилларъ показалъ, что, если выдѣлить іодъ въ верхней части трубочки съ углекислотой, то явленіе протекаетъ обратно: паръ оказывается окрашеннымъ и даже сильнѣе жидкости. Если же перевернуть содержимое трубки, то замѣчается окраска обѣихъ фазъ іодомъ. Ниже 31° преобладаетъ окраска жидкой фазы; при критической температурѣ цвѣтъ во всей трубочкѣ одинаковъ. Весьма замѣчательно то, что углекислый газъ въ состояніи растворяетъ іодъ и тогда, когда давленіе его меньше упругости насыщеннаго пара и при температурѣ на 10° ниже критической. Вилларъ замѣчаетъ:

«Dans aucun cas le spectre d'absorption soit du liquide, soit de la vapeur, ne présente les cannelures caractéristiques de l'iode gazeux, ce dernier paraît donc bien être à l'état de véritable dissolution dans la vapeur même non saturée».

Въ слѣдующей работѣ ²⁾ Вилларъ приводитъ дальнѣйшіе интересные опыты по отношенію къ растворимости веществъ въ сжатыхъ газахъ и парахъ. Въ частности, онъ доказываетъ, что растворяющая способность присуща и т. наз. постояннымъ газамъ: такъ, напр., кислородъ подъ давленіемъ въ 300 атмосферъ растворяетъ въ 6 разъ больше брома, чѣмъ соотвѣтствуетъ парціальному давленію этого вещества при той же температурѣ. Растворяющая способность слабѣе развита у водорода; сжатый же метанъ легко растворяетъ разныя органическія соединенія (напр. камфору). Такимъ образомъ растворимость различныхъ веществъ въ газахъ можно считать несомнѣнно доказанной ³⁾.

¹⁾ Villard, Journ. de phys. [3] 3, Octobre (1894); Compt. Rend. 120, 182 (1895); Ann. chim. phys. [7] 10, 409 (1897).

²⁾ Villard, Journ. de phys. [3] 5, 453 (1896); Zeitschr. phys. Chem. 23, 373 (реф. Оствальда); ср. также Ann. chim. phys. [7] 11, 289 (1897); замѣтка Гилльома по поводу работы Виллара: Séances de la Société Franç. de phys. (1896); 243.

³⁾ Шиллеръ, Об. Люб. Естеств. 7, вып. 1, стр. 31; вып. 2, стр. 7 (1895); Ж. Р. Ф. О. 29, 7 (1897); Wied. Ann. 53, 396 (1894); 60, 755 (1897); Кистяковский, Ж. Р. Х. О. 29, 273 (1897).

Что касается вліянія раствореннаго вещества на критическую точку, въ частности же на критическую температуру растворителя, то Книтшъ ¹⁾ и позже, независимо отъ него, Пиктэ и Альтшуль ²⁾ указали, что это вліяніе столь значительно, что критическая температура является превосходнымъ критеріемъ химической чистоты. Такъ, напр., Пиктэ и Альтшуль приводятъ слѣдующія данныя:

Т а в л и ц а 3.

В е щ е с т в о .	Крит. температура.
СНCl ₃ (чистый)	258,8°
+ слѣды спирта	255°
С ₂ Н ₅ Cl (чистый)	181,8°
+ слѣды спирта	187,8°
Пенталь (чистый)	201,0°
» (продажный)	199,5°

Примѣси, какъ видно, могутъ равнымъ образомъ повышать и понижать критическую температуру. Необходимо однако замѣтить, что значительныя разницы (по изслѣдованіямъ Страуса и Павлевскаго, которыхъ мы коснемся ниже) можно предвидѣть лишь въ томъ случаѣ, если критическая температура «примѣси» значительно разнится отъ критической температуры испытуемаго вещества: въ противномъ случаѣ выше указанный критерій теряетъ силу. Изъ далѣе приведенныхъ опытовъ можно установить другой «критерій химической чистоты», который основывается на опредѣленіи вліянія наполненія испытательныхъ трубочекъ на результатъ опыта.

Вскорѣ послѣ упомянутой работы Пиктэ ³⁾ опубликовалъ еще результаты нѣсколькихъ опытовъ, произведенныхъ вмѣстѣ съ Альтшулемъ надъ критической температурой растворовъ твердыхъ тѣлъ.

¹⁾ R. Knietsch, Lieb. Ann. 259, 116 (1890); Zeitschr. phys. Chem. 16, 731 (1895).

²⁾ Pictet u. Altschul, Zeitschr. phys. Chem. 16, 26 (1895); Compt. Rend. 120, 43 (1895).

³⁾ Pictet, Compt. Rend. 120, 64 (1895).

Таблица 4.

Растворитель.	Раств. вещество.	Концентрація.	Крит. температура.	Повышеніе.
Эфирь.	Борнеоль.	2%	197°	8°
»	Цинеоль.	2%	193°	4°
»	Терпиволю.	2%	197°	8°
»	Борнеоль.	45%	296°	107°
»	Фенолю.	2%	201°	12°
»	Гваяколю.	2%	195°	6°
»	Юдъ.	3 $\frac{1}{3}$ %	193°	5°
Хлористый этиль.	Борнеоль.	2%	191°	10°

Исследованъ и растворъ ализарина въ спиртѣ. Ниже критической температуры паръ безцвѣтенъ; при 240° менискъ исчезаетъ, и окраска быстро распространяется по всей трубчкѣ (по аналогіи съ опытами Виллара нужно и въ этомъ случаѣ кажущуюся безцвѣтность пара приписать недостаточной диффузіи раствореннаго вещества). И Пиктэ объясняетъ явленія растворимости гипотезой (составленной имъ же еще въ 1877 г.), по которой жидкость существуетъ какъ таковая и выше критической температуры, но въ состояніи маленькихъ жидкихъ капель («vesicules»), разсѣянныхъ въ парѣ.

Опыты надъ вліяніемъ примѣсей на критическую температуру привели Книтша къ слѣдующему предположенію.

«Es drängt sich die interessante Frage auf, ob nicht die Veränderung der kritischen Temperatur irgend eines Lösungsmittels durch eine andere Substanz ebenso einer Gesetzmässigkeit unterliegt und ein Mittel zur Bestimmung der Molekulargrösse einer Substanz an die Hand giebt, wie dies in so fruchtbarer Weise von Raoult für den Schmelzpunkt der Essigsäure u. s. w. nachgewiesen worden ist.»

Отвѣтъ на этотъ вопросъ заключается въ нижеприведенныхъ опытахъ.

Наконецъ слѣдуетъ упомянуть объ опытахъ, которые предприняты были въ послѣднее время для освѣщенія вопроса о свойствахъ растворовъ при критической температурѣ. Это исследования электропроводности растворовъ при высокихъ температурахъ.

Франклинъ и Краусъ ¹⁾ опредѣляли электропроводность растворовъ сѣры и нѣкоторыхъ солей въ жидкомъ амміакѣ при высокихъ температурахъ: они также не замѣтили никакого выдѣленія раствореннаго вещества при повышеніи температуры, между тѣмъ какъ электропроводность при этомъ сильно падала; при сѣрѣ однако замѣтна проводимость тока и выше критической температуры. Въ прежней работѣ ²⁾ они замѣтили, что многія вещества (большей частью не-электролиты), почти не растворяющіяся въ амміакѣ при низкой температурѣ, легко переходятъ въ растворъ при нагрѣваніи.

Гагенбахъ ³⁾ также находитъ, что растворы нѣкоторыхъ солей въ сѣрнистомъ ангидридѣ проводятъ токъ при критической температурѣ, между тѣмъ какъ Вальденъ и Центнершверъ ⁴⁾ на основаніи своихъ изслѣдованій приходятъ къ заключенію, что «электропроводность растворовъ, какъ и поверхностное натяженіе, теплота испаренія и другія, характерныя для жидкаго состоянія свойства, при критической точкѣ практически равны нулю».

Причина этого кажущагося разногласія кроется въ различной чувствительности примѣненныхъ методовъ. Гагенбахъ работалъ съ чувствительнымъ гальванометромъ, а въ концѣ упомянутые авторы примѣняли обыкновенную, употребляемую для электролитовъ комбинацію Витстонова мостика съ телефономъ.

Во всякомъ случаѣ нѣтъ никакого сомнѣнія, что молекулярная электропроводность растворовъ сильно падаетъ съ повышеніемъ температуры и приближается къ предѣлу, который, если не равенъ нулю, то во всякомъ случаѣ немного, разнится отъ той величины, которая соответствуетъ, быть можетъ, и чистому растворителю.

3. Критическія явленія въ смѣсяхъ. Хотя изученіе смѣсей и не входитъ въ кругъ нашихъ опытовъ, специально предпринятыхъ для изслѣдованія растворовъ, все же эти обѣ группы имѣютъ такъ много общихъ признаковъ, что краткій обзоръ критическихъ явленій въ смѣсяхъ двухъ жидкостей является необходимымъ для пониманія критическихъ явленій растворовъ. Растворы, какъ частный случай смѣсей, представляютъ для изслѣдованія то удобство, что въ нихъ можно пренебречь нѣкоторыми величинами и сдѣлать

¹⁾ Franklin and Kraus, Amer. Chem. Journ. 24, 89 (1900).

²⁾ Franklin and Kraus, Amer. Chem. Journ. 20 820, (1898).

³⁾ Hagenbach, Physik. Zeitschr. 1, 481 (1900); Ann. d. Phys. [4] 5, 276 (1901); 8, 568 (1902); Eversheim, Ann. d. Phys. [4]. 8, 539 (1902).

⁴⁾ Вальденъ и Центнершверъ, Изв. Имп. Акад. Наукъ [5] 15. 66 (1901). Zeitschr. phys. Chem. 39, 549 (1902).

такимъ образомъ наблюдаемыя въ нихъ явленія болѣе доступными для термодинамическаго изслѣдованія.

Въ дѣйствительности однако изученіе смѣсей опередило въ данномъ случаѣ изслѣдованіе растворовъ; въ особенности работы послѣднихъ лѣтъ ¹⁾ (указанныя ниже) привели въ области смѣсей къ полному уясненію существующихъ отношеній.

Уже Эндрьюсъ ²⁾ не ограничился въ своихъ классическихъ работахъ одними чистыми жидкостями но подвергъ между прочимъ послѣдовательному изученію явленія въ нѣкоторыхъ смѣсяхъ угольнаго ангидрида съ азотомъ, наблюдаемыя при конденсаціи вблизи критической точки. При этомъ онъ натолкнулся на весьма интересное явленіе, которое долгое время оставалось неразъясненнымъ, хотя и подвергалось различнымъ толкованіямъ ³⁾. Если сжимать какую-либо газовую смѣсь изотермически, то—въ опредѣленныхъ границахъ температуръ—наблюдается слѣдующее: при опредѣленномъ давленіи появляется первая капля жидкости; эта жидкая фаза увеличивается затѣмъ съ возрастаніемъ давленія, не заполняя однако всей трубки. Достигнувъ извѣстнаго максимума, объемъ жидкости уменьшается и исчезаетъ при опредѣленномъ высшемъ давленіи. Обратное происходитъ при расширеніи. Эти явленія: испареніе при повышеніи давленія и сжиженіе при пониженіи давленія, которыя уже раньше наблюдали Калльетъ ⁴⁾ и Ванъ деръ Ваальсъ ⁵⁾, были позднѣе названы Кюененомъ ⁶⁾ ретрограднымъ испареніемъ и ретроградной конденсаціей.

Въ 1880 г. Страусъ ⁷⁾ опредѣлили въ лабораторіи Авенариуса критическія температуры смѣсей спирта съ эфиромъ. Онъ нашелъ, что критическая температура смѣси лежитъ между критическими температурами составныхъ частей и можетъ быть вычислена изъ послѣднихъ на основаніи правила смѣшенія. Если α и β

¹⁾ Полную литературу по этому вопросу читатель найдетъ въ работѣ Caubet, *Zeitschr. phys. Chem.* 40, 265 (1902); Thèse, Paris. 1901.

²⁾ Andrews, *Phil. Mag.* [5] 1, 78 (1876); *Proc. Roy. Soc.* 24, 455 (1876); 40, 254 (1886); *Phil. Trans.* 178, 45 (1887).

³⁾ Jamin, *Compt. Rend.* 96, 1448 (1883); Cailletet et Colardeau, *Compt. Rend.* 108, 1280 1889; Van der Waals, *Arch. Néerl.* 24, 54 (1891); Kuenen, *Arch. Néerl.* 26, 374 (1893).

⁴⁾ Cailletet, *Compt. Rend.* 90, 210 (1880); Cailletet et Hautefeuille, *Compt. Rend.* 92, 901 (1881); 96, 1448 (1883).

⁵⁾ Van der Waals, *Kontinaität*, стр. 143, Лейпцигъ 1881.

⁶⁾ Kuenen, *loc. cit.*

⁷⁾ О. Страусъ, *Ж. Ф. Х. О.* 12, (2), 207 (1880).

объемы употребленныхъ для смѣси жидкостей, τ_1 и τ_2 —ихъ критическія температуры, то критическая температура смѣси T_r можетъ быть вычислена по слѣдующей формулѣ:

$$T_r = \frac{\alpha\tau_1 + \beta\tau_2}{\alpha + \beta}$$

На основаніи этой формулы автору удалось изъ наблюденій критическихъ температуръ нѣкоторыхъ смѣсей спирта съ водою ¹⁾ предсказать критическую температуру воды.

Вскорѣ за этимъ лично произведенныя измѣренія привели П а в л е в с к а г о ²⁾ къ тождественному результату, подтвержденному имъ на цѣломъ рядѣ смѣсей (спирта съ эфиромъ, анилина съ эфиромъ, спирта съ бензоломъ и др.).

Это же отношеніе подвергалось впоследствии неоднократной проверкѣ. Анделль ³⁾, Ванъ деръ Ваальсъ ⁴⁾, Рамзай ⁵⁾ и Голицынъ ⁶⁾ нашли значительную разницу между наблюденными и вычисленными по вышеприведенной формулѣ величинами, а именно: найденныя величины всегда меньше теоретическихъ; Г. Шмидтъ ⁷⁾ же на основаніи обширнаго ряда измѣреній приходитъ къ заключенію, что правило Страуса и Павлевскаго вполне подтверждается; полученные разницы, отчасти положительныя, отчасти отрицательныя, объясняются съ одной стороны ошибками опыта, съ другой—разложениемъ примѣненныхъ веществъ. Законъ Страуса признается и О. Д. Хвольсономъ ⁸⁾—съ оговоркой.

Дальнѣйшій шагъ въ этомъ направленіи исходитъ изъ чисто теоретическихъ соображеній, слѣданныхъ двумя авторами. Съ одной стороны Ванъ деръ Ваальсъ ⁹⁾, руководствуясь обобщеніемъ извѣстнаго уравненія состоянія и формой т. наз. поверхности Ψ (поверхности свободной энергии),—съ другой стороны Дюгемъ ¹⁰⁾ на осно-

¹⁾ О. Страусъ, Ж. Р. Х. О. 14, (2) 511 (1882).

²⁾ Павлевскій, Космос, Львовъ, 6, 498 (1881), 7, 16 (1882); Berl. Ber. 15, 460 (1882).

³⁾ Ansdell, Proc. Roy. Soc. 34, 113 (1882).

⁴⁾ Van der Waals, Kontinuität, стр. 142 (1881), Лейпцигъ.

⁵⁾ Ramsay, Proc. Roy. Soc. 31, 194 (1880).

⁶⁾ Кн. Голицынъ, Wied. Ann. 41, 623 (1890).

⁷⁾ С. G. Schmidt, Lieb. Ann. 266, 266 (1891).

⁸⁾ Хвольсонъ. Курсъ физики, 3, стр. 599. Спб. 1899.

⁹⁾ van der Waals, Arch. Néerl. 24, 1 (1891); Zeitschr. phys. Chem. 5, 133 (1890); Kontinuität des gasf. u. flüss. Zustandes, II томъ, Лейпцигъ 1900.

¹⁰⁾ Duhem, Traité de mécanique chimique, томъ 4.

ваніи термодинамическаго потенціала и идей, высказанныхъ Гиббсомъ,—создали теорію критическихъ явленій въ смѣсяхъ.

Общность и многозначительность обѣихъ точекъ зрѣнія заключается въ томъ, что онѣ не ограничиваются отдѣльными состояніями, а разсматриваютъ совокупность явленій, большей частью съ помощью графическихъ методовъ ¹⁾.

Работы Ванъ деръ Ваальса дали поводъ Кюену ²⁾ прослѣдить въ цѣломъ рядѣ работъ ³⁾ частные случаи изотермъ и явленія конденсаціи смѣсей. Въ экспериментальномъ отношеніи большая заслуга Кюена состоитъ въ томъ, что онъ впервые примѣнилъ принципъ перемѣшиванія содержимаго трубки посредствомъ т. наз. мѣшалки Кюена; это способствовало разъясненію нѣкоторыхъ противорѣчій въ наблюденіяхъ, сдѣланныхъ предшествовавшими авторами ⁴⁾. Правило Страуса и Павлевскаго онъ находитъ несогласнымъ съ фактами и замѣчаетъ, что подобнаго рода законъ не вытекаетъ изъ теоріи Ванъ деръ Ваальса.

На точку зрѣнія Дюгема сталь Кобэ ⁵⁾: онъ произвелъ систематическіе опыты съ тремя смѣсями: углекислоты съ сѣрнистымъ ангидридомъ, углекислоты съ хлористымъ метиломъ и хлористаго метила съ сѣрнистымъ ангидридомъ. Съ удивительной ясностью онъ изложилъ выступающія здѣсь явленія.

Намъ придется въ дальнѣйшемъ неоднократно ссылаться на работы Кобэ, а именно въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ окажется желательнымъ, установить связь между растворами и общимъ случаемъ—смѣсей.

4. Методъ изслѣдованія. Вся задача сводилась къ измѣренію разницъ температуръ. Предвидѣлось, что простѣйшія отношенія должны выступить въ сильно разбавленныхъ растворахъ, въ которыхъ—по существу—трудно было ожидать значительныхъ измѣненій температуры. Въ виду этого пришлось выра-

¹⁾ Изложеніе разницы взглядовъ Ванъ деръ Ваальса и Дюгема можно найти у Кобэ, *Zeitschr. phys. Chem.* 40, 263 (1902); Кюенъ, *Zeitschr. physik. Chem.* 41, 43 (1902).

²⁾ Kuenen, *Arch. Néerl.* 26, 354 (1893); *Zeitschr. phys. Chem.* 11, 1 (1893).

³⁾ Kuenen, *Zeitschr. phys. Chem.* 24, 4 (1897); 27, 4 (1901); Kuenen und Robson, *Zeitschr. phys. Chem.* 28, 2 (1899); *Phil. Mag.* (6) 3 622; 4 116, 149 (1901).

⁴⁾ Pictet, *Compt. Rend.* 100, 329 (1885), Wróblewski, *Wied. Ann.* 26, 134 (1885), Dewar, *Proc. Roy. Soc.* 30, 538 (1880).

⁵⁾ Canbet, *Compt. Rend.* 130, 167, 828 (1900); 131, 103, 1200 (1900); 132, 128 (1901); *Zeitschr. phys. Chem.* 40, 257 (1902); Thèse, Paris. 1901.

ботать методъ, который позволилъ бы измѣрять и незначительныя разницы температуръ съ достаточной точностью. Обращено было вниманіе на слѣдующіе пункты:

1. На возможное устраненіе загрязненій растворителя, такъ какъ извѣстно ¹⁾, что критическая температура весьма чувствительна по отношенію къ малѣйшимъ примѣсамъ. О способахъ очищенія растворителей будетъ упомянуто въ специальной части; здѣсь можно указать только на то, что для контроля неизмѣняемости растворителя—въ началѣ и въ концѣ каждого ряда опытовъ провѣрялась его критическая температура (см. таблицы 6 и 25).

2. На равномерность температуры бани. Воздушныя бани, примѣнявшіяся, напр., Альтшумель ²⁾ съ большимъ успѣхомъ, не удовлетворяютъ въ достаточной степени этому условію ³⁾ въ силу слишкомъ незначительной теплоемкости и плохой теплопроводности воздуха. Пришлось поэтому примѣнять исключительно жидкія бани, которыя нагревались электрическимъ токомъ.

3. На точное опредѣленіе температуры бани; примѣнялись: два термометра съ произвольнымъ наполненіемъ ртутью, дѣленные на $\frac{1}{20}$ -я доли градуса отъ—Кэлера и Мартини въ Берлинѣ; шкала каждого изъ этихъ термометровъ обнимала 8°; кромѣ того—дѣленный на $\frac{1}{10}$ -я доли градуса термометръ отъ 100° до 150° и такой же термометръ отъ 150° до 200°, оба отъ фирмы Гёце въ Лейпцигѣ. Всѣ эти термометры были сравнены съ нормальнымъ термометромъ, дѣленнымъ на $\frac{1}{2}$ °, и провѣреннымъ въ Physikalisch technische Reichsanstalt въ Шарлоттенбургѣ. Поправка относительно нормального термометра производилась, однако, только при опредѣленіи критической температуры чистаго растворителя, такъ какъ ошибка при отсчитываніи нормального термометра гораздо больше, чѣмъ въ примѣненныхъ термометрахъ; впрочемъ, эта поправка не имѣетъ значенія при опредѣленіи разницъ температуръ. Упомянутая выше провѣрка критической температуры чистаго растворителя гарантировала въ полной степени неизмѣняемость «нулевой точки» во время опытовъ. Такъ какъ термометры были слишкомъ длинны для того, чтобы быть вполне погружены въ баню, то они погружались лишь на столько, чтобы менискъ ртути выступалъ немного надъ краемъ бани. Если же и менискъ ртути

¹⁾ Knietzsch, Lieb. Ann. 259, 116 (1890); Zeitschr. phys. Chem. 16, 731 (1895); Pictet und Altschul, Zeitschr. phys. Chem. 16, 26 (1895).

²⁾ Altschul, Zeitschr. phys. Chem. 11, 577 (1893).

³⁾ Ostwald-Luther, Hand- u. Hilfsbuch, стр. 183; Лейпцигъ, 1902.

находится въ нагрѣтой банѣ, то ртуть перегоняется въ верхнюю, холодную часть капилляра, что ведетъ къ громаднымъ ошибкамъ и даже всю точность опытовъ сводитъ къ иллюзіи. Поправка на выступающій столбикъ ртути не принималась въ расчетъ.

4. На основательное перемѣшиваніе содержимаго трубки. Опыты Голицына и Вилипа ¹⁾, а также въ новѣйшее время изслѣдованія И. Траубе ²⁾ установили, что при критической температурѣ и даже на нѣсколько градусовъ выше ея—жидкости въ различныхъ своихъ слояхъ показываютъ различныя плотности, при чемъ разницы между послѣдними могутъ достигать 14—35 и даже больше процентовъ; при хорошемъ смѣшиваніи эти разницы пропадаютъ, и вещество представляется совершенно однороднымъ. На основаніи этихъ опытовъ, Голицынъ былъ въ правѣ утверждать относительно чистыхъ веществъ, «что температура дѣйствительнаго появленія мениска при охлажденіи лежитъ ниже, и даже значительно ниже, нежели истинная критическая температура вещества» и что, «слѣдовательно, оптический методъ въ его обыкновенной формѣ приводитъ къ невѣрнымъ величинамъ критической температуры» ³⁾. Тѣмъ болѣе, это должно, конечно, имѣть мѣсто въ растворахъ, гдѣ поверхностное испареніе растворителя, обуславливая значительныя разницы концентраціи въ трубочкѣ, способствуетъ, въ свою очередь, неточности опредѣленій критической температуры ⁴⁾.

5. На правильное наполненіе трубочекъ. Для чистыхъ веществъ извѣстно, что количество вещества, введенное въ трубочку, имѣетъ опредѣленное ⁵⁾, хотя часто едва замѣтное ⁶⁾ вліяніе на температуру исчезновенія и появленія мениска. При растворахъ же, какъ свидѣлствуютъ ниже приведенные опыты ⁷⁾,

¹⁾ Голицынъ, Wied. Ann. 50, 540 (1893); Голицынъ и Вилипъ, Изв. Имп. Акад. Наукъ, Спб. [5], 11, 117 (1899).

²⁾ I. Traube, V международный съездъ прикл. химіи, секція X; Traube u. Teichner, Zeitschr. f. Elektroch. 9, 619 (1903).

³⁾ Голицынъ, Wied. Ann. 50, 544 1893.

⁴⁾ Kuenen, Arch. Néerl. 26, 354; Zeitschr. phys. Chem. 11, 40 (1893).

⁵⁾ Столбовъ Зап. Общ. Люб. Естествозн. 5, 1 (1892); Phys. Revue Graetz 2, 44, (1892). Ж. Р. Ф. О. 25, [2], 303 (1893); 26, [2], 26, 1894; Хвольсонъ, Курсъ Физики, 3, 596; Спб. 1899.

⁶⁾ Ramsay, Proc. Roy. Soc. 30, 323 (1880); 31, 194 (1880); Hannay, Proc. Roy. Soc., 30, 484 (1880); Battelli, Ann. ch. phys. [6] 29, 400 (1893), Galitzine, loc. cit.

⁷⁾ Ср. стр. 47.

это влияние принимаетъ гораздо болѣе значительные размѣры, — тѣмъ большіе, чѣмъ концентрированнѣе примѣненный растворъ. Потому при наполненіи трубочекъ обращено вниманіе на то, чтобы менискъ исчезалъ въ средней части испытательной трубки. Въ послѣдующихъ опытахъ указано отношеніе количества вещества къ объему трубочки, а также поясненъ стрѣлкой родъ исчезновенія и появленія мениска. Оказалось, что влияние наполненія далеко превышаетъ всѣ другія влияния, упомянутыя въ пунктахъ 1 до 4. Упущеніе изъ виду этого обстоятельства можетъ совершенно измѣнить картину изслѣдуемыхъ явленій. Съ другой стороны, выполненіе этого условія является весьма затруднительнымъ, такъ какъ количество вещества, необходимое для того, чтобы при критической температурѣ менискъ исчезалъ и появлялся въ средней части трубки, зависитъ и отъ природы и отъ концентраціи раствореннаго вещества. Систематическое изслѣдованіе влияния наполненія на критическую температуру во всѣхъ случаяхъ и при всѣхъ концентраціяхъ чрезмѣрно увеличило бы количество требуемыхъ опытовъ; такое изслѣдованіе произведено только въ отдѣльныхъ случаяхъ, чтобы общій характеръ этого феномена поставить внѣ сомнѣнія; во всѣхъ же остальныхъ случаяхъ приходилось пробовать до тѣхъ поръ, пока не получилось достаточное количество положительныхъ результатовъ.

5. Аппаратъ. Выше приведеннымъ условіямъ удовлетворяетъ слѣдующій аппаратъ (рис. 1 табл. I). Четырехугольный стеклянный сосудъ, *B* (аккумуляторный стаканъ¹⁾, 15 сант. длины, 12 сант. ширины и 20 сант. вышины, ставится во внѣшній такой же формы стеклянный сосудъ *A* (21 сант. длины, 15 сант. ширины и произвольной вышины). Сосудъ *B* покоится на пробковомъ кольцѣ. Край внутренняго сосуда выступаетъ на 2 сант. надъ краемъ сосуда *A*. Этотъ послѣдній закрывается крышкой изъ азбестовой папки, въ которой сдѣланъ четырехугольный вырѣзъ, отвѣчающій размѣрамъ сосуда *B*. Внутренній сосудъ содержитъ жидкость (параффиновое масло); слой воздуха, заключенный между *A* и *B*, уменьшаетъ потерю теплоты сосуда *B*. Вся система въ свою очередь помѣщается въ чашку изъ эмалированнаго желѣза, назначеніе которой — собрать на случай взрыва содержимое бани. За сосудомъ ставилась электрическая лампа.

¹⁾ Толстостѣнные стеклянные сосуды выдерживаютъ превосходно внутреннее нагрѣваніе электрическимъ токомъ; можно также пользоваться обыкновенными бутылками съ широкимъ горломъ.

Нагрѣваніе бани происходило электрическимъ токомъ. Этотъ родъ нагрѣванія, кромѣ легкости регулированія и прекраснаго распредѣленія теплоты, имѣетъ еще то неопцнимое преимущество, что исключаетъ возможность воспламененія жидкости въ банѣ въ случаѣ взрыва; при этомъ происходитъ только замыканіе тока, вслѣдствіе котораго сгораетъ предохранитель.

Нагрѣватель. 8 метровъ никелиновой проволоки, съ діаметромъ въ 0,25 сант., наматывается спирально на соответственно согнутую стеклянную палочку, и полученный такимъ образомъ нагрѣватель погружается въ баню. Свободные, выходящіе изъ масла концы проволоки закручиваются вдвое, чтобы избѣжать горѣнія масла. Эти концы соединены съ полюсами электрическаго тока, напряженіемъ въ 110 вол. Въ цѣпь включенъ реостатъ съ переменными сопротивленіями. Выключая послѣднія можно получить токъ приблизительно въ 8 амп., который въ состояніи въ теченіе 15—20 минутъ нагрѣть баню отъ комнатной температуры до 160°. Посредствомъ введенія соответственныхъ сопротивленій, можно достигъ медленнаго нагрѣванія или же медленнаго охлажденія бани. Небольшой амперметръ служитъ для контроля силы тока.

Перемѣшиваніе содержимаго бани достигалось посредствомъ обыкновеннаго бурава, 12 сант. длины и 3 сант. діаметра, который приводился въ быстрое вращеніе водяной турбиной. Благодаря воздушной изоляціи бани, температура въ различныхъ мѣстахъ была совершенно равномерной, въ чемъ убѣдились особыми испытаніями.

Прикрѣпленіе испытательныхъ трубочекъ. Въ небольшую пробку пропущена короткая стеклянная трубочка, 6 мм. діаметра; послѣдняя надѣта на короткое колѣно изогнутой стеклянной палочки А (рис. 2 табл. I), вокругъ которой она можетъ свободно вращаться вмѣстѣ съ пробкой. На поверхности пробки слѣланъ вырѣзь, въ которомъ покоилась испытательная трубочка. Послѣдняя прикрѣплялась къ пробкѣ крѣпкой хлопчатобумажной нитью; къ обоимъ концамъ испытательной трубочки прикрѣплялись длинныя нити. Онѣ служили для качанія трубочки.

Термометръ. Въ банѣ находились два термометра: одинъ, обыкновенный, дѣленный на цѣлые градусы, находился тамъ постоянно: онъ служилъ для опредѣленія приблизительной температуры; второй-же, точный ¹⁾, опускался лишь во время измѣренія.

¹⁾ См. стр. 13.

Жидкость въ банѣ. Какъ жидкость для бани примѣнялись: насыщенный растворъ хлористаго кальція, глицеринъ, вазелиновое масло и, наконецъ, жидкое параффиновое масло. Примѣняемая жидкость должна удовлетворять слѣдующимъ условіямъ: она должна быть трудно летуча; должна выдерживать продолжительное нагрѣваніе, сохраняя прозрачность; должна быть непроводникомъ электричества (если нагрѣваніе происходитъ посредствомъ электрическаго тока); должна быть химически индифферентной, дешева и, наконецъ, не застывать при комнатной температурѣ.

Насыщенный растворъ хлористаго кальція употреблялся при газовомъ нагрѣваніи. Онъ оказался совсѣмъ неудобнымъ, вслѣдствіе образованія коры при нагрѣваніи и затвердѣванія при охлажденіи.

Глицеринъ очень постояненъ при нагрѣваніи на пламени и выдерживаетъ температуру выше 200°; для электрическаго же нагрѣванія является непригоднымъ вслѣдствіе значительной электропроводности, особенно, если онъ не чистъ. Къ тому же никелиновая проволока расплывается въ немъ отъ дѣйствія тока: получается коллоидальный растворъ, совсѣмъ непрозрачный. Аналогичное отношеніе къ глицерину показываетъ и платиновая проволока.

Вазелиновое масло (изъ русской нефти) хорошо служить для температуръ до 140°. При высшихъ же температурахъ оно дѣлается въ теченіе короткаго времени совершенно темнымъ.

Параффиновое масло является лучшей жидкостью для бани, хотя при очень продолжительномъ нагрѣваніи и оно чернѣетъ.

Вазелиновое, а также и параффиновое масло можно послѣ потемнѣнія опять сдѣлать пригоднымъ къ употребленію обработкой сѣрной кислотой, ѣдкимъ натромъ и водой и высушиваніемъ посредствомъ теплаго воздуха.

Защита отъ взрыва. Хотя испытательныя трубочки подвергались всегда передъ опытомъ пробѣ на устойчивость въ воздушномъ шкафчикѣ, ¹⁾ все же случалось (при растворахъ въ аміакѣ), что онѣ при нагрѣваніи въ жидкой банѣ взрывали. При этомъ всегда лопался внутренній сосудъ, несмотря на свою толщину; наружный же сосудъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ выдерживалъ взрывъ, въ другихъ лопался. Бóльшая часть жидкости собиралась въ такомъ случаѣ въ чашкѣ. Неприятнымъ послѣдствіемъ взрыва могло бы быть воспламененіе жидкости; однако, благодаря вышеупомянутому приспособленію, этого не произошло ни разу. Опыты всегда произво-

¹⁾ См. стр. 19.

дились въ тягѣ. Наблюдатель былъ при этомъ защищенъ двойнымъ щитомъ изъ толстаго стекла ¹⁾). При опусканіи испытательной трубочки въ нагрѣтую баню, а также и при выниманіи ея, не мѣшаетъ защищать глаза предохранительными очками, а руки перчатками.

6. Наполненіе испытательныхъ трубочекъ. Примѣнялись трубочки изъ іенскаго стекла, длиною въ 13 см. и, смотря по испытываемому давленію, различнаго внутренняго и наружнаго діаметра. Наблюденіе Штока и Гофмана, ²⁾ что толщина трубочекъ часто преувеличивается, я могу вполне подтвердить. Давленіе въ 80 атмосферъ выдерживаютъ трубочки въ $1\frac{1}{2}$ мм. толщины даже при высокой температурѣ и даже въ томъ случаѣ, если внутренній ихъ діаметръ достигаетъ 7 мм. При амміакѣ, однако, критическое давленіе котораго достигаетъ 115 атмосферъ, ³⁾ и который, быть можетъ, и химически дѣйствуетъ на стекло, пришлось примѣнять трубочки, толщина стѣнокъ которыхъ равнялась 2—2,5 мм. при 3 мм. внутренняго діаметра. Тѣмъ не менѣе и въ этомъ случаѣ происходили иногда неудачи.

Трубки, предварительно очищенные отъ пыли химически или механически (посредствомъ ваты), запаивались кругло въ нижнемъ концѣ. Родъ очистки оказался безъ вліянія какъ на устойчивость, такъ и по отношенію къ получаемымъ результатамъ.

Такъ какъ опыты производились съ разбавленными растворами, то приходилось отвѣшивать незначительныя количества вводимаго въ трубочку вещества съ достаточной точностью. Вводимое вещество взвѣшивалось на маленькой воронкѣ, сваренной изъ платины, оттуда переводилось въ трубочку; количество вещества опредѣлялось изъ разницы вѣсовъ платиновой вороночки (рис. 3 табл. I). Примѣняемые вѣсы были прекрасныя, точныя вѣсы изъ мастерской Рюпрехта въ Вѣнѣ. Ихъ чувствительность была такъ установлена, что 1 миллигр. вызывалъ колебаніе на 10 дѣлений. Такимъ образомъ, можно было взвѣсить 3 mgr. съ точностью до 1%. Бóльшая точность оказалась излишней.

Трубочка съ содержимымъ веществомъ вытягивалась въ соотвѣтственномъ мѣстѣ въ толстостѣнный капилляръ, затѣмъ взвѣшивалась и соединялась посредствомъ толстостѣнной каучуковой трубочки

¹⁾ Каталогъ Альтмана.

²⁾ Stock und Hofmann, Berl. Ber. 36. 895 (1903).

³⁾ Landolt und Börnstein, Tabellen, стр 85, Берлинъ 1894.

съ Т-образной стеклянной трубкой *A* (рис. 4 табл. I); одно развѣтвленіе послѣдней (*B*) соединено съ манометромъ и водянымъ насосомъ, другое-же (*C*)—съ резервуаромъ, содержащимъ газъ въ жидкомъ или растворенномъ видѣ. Послѣ того, какъ воздухъ былъ по возможности удаленъ изъ трубочки многократнымъ высасываніемъ и наполненіемъ газа, трубочка погружалась въ охлаждающую смѣсь; въ ней конденсировалось нѣсколько капель растворителя.

Осторожнымъ открытіемъ крана *B* эти капли испарялись, выгоняя такимъ образомъ остатокъ воздуха, заключеннаго въ порошокъ. Эта операція должна совершаться весьма осторожно, дабы не потерять вещества. Тогда только въ трубочкѣ конденсировалось соответственное количество газа, до отмѣченной высоты; капилляръ запаивался, и, когда трубочка принимала температуру окружающей среды, она взвѣшивалась вмѣстѣ съ капилляромъ съ точностью до 0,001 гр.

7. Постановка опытовъ. Выше описаннымъ образомъ приготавлилась обыкновенно серія изъ 30 трубочекъ съ различными веществами и различной концентраціи.

Опредѣлялось приблизительное отношеніе объема жидкости къ объему трубки измѣреніемъ длины столба жидкости и длины всей трубки.

Затѣмъ трубочки снабжались осью и нитками и подвергались испытанію въ обыкновенномъ воздушномъ шкафчикѣ, въ передней и задней стѣнкахъ котораго находились окошки изъ слюды. Обыкновенный термометръ показывалъ приблизительную температуру, до которой производилось нагрѣваніе.

Для избѣжанія поврежденія слюды и термометра отъ происходившихъ взрывовъ, окошки и термометръ защищались металлической сѣткой. Кромѣ того, оказалось полезнымъ отъ времени до времени взбалтывать трубку.

Пока испытаніе трубки продолжалось, масляная баня нагрѣвалась предварительно до температуры, лежащей на 30° ниже предполагаемой критической температуры раствора. Затѣмъ трубочка погружалась (съ принятіемъ мѣръ предосторожности) въ нагрѣтую баню; передъ баней ставилось предохранительное стекло и нагрѣваніе производилось полнымъ электрическимъ токомъ до совершеннаго исчезновенія мениска. Послѣ этого токъ прерывался и баня охлаждалась, пока менискъ не появлялся снова. Тогда только погружался точный термометръ, и нагрѣваніе производилось медленно, что достигалось включеніемъ соответственныхъ сопротивленій. Скорость нагрѣванія равнялась приблизительно 0,1° въ минуту. Критическая тем-

пература опредѣлялась всегда при нагрѣваніи и (тоже медленномъ) охлажденіи.

По окончаніи опыта вынимался сначала термометръ, затѣмъ трубочка (снова съ мѣрами предосторожности). Баня скоро охлажда-лась изогнутой трубкой, черезъ которую протекала холодная вода, послѣ чего производился слѣдующій опытъ. Продолжительность одного опыта равна приблизительно 30 минутамъ.

Съ каждымъ веществомъ опредѣленіе критической температуры повторялось по крайней мѣрѣ одинъ разъ послѣ того, какъ растворъ данного вещества былъ подвергнутъ продолжительному нагрѣванію; такимъ образомъ, исключалась возможность медленнаго измѣненія растворителя и раствореннаго вещества во время опыта. Реакціи скорыя, въ которыхъ равновѣсіе могло наступить за время перваго опредѣленія, не были однако, такимъ образомъ, исключены ¹⁾.

8. Нѣсколько словъ о критическихъ явленіяхъ въ взбалтываемыхъ жидкостяхъ. Критическія явленія, наблюдаемыя въ взбалтываемыхъ трубочкахъ, существенно разнятся отъ тѣхъ, которыя обыкновенно наблюдаются, если трубочка остается въ покоѣ ²⁾.

Если трубку, отчасти наполненную жидкостью и оставленную въ покоѣ, нагрѣвать до критической температуры и выше, то—какъ извѣстно ³⁾—граница между жидкостью и паромъ становится все туманнѣе и, наконецъ, исчезаетъ, вообще говоря, въ какомъ-либо мѣстѣ трубочки. При охлажденіи появляются: сначала характерная коричневая окраска ⁴⁾ газа, затѣмъ—туманъ, и, въ концѣ, ясный менискъ.

Мѣсто исчезновенія и появленія мениска зависитъ по Голицыну ⁵⁾ отъ того, что испытывала трубочка раньше: отъ температуры, до какой она ранѣе нагрѣвалась, равно какъ и отъ продолжительности самаго нагрѣванія.

Рамзай ⁶⁾ описываетъ слѣдующій опытъ:

«Erhitzt man ganz reinen Aether in einem ringförmigen Rohr bis 193°, so sieht man seine Oberfläche fast ganz flach werden. Bei

¹⁾ Ср. стр. 49.

²⁾ Gouy, Compt. Rend. 116, 1289 (1893); Wesendonck, Naturw. Rundsch. 9, 209 (1894); Zeitschr. phys. Chem. 15, 262 (1894); Kuenen, Bbl. 18, 992 (1894); Голицынъ и Вилипъ, Изв. Имп. Ак. Наукъ, Спб. (5) 11, 117 (1899).

³⁾ Хвольсонъ, Курсъ Физики, Спб. 1899; 3, стр. 592.

⁴⁾ Altschul, Zeitschr. phys. Chem 11, 579 (1893).

⁵⁾ Голицынъ, Wied. Ann. 50, 536 (1893).

⁶⁾ Ramsay, Zeitschr. physik. Chem. 14, 486 (1894).

193,5° sieht man sie immer noch, doch fängt sie an sich auszubreiten, und neblig zu werden. Bläst man jetzt auf die eine Seite des Mantels, so bemerkt man sogleich ein plötzliches Sinken im anliegenden Zweige des Rohres und ein entsprechendes Steigen auf der anderen Seite, welches oftmals 3 bis 4 centim. beträgt... Lässt man wieder die Temperatur konstant werden, so sieht man einen blauen Nebel, welcher, mit dem Polariskop untersucht, bei senkrechtem Lichtstrahl die Anwesenheit von flüssigen Teilchen zeigt, welche das Licht polarisieren... Dies ist jedoch immer noch nicht die kritische Temperatur, was leicht zu ersehen ist, denn man kann Partikelchen von Flüssigkeit erkennen. Die kritische Temperatur lässt sich aber aus der Kurve der Dichtigkeiten berechnen».

Совсѣмъ другое наблюдается, если трубку съ испытуемой жидкостью взбалтывать. При нагрѣваніи до критической температуры жидкости замѣчается постоянное передвиженіе мениска къ низу или къ верху трубки, смотря по количеству жидкости, находящемуся въ трубчкѣ: при опредѣленной температурѣ менискъ исчезаетъ въ верхнемъ или въ нижнемъ концѣ трубки. Обратное происходитъ при медленномъ охлажденіи: при опредѣленной температурѣ замѣчается появленіе другой фазы: или въ видѣ жидкой капли въ нижней части трубки, въ томъ случаѣ если жидкости взято мало, или же въ видѣ маленькаго пузырька пара, если жидкости взято много. Температура появленія мениска вообще немного ниже температуры его исчезновенія и ниже критической температуры. Дюгемъ ¹⁾ очень удачно назвалъ первый случай (когда въ трубчкѣ появляется первая жидкая капля) точкой росы («point de rosée»), второй случай (появленіе или исчезновеніе пузырька пара) точкой кипѣнія («point d'ébullition»). Точка росы и точка кипѣнія зависятъ отъ наполненія трубки, а слѣдовательно отъ давленія, существующаго въ ней въ данный моментъ.

Только въ томъ частномъ случаѣ, когда отношеніе количества жидкости къ объему трубочки точно или приблизительно равно критической плотности даннаго вещества, можно наблюдать критическія явленія.

При этомъ характерное облако появляется не только при охлажденіи, но и при нагрѣваніи.

¹⁾ Duhem, Mécanique chimique, 4. Названія, внесенныя Дюгемомъ въ науку относятся собственно къ явленіямъ изотермическимъ; но повидимому можно ихъ обобщать и на данный случай.

А именно: если медленно нагревать трубочку, соответственно наполненную, то замѣчается, что вблизи критической температуры раздѣлъ системы на двѣ фазы совершается все труднѣе: при температурѣ на нѣсколько десятыхъ градуса низшей, чѣмъ критическая, приходится уже ждать нѣсколько минутъ, пока жидкость соберется и образуется ясный менискъ.

При критической температурѣ почти совсѣмъ не удается достигнуть раздѣла обоихъ слоевъ. Если въ этотъ моментъ покачивать трубку, то замѣчается въ ней весьма характерное волненіе, извѣстное подъ названіемъ «переливанія тумана» ¹⁾.

Очевидно, что въ этотъ моментъ плотность жидкости и пара до того близки другъ къ другу, что сила тяжести уже не можетъ больше ихъ раздѣлить. Нашъ глазъ однако до того чувствителенъ, что мы въ состояніи еще воспринять разницу коэффициентовъ преломленія, доказывающую неоднородность системы. Облако представляетъ изъ себя эмульсію сжатого пара въ жидкости, нагрѣтой до критической температуры.

Если нагревать выше, то облако дѣлается свѣтлѣе и исчезаетъ: остается только характерная коричневая окраска, которая по существу—быть можетъ—близка къ явленію опалесценціи жидкихъ смѣсей вблизи критической точки, изслѣдованному въ послѣднее время Фридлиндеромъ ²⁾. Наконецъ исчезаетъ и окраска.

При охлажденіи наступаютъ тѣ же явленія, только въ обратномъ порядкѣ: сначала коричневая окраска, затѣмъ облако, затѣмъ менискъ, разграничивающій паръ отъ жидкости.

Температура исчезновенія облака точно совпадаетъ съ температурой появленія его. Это — истинная критическая температура.

Собственно говоря, описываемыя явленія не должны выступать въ иномъ случаѣ, какъ лишь тогда, если отношеніе вѣса жидкости къ объему трубочки при критической температурѣ точно равно критической плотности изслѣдуемаго вещества ³⁾. Этотъ случай однако въ практикѣ весьма невѣроятенъ, даже невозможенъ. Слѣдуетъ однако замѣтить, что это ограниченіе имѣетъ силу только въ

¹⁾ Wesendonck, Zeitschr. phys. Chem. 15, 262 (1894).

²⁾ Friedländer, Zeitschr. phys. Chem. 38, 385 (1901). По Д. Коновалову опалесценція появляется тогда, когда значительныя измѣненія концентрации могутъ быть вызваны ничтожной затратой работы; Ж. Р. Х. О. 34, 763 (1902); кажется, что теорію Коновалова можно примѣнить и къ критическимъ явленіямъ.

³⁾ Столѣтовъ, Ж. Р. Ф. О. 25, [2] 303 (1893); 26, [2] 26 (1894); W. Meyerhoffer, Zeitschr. f. Elektroch. 8, 113 (1902).

томъ случаѣ, если бы система подвергалась безконечно медленному нагрѣванію, т. е. если бы мы могли держать критическую температуру совершенно постоянной въ продолженіе безгранично долгаго промежутка времени. На дѣлѣ это неосуществимо ¹⁾.

Съ другой стороны извѣстно ²⁾, что при критической температурѣ коэффициентъ расширенія жидкости ³⁾ равенъ безконечности:

$$\frac{d\varphi}{ds} = \infty.$$

Отсюда слѣдуетъ, что безконечно малое приращеніе температуры вызываетъ значительное приращеніе объема жидкой фазы, и въ дѣйствительности вблизи критической температуры и замѣчаются самыя значительныя перемѣщенія мениска. Слѣдовательно, если мы нагрѣваемъ трубочку съ предѣльною скоростью, то переходимъ критическую температуру, не будучи въ состояніи слѣдить за перемѣщеніемъ мениска въ одну или другую сторону.

Практически допускаемый интервалъ наполненія трубочки, при которомъ можно наблюдать критическія явленія, приблизительно составляетъ $\pm 2\%$ количества жидкости, заключенной въ трубочкѣ.

Изъ вышесказаннаго слѣдуетъ, что наблюденія критическихъ явленій въ трубочкахъ различнаго наполненія позволяютъ приблизительно опредѣлить и критическій объемъ жидкости: для этого слѣдуетъ только знать вѣсъ жидкости и вывѣрить объемъ трубочки. Но для точнаго опредѣленія критическаго объема этотъ способъ врядъ-ли можетъ оказаться успѣшнымъ (какъ впрочемъ и всякій непосредственный методъ опредѣленія объема) ⁴⁾, въ виду того обстоятельства, что какъ разъ въ рѣшительный моментъ (при критической температурѣ) мы имѣемъ дѣло съ самыми значительными перемѣщеніями мениска. Избѣжаніе этого неудобства и составляетъ именно превосходство экстраполяціоннаго метода Калльета и Матіаса ⁵⁾.

Тѣ же самыя явленія наблюдаются при критической температурѣ въ смѣсяхъ двухъ жидкостей, при условіи постоянного перемѣшанія содержимаго трубки.

¹⁾ Относительно вліянія силы тяжести см. Gouy, *Compt. Rend.* 115, 720 (1892); 116, 1289 (1893); 121, 201 (1895); Kuenen, *Bbl.* 19, 865 (1895).

²⁾ Mathias, *Compt. Rend.* 115, 35 (1892).

³⁾ Подъ давленіемъ насыщеннаго пара ея.

⁴⁾ Ostwald-Luther, *Physiko-chemische Messungen*, стр. 186; Лейпцигъ 1902.

⁵⁾ Mathias, *Compt. Rend.* 115, 35 (1892); Cailletet et Mathias, *Compt. Rend.* 102, 1202 (1886).

Коба ¹⁾ слѣдующимъ образомъ описываетъ явленія, выступающія при изотермическомъ сжатіи смѣси углекислаго и сѣрнистаго газа. Температура опыта равнялась критической температурѣ данной смѣси.

«Tant que le volume spécifique est supérieur à la valeur 5,917 cc., le mélange est à l'état homogène de vapeur sèche. Pour cette valeur du volume spécifique, une goutte liquide apparaît, la vapeur est saturée. En diminuant le volume, la quantité de liquide augmente, et quand le volume spécifique tend vers la valeur 2,223 cc., tout en restant supérieur à cette valeur, la quantité de liquide est encore loin d'occuper la totalité du volume. Au moment précis, où le volume spécifique atteint la valeur 2,223 cc. ²⁾, pour le moindre mouvement de l'agitateur, la totalité du système passe brusquement à l'état homogène. Si on cesse l'agitation, la séparation du mélange en deux phases reparait, pour disparaître dès qu'on agite de nouveau. En somme, le mélange est dans un état tel, qu'il lui est indifférent de prendre en totalité, sous le même volume et sous la même pression, soit l'état liquide, soit l'état de vapeur».

Тѣ же самыя явленія выступаютъ и при растворахъ. Работая при постоянномъ объемѣ всей системы (т. е. въ запаянной трубчкѣ), замѣчаемъ вблизи критической температуры при вращеніи трубки появленіе облака; при дальнѣйшемъ нагрѣваніи облако исчезаетъ, при охлажденіи снова появляется: все повторяется, какъ въ случаѣ одной чистой жидкости.

Если количество раствора слишкомъ мало, то жидкость исчезаетъ въ нижнемъ концѣ трубочки: получается «точка росы» раствора; если количество раствора слишкомъ велико, то исчезаетъ паръ въ верхней части трубочки: получается «точка кипѣнія» раствора при давленіи, вызываемомъ въ трубчкѣ при данной температурѣ.

Только интервалъ наполненій, въ которомъ удается наблюдать критическія явленія, въ растворахъ немного уже, чѣмъ въ чистой жидкости.

Если растворъ окрашенъ, то вблизи критической температуры замѣчается, что окраска передается постепенно и парообразной фазѣ; при критической температурѣ окраска у обоихъ — жидкости и пара — одинакова. Растворъ сохраняетъ цвѣтъ и выше критической

¹⁾ Saubet, Zeitschr. phys. Chem. 40, 271; Thèse. Paris, стр. 19 (1901).

²⁾ 2,223 — критическій объемъ смѣси.

температуры и даже въ томъ случаѣ, когда и паръ растворителя и паръ раствореннаго вещества, сами по себѣ безцвѣтны, доказывая такимъ образомъ, что мы имѣемъ дѣло не съ простою смѣсью газовъ, но съ дѣйствительнымъ растворомъ даннаго вещества въ сильно сжатомъ газѣ ¹⁾.

Г л а в а II.

Амміакъ, какъ растворитель.

1. Исходныя вещества. При выборѣ растворителей я обратился сначала къ неорганическимъ жидкостямъ, при которыхъ разложение отъ нагрѣванія меньше всего вѣроятно. Жидкій амміакъ казался самымъ подходящимъ въ виду сравнительно высокой точки кипѣнія ²⁾, низкой критической температуры ³⁾ и, наконецъ, сильной растворяющей способности ⁴⁾. Къ сожалѣнію, весьма высокое критическое давленіе ⁵⁾ этого вещества дало себя чувствовать весьма непріятнымъ образомъ: приблизительно половина приготовленныхъ трубокъ пропадала вслѣдствіе частыхъ взрывовъ; даже тѣ изъ нихъ, которыя перенесли испытательное нагрѣваніе въ воздушномъ шкафѣ, взрывали иногда при нагрѣваніи въ масляной банѣ; это обстоятельство составляло весьма непріятную задержку въ работѣ,—да и на экспериментатора дѣйствовало оно не очень воодушевляющимъ образомъ. Поэтому данныя относительно растворовъ въ амміакѣ не отличаются особенною полнотью.

Исходнымъ продуктомъ служилъ обыкновенный продажный хлористый аммоній. Отъ органическихъ примѣсей онъ освобождался по способу Стаса ⁶⁾: двукратнымъ кипяченіемъ съ азотной кислотой и слѣдующей затѣмъ кристаллизацией. Полученный продуктъ нагрѣвался съ чистой известью (изъ мрамора) для полученія амміака. Газъ промывался концентрированнымъ растворомъ фѣдкаго кали и поглощался водой при низкой температурѣ (въ смѣси льда съ солью).

Вода, служившая для поглощенія, находилась въ изображенной на рис. 5 табл. II вульфовой стеклянкѣ. Дно стеклянки покрыто слоемъ ртути толщиной въ 1 или 2 савтим. Длинная трубка А достигаетъ

¹⁾ См. стр. 4.

²⁾ — 38,5° по Реньо (1863).

³⁾ 131° по Vincent et Chappuis, Compt. Rend. 103, 379 (1886).

⁴⁾ Franklin and Kraus, Amer. Chem. Journ. 20, 820 (1898).

⁵⁾ 113 атмосферъ по Vincent et Chappuis, loc. cit.

⁶⁾ Stas, Untersuchungen über chem. Proportionen, p. 49.

дна стеклянки; короткая трубка *B* снабжена стекляннымъ краномъ *C*, конусъ котораго защищенъ отъ выбрасыванія резиновымъ кружкомъ ¹⁾.

Если въ воду черезъ трубку *A* пропустить столько амміачнаго газа, сколько отвѣчаетъ его растворимости при 0°, то при обыкновенной температурѣ стеклянка представитъ резервуаръ, способный выдѣлять чистый амміачный газъ, съ небольшою примѣсью водяного пара. Емкость резервуара отвѣчаетъ 30 гр. амміака на 100 гр. воды ²⁾. Трубка *A* служитъ при этомъ манометромъ.

Часть выдѣляющагося такимъ образомъ газа пропущена была въ чистую воду: полученный растворъ разбавленъ водою и подверженъ испытанію на чистоту ³⁾: ни сѣрнистый аммоній, ни известковая вода не обнаружили никакихъ примѣсей; съ азотнокислымъ серебромъ, послѣ подкисленія азотной кислотой, равно какъ съ хлористымъ баріемъ, послѣ подкисленія уксусной — не получилось осадка.

Къ сожалѣнію, я упустилъ изъ виду пробу сжиженнаго амміака на электропроводность, составляющую, какъ извѣстно, самый чувствительный критерій химической чистоты веществъ. Но весьма вѣроятно, что электропроводность оказалась бы очень малой, какъ это доказалъ Френцель ⁴⁾, пользовавшійся подобнымъ методомъ получения амміака, какъ описано выше.

Къ отводной трубкѣ *B* присоединялись при наполненіи три *U*-образныя трубки, изъ которыхъ первая содержала натристую известь, вторая ѣдкое кали, третья мѣдно-калиевую окись, рекомендованную Стасомъ, какъ лучшее средство для сушки газовъ; послѣдняя *U*-образная трубка снабжена стекляннымъ краномъ. Послѣдовательнымъ выкачиваніемъ и наполненіемъ воздухъ, находившійся въ трубкахъ, вытѣснялся амміачнымъ газомъ; затѣмъ конецъ послѣдней трубки соединялся посредствомъ трубки *T* съ воздушно-водянымъ насосомъ и испытательной трубочкой (рис. 4 табл. 1) и наполненіе трубочекъ жидкимъ амміакомъ производилось, какъ описано на стр. 19.

Что касается растворенныхъ веществъ, то я ограничился пока мѣсть органическими веществами, неэлектролитами, такъ какъ неорганическія тѣла (соли), вслѣдствіе электролитической диссо-

¹⁾ См. каталогъ Гугерсгоффа.

²⁾ Bunsen, *Gasometr. Methoden*, стр. 231, Брауншвейгъ (1877).

³⁾ Bender-Erdmann, *Präparatenskunde* 1, 237 (1893).

⁴⁾ Frenzel, *Zeitschr. f. Elektroch.* 6, 485 (1900).

ціації ¹⁾ и полимеризації ²⁾, показывають весьма сложныя отношенія уже при обыкновенной температурѣ. Для изслѣдованія употреблены препараты, примѣнявшіеся неоднократно въ здѣшной лабораторіи практикантами для опредѣленія молекулярнаго вѣса при практическихъ занятіяхъ. Такимъ образомъ пригодность препаратовъ для этой цѣли была достаточно гарантирована. Нѣкоторые изъ нихъ были примѣнены и П. И. Вальденомъ въ его изслѣдованіи надъ збуллиоскопическими постоянными органическихъ растворителей ³⁾. Кроме того, для контроля чистоты опредѣлялась точка плавленія. Подробности въ таблицахъ.

Относительно выбора веществъ я руководствовался слѣдующими свойствами:

1) труднолетучестью; примѣнялись тѣла, точка кипѣнія которыхъ превышаетъ на 100° и больше критическую температуру растворителя;

2) ихъ растворимостью въ амміакѣ при критической температурѣ;

3) устойчивостью относительно высокой температуры;

4) устойчивостью относительно химическаго дѣйствія растворителя при высокой температурѣ и подъ большимъ давленіемъ.

Количество тѣлъ, которыя удовлетворяли бы всѣмъ этимъ требованіямъ и одновременно были бы достаточно доступны для того, чтобы ихъ можно было подвергнуть надлежащей очисткѣ, очевидно не велико. Этимъ и объясняется, что не всѣ примѣняемые вещества отвѣчаютъ, быть можетъ, въ достаточной степени всѣмъ вышеизложеннымъ условіямъ, особенно же послѣдному, касающемуся исключенію возможности химическаго воздѣйствія на нихъ растворителя. Вѣроятность такого воздѣйствія играетъ очевидно болѣе важную роль въ растворахъ въ амміакѣ—вслѣдствіе чрезвычайной химической активности послѣдняго—чѣмъ въ слѣдующихъ затѣмъ опытахъ съ сѣрнистымъ ангидридомъ ⁴⁾.

2. Критическая температура чистаго амміака. Нѣсколько трубокъ, наполненныхъ чистымъ жидкимъ амміакомъ, изслѣдованы въ приборѣ, описанномъ на стр. 15. Результаты опредѣленій помѣщены въ нижеслѣдующей таблицѣ.

¹⁾ Cady, Journ. Phys. Chem. 1, 707 (1897); Шредеръ, Ж. Р. Х. О. 30, 333 (1898).

²⁾ Franklin and Kraus, Amer. Chem. Journ. 20, 836 (1899).

³⁾ Walden, Zeitschr. phys. Chem. (въ печати).

⁴⁾ См. стр. 49.

Употреблены слѣдующія обозначенія:

№ — номеръ испытательной трубочки;

$\frac{v_1}{v_2}$ — приблизительное отношеніе объема жидкости (при обыкновенной температурѣ) къ объему трубки, вывѣренное на основаніи длины столба жидкости и длины трубочки. Эту величину я буду называть въ дальнѣйшемъ степенью наполненія;

ϑ_1 — температура исчезновенія мениска (или облака);

ϑ_2 — температура появленія мениска (или облака);

ϑ — средняя температура = $\frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2}$.

Стрѣлки, помѣщенные передъ номеромъ, обозначаютъ, какимъ образомъ исчезаетъ менискъ:

↑ — менискъ исчезаетъ въ верхнемъ концѣ трубочки; въ этотъ моментъ вся трубочка наполнена жидкостью («точка кипѣнія»);

↓ — менискъ исчезаетъ въ нижнемъ концѣ трубочки; въ этотъ моментъ вся трубочка наполнена насыщеннымъ паромъ («точка росы»);

↔ — менискъ исчезаетъ въ средней части трубочки; при незначительномъ повышеніи температуры система становится однородной («критическая точка»);

↗ — менискъ исчезаетъ въ верхней половинѣ трубочки;

↘ — менискъ исчезаетъ въ нижней половинѣ трубочки.

Таблица 5.

Чистый амміакъ.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	ϑ_1	ϑ_2	ϑ
↓ 5	0,20	129,0	127,2	128,1
↓ 4	0,28	132,2	131,8	132,0
↔ 75	0,37	132,4	132,4	132,4
↑ 1	0,42	132,6	132,5	132,5
↑ 2	0,43	132,3	132,2	132,2
↑ 3	0,60	120,9	120,5	120,7

Результаты опредѣленій представлены на рис. 6 Табл. II: абсциссы обозначаютъ степень наполненія ($\frac{v_1}{v_2}$), ординаты—наблюдаемая температура: полная кривая представляетъ среднюю температуру (ϑ); кривыя, обозначенныя пунктиромъ, относятся къ температурѣ исчезновенія (ϑ_1) и появленія (ϑ_2) мениска.

Относительно критической температуры чистаго амміака слѣдуетъ замѣтить, что изъ вышеприведенныхъ опредѣленій она получается равной $132,4^\circ$ (по нормальному термометру; ср. стр. 15); полученное число немного выше того, которое получено было Винсеномъ и Шапкюи ¹⁾ ($131,0^\circ$) и еще выше результата Дьюара ²⁾ (130°).

Какъ упомянуто выше ³⁾, критическая температура чистаго амміака провѣрялась впоследствии неоднократно, а именно въ началѣ каждой серіи опытовъ. Изъ пяти опредѣленій, поставленныхъ такимъ же образомъ, но съ примѣненіемъ болѣе точнаго термометра (дѣленнаго на $\frac{1}{20}^\circ$) получился для критической температуры амміака средній результатъ: $-2,92^\circ$ произвольной шкалы, что отвѣчаетъ $132,53^\circ \pm 0,2^\circ$ нормальнаго водороднаго термометра. Какъ видно изъ нижеслѣдующей таблицы, постоянство этой величины достаточно удовлетворительно.

ТАБЛИЦА 6.

Чистый амміакъ.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	ϑ	ϑ_1	ϑ_2
↗ 79	0,38	-2,83	-2,83	-2,83
↑ 80	0,40	-2,76	-2,74	-2,75
↗ 81	0,38	-2,90	-2,86	-2,88
↗ 111	0,39	-3,10	-3,08	-3,09
↔ 151	0,37	-3,05	-3,05	-3,05
				$\vartheta_0 = -2,92$

¹⁾ Vincent et Chappuis, Compt. Rend. 103, 379 (1886).

²⁾ Dewar, Phil. Mag. [5] 18, 214 (1884).

³⁾ Ср. стр. 13.

Вышеприведенные опыты показывают очень нагляднымъ образомъ, что въ случаѣ критическаго наполненія температура исчезновенія мениска точно совпадаетъ съ температурой его появления: разницы лежатъ всегда въ границахъ погрѣшностей отсчитываній термометра и мѣстныхъ колебаній температуры ¹⁾ бани. Слѣдовательно, въ критической точкѣ не наблюдаются явленія переохлажденія и перегрѣванія ²⁾.

Иначе обстоитъ дѣло въ тѣхъ трубочкахъ, степень наполненія которыхъ значительно разнится отъ критической: тутъ обнаруживаются явленія пересыщенія, выступающія съ тѣмъ большей отчетливостью, чѣмъ болѣе наблюдаемая температура (исчезновенія и появления мениска) удаляется отъ истинной критической температуры. Температура появления мениска всегда ниже температуры исчезновенія. На рисунокѣ этотъ фактъ обнаруживается тѣмъ, что обѣ кривыя, обозначенныя пунктиромъ, ϑ_1 и ϑ_2 , сходящіяся въ критической температурѣ, удаляются все болѣе и болѣе другъ отъ друга по мѣрѣ ихъ удаленія отъ этой температуры.

Отсюда слѣдуетъ: исчезаніе и появленіе мениска (или облака) есть явленіе точно воспроизводимое и вполне обратимое, при условіи соответственнаго наполненія трубочекъ и въ описанныхъ выше условіяхъ опыта.

Вліяніе степени наполненія. Данныя въ литературѣ, относящіяся ко вліянію степени наполненія на критическую температуру чистыхъ веществъ, весьма противорѣчивы: съ одной стороны Рамзай ³⁾, Баттелли ⁴⁾ и Цамбіази ⁵⁾ наблюдали, что съ возрастающей степенью наполненія критическая температура падаетъ; съ другой стороны Павлевскій ⁶⁾ и де-Ганъ ⁷⁾ утверждаютъ, что увеличенію степени наполненія соответствуетъ по-

¹⁾ Gouy (Compt. Rend. 116, 1289) указываетъ на то, что температуры исчезновенія и появления мениска совпадаютъ съ точностью до 0,0001°. По этому поводу замѣчаетъ Стольцовъ (Ж. Р. Ф. О. 26, [2] 26), что, къ сожалѣнію, не указаны подробности опыта, въ частности способъ, посредствомъ котораго удалось держать температуру въ теченіе продолжительнаго времени столь постоянной.

²⁾ Ostwald, Lehrb. allg. Chem. 2, II, 349.

³⁾ Ramsay, Proc. Roy. Soc. 30, 323 (1880); 31, 194 (1880).

⁴⁾ Battelli, Ann. ch. et phys. [6] 29, 400 (1893); Bbl. 17, 1032, 1034 (1893).

⁵⁾ Zambiasi, Bbl. 17, 637 (1893).

⁶⁾ Pawlewski, Kosmos (Львовъ) 7, 15 (1882).

⁷⁾ de-Heen, Bbl. 17, 308 (1893).

вышеніе критической температуры; наконецъ Ганнэй ¹⁾, а впоследствии и Голицынъ ²⁾ нашли, что послѣдняя совсѣмъ не зависитъ отъ степени наполненія трубки.

Съ теоретической точки зрѣнія, а именно на основаніи теоріи Эндрьюса вопросъ этотъ разрѣшилъ Столѣтовъ ³⁾ въ нѣсколькихъ статьяхъ, которыя О. Д. Хвольсонъ ⁴⁾ справедливо признаетъ классическими; къ сожалѣнію, онѣ не пользуются надлежащей извѣстностью за-границей.

Столѣтовъ пришелъ къ слѣдующему выводу: за исключеніемъ того спеціальнаго (но весьма невѣроятнаго) случая, когда отношеніе вѣсового количества жидкости къ объему трубочки при критической температурѣ равно точно критическому объему данной жидкости, эта послѣдняя должна или вся превратиться въ паръ, или же вся заполнить трубку, раньше чѣмъ «истинная» критическая температура будетъ вообще достигнута; «наблюдаемая» въ такомъ случаѣ температура исчезновенія мениска должна, значитъ, всегда находиться ниже критической.

Какъ видно изъ рис. 6 табл. II, мои опыты вполне согласны съ теоріей Столѣтова ⁵⁾: при малыхъ степеняхъ наполненія «наблюдаемая» критическая температура возрастаетъ по мѣрѣ увеличенія степени наполненія; она достигаетъ максимума при критической степени наполненія («истинная» критическая температура), и при дальнѣйшемъ увеличеніи отношенія $\frac{v_1}{v_2}$ она падаетъ.

Въ первой главѣ ⁶⁾ я указалъ уже на возможность примѣненія того же метода для одновременнаго опредѣленія критическаго объема: слѣдовало бы для той трубочки, которая показываетъ самую высшую критическую температуру, опредѣлить вѣсъ жидкости и вывѣрить объемъ трубки. Однако, такой методъ не кажется надежнымъ въ виду того, что какъ разъ въ критическомъ интервалѣ кривая пробѣгаетъ почти горизонтально: критическая температура

¹⁾ Hannay, Proc. Roy. Soc. 30, 484 (1880).

²⁾ Голицынъ, Wied. Ann. 50, 532 (1893).

³⁾ Столѣтовъ, Phys. Rev. 2, 44 (1892); Ж. Р. Ф. О. 25, [2] 303 (1893); 26, [2] 26 Зап. Общ. Люб. Естеств. 5, 1 (1892).

⁴⁾ Хвольсонъ, Курсъ Физики 3, 596, СПб. 1899.

⁵⁾ См. также свѣристый ангидридъ, табл. 25.

⁶⁾ Стр. 23.

почти совсѣмъ не зависитъ отъ степени наполненія, а потому и непосредственное опредѣленіе объема не можетъ быть точнымъ. Болѣе надежнымъ кажется на первый взглядъ примѣненіе принципа, предложеннаго Каллбетъ и Матіасомъ ¹⁾, и основаннаго на рядѣ опредѣленій удѣльныхъ объемовъ жидкости и насыщеннаго пара при различныхъ температурахъ: «среднія» плотности оказываются лежащими на одной прямой, которая продолжается до критической температуры.

Этотъ принципъ примѣнимъ и здѣсь. Разсмотримъ состояніе «плохо наполненныхъ» трубокъ въ моментъ исчезновенія мениска. Если жидкости въ трубкѣ слишкомъ мало, то менискъ исчезаетъ, какъ извѣстно, въ нижнемъ концѣ: въ этотъ моментъ трубочка наполнена паромъ. Если имѣются еще хотя бы слѣды жидкой фазы и если признать, что благодаря качанію трубки въ ней наступило полное равновѣсіе, то паръ, наполняющій ее, нужно считать насыщеннымъ; отношеніе же: $\frac{\text{вѣсъ жидкости}}{\text{объемъ трубки}}$ нужно считать равнымъ плотности насыщеннаго пара при данной (наблюдаемой) температурѣ. Если количество жидкости въ трубкѣ слишкомъ велико, то менискъ исчезаетъ вверху, трубочка въ этотъ моментъ вся наполняется жидкой фазой, и отношеніе $\frac{\text{вѣсъ жидкости}}{\text{объемъ трубки}}$ указываетъ намъ прямо плотность вещества въ жидкомъ состояніи, подъ давленіемъ собственнаго пара и при соотвѣтственной температурѣ.

Кривая, изображенная на рис. 6 табл. II и представляющая зависимость критической температуры отъ степени наполненія, представляетъ одновременно (приблизительную) зависимость плотности жидкости и плотности насыщеннаго пара отъ температуры и вполне соотвѣтствуетъ кривымъ, полученнымъ Матіасомъ.

Расчеты, произведенные съ этой точки зрѣнія, привели меня въ дѣйствительности къ довольно удовлетворительнымъ результатамъ; въ виду того однако, что количество данныхъ недостаточно для точныхъ вычисленій критическаго объема и этотъ вопросъ не касается главнаго предмета изслѣдованія, я ограничиваюсь пока общимъ указаніемъ.

¹⁾ Mathias, Compt. Rend. 115, 35 (1892).

3. Таблицы для растворовъ. Въ нижеприведенныхъ таблицахъ обозначаютъ:

№, $\frac{v_1}{v_2}$, ϑ и стрѣлки то же самое, что въ предыдущихъ таблицахъ 5-й и 6-й (ср. стр. 28).

Кромѣ того, указаны:

ρ_0 — количество граммовъ вещества, раствореннаго въ 100 гр. растворителя;

n — количество грамммолекулъ вещества на 100 гр. растворителя;

Δ — повышение критической температуры отъ прибавленія вещества;

K — коэффициентъ концентраціи, котораго значеніе будетъ указано ниже (см. стр. 47).

Расчетъ концентраціи на 100 гр. растворителя менѣе рационаленъ, чѣмъ на 100 гр. (или на 100 грамммолекулъ) раствора; онъ примѣненъ въ виду того обстоятельства, что такой расчетъ употребляется и въ тонометрическомъ методѣ опредѣленія молекулярныхъ вѣсовъ ¹⁾.

Въ нижеслѣдующихъ таблицахъ приведены, кромѣ результатовъ тѣхъ опытовъ, въ которыхъ менискъ исчезаетъ по серединѣ трубки, всѣ вообще результаты безъ исключенія; это сдѣлано не только для того, чтобы избѣжать упрека въ одностороннемъ и произвольномъ выборѣ данныхъ, но также и въ виду того, что и изъ опытовъ, кажущихся на первый взглядъ неудачными, удалось впоследствии вывести нѣкоторыя довольно важныя заключенія.

Ради наглядности я перевелъ данныя, выраженные въ градусахъ произвольнаго термометра, на градусы Цельсія, сравнивъ начальную и конечную точку произвольной шкалы съ показаніями нормальнаго термометра. Опредѣленіе основныхъ пунктовъ сопряжено съ возможной ошибкой въ $0,2^\circ$, но эта неточность не касается очевидно приведенныхъ въ столбцѣ Δ разницъ критической температуры.

¹⁾ Beckmann, Zeitschr. phys. Chem. 4, 532 (1889); такъ какъ имѣемъ дѣло съ разбавленными растворами, то эта разница не производитъ существеннаго вліянія.

ТАБЛИЦА 7.

Дифенилметанъ $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ мол. вѣсъ 168; т. пл. $26,3^\circ$ ($26^\circ-27^\circ$ ¹⁾). Препаратъ воздушно-сухой.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	θ	Δ	K
↗ 81	0,38	—	—	132,60	—	—
↑ 69	0,43	2,22	0,0132	134,18	1,58	(120)
↗ 105	0,40	2,30	0,0137	134,31	1,71	(125)
↗ 106	0,39	2,99	0,0178	135,00	2,40	(135)
↗ 70	0,42	3,59	0,0213	135,45	2,85	(133)
←→ 109	0,38	3,71	0,0220	136,12	3,52	160
←→ 107	0,38	6,03	0,0359	138,67	6,07	169
←→ 108	0,38	7,65	0,0455	140,27	7,67	169
						K=166

Растворы безцвѣтны.

ТАБЛИЦА 8.

Трифенилметанъ $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Мол. в. 244; т. пл. $91,9^\circ$ (92°). Перекрист. изъ спирта.

I.

Термометръ дѣл. на $\frac{1}{4}^\circ$.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	θ	Δ	K
←→ 75	0,37	—	—	132,4	—	—
↑ 7	0,33	1,37	0,00561	134,1	1,7	(303)
↑ 20	0,32	1,81	0,00741	135,1	2,7	(364)
←→ 30	0,38	3,92	0,0161	136,9	4,5	280
←→ 47	0,38	4,20	0,0172	136,6	4,2	244
↗ 32	0,40	7,93	0,0325	140,4	8,0	(246)
←→ 48	0,39	8,70	0,0356	142,9	10,5	294
↑ 50	0,41	9,00	0,0369	139,8	7,4	(200)

¹⁾ Величины, находящіяся въ скобкахъ, указываютъ точки плавленія, данныя въ таблицахъ Ландольта и Бернштейна.

Таблица 8.

II.

Термометръ дѣл. на $1/20^{\circ}$.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↗ 79	0,38	—	—	132,60	—	—
↔ 84	0,38	1,28	0,00526	134,12	1,52	289
↔ 83	0,38	3,38	0,0139	136,37	3,77	272
↔ 85	0,38	3,71	0,0152	136,73	4,13	272
↓ 86	0,37	7,44	0,0305	143,55	10,95	(359)
						$K=275$

На холоду трудно растворимъ; растворяется при нагрѣваніи; при обыкновенной температурѣ выдѣляется въ хорошихъ кристаллахъ. Растворы безцвѣтны.

Таблица 9.

Нафталинъ $C_{10}H_8$; мол. вѣсъ 128; т. пл. 82° ($79,2^{\circ}$).

I.

Термометръ дѣл. на $1/1^{\circ}$.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↔ 75	0,37	—	—	132,4	—	—
↔ 33	0,39	1,20	0,00938	133,4	1,0	107
↗ 34	0,40	2,40	0,0187	134,0	1,6	(85,6)
↑ 51	0,43	7,83	0,0612	135,4	3,0	(49,0)
↑ 36	0,43	8,28	0,0647	138,5	6,1	(94,3)
↗ 55	0,40	8,34	0,0652	135,8	3,4	(52,2)
↓ 27	0,34	11,7	0,0914	146,8	14,4	(158)

*

ТАБЛИЦА 9.

II.

Термометръ дѣл. на $1/20^{\circ}$.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	θ	Δ	K
↑ 80	0,40	—	—	132,60	—	—
↗ 90	0,40	0,917	0,00716	133,44	0,84	(117)
↔ 88	0,39	2,50	0,0195	134,66	2,06	106
↗ 89	0,41	5,02	0,0392	136,51	3,91	(99,7)
↔ 87	0,38	9,59	0,0749	142,38	9,78	130
						$K=114$

Растворы безцвѣтны.

ТАБЛИЦА 10.

Антраценъ $C_{14}H_{10}$; мол. вѣсъ 178; т. пл. $204,5^{\circ}$ (200°); перекрист. изъ спирта.

I.

Термометръ дѣл. на $1/1^{\circ}$.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	θ	Δ	K
↔ 75	0,37	—	—	132,4	—	—
↔ 38	0,36	3,08	0,0173	136,6	4,2	243
↗ 39	0,41	4,76	0,0267	137,5	5,1	(191)
↔ 56	0,39	5,57	0,0313	135,9	3,5	(112)
↗ 57	0,41	7,62	0,0428	134,9	2,5	(58,4)
↔ 40	0,38	7,71	0,0433	140,1	7,7	178

Таблица 10.

II.

Термометръ дѣл. на $\frac{1}{50}^{\circ}$.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϱ	Δ	K
↗ 81	0,38	—	—	132,60	—	—
↗ 94	0,40	1,62	0,00908	134,22	1,62	(178)
↔ 92	0,38	1,97	0,0111	134,93	2,33	210
↔ 91	0,37	2,12	0,0119	135,21	2,61	219
↑ 93	0,42	4,46	0,0251	137,05	4,45	(177)
						$K=212$

Трудно растворимъ при обыкновенной температурѣ, легко при нагреваніи. Растворы окрашены въ слабо розовый цвѣтъ.

Таблица 11.

Фенантренъ $C_{14}H_{10}$; мол. вѣсъ 178, т. пл. 101° (100°).

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϱ	Δ	K
↗ 111	0,39	—	—	132,38	—	—
↑ 130	0,41	0,82	0,00461	133,24	0,86	(187)
↔ 131	0,39	1,56	0,00877	134,18	1,80	205
↔ 133	0,39	3,64	0,0205	136,48	4,10	200
↑ 132	0,42	4,74	0,0266	137,03	4,65	(175)
↑ 134	0,43	9,06	0,0509	141,07	8,69	(171)
						$K=202$

На холоду трудно растворимъ. Растворы безцвѣтны.

ТАБЛИЦА 12.

α -Нафтолъ $C_{10}H_7(OH)$; мол. вѣсъ 144, т. пл. 91° (94),

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↗ 111	0,39	—	—	132,36	—	—
↗ 119	0,40	0,98	0,00681	133,85	1,49	(219)
↑ 118	0,44	3,91	0,0271	137,58	5,22	(192)
						$K > 219$

Растворы окрашиваются при нагреваніи въ коричневый цвѣтъ.

ТАБЛИЦА 13.

β -Нафтолъ $C_{10}H_7(OH)$; мол. вѣс. 144; т. пл. 122° (122°).

I.

Термометръ дѣл. на $\frac{1}{4}^\circ$.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↔ 75	0,37	—	—	132,4	—	—
↔ 42	0,38	3,30	0,0229	138,8	6,4	279
↓ 43	0,36	6,18	0,0429	150,6	18,2	(424)
↓ 63	8,28	0,39	0,0574	153,3	20,9	(364)

II.

Термометръ дѣл. на $\frac{1}{20}^\circ$.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↗ 79	0,38	—	—	132,60	—	—
↔ 99	0,37	1,27	0,00882	134,12	2,52	286
↘ 95	0,38	4,17	0,0290	141,71	9,11	(315)
↔ 97	0,40	8,02	0,0556	148,10	15,5	279
↔ 98	0,40	9,57	0,0633	151,00	18,4	277
						$K=280$

Растворы окрашены въ зеленоватый цвѣтъ.

Таблица 14.

Резорсинъ $C_6H_4(OH)_2$; мол. вѣсъ 110; т. пл. $110,6^\circ$ (111°).

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→ 151	0,37	—	—	132,4	—	—
↓ 145	0,35	6,09	0,0554	150,0	17,6	318
						$K < 318$

Большинство трубокъ съ резорсиномъ взорвало при нагрѣваніи поэтому въ этомъ случаѣ нельзя было получить болѣе достовѣрныхъ чиселъ для K .

Таблица 15.

Дифениламинъ $NH(C_6H_5)_2$; мол. вѣсъ 169; т. пл. 55° (54°).

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↗ 111	0,39	—	—	132,35	—	—
←→ 114	0,38	0,978	0,00578	133,74	1,39	240
←→ 115	0,38	1,16	0,00685	133,87	1,52	222
↑ 112	0,41	2,26	0,0134	134,99	2,64	(197)
↑ 117	0,43	2,98	0,0177	135,47	3,12	(177)
↑ 113	0,44	3,26	0,0193	135,54	3,19	(166)
						$K=231$

Растворы безцвѣтны.

Таблица 16.

α -Нафтаминъ $NH_2(C_{10}H_7)$; мол. вѣс. 143; т. пл. $50,6^\circ$ (50°).

I.

Термометръ дѣл. на $1/1^\circ$.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→ 75	0,37	—	—	132,4	—	—
↓ 68	0,40	4,52	0,0316	142,3	9,9	(313)
↘ 65	0,41	7,66	0,0536	148,3	15,9	(297)

ТАБЛИЦА 16.

II.

Термометръ дѣл. на $\frac{1}{20}^{\circ}$.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	э	Δ	K
↑ 80	0,40	—	—	132,60	—	—
←→ 100	0,39	1,78	0,0125	135,28	2,68	215
←→ 102	0,40	2,95	0,0206	136,98	4,38	212
↓ 101	0,38	4,81	0,0336	141,21	8,61	(256)
↓ 103	0,36	7,96	0,0556	154,70	22,1	(397)
↓ 104	0,38	8,64	0,0604	151,50	18,9	(313)
						K=213

Растворы розоваго цвѣта; вблизи крит. тем. парь окрашенъ въ тотъ же цвѣтъ; окраска не исчезаетъ при переходѣ черезъ крит. темп.

ТАБЛИЦА 17.

β-Нафтиламинъ $\text{NH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7)$; мол. вѣсъ 143; т. пл. 113° (112°).

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	э	Δ	K
↗ 111	0,39	—	—	132,37	—	—
←→ 124	0,39	1,09	0,00762	134,19	1,82	239
↘ 125	0,37	2,06	0,0143	136,35	3,98	(277)
←→ 126	0,39	2,20	0,0154	135,93	3,56	231
←→ 127	0,39	2,79	0,0195	136,89	4,52	232
↑ 129	0,45	5,01	0,0351	138,70	6,33	(181)
↑ 128	0,43	5,48	0,0384	140,06	7,69	(200)
						K=234

Растворы безцвѣтны.

ТАБЛИЦА 18.

Бензилъ (C_6H_5)₂ C_2O_2 ; мол. вѣсъ 210; т. пл. 98,1° (95°).

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↔ 151	0,37	—	—	132,40	—	—
↘ 135	0,36	1,25	0,00596	135,18	2,78	(467)
↘ 136	0,37	1,29	0,00614	135,24	2,84	(462)
↔ 137	0,36	2,92	0,0139	137,84	5,44	391
↓ 138	0,41	6,09	0,0290	146,50	14,10	(485)
						$K=391$

Растворы зеленоватаго цвѣта.

ТАБЛИЦА 19.

Антрахинонъ $C_{14}H_8O_2$; мол. вѣсъ=208.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↔ 75	0,37	—	—	132,4	—	—
↔ 71	0,39	2,32	0,0111	136,0	3,6	323
						$K>323$

Антрахинонъ растворяется въ жидкомъ аммиакѣ весьма трудно, даже при нагрѣваніи. Въ трубкѣ 71 часть вещества осталась нерастворенной. Кромѣ этого поставлены были еще 3 опыта съ большими количествами вещества: всѣ они дали одинаковый результатъ; это показываетъ, что уже въ первой трубкѣ растворъ былъ насыщенъ при критической температурѣ.

Цвѣтъ растворовъ: розовый.

ТАБЛИЦА 20.

Камфора $C_{10}H_{16}O$; мол. вѣсъ 152; т. пл. 174° (175°).

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→151	0,37	—	—	132,40	—	—
←→139	0,38	0,23	0,0015	132,51	0,11	72,7
←→141	0,39	6,24	0,0410	136,04	3,64	88,7
↑ 142	0,42	7,02	0,0461	132,77	0,37	(8,02)
						$K=81$

Растворы безцвѣтны.

ТАБЛИЦА 21.

Диметилловый эфиръ d -винной кислоты $C_2H_2(OH)_2(COONH_3)_2$; мол. вѣсъ 178, т. пл. 46° (48°); т. кип. 170° .

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→151	0,37	—	—	132,40	—	—
←→149	0,38	1,03	0,00581	134,74	2,34	403
						$K=403$

Растворы безцвѣтны.

ТАБЛИЦА 22.

Мочевина $CO(NH_2)_2$; мол. вѣсъ 60; т. пл. $131,8^{\circ}$ (132°).

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→151	0,37	—	—	132,40	—	—
←→148	0,37	0,78	0,0130	135,60	3,20	246
←→146	0,41	1,94	0,0323	138,74	6,34	196
←→147	0,41	4,21	0,0700	146,20	13,80	197
						$K=213$

Растворы безцвѣтны.

4. Разборъ результатовъ. Прежде чѣмъ перейти къ критикѣ результатовъ, намъ необходимо разрѣшить вопросъ, на сколько мы въ правѣ говорить о критической температурѣ растворовъ, какъ о величинѣ аналогичной критической температурѣ чистыхъ веществъ. Описывая критическія явленія въ чистомъ амміакѣ, мы опредѣлили критическую температуру наттереровскихъ трубокъ, какъ ту температуру, при которой плотность жидкости и плотность насыщеннаго пара достигаютъ максимума. Это опредѣленіе не примѣнимо—какъ дальше окажется—къ растворамъ. Выборъ того момента, когда менискъ исчезаетъ какъ разъ по срединѣ наттереровской трубки, за «критическую температуру растворовъ» кажется на первый взглядъ произвольнымъ.

Общее опредѣленіе критической фазы предложено впервые В. Гиббсомъ ¹⁾.

«Критической фазой мы можемъ называть вообще такую, въ которой исчезаетъ разница между смежными фазами». («Wir können im Allgemeinen eine kritische Phase als eine solche definieren, in welcher der Unterschied zwischen koexistierenden Phasen verschwindet»,—перев. Оствальда).

Опредѣленіе Гиббса примѣнено Дюгемомъ и Кобэ ²⁾ къ критическимъ явленіямъ въ смѣсяхъ двухъ газовъ:

«Dans les mélanges de deux gaz, la température que nous avons désignée avec M. Duhem sous le nom de température critique, est bien celle à laquelle le volume spécifique de la vapeur est égal au volume spécifique du liquide, celle aussi, où les deux phases, liquide et vapeur, se confondent en une phase unique homogène, celle enfin, où les concentrations deviennent identiques, ainsi que toutes les autres propriétés physiques».

То же самое опредѣленіе критической температуры примѣнимо очевидно и къ растворамъ.

Вообразимъ двѣ трубочки равнаго объема и одинаковой концентраціи, но не одинаковой (хотя не очень разнящейся) степени наполненія. Обозначимъ степень наполненія первой трубочки черезъ α_1 , второй—черезъ α_2 . Пусть:

$$\alpha_1 < \alpha_2.$$

¹⁾ Gibbs, Thermodynamische Studien, перев. Оствальда, стр. 153, Лейпцигъ. 1892.

²⁾ Caubet, Zeitschr. phys. Chem. 40, 289 (1901), Thèse. Paris. 1902, стр. 37.

Предположимъ, что въ первой трубкѣ менискъ исчезаетъ въ нижнемъ концѣ трубки при температурѣ ϑ_1 ¹⁾. Въ этотъ моментъ трубка какъ разъ наполнена насыщеннымъ паромъ. Во второй трубкѣ менискъ исчезаетъ въ верхнемъ концѣ при температурѣ ϑ_2 ; трубка тогда наполнена жидкостью подъ давленіемъ насыщеннаго пара. Очевидно, что плотность раствора въ первомъ случаѣ меньше, чѣмъ во второмъ: ибо по предположенію $\alpha_1 < \alpha_2$. Легко сообразить (на основаніи закона непрерывности), что между α_1 и α_2 должна существовать такая степень наполненія (α_0), при которой менискъ исчезаетъ по срединѣ трубки; пусть температура исчезновенія ϑ_0 . Въ этотъ моментъ плотность жидкости равна плотности насыщеннаго пара (d_0). Слѣдовательно температура ϑ_0 — критическая температура раствора, d_0 —его критическая плотность, и α_0 —критическая степень наполненія.

Ванъ деръ Ваальсъ ²⁾ назвалъ эту температуру «точкой перегиба» («Faltenpunkt», «point de plissement»); то же самое обозначеніе принято было и Кюененомъ ³⁾, но въ послѣдней статьѣ ⁴⁾ этотъ изслѣдователь выражаетъ свое согласіе съ номенклатурой Дюгема и Кобе.

Остается сказать еще нѣсколько словъ относительно концентраціи отдѣльныхъ фазъ. Указанная въ таблицахъ концентрація обозначаетъ отношеніе полного вѣса вещества къ полному вѣсу растворителя (помноженное на 100). Это такъ называемая «средняя концентрація системы» ⁵⁾. Относительно концентраціи отдѣльныхъ фазъ мы ничего опредѣленнаго пока сказать не можемъ, не зная относительнаго количества обѣихъ фазъ и коэффициента распредѣленія раствореннаго вещества. Но концентраціи отдѣльныхъ фазъ намъ и не нужно знать. Если менискъ исчезаетъ въ верхнемъ концѣ трубки, то въ этотъ моментъ «средняя концентрація системы» равна концентраціи жидкой фазы («точка кипѣнія» по Дюгему), если же менискъ исчезаетъ въ

¹⁾ Случай, когда при большемъ наполненіи менискъ исчезаетъ внизу, а при меньшемъ вверху трубки до сихъ поръ не реализованъ: въ этомъ случаѣ плотность пара была бы больше плотности жидкости, слѣдовательно жидкость должна бы плавать на парѣ.

²⁾ Van der Waals, Zeitschr. phys. Chem. 5, 133 (1890).

³⁾ Kuenen, Arch. Néerl. 26, 354 (1893).

⁴⁾ Kuenen, Zeitschr. phys. Chem. 41, 43 (1902).

⁵⁾ Canbet, Zeitschr. phys. Chem. 40, 257 (1902).

нижнемъ концѣ трубки, то очевидно «средняя концентрація» представляетъ концентрацію раствореннаго вещества въ насыщенномъ парѣ («точка росы» по Дюгему). Если, наконецъ, менискъ исчезаетъ по срединѣ трубки, то «средняя концентрація» равна концентраціи критической фазы. Последнее становится яснымъ, если принять во вниманіе, что система при безконечно маломъ повышеніи температуры выше ϑ_0 становится однородной. Такъ какъ на основаніи вышеизложеннаго опредѣленія всѣ свойства системы (а, слѣдовательно, и концентрація) при переходѣ черезъ критическую температуру должны мѣняться непрерывнымъ образомъ, то необходимо допустить, что и при температурѣ, которая лежитъ на безконечно малую величину ниже критической, концентраціи обѣихъ фазъ должны быть безконечно близки другъ къ другу и безконечно мало разниться отъ концентраціи системы при температурѣ $\vartheta_0 + d\vartheta$. Слѣдовательно, указанная въ таблицахъ «средняя» концентрація совпадаетъ въ данномъ случаѣ съ концентраціей отдѣльныхъ фазъ, существующихъ въ данныхъ условіяхъ опыта.

Опредѣливъ такимъ образомъ теоретическое значеніе данныхъ выше чиселъ, мы перейдемъ теперь къ разсмотрѣнію тѣхъ результатовъ, къ какимъ они приводятъ: приходится разрѣшить слѣдующіе вопросы:

1. Вліяніе концентраціи.
2. Вліяніе степени наполненія.
3. Вліяніе природы раствореннаго вещества.
4. Вліяніе природы растворителя.

Изъ этихъ четырехъ вопросовъ только три могутъ быть здѣсь разсмотрѣны, такъ какъ отвѣтъ на послѣдній изъ нихъ можетъ быть найденъ лишь посредствомъ сравненія нѣсколькихъ растворителей. Поэтому разсмотрѣніе вліянія природы растворителя должно быть отложено до разбора данныхъ, полученныхъ съ сѣрнистымъ ангидридомъ.

Что касается вліянія концентраціи на критическую температуру раствора, то уже поверхностное сравненіе чиселъ доказываетъ, что это вліяніе въ дѣйствительности весьма значительно. Для примѣра достаточно указать на то, что прибавка 0,78 гр. мочевины къ 100 гр. амміака (что соответствуетъ приблизительно концентраціи $\frac{1}{10}$ норм.) повышаетъ критическую температуру на $3,20^\circ$, прибавка же 4,2 гр. того же вещества къ 100 гр. амміака (соответствующая приблизительно $\frac{3}{4}$ норм. раствора) вызываетъ по-

вышеніе въ $13,8^{\circ}$! Критическая температура составляет, слѣдовательно, въ дѣйствительности весьма чувствительный реагентъ на нѣкоторыя (трудно летучія) примѣси, что находится въ полномъ согласіи съ данными Книтша ¹⁾, а также и Пиктэ и Альтшуля ²⁾.

Относительно количественной связи, существующей между концентраціей раствора и его критической температурой, обратимся къ рис. 7 табл. II, въ которомъ абсциссами обозначены концентраціи, а ординатами соответствующія имъ критическія температуры. Стрѣлки, проведенныя черезъ полученныя точки, обозначаютъ родъ исчезновенія мениска. Для примѣра выбранъ трифенилметанъ, въ виду того, что съ этимъ веществомъ слѣдано больше всего опредѣленій. На первый взглядъ точки кажутся разбѣянными по всей плоскости чертежа; если однако принять во вниманіе тѣ точки, которыя соответствуютъ исчезновенію мениска по срединѣ трубки и которыя обозначены на рисункѣ горизонтальными стрѣлками, то оказывается, что черезъ эти точки можно съ большіимъ приближеніемъ провести прямую. Отступленій, которыя бы указывали на изгибъ прямой, не замѣчается. Далѣе оказывается, что тѣ точки, которыхъ стрѣлки обращены внизъ, лежатъ надъ прямой, а подъ нею приходятся тѣ изъ точекъ, которыхъ стрѣлки обращены вверху.

Прямая линія отвѣчаетъ, какъ извѣстно, уравненію первой степени, а слѣдовательно связь между концентраціей раствора и его критической температурой можно выразить формулой:

$$\vartheta = \vartheta_0 + Kn \dots \dots \dots (1),$$

въ которой ϑ обозначаетъ критическую температуру раствора, ϑ_0 — критическую температуру чистаго растворителя, n концентрацію (количество грамммолекулъ вещества въ 100 гр. растворителя), а величина K —постоянную. Если въ L гр. растворителя растворено s гр. вещества, молекулярный вѣсъ котораго равенъ M , то

$$n = \frac{100 s}{ML}, \dots \dots \dots (2)$$

и уравненіе (1) принимаетъ форму:

$$\Delta = \vartheta - \vartheta_0 = K \frac{100 s}{ML},$$

¹⁾ Knitsch, Lieb. Ann. 259, 116 (1890); Zeitschr. phys. Chem. 16, 731 (1895).
²⁾ Pictet u. Altschul, Zeitschr. phys. Chem. 16, 26 (1895).

вполнѣ аналогичную извѣстной формулѣ Рауля, относящейся къ повышенію точки кипѣнія ¹⁾).

Величина K обозначаетъ въ данномъ случаѣ молекулярное повышение критической температуры; для краткости я буду называть въ дальнѣйшемъ эту величину «коэффициентомъ концентраціи» или просто «коэффициентомъ».

Въ таблицахъ 7—22 приведены и коэффициенты концентраціи. Просматривая полученныя числа, мы замѣчаемъ, что для каждаго вещества въ отдѣльности коэффициенты мало разнятся другъ отъ друга въ тѣхъ случаяхъ, когда менискъ исчезаетъ по срединѣ трубки. Уклоненія отъ средняго результата составляютъ нѣсколько процентовъ, и такъ какъ они то положительны, то отрицательны, независимо отъ концентраціи растворовъ, то ихъ можно приписать погрѣшностямъ опыта. Слѣдовательно, формула (1) согласуется съ наблюденіями въ предѣлахъ изслѣдованныхъ концентрацій (до $\frac{1}{1}$ норм).

Въ тѣхъ случаяхъ, когда менискъ не исчезаетъ по срединѣ, наблюдаются значительныя разницы: коэффициентъ концентраціи является слишкомъ большимъ, если менискъ исчезаетъ внизу, или слишкомъ малымъ, когда менискъ исчезаетъ въ верхней части трубки. Вообще можно замѣтить, что уклоненія отъ средней величины тѣмъ больше, чѣмъ больше данная степень наполненія разнится отъ «критической».

Этотъ результатъ можно выразить и такъ: если степень наполненія меньше критической, то наблюдаемая температура исчезновенія мениска выше критической температуры, если же наполненіе слишкомъ велико, то наблюдаемая температура ниже критической.

Такимъ образомъ вліяніе степени наполненія на критическую температуру растворовъ существенно разнится отъ вліянія того же фактора на критическую температуру чистыхъ веществъ: для чистаго амміака найдено (стр. 31), согласно съ теоріей Столѣтова, что температура исчезновенія (θ) повышается по мѣрѣ увеличенія степени наполненія, достигая максимума при критическомъ наполненіи и падая при дальнѣйшемъ увеличеніи степени наполненія; здѣсь же она падаетъ безпрерывно.

¹⁾ Raoult, Compt. Rend. 87, 167 (1878).

Критическая температура растворовъ не представляетъ особенной точки кривой относительно степени наполненія.

Вліяніе степени наполненія на критическую температуру растворовъ подвергнуто систематическому изслѣдованію въ растворахъ въ сѣрнистомъ ангидридѣ ¹⁾. На основаніи данныхъ, полученныхъ для сѣрнистаго ангидрида, будетъ въ послѣдствіи доказано, что это вліяніе вполне согласно съ теоріей; подобно тому, какъ оказалось возможнымъ предвидѣть ²⁾ вліяніе степени наполненія на критическую температуру чистыхъ веществъ (на основаніи теоріи, данной Эндрьюсомъ ³⁾ для одного тѣла), точно также можно на основаніи теоріи Ванъ деръ Ваальса и Дюгема ⁴⁾, относящейся къ смѣсямъ, вполне объяснить вліяніе степени наполненія на критическую температуру растворовъ.

Покаместъ можно довольствоваться слѣдующими указаніями: вообразимъ снова двѣ трубочки одинаковаго объема и равной концентрации, но не одинаковой, хотя и не очень разнящейся степени наполненія: первая— α_1 , вторая— α_2 . Менискъ пусть исчезаетъ въ первой внизу при температурѣ ϑ_1 , во второй вверху трубки, при температурѣ ϑ_2 ; значить: $\alpha_1 < \alpha_2$. Въ моментъ исчезновенія мениска концентрація жидкой фазы во второй трубкѣ равна концентраціи парообразной фазы въ первой, но отнюдь не концентраціи жидкой фазы въ первой. Въ виду трудной летучести раствореннаго вещества слѣдуетъ предположить, что оно преобладаетъ въ жидкой фазѣ. Отсюда слѣдуетъ, что жидкій растворъ въ первой трубкѣ (меньшаго наполненія) болѣе концентрированъ, чѣмъ во второй, и такъ какъ критическая температура возрастаетъ по мѣрѣ увеличенія концентрации, то она и должна въ первомъ случаѣ лежать выше, чѣмъ во второмъ, что вполне подтверждается опытомъ.

Вліяніе природы раствореннаго вещества. Относительно повышенія точки кипѣнія растворовъ извѣстно, что оно зависитъ для даннаго растворителя только отъ молекулярнаго вѣса раствореннаго вещества: «эквимолекулярныя количества повышаютъ температуру кипѣнія даннаго растворителя на одинаковую величину» — извѣстный законъ, высказанный впервые

¹⁾ Ср. гл. III.

²⁾ Столѣтовъ. loc. cit.

³⁾ Andrews, Pogg. Ann. Erg.-Band 5, 64 (1871).

⁴⁾ Ср. стр. 11.

Раулемъ ¹⁾. Разсмотримъ, на сколько этотъ законъ приложимъ къ повышенію «абсолютной» температуры кипѣнія растворовъ: представляетъ-ли коэффициентъ концентраціи величину постоянную, независящую отъ природы раствореннаго вещества, а повышение критической температуры коллигативное свойство ²⁾, или же оно зависитъ отъ строенія изслѣдуемыхъ веществъ?

Для рѣшенія этого вопроса полученные для растворовъ въ аміакъ коэффициенты концентраціи K сопоставлены въ ниже слѣдующей таблицѣ 23. Для сравненія указаны въ столбцѣ E : молекулярныя повышенія температуры кипѣнія тѣхъ же растворовъ, найденныя Франклиномъ и Краусомъ ³⁾, а, кромѣ того, молекулярныя вѣса и точки кипѣнія изслѣдованныхъ веществъ. (См. табл. на стр. 50).

Числа, помѣщенные въ таблицѣ, представляютъ на первый видъ довольно пеструю картину: ихъ необходимо однако подвергнуть критикѣ ⁴⁾.

Изслѣдованныя вещества можно распредѣлить на основаніи величины ихъ коэффициентовъ на три группы:

1. Вещества съ самымъ меньшимъ коэффициентомъ: нафталинъ и камфора; это вещества весьма летучія, сублимирующіяся уже при обыкновенной температурѣ;

2. Вещества, которыхъ коэффициенты заключаются въ предѣлахъ отъ 212 до 275: углеводороды, амины и мочевины; это тѣла, которыя и въ другихъ отношеніяхъ представляютъ типъ нормальный въ растворахъ; реакція съ растворителемъ здѣсь почти совсѣмъ невѣроятна;

3. Вещества, у которыхъ коэффициентъ больше; это кислородныя соединенія: спирты, кетоны и эфиръ винной кислоты. Относительно этой группы слѣдуетъ однако замѣтить слѣдующее:

а) что гидроксильныя соединенія вообще отличаются склонностью къ полимеризаціи ⁵⁾, особенно въ растворителяхъ, не содержащихъ гидроксильной группы ⁶⁾; въ этомъ случаѣ K должно

¹⁾ Raoult, Compt. Rend. 87, 167 (1878).

²⁾ Ostwald, Lehrb. allg. Chem. 1. 1122 (1891).

³⁾ Franklin and Kraus, Amer. Chem. Journ. 20, 820 (1898).

⁴⁾ При критическомъ разборѣ результатовъ я пользовался совѣтами П. И. Вальдена.

⁵⁾ Van't Hoff. Vorlesungen, 3, 15, 78; Guye, Arch. sc. phys. [3] 31, 1 (1894).

⁶⁾ Van't Hoff. Vorlesungen, 2, 52.

Таблица 23.

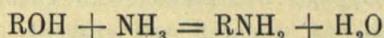
Коэффициенты растворовъ въ амміакѣ.

Вещество.	Формула.	Мол. вѣсъ.	Точ. кип. 1)	E	K
А. Углеводороды.					
1. Дифенилметанъ . . .	$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	168	261	—	166
2. Трифенилметанъ . . .	$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	244	359	—	275
3. Нафталинъ	C_{10}H_8	128	217	—	114
4. Антраценъ	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	178	>360	—	212
5. Фенантренъ	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	178	340	—	202
					218
В. Амины.					
6. Дифениламинъ . . .	$\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	169	310	—	231
7. α -Нафтиламинъ . . .	$\text{NH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7)$	143	300	—	213
8. β -Нафтиламинъ . . .	$\text{NH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7)$	143	?	—	234
					226
С. Амиды кислотъ.					
9. Мочевина	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	60	?	3,11	213
Д. Алкоголи.					
10. α -Нафтолъ	$\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})$	144	279	—	>219
11. β -Нафтолъ	$\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})$	144	287	—	280
12. Резорсинъ	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	110	280	3,52	<318
Е. Кетоны.					
13. Бензиль	$\text{C}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	210	?	—	391
14. Антрахионъ	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$	208	374	—	>323
15. Камфора	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	152	204	—	81
Ф. Эфиры.					
16. Метил. эфиръ <i>d</i> -винной кисл.	$\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	178	280	—	403

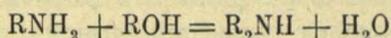
1) Landolt-Börnstein. Tabellen, стр. 163. Berlin, 1894.

было бы получиться меньше нормального, на дѣлѣ же оно больше;

б) тѣла, содержащія гидроксильную или карбонильную группу, могутъ съ амміакомъ вступать въ химическую реакцію, напр. по схемѣ:



или



Такая реакція примѣняется на самомъ дѣлѣ въ технику для полученія нафтиламина изъ нафтола ¹⁾. Очевиднымъ слѣдствіемъ такого рода реакціи является увеличеніе количества частицъ, находящихся въ растворѣ (т. е. величины *n* въ формулѣ 1 на стр. 46), и этого обстоятельства совершенно достаточно для того, чтобы объяснить увеличеніе повышенія критической температуры Δ и коэффициента *K*, вычисленнаго по этому повышенію. Это предположеніе укрѣпляется еще больше тѣмъ фактомъ, что большинство взрывовъ произошло какъ разъ съ веществами третьей группы, вѣроятно вслѣдствіе дѣйствія образовавшейся воды на стекло (ср. напр. табл. 14).

Если, слѣдовательно, оставить покажѣсть въ сторонѣ вещества легко летучія и такія, которыя реагируютъ съ растворителемъ, то нужно придти къ заключенію, что молекулярное повышеніе критической температуры не зависитъ отъ природы раствореннаго вещества; для растворовъ въ жидкомъ амміакѣ эта величина равна въ среднемъ 219.

Всетаки, нельзя не сознаться въ томъ, что вывести такого рода заключеніе было бы пока весьма рискованно, если бы послѣдующія опредѣленія съ сѣрнистымъ ангидридомъ, какъ растворителемъ, не оправдали съ гораздо большею точностью высказаннаго здѣсь заключенія (ср. табл. 43).

¹⁾ Ср. Бейльштейнъ, Handbuch d. org. Chem. стр. 2. 591 (1896) а также работы: Merz und Weith. Berl. Ber. (1880); 13, 1298; Benz, Berl. Ber. 16. 8 (1883); Zincke, Berl. Ber. 16, 889 (1883).

ГЛАВА III.

Сѣрнистый ангидридъ какъ растворитель.

1. Сѣрнистый ангидридъ. Это вещество отличается, какъ и амміакъ, устойчивостью при высокой температурѣ; оно въ равной степени обладаетъ свойствомъ растворять различные неорганическія вещества ¹⁾. Сжиженіе сѣрнистаго ангидрида совершается еще легче, чѣмъ амміака, и, кромѣ того, онъ представляетъ по сравненію съ послѣднимъ и то удобство, что имѣется въ продажѣ въ довольно чистомъ видѣ. Правда, критическая температура сѣрнистаго ангидрида лежитъ на 25° выше критической температуры амміака ²⁾, но зато его критическое давленіе гораздо меньше (около 80 атмосферъ) ³⁾,—обстоятельство весьма вѣское по отношенію къ возможности взрывовъ. И дѣйствительно, слѣдуетъ замѣтить, что при опытахъ съ сѣрнистымъ ангидридомъ не случилось ни разу взрыва: это обстоятельство и позволило изслѣдовать этотъ растворитель гораздо полнѣе и систематичнѣе, чѣмъ амміакъ. Наконецъ, и въ химическомъ отношеніи сѣрнистый ангидридъ гораздо недѣятельнѣе амміака: самъ обладая кислотнымъ характеромъ, онъ не способенъ къ соединенію съ кислотными веществами.

Примѣнялся продажный сѣрнистый ангидридъ ⁴⁾ очень хорошаго качества, тотъ же самый препаратъ, который уже нѣсколько разъ употреблялся въ здѣшней лабораторіи для различныхъ изслѣдованій. Онъ перегонялся прямо изъ бомбы черезъ хлористый кальцій, сѣрную кислоту и вату и сохранялся въ толстостѣнныхъ бутылкахъ отъ сельтерской воды надъ фосфорнымъ ангидридомъ. Затѣмъ онъ еще разъ отгонялся въ бутылку, снабженную стекляннымъ краномъ и оттуда получался по мѣрѣ надобности. Наполненіе трубокъ происходило, какъ при амміакѣ. Чтобы избѣгнуть слишкомъ сильнаго давленія бутылка съ сѣрнистымъ ангидридомъ охлаждалась заранѣе до 0°.

Опредѣлена удѣльная электропроводность очищеннаго такимъ образомъ сѣрнистаго ангидрида; она оказалась равной $0,15 \times 10^{-5}$ до $0,25 \times 10^{-5}$. Хотя эта величина превышаетъ электропроводность со-

¹⁾ Вальденъ, Berl. Ber. 32, 2863 (1899).

²⁾ 156,0° по Кальете и Матіасу, Compt. Rend. 104, 1563 (1887).

³⁾ 78,9 атмосфер. по Заіончевскому, Vbl. 3, 741 (1879).

⁴⁾ Полученный отъ фирмы: Акц. Общ. Хим. Промышл. въ Рейнау.

вершенно чистаго сѣрнистаго ангидрида ¹⁾, но не подлежитъ однако сомнѣнiю, что причина разницы кроется въ загрязненiяхъ электродовъ сосуда (воздухъ, влага), отъ которыхъ освободиться весьма трудно.

Сначала опредѣлена критическая температура чистаго сѣрнистаго ангидрида при различныхъ степеняхъ наполненiя. Постановка опытовъ была такая же, какъ при опытахъ съ аммиакомъ. Примѣнялся термометръ, раздѣленный на десятыя доли градуса. Результаты помѣщены въ ниже слѣдующей таблицѣ; обозначенiя тѣ же, какъ и на стр. 28 и 33. Графически влiяние наполненiя на критическую температуру представлено на рис. 8 табл. III. Абсциссы обозначаютъ степень наполненiя, ординаты—наблюдаемую критическую температуру. Верхнiя точки указываютъ моментъ исчезновенiя мениска, нижнiя—моментъ обратнаго появленiя его; точки, лежащiя по срединѣ, показываютъ среднюю температуру. Родъ исчезновенiя мениска обозначенъ и здѣсь стрѣлками.

Таблица 24.

Сѣрнистый ангидридъ: влiяние степени наполненiя.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	ϑ_1	ϑ_2	ϑ
↓ 152	0,25	154,69	154,59	154,64
↓ 153	0,28	156,19	156,04	156,11
↓ 154	0,31	156,69	156,65	156,67
↘ 155	0,33	156,71	156,69	156,70
↔ 156	0,36	156,68	156,67	156,67
↔ 157	0,38	156,69	156,67	156,68
↗ 158	0,41	156,59	156,49	156,54
↑ 159	0,45	156,27	156,10	156,18
↑ 161 ²⁾	0,49	154,64	154,31	154,47
↑ 160	0,50	154,34	154,00	154,17

¹⁾ Изв. Имп. Акад. Наукъ. Спб. [5] 15, стр. 24 (1901).

²⁾ Въ трубку 161 попалъ случайно воздухъ; какъ изъ данныхъ, однако, видно, небольшая примѣсь воздуха не влiяетъ существенно на ϑ_0 .

Приведенныя выше числа и ходъ кривой, изображенной на рис. 8 табл. III, оправдываютъ еще точнѣе, чѣмъ при амміакѣ, теорію Столѣтова: и здѣсь критическая температура (или, точнѣе, температура исчезновенія мениска) возрастаетъ сначала по мѣрѣ увеличенія степени наполненія, достигаетъ максимума, а затѣмъ понижается. Въ довольно значительномъ промежуткѣ наполненій, а именно отъ 0,31 до 0,42 она оказывается независимой отъ степени наполненія.

Ходъ кривой доказываетъ, съ другой стороны, что примѣненный сѣрнистый ангидридъ былъ въ дѣйствительности чистъ, такъ какъ въ смѣсяхъ (и въ растворахъ) критическая температура вообще не совпадаетъ съ точкой максимума кривой.

Кромѣ приведенныхъ выше, произведены въ теченіе опытовъ съ растворами для контроля многократныя опредѣленія критической температуры чистаго сѣрнистаго ангидрида. Въ нижеслѣдующей таблицѣ приведены тѣ изъ нихъ, въ которыхъ менискъ исчезалъ въ средней части трубки (опыты при критическомъ наполненіи). Среднимъ числомъ получается изъ этихъ опредѣленій критическая температура чистаго сѣрнистаго ангидрида равной $156,67^{\circ}$, или по приведеніи къ нормальному термометру: $157,26^{\circ} \pm 0,2^{\circ}$.

Данныя, имѣющіяся въ литературѣ относительно критической температуры сѣрнистаго ангидрида, расходятся довольно сильно между собою, какъ видно изъ таблицы 26.

Таблица 25.

Сѣрнистый ангидридъ.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	ϑ_1	ϑ_2	ϑ
←→182	0,39	156,73	156,69	156,71
←→188	0,37	156,63	156,63	156,63
←→194	0,38	156,69	156,68	156,68
←→206	0,38	156,65	156,62	156,63
←→212	0,37	156,70	156,70	156,70
←→304	0,39	156,77	156,70	156,73
←→330	0,38	156,61	156,61	156,61
				$\vartheta_0 = 156,67$

Таблица 26.

Критическая температура сѣрнистаго ангидрида.

А в т о р ь	Годъ.	ϑ_0
Заюнчевскій ¹⁾	1879	155,4
Ладенбургъ ²⁾	1878	157—161
Дрионъ ³⁾	1859	157,0
Кларкъ ⁴⁾	1880	157,0
Жукъ ⁵⁾	1881	155,0
Кальетэ и Матисъ ⁶⁾	1887	156,0

Изъ всѣхъ приведенныхъ результатовъ получается въ среднемъ:

$$\vartheta = 156,6,$$

результатъ, довольно близко подходящій къ полученному мною.

2. Растворы. Далѣе произведены опыты съ растворами, которыхъ результаты помѣщены въ нижеслѣдующихъ таблицахъ. Относительно обозначеній см. стр. 28 и 33. Температуры показаны по отношенію къ примѣненному термометру съ дѣлениями въ $\frac{1}{10}$ доли градуса. Поправка на нормальный термометръ не произведена.

Относительно среднихъ величинъ для K см. стр. 79. Точки плавленія, заключенныя въ скобки, взяты изъ «таблицъ» Ландольта и Бернштейна.

Таблица 27.

Трифенилметанъ $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; мол. вѣсъ 244; т. пл. $91,9^\circ$ (92°).

I.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↘ 162	0,34	—	—	156,70	—	—
↓ 163	0,34	0,477	0,00195	158,96	2,26	1160
↘ 165	0,35	0,779	0,00319	160,49	3,79	1190
↘ 164	0,36	1,38	0,00564	162,57	5,87	1040

¹⁾ Заюнчевскій, Bbl. 3, 741 (1879).

²⁾ Ladenburg; Berl. Ber. 11, 818 (1878).

³⁾ Drion, An. ch. et phys. [3], 56, 221 (1859).

⁴⁾ Clark, Phil. Mag. [5] 10, 149 (1880).

⁵⁾ Жукъ, Ж. Р. Ф. О. 412 [2] 13, (1881).

⁶⁾ Cailletet et Mathias, C. R. 104, 1563 (1887).

ТАБЛИЦА 27.

II.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→182	0,39	—	—	156,71	—	—
↗ 186	0,41	0,499	0,00205	158,34	1,63	798
↗ 184	0,39	0,595	0,00244	158,65	1,94	796
↗ 183	0,41	0,857	0,00351	159,31	2,60	740
↑ 185	0,43	1,60	0,00658	161,18	4,47	681
↑ 187	0,46	2,42	0,00993	162,45	5,74	578

III.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→250	0,35	—	—	156,72	—	—
←→254	0,38	0,615	0,00252	159,06	2,34	928
←→262	0,38	1,000	0,00410	160,60	3,88	946
←→265	0,40	1,545	0,00633	162,65	5,93	939
←→266	0,40	2,092	0,00858	164,50	7,78	908
←→275	0,41	2,680	0,01098	166,84	10,12	921 ¹⁾
						$K=928$

Растворы окрашены въ зеленоватый цвѣтъ. Такъ какъ точка плав. согласовалась съ данной въ литературѣ, то препаратъ признанъ былъ чистымъ. Послѣ выполнения опытовъ появилась работа Ульмана²⁾: оказалось, что употребленный мною препаратъ даетъ окрашивание съ сѣрной кислотой. Чистый препаратъ, полученный П. И. Вальденомъ, показалъ точку плавления 95°. Съ этимъ препаратомъ произведены слѣдующія опредѣленія:

¹⁾ Получено посредствомъ интерполяціи изъ табл. 44.

²⁾ Ullman, Berl. Ber. 35, 1810. (1902).

ТАБЛИЦА 27.

IV.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→385	0,38	—	—	156,81	—	—
←→386	0,38	0,356	0,00146	157,99	1,18	808
←→387	0,39	0,882	0,00361	159,52	2,71	750
←→388	0,39	1,77	0,00728	162,27	5,46	750
						$K=769$

ТАБЛИЦА 28.

Нафталинъ $C_{10}H_8$, мол. вѣс. 128; т. плав. 81° ($79,2^\circ$).

I.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↙ 162	0,34	—	—	156,70	—	—
↙ 170	0,34	0,280	0,00218	157,67	0,97	444
↙ 171	0,34	0,950	0,00743	159,10	2,40	324
↙ 169	0,36	1,38	0,0108	160,68	3,98	370

II.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→194	0,38	—	—	156,68	—	—
↗ 195	0,40	0,462	0,00361	157,82	1,14	315
↗ 197	0,41	0,911	0,00711	159,12	2,44	343
↗ 199	0,41	1,31	0,0103	160,20	3,52	344
↑ 196	0,45	1,52	0,0119	159,69	3,01	253
↑ 198	0,44	2,00	0,0156	161,35	4,67	299

III.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→277	0,36	—	—	156,70	—	—
←→282	0,39	0,427	0,00334	158,05	1,35	405
←→287	0,37	1,216	0,00950	160,58	3,88	408
←→297	0,39	1,936	0,01513	162,63	5,93	392
295	0,39	2,464	0,01925	164,28	7,58	394 ¹⁾
						$k=400$

Цвѣтъ растворовъ зеленый.

Т А Б Л И Ц А 29.

Антраценъ $C_{14}H_{10}$; мол. вѣсъ 178; т. пл. 204° (200°); перекристаллизованъ изъ спирта.

I.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↘ 162	0,34	—	—	156,70	—	—
↓ 167	0,34	1,01	0,00567	162,29	5,59	986
↙ 166	0,34	1,10	0,00619	161,61	4,91	792
↘ 168	0,36	1,37	0,00771	163,76	7,06	916

II.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→188	0,37	—	—	156,63	—	—
←→192	0,39	0,199	0,00112	157,42	0,79	705
←→189	0,39	0,352	0,00198	157,89	1,26	637
↗ 190	0,40	0,860	0,00483	159,87	3,24	670
↗ 193	0,43	1,33	0,00750	161,06	4,43	592
↑ 191	0,43	1,41	0,00794	161,46	4,83	608

¹⁾ Получено посредствомъ интерполяціи изъ табл. 45.

III.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→304	0,38	—	—	156,69	—	—
←→305	0,37	0,445	0,00250	158,65	1,96	783
←→310	0,39	0,944	0,00531	160,60	3,91	738
←→320	0,40	1,477	0,00830	162,68	5,99	722 ¹⁾
←→323	0,40	2,113	0,01186	165,47	8,78	739
←→329	0,40	2,478	0,01393	166,58	9,89	710
						$K=738$

Трудно растворимъ на холоду, легко при нагрѣваніи, растворы окрашены въ оранжевый цвѣтъ, который остается безъ перемѣны выше крит. темп.

ТАБЛИЦА 30.

Фенатренъ $C_{10}H_{14}$; мол. вѣсъ 178, т. пл. 101° (100°).

I.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→249	0,36	—	—	156,62	—	—
←→237	0,39	0,787	0,00443	159,81	3,19	721
←→238	0,39	1,33	0,00746	162,13	5,51	738
↗ 239	0,41	1,82	0,01023	163,17	6,55	641

II.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↗ 361	0,41	—	—	156,66	—	—
↗ 362	0,41	0,631	0,00355	158,72	2,06	581
↑ 364	0,46	0,760	0,00428	157,99	1,33	310
↑ 363	0,44	1,59	0,00893	160,40	3,74	419
↑ 366	0,54	1,66	0,00931	155,70	-0,96	—
↑ 365	0,48	1,82	0,0103	160,61	3,95	—
						$K=729$

Растворы окрашены въ желтый цвѣтъ.

¹⁾ Получено посредствомъ интерполяціи изъ табл. 46.

ТАБЛИЦА 31.

Камфора $C_{10}H_{16}O$; мол. вѣсъ 152; т. пл. 174° (175°).

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→249	0,36	—	—	156,59	—	—
←→247	0,38	0,991	0,00652	159,34	2,75	421
↗ 248	0,39	1,08	0,00711	159,51	2,92	411
↗ 246	0,40	1,83	0,0120	161,35	4,76	396
						$K=421$

Растворы безцвѣтны.

ТАБЛИЦА 32.

Дифениламинъ $NH(C_6H_5)_2$; мол. вѣсъ 169; точка пл. 55° (54°).

I.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↘ 181	0,33	—	—	156,70	—	—
↓ 173	0,34	0,587	0,00347	160,25	3,55	1020
↘ 174	0,36	1,06	0,00628	162,37	5,67	902
↘ 172	0,37	1,80	0,0106	165,96	9,26	869

II.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→200	0,39	—	—	156,70	—	—
↑ 202	0,43	0,344	0,00204	157,76	1,06	520
↑ 203	0,43	0,880	0,00521	159,76	3,06	587
↑ 204	0,45	1,30	0,00769	160,73	4,03	524
↑ 201	0,45	1,30	0,00771	160,26	3,56	462
↑ 205	0,47	2,95	0,0175	165,42	8,72	500
						$K=775$

Растворы окрашены въ красно-бурый цвѣтъ, при нагрѣваніи окраска переходитъ въ ясно-желтую, причемъ вблизи критической темп. паръ становится тоже окрашеннымъ. Цвѣтъ раствора не мѣняется при переходѣ черезъ крит. темп.

Таблица 33.

α -Нафтаминъ $\text{NH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7)$; мол. вѣс. 142; т. пл. $50,6^\circ$ (50°).

I.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ρ	Δ	K
←→181	0,33	—	—	156,70	—	—
↓ 179	0,33	0,218	0,00152	158,14	1,44	946
↘ 180	0,36	1,02	0,00711	162,70	6,00	843
↘ 178	0,38	2,52	0,0176	170,25	13,55	769

II.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ρ	Δ	K
←→212	0,37	—	—	156,70	—	—
↗ 213	0,40	0,461	0,00322	158,81	2,11	655
↑ 215	0,42	0,733	0,00513	159,78	3,08	601
↑ 214	0,43	1,10	0,00769	161,08	4,38	570
↑ 216	0,43	1,34	0,00938	162,29	5,59	596
↑ 217	0,46	1,74	0,0122	162,65	5,95	489
						K=712

Растворы окрашены въ красно-бурый цвѣтъ; выше крит. темп. окраска не перемѣняется.

Таблица 34.

β -Нафтаминъ $\text{NH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7)$; мол. вѣс. 142; т. пл. 113° (112°).

I.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ρ	Δ	K
←→218	0,36	—	—	156,66	—	—
↗ 219	0,40	0,344	0,00240	158,29	1,63	679
←→220	0,38	0,679	0,00474	160,44	3,78	796
←→221	0,39	1,26	0,00879	163,41	6,75	769

ТАБЛИЦА 34.

II.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ρ	Δ	K
↑ 331	0,40	—	—	156,86	—	—
↑ 333	0,42	0,679	0,00474	159,50	2,64	556
↑ 332	0,41	0,755	0,00528	160,05	3,19	603
↑ 334	0,46	0,940	0,00656	159,62	2,76	421
↑ 336	0,46	1,83	0,0128	163,41	6,55	511
↑ 335	0,47	2,11	0,0147	164,28	7,42	503
						$K=782$

Растворы окрашены, какъ растворы α -нафтиламина: см. табл. 33.

ТАБЛИЦА 35.

Резорсинъ $C_6H_4(OH)_2$; мол. вѣсъ 110; т. пл. 110,6° (110°).

I.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ρ	Δ	K
←→ 218	0,36	—	—	156,65	—	—
↗ 228	0,41	0,655	0,00596	159,99	3,34	561
←→ 229	0,38	1,22	0,0111	163,89	7,24	650
↗ 230	0,41	1,78	0,0161	166,26	9,61	594

II.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ρ	Δ	K
↑ 343	0,42	—	—	156,54	—	—
↑ 344	0,42	0,586	0,00542	159,57	3,03	559
↗ 345	0,41	1,21	0,0110	162,91	6,37	580
↑ 346	0,44	1,51	0,0138	161,62	5,08	369
↑ 347	0,45	2,43	0,0221	167,64	11,10	503
↑ 348	0,46	2,62	0,0239	168,03	11,49	482
						$K=650$

Трудно растворимъ на холоду, легко при нагрѣваніи. Горячій растворъ выдѣляетъ при охлажденіи прекрасныя иглы резорцина. Растворы окрашены въ желто-зеленый цвѣтъ.

ТАБЛИЦА 36.

Гидрохинонъ $C_6H_4(OH)_2$; мол. вѣсъ 110; точка пл. $169,5^\circ$ (169°).

I.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→ 218	0,36	—	—	156,66	—	—
←→ 222	0,38	0,889	0,00808	162,09	5,43	671
↗ 223	0,40	1,22	0,0111	163,26	6,60	594
↗ 224	0,41	2,18	0,0198	167,90	11,24	567

II.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↑ 337	0,41	—	—	156,59	—	—
↑ 338	0,43	0,918	0,00836	161,03	4,44	531
↑ 339	0,43	1,69	0,0153	164,15	7,56	493
↑ 340	0,46	2,05	0,0187	165,83	9,24	495
↑ 341	0,45	2,41	0,0219	167,92	11,33	517
↑ 342	0,47	3,35	0,0304	170,85	14,26	468
						K=671

Трудно растворимъ на холоду; растворы окрашены въ желто-зеленый цвѣтъ.

ТАВЛИЦА 37.

α -Нафтолъ $C_{10}H_7(OH)$; мол. вѣсъ 144, т. пл. 91° (94°).

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→249	0,36	—	—	156,60	—	—
←→243	0,37	0,510	0,00331	159,17	2,57	774
←→244	0,39	0,935	0,00607	160,79	4,19	690
←→245	0,40	1,86	0,0121	164,70	8,10	670
						$K=711$

Растворы окрашены въ желтый цвѣтъ.

ТАВЛИЦА 38.

β -Нафтолъ $C_{10}H_7(OH)$; мол. вѣс. 144; т. пл. 122° (122°).

I.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↘ 181	0,33	—	—	156,70	—	—
↓ 176	0,34	0,410	0,00284	159,45	2,75	966
↘ 175	0,35	1,32	0,00916	164,70	8,00	873
↓ 177	0,36	1,49	0,0104	164,55	7,85	757

II.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→206	0,38	—	—	156,63	—	—
↗ 209	0,41	0,241	0,00167	157,71	1,08	644
↗ 210	0,40	0,503	0,00349	158,91	2,28	653
↗ 211	0,40	0,574	0,00399	159,17	2,54	637
↗ 208	0,42	0,713	0,00495	159,46	2,83	571
↑ 207	0,48	1,52	0,0105	160,72	4,09	388
						$K=701$

Растворы окрашены въ желтый цвѣтъ.

ТАБЛИЦА 39.

Бензилъ $C_2O_2(C_6H_5)_2$; мол. вѣсъ 210; т. пл. 88° (95°).

I.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→249	0,36	—	—	156,63	—	—
←→234	0,38	0,698	0,00333	159,61	2,98	896
←→235	0,39	1,27	0,00607	162,16	5,53	912
←→236	0,40	2,06	0,00982	165,80	9,17	933

II.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
↗ 355	0,41	—	—	156,62	—	—
↑ 356	0,43	0,916	0,00435	159,69	3,07	706
↑ 357	0,43	0,975	0,00464	159,65	3,03	653
↑ 358	0,45	1,34	0,00635	160,44	3,82	601
↑ 360	0,45	1,51	0,00718	160,81	4,19	583
↑ 359	0,48	2,38	0,0113	161,87	5,25	464
						$K=914$

Растворы окрашены въ желтоватый цвѣтъ. Въ виду большой разницы точки плавленія отъ указанной въ литературѣ произведенъ рядъ опредѣленій съ чистымъ препаратомъ, точка плавленія котораго: 94° .

III.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	Δ	K
←→385	0,38	—	—	156,81	—	—
←→389	0,38	0,978	0,00446	160,45	3,64	782
←→390	0,39	1,96	0,00932	164,15	7,34	787
←→391	0,39	2,28	0,01086	165,87	8,76	805
						$K=791$

ТАВЛИЦА 40.

Антрахинонъ $C_{14}H_8O_2$; мол. вѣсъ 208.

I.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ε	Δ	K
←→218	0,36	—	—	156,64	—	—
←→231	0,38	0,644	0,00310	159,76	3,12	1008
←→232	0,39	0,879	0,00423	160,71	4,07	963
↗ 233	0,42	1,73	0,00830	163,19	6,55	789

II.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ε	Δ	K
↑ 349	0,40	—	—	156,61	—	—
↗ 350	0,40	0,552	0,00265	158,77	2,16	815
↑ 351	0,42	1,13	0,00542	160,85	4,24	783
↑ 352	0,44	1,76	0,00845	162,35	5,74	679
↑ 354	0,45	2,24	0,0108	163,63	7,02	650
↑ 353	0,47	2,80	0,0135	164,80	8,19	607
						$K=985$

Трудно растворимъ на холоду, легко при нагрѣваніи. Растворы окрашены въ зеленоватый цвѣтъ.

ТАВЛИЦА 41.

Метилловый эфиръ d -винной кислоты $C_2H_2(OH)_2(COOCCH_3)_2$; мол. вѣсъ 178; т. пл. 46° (48°); т. кип. 170° .

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ε	Δ	K
←→249	0,36	—	—	156,61	—	—
←→240	0,38	0,467	0,00262	158,50	1,89	721
↗ 241	0,41	2,90	0,0163	168,09	11,48	704
←→242	0,40	2,94	0,0165	168,67	12,06	731
						$K=726$

Трудно растворимъ на холоду; растворы безцвѣтны.

Таблица 42.

Мочевина $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; мол. вѣсъ 60,1; т. пл. $131,8^\circ$ (132°).

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	φ	Δ	K
←→218	0,36	—	—	156,65	—	—
←→226	0,39	0,631	0,0105	> 160,42	3,77	> 359
←→225	0,40	1,19	0,0197	> 160,80	4,15	> 210
↗ 227	0,41	2,34	0,0390	> 165,0	8,35	> 214
						$K > 359$

Растворы безцвѣтны и сохраняются при обыкновенной температурѣ продолжительное время безъ видимаго измѣненія.

При нагрѣваніи однако появляется вблизи критической температуры другой жидкій слой, при чемъ критическая температура постоянно падаетъ; паденіе тѣмъ скорѣе, чѣмъ больше концентрація раствора. Въ таблицахъ указана поэтому первая температура, наблюдаемая при скоромъ нагрѣваніи.

При охлажденіи растворъ остается мутнымъ, выдѣлившійся жидкій слой затвердѣваетъ. Это указываетъ, что въ растворѣ произошла полная и необратимая реакція.

Результаты опредѣленій критической температуры растворовъ въ сѣрнистомъ ангидридѣ являются полнымъ отраженіемъ результатовъ, полученныхъ для растворовъ въ амміакѣ:

Прибавленіе трудно летучаго вещества значительно повышаетъ критическую температуру растворителя: это повышеніе въ растворахъ въ сѣрнистомъ ангидридѣ гораздо больше (примѣрно въ 3 раза), чѣмъ въ амміакѣ; если полученные результаты изобразить графически, откладывая на оси абсциссъ концентраціи, а на оси ординатъ критическую температуры растворовъ (см. рис. 9 табл. III), то точки, соответствующія исчезновенію мениска въ средней части трубки, приходятся на прямой, между тѣмъ какъ тѣ трубки, въ которыхъ менискъ исчезалъ внизу, даютъ точки, лежащія надъ прямой, а тѣ, гдѣ онъ исчезалъ вверху, даютъ точки, лежащія ниже прямой; слѣдовательно, и здѣсь подтверждается фактъ, установленный раньше для

растворовъ въ амміакѣ: чѣмъ меньше степень наполненія, тѣмъ выше температура исчезновенія мениска; истинная критическая температура находится между критическими температурами наполненій бѣльшихъ и меньшихъ, чѣмъ критическое; коэффициенты концентраціи, вычисленные на основаніи формулы (1), стр. 46, независимы отъ концентраціи растворовъ.

Въ таблицѣ 43 на страницѣ 69 сопоставлены коэффициенты, полученные для растворовъ въ сѣрнистомъ ангидридѣ. Для сравненія къ нимъ присоединены и коэффициенты въ амміакѣ. Въ послѣднемъ столбцѣ таблицы указано отношеніе обоихъ коэффициентовъ для каждаго вещества.

Что касается молекулярныхъ вѣсовъ изслѣдованныхъ веществъ, то слѣдуетъ упомянуть о томъ, что неэлектролиты показываютъ при -8° нормальныя повышенія точки кипѣнія сѣрнистаго ангидрида; «молекулярное повышеніе» равно для этого растворителя 15,0 ¹⁾).

Обзоръ чиселъ, помѣщенныхъ въ таблицѣ 43, показываетъ, что и по отношенію къ сѣрнистому ангидриду изслѣдованныя вещества можно раздѣлить на три группы.

Къ первой принадлежатъ вещества легко летучія: нафталинъ и камфора; $K=400-421$.

Ко второй принадлежатъ вещества, коэффициентъ концентраціи которыхъ заключенъ въ предѣлахъ отъ 650 до 782; это самый многочисленный классъ, обнимающій углеводороды: антраценъ и фенантренъ, затѣмъ всѣ безъ исключенія амины и алкоголя и наконецъ: метиловый эфиръ винной кислоты, единственный представитель этого ряда соединеній, который былъ подвергнутъ изслѣдованію; большинство коэффициентовъ не много разнится отъ средней величины— $K=724$.

Къ третьей группѣ принадлежатъ вещества съ самымъ большимъ коэффициентомъ: $K=914-985$; это трифенилметанъ, бензилъ и антрахинонъ; слѣдуетъ однако замѣтить, что изъ этихъ трехъ соединеній два первыхъ оказались, къ сожалѣнію—на основаніи опредѣленій точки плавленія—не совсѣмъ чистыми (ср. примѣчанія къ табл. 27 и 39); точка плавленія антрахинона лежитъ слишкомъ высоко и не была поэтому опредѣлена.

Общій выводъ изъ этихъ данныхъ таковъ: для сѣрнистаго ангидрида подтверждается съ гораздо большей точностью, чѣмъ для

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 39, 568 (1902).

Таблица 43.

Сопоставленіе коэффиціентовъ концентраціи.

Вещество.	Формула.	Мол. вѣсь.	K		$\frac{K_{SO_2}}{K_{NH_3}}$
			въ NH ₃	въ SO ₂	
А. Углеводороды.					
1. Дифенилметанъ . . .	CH ₂ (C ₆ H ₅) ₂	168	166	—	—
2. Трифенилметанъ . . .	CH(C ₆ H ₅) ₃	244	275	769	3,37
3. Нафталинъ	C ₁₀ H ₈	128	114	(400)	3,51
4. Антраценъ	C ₁₄ H ₁₀	178	212	738	3,51
5. Фенантренъ	C ₁₄ H ₁₀	178	202	729	3,61
				745	
В. Амины.					
6. Дифениламинъ . . .	NH(C ₆ H ₅) ₂	169	231	775	3,35
7. α-Нафтиламинъ . . .	NH ₂ (C ₁₀ H ₇)	143	213	712	3,34
8. β-Нафтиламинъ . . .	NH ₂ (C ₁₀ H ₇)	143	234	782	3,34
				756	
С. Алкоголи.					
9. Резорсинъ	C ₆ H ₄ (OH) ₂	110	<318	650	>2,04
10. Гидрохинонъ	C ₆ H ₄ (OH) ₂	110	—	671	—
11. α-Нафтолъ	C ₁₀ H ₇ (OH)	144	>219	711	<3,25
12. β-Нафтолъ	C ₁₀ H ₇ (OH)	144	280	701	2,51
				683	
Д. Кетоны.					
13. Бензиль	C ₂ O ₂ (C ₆ H ₅) ₂	210	391	791	2,34
14. Антрахинонъ	C ₁₄ H ₈ O ₂	208	>323	985	<3,05
15. Камфора	C ₁₀ H ₁₆ O	152	81	(421)	5,20
Е. Эфиры.					
16. Эфиръ винной кисл.	C ₂ H ₃ (OH) ₂ (COOCH ₃) ₂	178	403	726	1,80
Ф. Амиды кислотъ.					
17. Мочевина	CO(NH ₂) ₂	60,1	213	>359	>1,68

растворовъ въ амміакѣ, независимость молекулярнаго повышения критической температуры отъ природы раствореннаго вещества. Вещества легко летучія составляютъ, однако, и здѣсь исключеніе изъ общаго результата.

Что касается разницъ коэффиціентовъ второй группы веществъ отъ средней величины (724), то ихъ можно покамѣсть всецѣло приписать погрѣшностямъ опыта; въ этомъ отношеніи я могу сослаться на то обстоятельство, что подобныя разницы случаются и въ практикѣ опредѣленій молекулярнаго вѣса по методу кипѣнія, который, безъ сомнѣнія, лучше выработанъ и легче примѣнимъ ¹⁾.

Среднимъ числомъ изъ вышеприведенныхъ данныхъ получается коэффиціентъ концентрации для растворовъ въ сѣрнистомъ ангидридѣ:

$$K = 724,$$

между тѣмъ какъ для амміака получено было нами число 219. Отношеніе обоихъ чиселъ:

$$\frac{K_{\text{SO}_2}}{K_{\text{NH}_3}} = 3,3,$$

отношеніе же молекулярныхъ вѣсовъ сѣрнистаго ангидрида и амміака равно 3,74. Многія изъ чиселъ, приведенныхъ въ последнемъ столбцѣ таблицы 43, близко подходятъ къ этой величинѣ. Если это совпаденіе не считать случайнымъ, то слѣдуетъ заключить, что:

«повышеніе критической температуры, вызываемое раствореніемъ одной грамммолекулы вещества въ 100 грамммолекулахъ какого-нибудь растворителя, есть величина постоянная, не зависящая ни отъ природы раствореннаго вещества, ни отъ природы растворителя».

Однако я охотно сознаюсь, что приведенный выше экспериментальный матеріалъ слишкомъ еще скуденъ и обремененъ слишкомъ большими ошибками опыта для того, чтобы этотъ послѣдній результатъ считать несомнѣннымъ.

¹⁾ Beckmann, Fuchs und Gernhardt, Zeitschr. phys. Chem. 18, 473 (1895).

3. Вліяніє степені наповненія. Въ виду большого удобства манипулюванія съ сѣрнистымъ ангидридомъ оказалось въ этомъ случаѣ возможнымъ подвергнуть вліяніє степені наповненія на критическую температуру растворовъ систематическому изслѣдованію. Слѣдовало приготовить рядъ трубочекъ одинаковой концентраціи но различной степені наповненія и опредѣлить для каждой изъ нихъ температуру исчезновенія мениска. Эта задача разрѣшена слѣдующимъ образомъ.

Въ трубки приблизительно равнаго діаметра вводилось изслѣдуемое вещество въ различномъ количествѣ, всякій разъ опредѣленномъ взвѣшиваніемъ. Вычислялось количество растворителя, требуемое для достиженія одинаковой концентраціи раствора во всѣхъ трубкахъ. Трубки взвѣшивались на точныхъ вѣсахъ, суживались въ мѣстѣ, предназначенномъ для запайки, какъ показано на рис. 4 табл. I и снабжались каучуковой трубкой и зажимомъ. Приспособленная такимъ образомъ трубка вводилась посредствомъ деревянной пробки въ шейку колбочки и уравнивалась на вѣсахъ для тарированія (съ точностью до 0,01 гр.); на чашку вѣсовъ клался при взвѣшиваніи еще узенькій капилляръ. Затѣмъ конденсировался въ трубкѣ сѣрнистый ангидридъ обыкновеннымъ образомъ. Когда количество растворителя казалось достаточнымъ, зажимъ закрывался, трубочка вынималась изъ охладительной смѣси, вытиралась весьма тщательнымъ образомъ и вставлялась снова въ шейку колбу. Свободное отверстіе каучуковой трубки закрывалось капилляромъ, колба съ трубкой ставилась на чашку вѣсовъ и избытокъ сѣрнистаго ангидрида выпускался медленной струей до тѣхъ поръ, пока желаемый вѣсъ не установился. Тогда трубочка запаивалась въ суженномъ мѣстѣ и взвѣшивалась еще разъ на точныхъ вѣсахъ.

Благодаря капилляру, испареніе сѣрнистаго ангидрида происходило очень спокойно, съ поверхности жидкости: потеря раствореннаго вещества была при такой постановкѣ опыта совершенно исключена, по крайней мѣрѣ въ опытахъ съ трифенилметаномъ и нафталиномъ. Желаемая концентрація устанавливалась такимъ образомъ съ приближеніемъ до 2% имѣющагося количества растворителя. Эта концентрація помѣщена въ заглавіи каждой серіи опытовъ, какъ «средняя концентрація». Кромѣ того въ третьемъ и четвертомъ столбцѣ таблицъ (°/о и *n*) указана точная концентрація каждой трубочки, опредѣленная взвѣшиваніемъ ея до и послѣ опыта. Въ столбцѣ Δ указана величина повышенія критической темпера-

туры, дѣйствительно наблюдаемая; для сравненія величина эта переведена на среднюю концентрацію растворовъ, поставленную въ заглавіи: если n —точная концентрація данной трубки, а n' —средняя концентрація всего ряда, то

$$\Delta_{\text{испр.}} = \frac{\Delta}{n} n'.$$

Такой расчетъ не долженъ внушать сомнѣній, такъ какъ: во-первыхъ разницы между дѣйствительной и средней концентраціей растворовъ не велики, а во-вторыхъ, какъ оказывается изъ сравненія данныхъ для K , пропорціональность повышенія критической температуры и концентраціи относится не только къ критическому наполненію, но—въ извѣстныхъ предѣлахъ—имѣетъ силу вообще для данной степени наполненія. Перечисленные на среднюю концентрацію величины повышенія показаны въ предпоследнемъ столбцѣ ($\Delta_{\text{испр.}}$

Вышеописанный методъ оказался непригоднымъ для антрацена. Это вещество почти нерастворимо въ сѣрнистомъ ангидридѣ при обыкновенной температурѣ. Поэтому при выпариваніи на вѣсахъ, вмѣсто спокойнаго испаренія съ поверхности жидкости, замѣчается кипѣніе раствора; при этомъ уносятся частички раствореннаго вещества, которыя при внимательномъ разсматриваніи можно различить въ капиллярѣ ¹⁾). Вслѣдствіе этого наполненіе трубокъ совершалось въ этомъ случаѣ по объему, т. е. по рассчитанной длинѣ столба жидкости. Потому-то точныя концентраціи въ этомъ случаѣ и разнятся болѣе, чѣмъ въ другихъ случаяхъ отъ среднихъ концентрацій. Однако и тутъ переведеніе повышенной критической температуры не можетъ внушать сомнѣнія, въ виду соображеній, высказанныхъ выше.

Относительно обозначеній отсылаемъ читателя къ указаніямъ, даннымъ на стр. 28 и 33. Ради полноты въ таблицахъ помѣщены и нѣкоторые изъ раньше выполненныхъ опытовъ, насколько концентраціи тогда примѣненные подходили къ даннымъ. Числа, напечатанныя курсивомъ, обозначаютъ, что въ этихъ опытахъ менискъ исчезалъ по серединѣ трубки.

¹⁾ Эти подозрительные опыты обозначены въ таблицѣ звѣздочкой *).

ТАБЛИЦА 44.

Трифенилметанъ $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; мол. в. 244; т. пл. $91,8^\circ$ (92°).
Средняя концентрація $0,615\%$ = $0,00252$ мол. на 100 гр. растворителя.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	Δ	$\Delta_{\text{испр.}}$	K
←→250	0,35	—	—	156,74	156,70	156,72	—	—	—
↓ 252	0,33	0,616	0,00252	159,95	159,80	159,87	3,15	3,14	1248
↓ 163	0,34	0,477	0,00195	159,00	158,96	158,98	2,26	2,92	1160
←→254	0,38	0,615	0,00252	159,09	159,04	159,06	2,34	2,34	928
↗ 184	0,39	0,595	0,00244	158,70	158,62	158,66	1,94	2,00	796
↗ 251	0,40	0,617	0,00253	158,99	158,91	158,95	2,23	2,23	881
↗ 186	0,41	0,499	0,00205	158,41	158,30	158,35	1,63	2,01	798
↑ 253	0,44	0,609	0,00250	158,30	158,20	158,25	1,53	1,54	613
↑ 255	0,44	0,613	0,00251	158,40	158,19	158,29	1,57	1,57	625

Средняя концентрація $1,000\%$ = $0,00410$ мол. на 100 гр. растворителя.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	Δ	$\Delta_{\text{испр.}}$	K
←→250	0,35	—	—	156,74	156,70	156,72	—	—	—
↓ 257	0,30	1,007	0,00413	163,99	163,50	163,74	7,02	6,97	1702
←→261	0,38	0,997	0,00409	160,61	160,60	160,60	3,88	3,89	949
←→262	0,38	1,000	0,00410	160,60	160,60	160,60	3,88	3,88	946
↗ 259	0,41	1,012	0,00415	160,29	160,22	160,25	3,53	3,53	851
↑ 183	0,41	0,857	0,00351	159,33	159,31	159,32	2,60	3,03	740
↑ 260	0,44	1,001	0,00410	159,20	159,00	159,10	2,38	2,38	580

ТАБЛИЦА 44.

Средняя концентрация $1,545^0/0 = 0,00633$ мол. на 100 гр. растворителя.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ испр.	K
↔276	0,36	—	—	156,72	156,70	156,71	—	—	—
↓ 258	0,31	1,561	0,00640	168,88	168,08	168,48	11,77	11,65	1841
↓ 263	0,33	1,552	0,00628	166,60	165,81	166,20	9,49	9,57	1512
↘ 164	0,36	1,380	0,00564	162,62	162,54	162,58	5,87	6,58	1040
↘ 256	0,37	1,553	0,00636	163,29	163,20	163,24	6,53	6,50	1027
↔265	0,40	1,545	0,00633	162,71	162,60	162,65	5,94	5,94	939
↗ 264	0,41	1,553	0,00637	162,02	161,99	162,00	5,29	5,26	832
↑ 185	0,43	1,600	0,00658	161,19	161,18	161,18	4,47	4,31	681

Средняя концентрация $2,092^0/0 = 0,00858$ мол. на 100 гр. растворителя.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ испр.	K
↔276	0,36	—	—	156,72	156,70	156,71	—	—	—
↓ 269	0,34	2,110	0,00865	168,28	167,82	168,05	11,34	11,24	1311
↓ 270	0,35	2,104	0,00862	169,38	168,89	169,13	12,42	12,35	1440
↓ 274	0,36	2,298	0,00942	168,40	168,05	168,22	11,51	10,48	1222
↘ 267	0,39	2,089	0,00856	165,00	165,00	165,00	8,29	8,30	968
↔266	0,40	2,092	0,00857	164,50	164,50	164,50	7,79	7,79	908

Средняя концентрация $2,680^0/0 = 0,01098$ мол. на 100 гр. растворителя.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ испр.	K
↔276	0,36	—	—	156,72	156,70	156,71	—	—	—
↓ 273	0,33	2,749	0,01127	178,22	177,32	177,77	21,06	20,52	1869
↓ 268	0,34	2,671	0,01094	173,89	173,20	173,54	16,83	16,89	1538
↓ 271	0,35	2,729	0,01118	173,35	172,53	172,94	16,23	15,93	1451
↗ 275	0,42	2,680	0,01098	165,65	165,61	165,63	8,92	8,92	812
↗ 272	0,42	2,794	0,01145	165,91	165,90	165,90	9,19	8,81	803
↑ 187	0,46	2,420	0,00993	162,55	162,35	162,45	5,74	6,35	578

ТАБЛИЦА 45.

Нафталинъ $C_{10}H_8$; мол. вѣсъ 128; т. пл. 81° ($79,2^\circ$).
Средняя концентрація $0,427\% = 0,00334$ мол. на 100 гр. растворителя.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ испр.	K
←→277	0,36	—	—	156,71	156,71	156,71	—	—	—
↓ 280	0,32	0,427	0,00333	158,19	158,10	158,14	1,43	1,43	428
←→282	0,39	0,427	0,00334	158,10	158,02	158,06	1,35	1,35	405
↗ 283	0,40	0,425	0,00332	157,99	157,93	157,96	1,25	1,25	376
↗ 195	0,40	0,462	0,00361	157,84	157,87	157,85	1,14	1,05	315
↑ 281	0,47	0,451	0,00353	157,25	157,05	157,15	0,44	0,42	125
↑ 279	0,63	0,437	0,00341	141,67	141,33	141,50	15,21	14,87	4460

Средняя концентрація $1,216\% = 0,00950$ мол. на 100 гр. растворителя.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ_4	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ испр.	K
←→277	0,36	—	—	156,71	156,71	156,71	—	—	—
↓ 278	0,26	1,238	0,00967	161,48	161,16	161,32	4,61	4,53	476
↓ 284	0,31	1,211	0,00946	161,71	161,30	161,50	4,79	4,81	507
↓ 286	0,32	1,207	0,00943	161,57	161,25	161,41	4,70	4,73	498
↘ 169	0,36	1,380	0,01080	160,72	160,66	160,69	3,98	3,52	370
←→287	0,37	1,216	0,00950	160,60	160,59	160,59	3,88	3,88	408
←→285	0,38	1,187	0,00927	160,51	160,43	160,47	3,76	3,85	405
↗ 288	0,39	1,199	0,00937	160,42	160,41	160,41	3,70	3,75	394
↗ 292	0,40	1,192	0,00931	160,23	160,13	160,18	3,47	3,54	372
↗ 199	0,41	1,310	0,01030	160,24	160,23	160,23	3,52	3,27	344
↑ 294	0,42	1,210	0,00945	160,07	159,85	159,96	3,25	3,27	344
↑ 296	0,50	1,210	0,00945	157,78	157,39	157,58	0,87	0,87	92
↑ 289	0,63	1,225	0,00957	144,25	144,57	144,41	-12,30	-12,22	-1285

Таблица 45.

Средняя концентрация $1,936\% = 0,01513$ мол. на 100 гр. растворителя.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ испр.	K
←→303	0,36	—	—	156,70	156,69	156,69	—	—	—
↘ 291	0,37	1,941	0,01517	163,08	163,07	163,07	6,38	6,37	421
←→297	0,39	1,936	0,01513	162,65	162,59	162,62	5,93	5,93	392
↗ 293	0,40	1,916	0,01497	162,29	162,29	162,29	5,60	5,66	374
↗ 290	0,43	1,931	0,01509	161,90	161,72	161,81	5,12	5,14	340
↗ 299	0,44	1,936	0,01512	161,39	161,20	161,29	4,60	4,60	304
↑ 198	0,44	2,000	0,01560	161,39	161,33	161,36	4,67	4,52	299

Средняя концентрация $2,464\% = 0,01925$ мол. на 100 гр. растворителя.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ испр.	K
←→303	0,36	—	—	156,70	156,69	156,69	—	—	—
↘ 301	0,35	2,449	0,01914	165,75	165,71	165,73	9,04	9,10	472
↘ 300	0,36	2,539	0,01984	165,30	165,20	165,25	8,56	8,30	431
↗ 295	0,40	2,464	0,01925	163,89	163,84	163,86	7,17	7,16	372
↗ 302	0,43	2,423	0,01892	163,19	162,94	163,06	6,37	6,47	336
↑ 298	0,44	2,519	0,01968	163,19	163,01	163,10	6,41	6,27	326

Т а в л и ц а 46.

Антраценъ $C_{14}H_{10}$; мол. вѣсъ 178; т. пл. $204,5^{\circ}$ (200°).
Средняя концентрація $0,534\%$ = $0,00300$ мол. на 100 гр. раство-
рителя.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ испр.	K
←→304	0,38	—	—	156,73	156,66	156,69	—	—	—
↓ 307*)	0,25	0,654	0,00367	161,45	160,70	161,07	4,38	3,58	1194
↘ 306	0,36	0,475	0,00267	158,86	158,83	158,84	2,15	2,41	805
←→305*)	0,37	0,445	0,00250	158,68	158,62	158,65	1,96	2,35	783
↗ 189	0,39	0,352	0,00198	157,98	157,93	157,95	1,26	1,91	637
↗ 309	0,42	0,550	0,00309	158,60	158,53	158,56	1,87	1,82	605
↑ 308*	0,42	0,534	0,00300	158,46	158,28	158,37	1,68	1,68	547

Средняя концентрація $0,955\%$ = $0,00537$ мол. на 100 гр. раство-
рителя.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ испр.	K
←→304	0,38	—	—	156,73	156,66	156,69	—	—	—
↓ 314	0,33	0,730	0,00410	160,99	160,82	160,90	4,21	5,51	1026
↓ 313	0,34	0,955	0,00537	162,18	162,02	162,10	5,41	5,41	1007
↓ 167	0,34	1,010	0,00567	162,29	162,27	162,28	5,59	5,30	986
↘ 166	0,35	1,100	0,00619	161,62	161,58	161,60	4,91	4,27	792
←→310	0,39	0,944	0,00531	160,60	160,60	160,60	3,91	3,96	738
↗ 190	0,40	0,860	0,00483	159,93	159,93	159,93	3,24	3,60	670
↗ 311	0,40	0,984	0,00553	160,51	160,48	160,49	3,80	3,69	687
↑ 312	0,43	1,032	0,00579	160,20	160,10	160,15	3,46	3,21	597

ТАБЛИЦА 46.

Средняя концентрация $1,477\% = 0,00830$ мол. на 100 гр. раствор.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ_1	ϑ	ϑ	Δ	Δ испр.	K
←→304	0,38	—	—	156,73	156,66	156,69	—	—	—
↓ 319	0,32	1,423	0,00800	166,35	166,10	166,22	9,53	9,89	1191
↓ 316	0,36	1,551	0,00871	164,81	164,72	164,76	8,07	7,69	927
↗ 320	0,41	1,296	0,00728	161,70	161,70	161,70	5,01	5,71	689
↗ 317	0,42	1,480	0,00832	162,12	162,10	162,11	5,42	5,42	652
↑ 191	0,43	1,410	0,00794	161,55	161,49	161,52	4,83	5,05	608
↑ 193	0,43	1,330	0,00750	161,19	161,06	161,12	4,43	4,91	592
↑ 315	0,44	1,477	0,00830	161,42	161,30	161,36	4,67	4,67	562

Средняя концентрация $1,801\% = 0,01012$ мол. на 100 гр. раствор.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ испр.	K
←→330	0,38	—	—	156,69	156,69	156,69	—	—	—
↓ 322	0,32	1,709	0,00959	169,56	169,06	169,31	12,62	13,30	1315
↓ 324	0,36	2,088	0,01172	168,25	168,12	168,18	11,49	9,91	979
←→323	0,40	2,113	0,01186	165,47	165,47	165,47	8,78	7,48	739
↑ 318	0,46	1,801	0,01012	162,11	161,81	161,96	5,27	5,27	533
↑ 321*)	0,48	1,498	0,00841	159,85	159,42	159,63	2,94	3,53	349

Средняя концентрация $2,478\% = 0,01393$ мол. на 100 гр. раствор.

№	$\frac{v_1}{v_2}$	%	n	ϑ_1	ϑ_2	ϑ	Δ	Δ испр.	K
←→330	0,38	—	—	156,69	156,69	156,69	—	—	—
↓ 328	0,32	2,650	0,01489	177,65	176,90	177,27	20,58	19,28	1384
↓ 326	0,36	2,489	0,01400	170,14	170,00	170,07	13,38	13,34	957
←→329	0,40	2,478	0,01393	166,57	166,59	166,58	9,89	9,89	710
↑ 327	0,41	2,208	0,01241	163,71	163,60	163,65	6,96	7,82	561
↑ 325	0,46	2,148	0,01208	162,80	162,50	162,65	5,96	6,89	494

Въ вышеприведенныхъ таблицахъ и, пожалуй, еще нагляднѣе въ приложенныхъ рисункахъ: 10, 11 и 12 (табл. IV и V), выражающихъ зависимость критической температуры отъ степени наполненія, — выступаетъ весьма рельефно глубокая разница между отношеніемъ растворовъ и чистыхъ веществъ къ степени наполненія трубокъ. Критическая температура растворовъ не соответствуетъ максимуму кривой, какъ это имѣло мѣсто въ чистомъ амміакѣ и сѣрнистомъ ангидридѣ (ср. рис. 6 табл. II и рис. 8 табл. III). Кривыя растворовъ падаютъ непрерывно отъ высшихъ температуръ, отвѣчающихъ малымъ наполненіямъ, къ низшимъ температурамъ, отвѣчающимъ большимъ степенямъ наполненія. Только въ одномъ случаѣ, именно для нафталина (рис. 11), замѣчается максимумъ кривой: эта точка не совпадаетъ однако съ критической степенью наполненія, но она значительно передвинута влѣво: въ сторону меньшихъ наполненій.

Вліяніе наполненія на критическую температуру растворовъ, вообще, тѣмъ сильнѣе, чѣмъ больше концентрація раствора; кривыя, изображенныя на рисункахъ, сильно расходятся между собою. Вліяніе же степени наполненія на величину коэффициентовъ концентраціи гораздо болѣе равномерно: равнымъ степенямъ наполненія отвѣчаютъ приблизительно равные коэффициенты, независимо отъ концентраціи растворовъ. Это обстоятельство и оправдываетъ вполне примѣненный выше способъ интерполированія критическихъ температуръ на «среднюю» концентрацію. Этимъ же обстоятельствомъ можно пользоваться и для того, чтобы изъ опытовъ съ трубками «плохо наполненными» вывести заключенія относительно «истинной» критической температуры растворовъ: стоитъ только начертить въ координатной системѣ полученныя величины коэффициентовъ въ зависимости отъ степени наполненія: коэффициентъ критическаго наполненія получается тогда посредствомъ графической интерполяціи. Этотъ методъ и былъ примѣненъ для вычисленія среднихъ коэффициентовъ, приведенныхъ въ таблицѣ 43.

Сама степень критическаго наполненія мѣняется незначительно по мѣрѣ увеличенія концентраціи раствора. Предѣлы наполненія, въ которыхъ можно наблюдать критическое явленіе (исчезновеніе мениска въ средней части трубки), указаны въ слѣдующей таблицѣ.

Таблица 47.

Критическая степень наполнения.

Трифенилметанъ.

Концентрація . . .	0%	0,615%	1,000%	1,545%	2,092%	2,680%
Крит. наполненіе .	0,36—0,38	0,38	0,38	0,37—0,41	0,40	0,35—0,42

Нафталинъ.

Концентрація . . .	0%	0,427%	1,216%	1,936%	2,464%	—
Крит. наполненіе .	0,36—0,38	0,39	0,38	0,39	0,36—0,40	—

Антраценъ.

Концентрація . . .	0%	0,534%	0,955%	1,477%	1,801%	2,478%
Крит. наполненіе .	0,36—0,38	0,37	0,39	0,36—0,41	0,40	0,40

Далѣ замѣчается по отношенію къ растворамъ то же самое, что уже было замѣчено относительно чистыхъ растворителей (см. стр. 30): по мѣрѣ удаленія отъ критической точки все болѣе дѣлаются замѣтными явленія пересыщенія, все болѣе становится разниця температуръ исчезновенія и обратнаго появленія мениска. Для примѣра приведемъ изъ чиселъ таблицы 46 слѣдующее сопоставленіе:

Таблица 48.

SO₂+антраценъ; концентрація 1,801%.

Степень наполненія . .	0,32	0,36	0,40 ¹⁾	0,46	0,48
θ ₁ — θ ₂	0,50°	0,13°	0,00°	0,70°	0,43°

Температура исчезновенія мениска вообще выше температуры появленія: при критическомъ наполненіи разниця обѣихъ величинъ равна нулю.

Наконецъ, стоить замѣтить и то, что выше приведенныя опредѣленія являются одновременно совершенно строгимъ подтвержденіемъ существующей пропорціональности между величиной повышенія критической температуры и концентраціей. Въ дѣйствительности коэффициентъ концентраціи, вычисленный для критическаго наполненія, является въ каждой изъ трехъ таблицъ величиной вполнѣ постоянной. Самое большое отклоненіе отъ средняго результата составляетъ у трифенилметана: 2%, у нафталина тоже 2%, у антрацена же не больше 6% (ср. также таблицы 26, 28 и 29). Въ виду того однако, что коэффициенты для всѣхъ трехъ изслѣдованныхъ веществъ сильно раз-

¹⁾ Критическое наполненіе.

нятся между собою: 400—для нафталина, 928—для трифенилметана, нужно признать, что эти разницы не обусловлены отступлениями от критического наполнения трубочек (ср. стр. 70).

Г л а в а IV.

Нѣкоторыя теоретическія соображенія.

Полная теоретическая обработка всего собраннаго матеріала, а въ частности примѣненіе уравненія состоянія и принциповъ термодинамики, требуетъ, кромѣ критической температуры, еще знанія критическаго давленія и критическаго объема растворовъ. Однако, и тѣ данныя, которыя изложены выше, позволяютъ уже разрѣшить нѣсколько частныхъ вопросовъ.

1. Правило Страуса и Павлевскаго. Это правило, выражающее зависимость критической температуры любой смѣси отъ ея состава и критическихъ температуръ составныхъ частей, упомянуто уже во вступленіи. Оно заключается въ слѣдующей формулѣ:

$$T_r = \frac{\alpha\tau_1 + \beta\tau_2}{\alpha + \beta}$$

α и β —количества обоихъ компонентовъ, τ_1 и τ_2 —ихъ критическія температуры, T_r — критическая температура смѣси ¹⁾. Относительно результатовъ провѣрки этой связи даны указанія въ вышеупомянутомъ мѣстѣ (стр. 12). Самый строгій критерій этого правила составляютъ очевидно тѣ смѣси, которыя обладаютъ т. наз. ²⁾ точкой Гиббса и Коновалова ³⁾, т. е. показываютъ максимумъ или минимумъ упругости пара, или минимумъ или максимумъ точки кипѣнія. Если линія, соединяющая точки максимумовъ (или минимумовъ) упругости пара при разныхъ температурахъ, продолжается до критической линіи, то и критическая температура смѣси соотвѣтственнаго состава должна представлять максимумъ или минимумъ критической кривой: въ такомъ случаѣ вышеприведенная формула являлась бы непримѣнимой.

Опыты, произведенные въ этомъ отношеніи, не очень многочисленны, особенно по той причинѣ, что при веществахъ, изслѣдованныхъ Д. Коноваловымъ, трудно поддаются изученію критическія явленія ⁴⁾.

¹⁾ Страусъ, Ж. Р. Х. О. 12, [2], 207 (1880).

²⁾ Caubet, Thèse, Paris. 1901, стр. 79.

³⁾ Д. Коноваловъ, Ж. Р. Х. О. 16, 11 (1884); Wied. Ann. 14, 34, 219 (1887).

⁴⁾ C. G. Schmidt, Lieb. Ann. 266, 266 (1891).

Примѣры м и н и м у м а критической температуры смѣсей даны Кюененомъ ¹⁾; они обнаружены въ слѣдующихъ смѣсяхъ: 1) закиси азота съ этаномъ, 2) ацетилену съ этаномъ и 3) углекислаго газа съ этаномъ. Всѣ три смѣси обладаютъ линіей Гиббса и Коновалова (линіей, соединяющей максимумы упругостей пара), продолжающейся до критической линіи; во всѣхъ трехъ случаяхъ критическія температуры смѣсей ниже критической температуры того компонента, который обладаетъ высшей критической температурой, въ которыя же изъ нихъ лежатъ ниже критической температуры компонента, обладающаго низшей критической температурой.

Случай м а к с и м у м а критической температуры представляется— по мнѣнію того же изслѣдователя ²⁾—смѣсями хлористаго водорода съ метиловымъ эфиромъ; однако, явленіе усложняется въ данномъ случаѣ химическимъ воздѣйствіемъ хлористаго водорода на эфиръ.

Критическія температуры смѣсей сѣрнистаго ангидрида съ хлористымъ метиломъ находятся между критическими температурами обоихъ компонентовъ. По Кюба эти смѣси обладаютъ двумя особенными точками: и максимумомъ и минимумомъ упругости пара ³⁾.

Послѣ сказаннаго выше трудно считать выраженіе, открытое Страусомъ и Павлевскимъ, закономъ, но можно говорить о немъ, какъ о правилѣ, которое въ большинствѣ случаевъ оправдывается, но допускаетъ и исключенія.

Казалось интереснымъ провѣрить, на сколько это правило относится къ результатамъ, найденнымъ для растворовъ. Если предположить, что оно дѣйствуетъ и въ этомъ случаѣ, то тогда пропорціональность между повышеніемъ критической температуры и концентраціей раствора, выраженная въ ур. (1) на стр. 46, являлась бы прямымъ слѣдствіемъ правила Страуса и Павлевскаго. Но въ такомъ случаѣ мы были-бы въ состояніи изъ коэффициента концентрации вычислить обратно критическую температуру раствореннаго вещества ⁴⁾, и мы въ правѣ требовать, чтобы полученныя для каждаго вещества числа оказались независимыми отъ растворителя, по крайней мѣрѣ, въ границахъ погрѣшностей опыта. Обозначая снова буквой *z* количество граммовъ рас-

¹⁾ Kuenen, Zeitschr. phys. Chem. 24, 667 (1897); подобный случай, повидимому, представляютъ смѣси хлороформа со спиртомъ: ср. стр. 4.

²⁾ Kuenen, Zeitschr. phys. Chem. 37, 485 (1901); Kuenen and Robson Phil. Mag. [6] 3, 622; 4, 116, 149 (1902).

³⁾ Saubet, Zeitschr. phys. Chem. 40, 257 (1902).

⁴⁾ Страусъ. Ж. Р. Х. О. 14, (2) 511 (1882).

твореннаго вещества, через M —его молекулярный вѣсъ, через L —вѣсъ растворителя въ граммахъ, далѣе через ϑ —критическую температуру раствора, через ϑ_0 —критическую температуру чистаго растворителя и, наконецъ, через θ —искомую критическую температуру раствореннаго вещества, мы получаемъ на основаніи уравненія Страуса и Павлевскаго:

$$\vartheta = \frac{s\theta + L\vartheta_0}{s + L}$$

или:
$$\theta = \vartheta + \frac{L}{s}(\vartheta - \vartheta_0).$$

На основаніи уравненія (2) стр. 46

$$\frac{L}{s}(\vartheta - \vartheta_0) = 100 \frac{K}{M};$$

подставляя эту величину въ предыдущее уравненіе и принявъ во вниманіе, что ϑ въ описанныхъ выше опытахъ разнится отъ ϑ_0 всего на нѣсколько градусовъ, мы можемъ съ приближеніемъ принять.

$$\theta = \vartheta_0 + 100 \frac{K}{M}$$

и полученный результатъ положить въ основу вычисленія критической температуры растворенныхъ веществъ изъ критической температуры растворовъ. Вычисленныя величины сопоставлены въ таблицѣ 49.

Независимо отъ этого, представляется возможность оцѣнить приблизительно критическую температуру трудно летучихъ соединеній на основаніи ихъ точки кипѣнія: между этими двумя величинами существуетъ по Гульдбергу ¹⁾ слѣдующая зависимость:

«Если абсолютную температуру кипѣнія даннаго вещества при атмосферномъ давленіи раздѣлить на его абсолютную критическую температуру, то получается величина, близкая къ $\frac{2}{3}$ ».

На основаніи этого положенія вычислены приблизительныя критическія температуры изслѣдованныхъ веществъ. Полученныя числа (въ градусахъ обыкновенной шкалы) помѣщены въ послѣднемъ столбцѣ нижеслѣдующей таблицы ²⁾.

¹⁾ Guldberg, Zeitschr. phys. Chem. 5, 374 (1890).

²⁾ Съ большей точностью можно опредѣлить критическую температуру на основаніи данныхъ поверхностнаго натяженія: Ramsay und Shields, Zeitschr. phys. Chem. 12, 474 (1893); Dutoit et Friederich, Arch. sc. phys. [4] 9, 23 (1900). Однако для изслѣдованныхъ мною веществъ данныхъ этихъ не имѣется.

Таблица 49.

Вычисленіе критическихъ температуръ раство-
ренныхъ веществъ.

Вещество.	θ для ам- миачн. раств.	θ для раств. въ SO_2 .	θ по точ. кпп.
1. Дифенилметанъ	231	—	439 ¹⁾
2. Трифенилметанъ	245	920	570
3. Нафталинъ	221	852	380 ¹⁾
4. Антраценъ	251	948	> 571
5. Фенантренъ	405	944	544
6. Камфора	185	802	563
7. Дифениламинъ	269	977	504
8. α -Нафтиламинъ	281	1000	491
9. β -Нафтиламинъ	296	1025	—
10. Резорсинъ	< 421	1045	464
11. Гидрохинонь	—	1052	—
12. α -Нафтоль	> 284	998	463
13. β -Нафтоль	326	995	474
14. Бензиль	314	962	—
15. Антрахинонь	> 287	986	590
16. Эфиръ винной кислоты	358	943	564
17. Мочевина	487	1047	—

Сравненіе чиселъ каждаго изъ горизонтальныхъ рядовъ таблицы показываетъ, что о совпаденіи даже и рѣчи быть не можетъ: числа, полученныя для растворовъ въ аммиакъ, совсѣмъ не похожи на числа,

¹⁾ Гюй и Мале (С. В. 133, 1287; 1901) нашли непосредственнымъ путемъ слѣдующія критическія температуры: для дифенилметана 497°; для нафталина: 468°.

относящихся къ сѣрнистому ангидриду, между тѣмъ какъ величины, вычисленныя на основаніи формулы Гульдберга, занимаютъ положеніе среднее между ними. Правда, что коэффициенты концентраціи сопряжены съ неизбѣжной ошибкой, происходящей отъ погрѣшностей опредѣленій критической температуры, и что эти погрѣшности значительно увеличиваются при выше произведенной экстраполяціи; но эта ошибка не больше 10%, а погрѣшность, вызванная приравненіемъ величинъ ϑ и ϑ_0 , не превосходитъ 20°; между тѣмъ, разница чиселъ для амміака и для сѣрнистаго ангидрида доходитъ до 600! Притомъ величины, полученныя для растворовъ въ сѣрнистомъ ангидридѣ, всѣ безъ исключенія гораздо больше величинъ, полученныхъ въ амміакѣ. Отсюда можно заключить, что пропорціональность между повышеніемъ критической температуры растворовъ и ихъ концентраціей не можетъ быть разсматриваема какъ слѣдствіе правила Страуса и Павлевскаго. Она имѣетъ силу только въ разбавленныхъ растворахъ, между тѣмъ какъ въ концентрированныхъ должны обнаруживаться отступленія.

Въ этомъ отношеніи существуетъ безспорная аналогія съ извѣстными законами, найденными для упругости пара, температуры кипѣнія и точки замерзанія растворовъ: и въ этихъ случаяхъ законъ пропорціональности приложимъ только къ разбавленнымъ растворамъ; примѣнимость его ко всему ряду смѣсей составляетъ исключительный и довольно рѣдкій фактъ ¹⁾.

2. Приложимость законовъ, относящихся къ растворамъ. На основаніи приведенныхъ выше опытовъ мы пришли эмпирическимъ путемъ къ заключенію, что повышеніе критической температуры въ данномъ растворителѣ зависитъ только отъ количества гр.-молекулъ раствореннаго въ немъ вещества,—къ заключенію совершенно похожему на то, къ которому пришелъ Рауль ²⁾ на основаніи изученія упругости пара, точки кипѣнія и температуры замерзанія растворовъ. Естественнымъ является вопросъ, нельзя ли изъ законовъ, найденныхъ Раулемъ и доказанныхъ затѣмъ Вантъ-Гоффомъ ³⁾, теоретически вывести тѣ заключенія, которыя найдены были путемъ опыта. Еще болѣе естественнымъ становится

¹⁾ Zawidzki, Zeitschr. phys. Chem. 35, 167 (1900).

²⁾ Raoult, Compt. Rend. 87, 167 (1878).

³⁾ Van't Hoff, Zeitschr. phys. Chem. 1, 481 (1887).

этотъ вопросъ, если вспомнить аналогію, установленную въ 1861 г. Д. И. Менделѣевымъ ¹⁾ между температурой кипѣнія и критической температурой жидкостей (температурой абсолютнаго кипѣнія).

Въ дѣйствительности, на основаніи этой аналогіи высказано было Книтшемъ ²⁾ въ 1891 г. мнѣніе, что критическая температура растворовъ повинуется тѣмъ же законамъ, которые доказаны для точки кипѣнія ³⁾.

Посмотримъ, къ какимъ результатамъ приводятъ послѣдніе, въ примѣненіи къ данному случаю. Законъ Рауля выражается, какъ извѣстно, формулой:

$$t - t_0 = E \frac{100 s}{L \cdot M},$$

въ которой t , t_0 , s , L и M имѣютъ тѣ же значенія, какія указаны на стр. 46. Относительно «постоянной кипѣнія», Е. Аррениусъ и Бекманъ ⁴⁾ указали на то, что она зависитъ отъ теплоты испаренія растворителя W :

$$E = \frac{0,02 T^2}{W}$$

При критической температурѣ теплота испаренія, по теоріи Менделѣева ⁵⁾ и даннымъ Матіаса ⁶⁾, становится равной нулю ⁷⁾. Слѣдовательно, «молекулярное повышеніе температуры абсолютнаго кипѣнія» должно быть безконечно большимъ.

Для растворовъ въ амміакѣ и сѣрнистомъ ангидридѣ доказано, что коэффициентъ концентрации превышаетъ въ 75 разъ обыкновенную постоянную кипѣнія; однако онъ не безконечно великъ, хотя и оказывается независимымъ отъ природы раствореннаго вещества, что и требуется закономъ Рауля.

Нужно, значитъ, или признать законы растворовъ не применимыми при критической температурѣ, или же допустить, что одно

¹⁾ Д. И. Менделѣевъ, Lieb. Ann. 119, 1 (1861); см. также: Основы Химіи, 6-ое изд. (1895 г.) стр. 96.

²⁾ Knietseh, Zeitschr. phys. Chem. 16. 731 (1895).

³⁾ См. стр. 4.

⁴⁾ Beckmann, Zeitschr. phys. Chem. 4, 532 (1889).

⁵⁾ Менделѣевъ, loc. cit.

⁶⁾ Mathias, Ann. chim. phys. [6] 21, 69 (1890).

⁷⁾ Возраженія противъ этого закона сдѣланы въ послѣднее время Траубе, Zeitschr. f. Elektroch. 9, 621 (1903); относительно «критической теплоты» ср. недавнюю работу Щукарева, Zeitschr. phys. Chem. 44, 548 (1903).

или нѣсколько предположеній, сдѣланныхъ при выводѣ вышеупомянутой формулы, въ данномъ случаѣ невѣрны.

На самомъ дѣлѣ нетрудно доказать, что условія появленія критическихъ явленій совершенно не тождественны съ условіями кипѣнія. Можно указать хотя бы на два такія условія, изъ которыхъ одно вѣроятно, другое же навѣрное не осуществимо въ данномъ случаѣ:

1) давленіе при абсолютномъ кипѣніи раствора можетъ быть другое, чѣмъ въ чистомъ растворителѣ ¹⁾

2) при выводѣ формулы Арреніуса и Бекмана сдѣлано предположеніе, что растворенное вещество не переходитъ въ паръ; на основаніи теоретическихъ соображеній и экспериментальныхъ данныхъ (ср. главу II), мы можемъ однако съ увѣренностью сказать, что растворенное вещество распредѣляется при критической температурѣ между обѣими фазами и притомъ имѣется въ обѣихъ фазахъ въ одинаковой концентраціи ²⁾; и здѣсь соответственное преобразование ³⁾ уравненія требуетъ знанія критическаго давленія.

Результатъ вышеприведенныхъ соображеній таковъ: между критической температурой растворовъ и ихъ точкой кипѣнія существуетъ несомнѣнная аналогія, однако законъ повышенія точки кипѣнія не можетъ быть прямо перенесенъ на критическія явленія.

3. Связь съ работами Кобэ. Въ специальной части изслѣдованія (глава II) было доказано, что кривая, представляющая зависимость критической температуры отъ степени наполненія (рис. 6 и 8 табл. II и III), представляетъ одновременно (приблизительную) зависимость плотности жидкости и насыщеннаго пара отъ температуры. Этотъ взглядъ приложимъ непосредственно и къ растворамъ. Возникаетъ вопросъ: можно ли на основаніи общей теоріи критическихъ явленій въ смѣсяхъ предвидѣть вліяніе степени наполненія на критическую температуру растворовъ.

Отвѣтъ на этотъ вопросъ заключается въ неоднократно уже здѣсь упомянутой работѣ Кобэ: яснѣ всего онъ вытекаетъ изъ той

¹⁾ Повидимому раствореніе трудно летучихъ веществъ вызываетъ повышеніе критическаго давленія: ср. Hannay and Hogarth, Proc. Roy. Soc. 30, 184; Hannay, Proc. Roy. Soc. 30, 485 (1880).

²⁾ Caubet, Zeitschr. phys. Chem. 40, 289 (1902).

³⁾ Nernst, Zeitschr. phys. Chem. 8. 128 (1891); Beckmann, Zeitschr. phys. chem. 17, 112 (1895).

части работы, которая занимается свойствами поверхности TVS —поверхности удѣльныхъ объемовъ ¹⁾). Рассмотримъ равновѣсіе жидкой смѣси опредѣленнаго состава съ ея паромъ: для всякой температуры, которая ниже критической, мы въ состояніи указать плотность жидкости и плотность насыщеннаго пара, имѣющаго тотъ же составъ. Если эти обѣ величины начертить въ координатной системѣ, то получатся двѣ кривыя L и V , представленныя на рис. 13 табл. V; первая изъ нихъ изображаетъ плотность жидкости, вторая—плотность пара. Критическая температура— T_1 ; въ этой точкѣ кривая не показываетъ максимума. Если паръ того же состава подвергнуть сжатію выше критической температуры, то при извѣстной плотности (въ точкѣ H) снова наступитъ конденсація пара,—но при дальнѣйшемъ сжиманіи мы никогда не достигнемъ того, чтобы жидкость имѣла тотъ же составъ, какъ первоначально взятый паръ. Ея количество сначала возрастаетъ, но вскорѣ достигаетъ предѣла, и при дальнѣйшемъ сжиманіи наступаетъ моментъ, когда снова вся система превратилась въ паръ (точка G). Это — извѣстное явленіе обратной («ретроградной») конденсаціи. Въ точкѣ H составъ пара тотъ же, что въ точкѣ G . Между температурой T_1 и T_2 мы имѣемъ, значитъ, для каждой температуры два состоянія насыщеннаго пара одинаковаго состава но различной плотности: жидкости того же состава въ этихъ предѣлахъ не существуетъ. Выше температуры T_2 конденсація больше не наступаетъ: точка M есть точка максимальной температуры конденсаціи.

Обзоръ кривыхъ, представленныхъ на рис. 10—12 табл. IV, показываетъ ихъ полную аналогію съ кривыми, полученными Кобэ. Ради сравненія приведена здѣсь одна ихъ кривыхъ, полученныхъ для растворовъ нафталина, при чемъ на этотъ разъ степень наполненія нанесена на оси ординатъ, а на оси абсциссъ температура исчезновенія мениска (рис. 14 табл. V).

Изъ рисунка видно, что въ этомъ случаѣ (то же самое касается и всѣхъ другихъ изслѣдованныхъ нами случаевъ) критическая точка лежитъ на вѣтви плотностей жидкости, между тѣмъ какъ кривая плотностей насыщеннаго пара продолжается за критической температурой. Для нафталина получена и высшая температура конденсаціи: она лежитъ довольно близко къ критической температурѣ. Въ другихъ изслѣдованныхъ случаяхъ эта температура лежитъ гораздо

¹⁾ Caubet, Zeitschr. phys. Chem. 40, 274 (1902); Thèse, Paris 1901; стр. 21.

выше, но ее существование, на основании вышеизложенных соображений, является почти несомненным.

Во всех изследованных случаях мы имеем дело с явлениями ретроградной конденсации, а именно: ретроградной конденсации «первого рода»¹⁾. Этот факт вполне объясняет различие во влиянии степени наполнения на критическую температуру чистых веществ и растворов.

Если бы мы могли мѣнять степень наполнения трубок непрерывнымъ образомъ, то у насъ имѣлись бы для температуръ выше критической по двѣ трубочки различнаго наполненія и одинаковой концентрации, въ которыхъ менискъ исчезалъ-бы при одной и той же температурѣ, при чемъ въ обѣихъ трубкахъ онъ исчезалъ бы внизу трубки. Трубокъ, въ которыхъ менискъ исчезаетъ вверху, имѣется для каждой температуры только одна. Обратное наблюдалось-бы въ томъ случаѣ, если-бы растворы представляли ретроградную конденсацию «второго рода».

Такимъ образомъ явлениями исчезновения мениска при различныхъ наполненіяхъ трубокъ можно, вообще, пользоваться для разрѣшенія вопроса о чистотѣ изучаемыхъ жидкостей.

V.

Выводы. Въ настоящемъ изследованіи:

1) доказано, что исчезаніе мениска при критической температурѣ—явленіе вполне воспроизводимое и строго обратимое;

2) описанъ точный методъ опредѣленія критической температуры;

3) опредѣлена критическая температура чистаго амміака и сѣрнистаго ангидрида.

4) изучено вліяніе «степени наполненія» трубокъ на критическую температуру чистыхъ веществъ и подтверждена теорія Столтѣтова;

5) высказано предположеніе, что по тому же методу можно опредѣлять одновременно плотности жидкости и насыщеннаго пара при высокой температурѣ.

¹⁾ Kuenen, Arch. Néerl. 26, 374 (1893).

Главная цѣль работы состояла въ экспериментальномъ изслѣдованіи вліянія трудно летучихъ веществъ на критическую температуру растворителя. Опыты показали, что:

6) названныя вещества весьма сильно повышаютъ критическую температуру растворителя;

7) повышеніе критической температуры пропорціонально концентраціи раствореннаго вещества;

8) молекулярное повышеніе критической температуры (коэффициентъ концентраціи) не зависитъ отъ природы раствореннаго вещества; коэффициентъ оказался большимъ въ томъ растворителѣ, молекулярный вѣсъ котораго больше;

9) критическая температура даннаго раствора тѣмъ ниже, тѣмъ больше степень наполненія трубки; указано на отличіе въ этомъ отношеніи растворовъ и чистыхъ веществъ.

Изъ приведенныхъ въ концѣ статьи соображеній вытекаетъ, что:

10) пропорціальность между повышеніемъ критической температуры и концентраціей не можетъ быть разсматриваема, какъ слѣдствіе правила Страуса и Павлевскаго;

11) подтверждается высказанная Менделѣевымъ аналогія критической температуры съ температурой кипѣнія; несмотря на то, законъ «повышенія температуры кипѣнія» растворовъ не можетъ быть непосредственно перенесенъ на критическую температуру;

12) вліяніе степени наполненія, (высказанное въ пунктѣ 9), можетъ быть предвидѣно на основаніи общей теоріи смѣсей; въ частности же, оно совершенно согласно съ результатами работъ Коба;

13) изслѣдованные растворы должны представлять явленія ретроградной конденсаціи перваго рода.

Считаю пріятнымъ долгомъ выразить свою глубокую благодарность моему дорогому учителю П. И. Вальдену за цѣнные совѣты, а также особенно за нравственную поддержку при выполненіи этихъ не совсѣмъ легкихъ опытовъ.

Рига, августъ 1903 г.

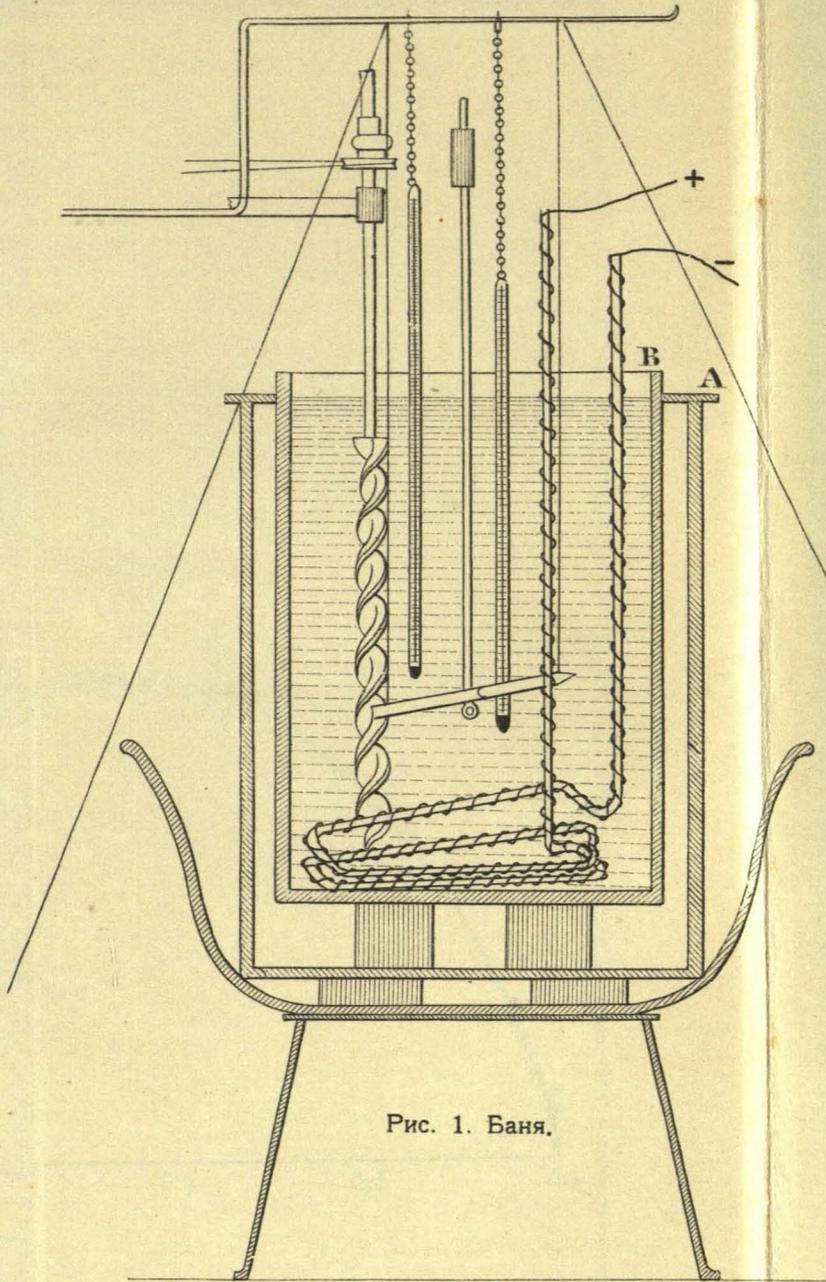


Рис. 1. Баня.

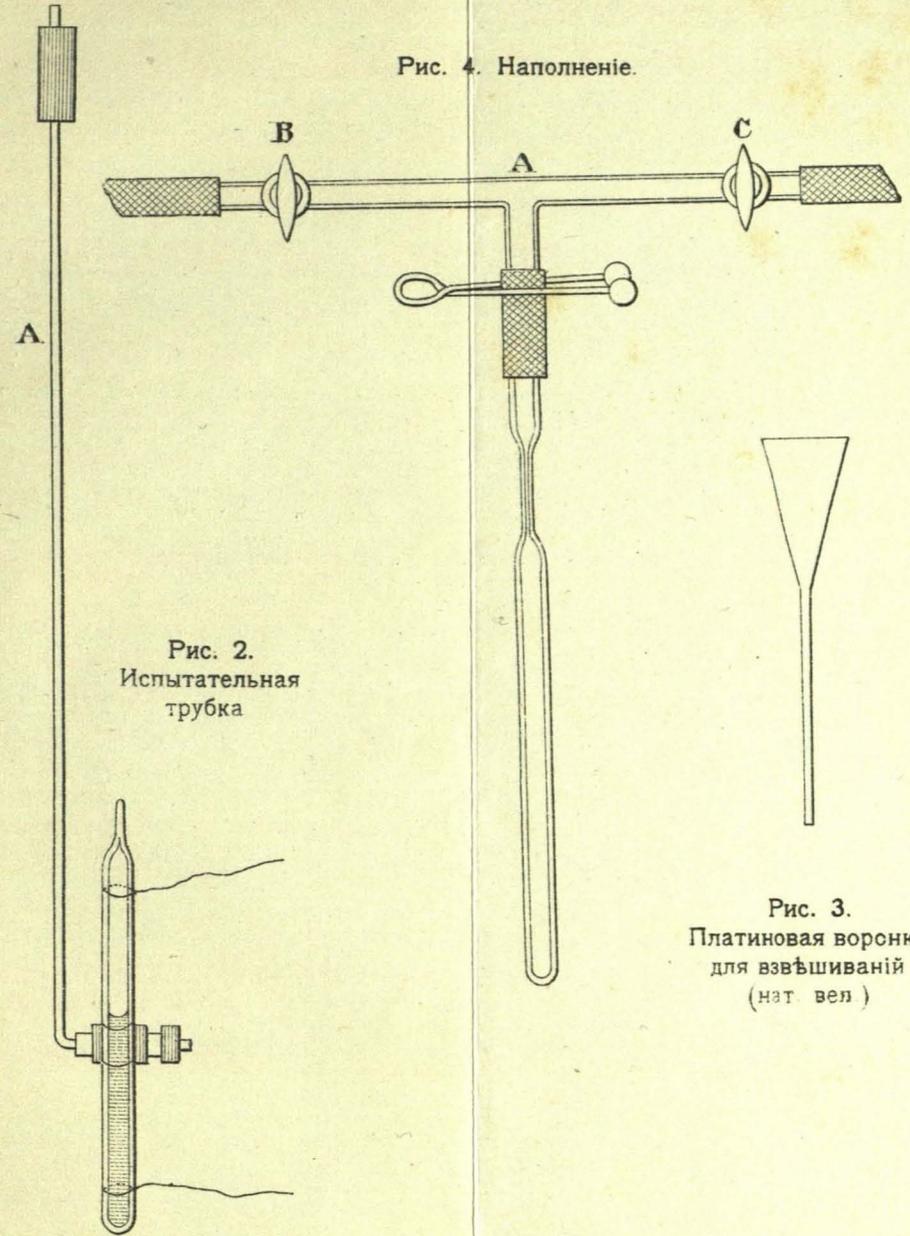


Рис. 2. Испытательная трубка

Рис. 4. Наполнение.

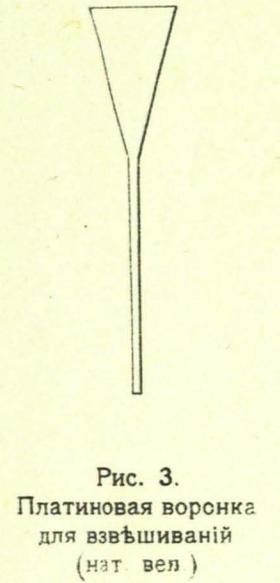
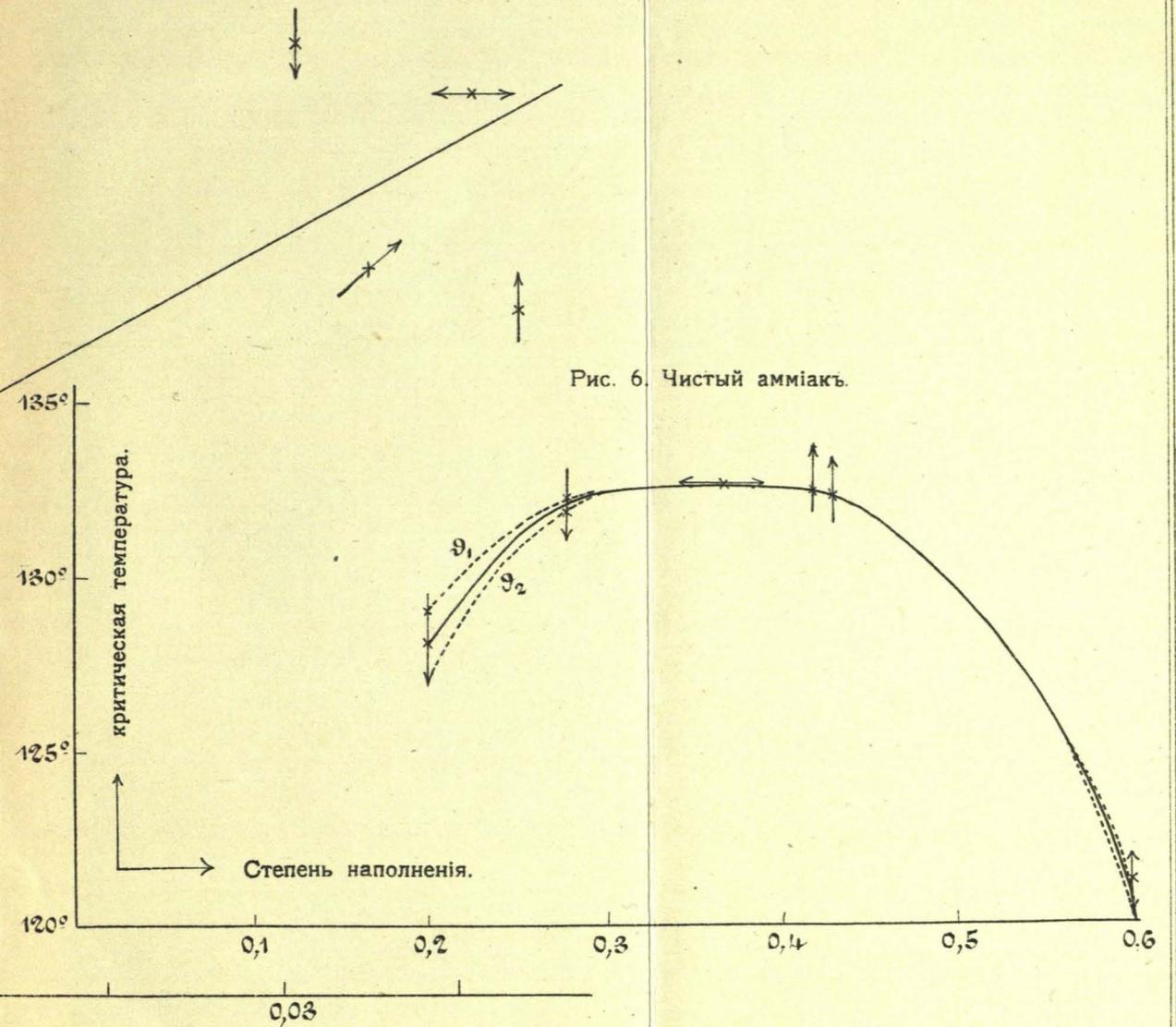
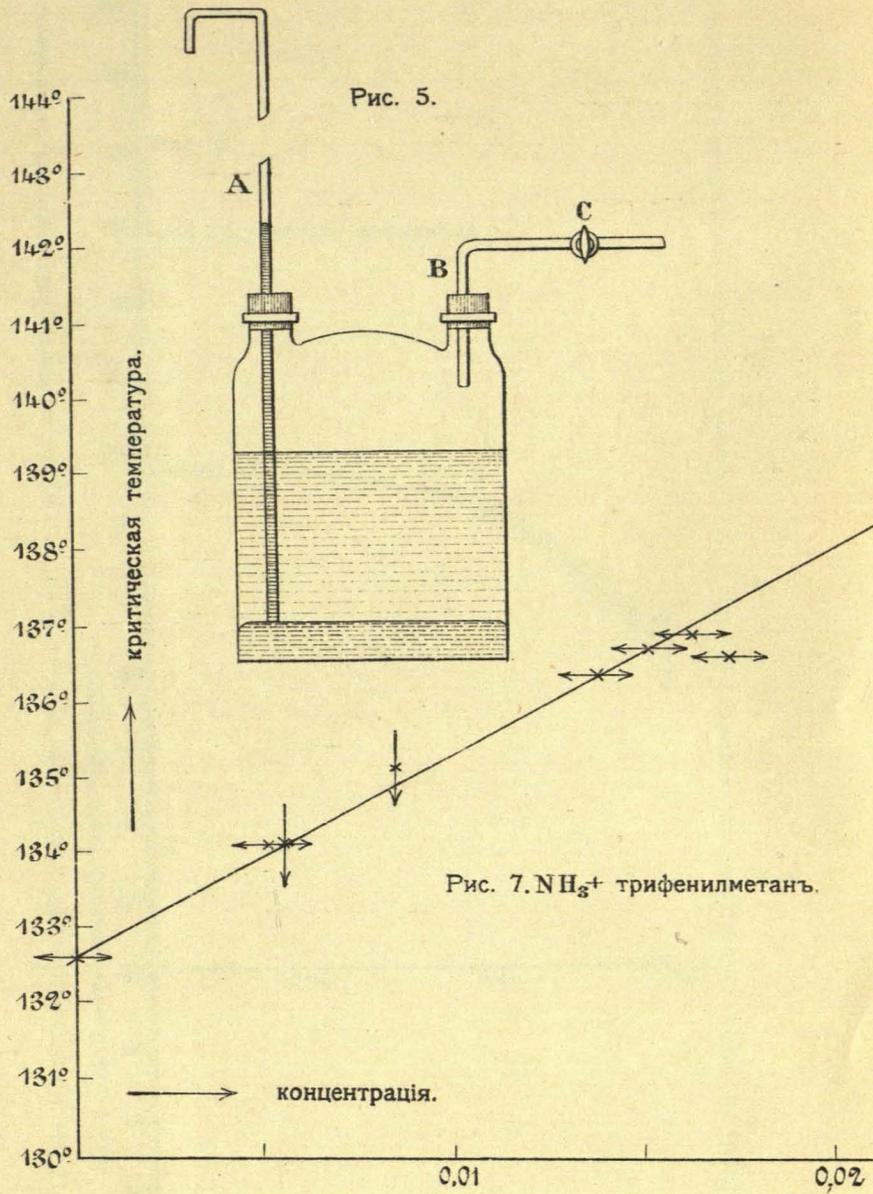


Рис. 3. Платиновая воронка для взвешиваний (нат вел)



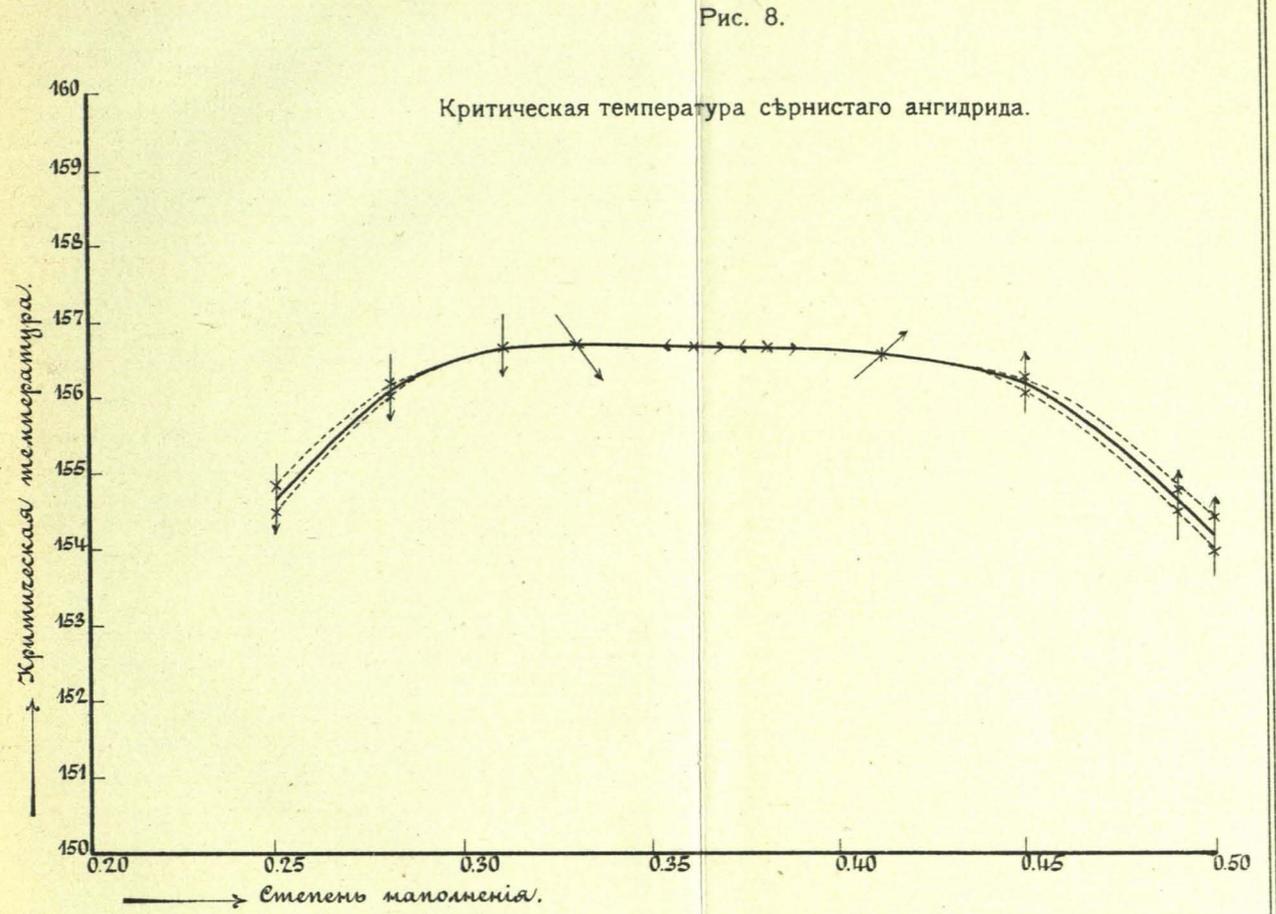
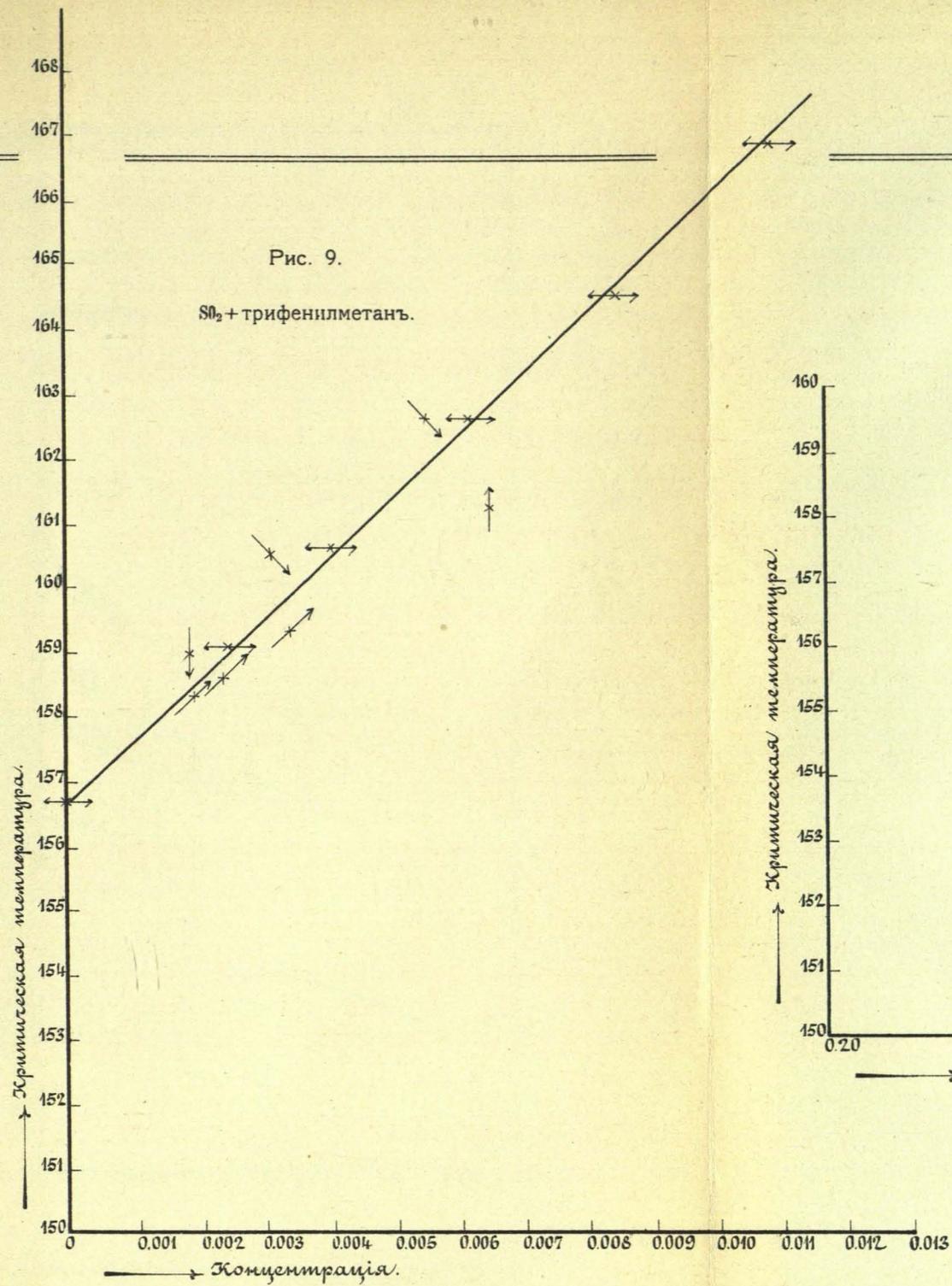


Рис. 10.

SO_2 + трифенилметанъ.

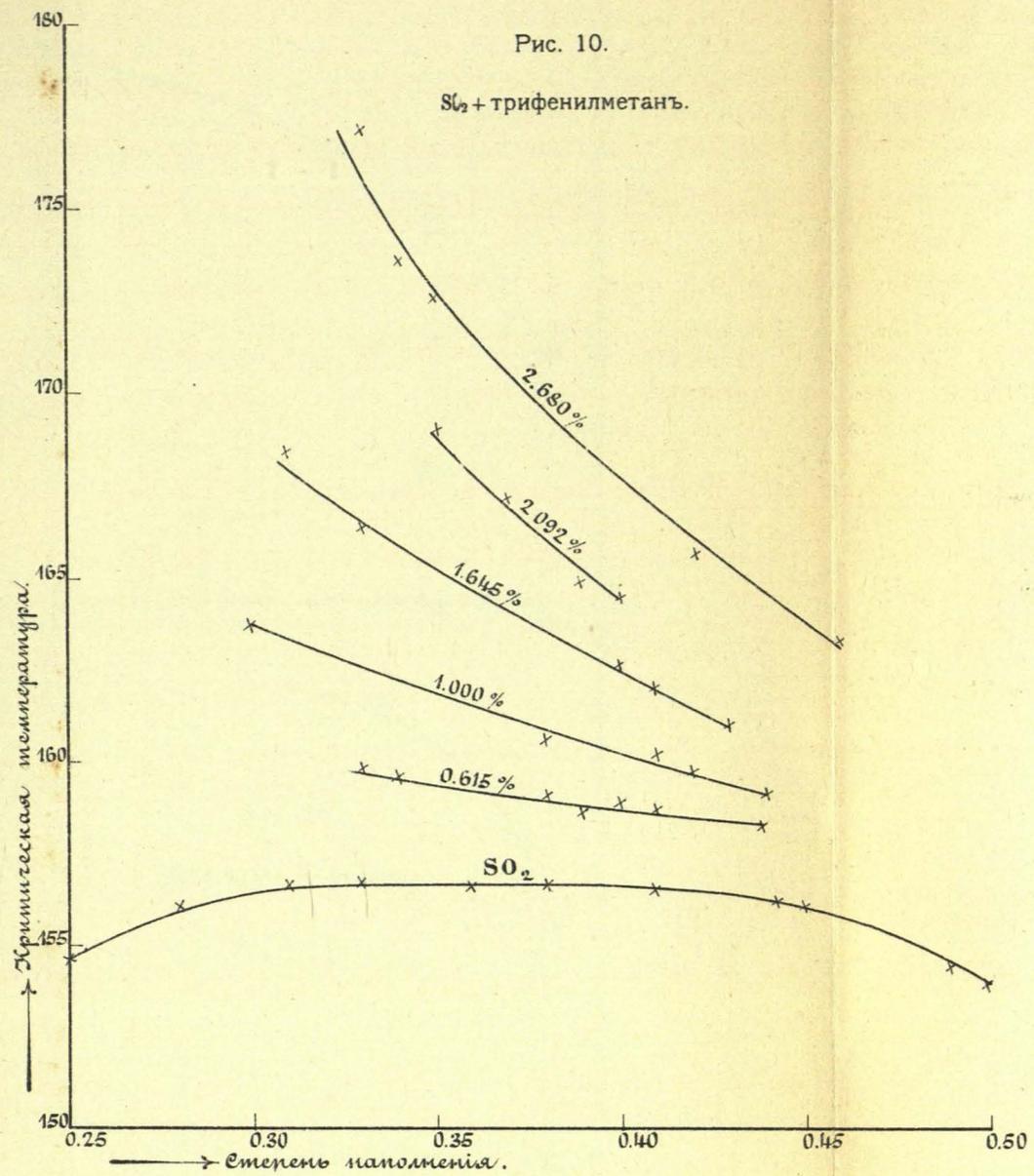


Рис. 12.

SO_2 + антраценъ.

