

ПРАКТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ  
ВЪ  
ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ  
И ЭЛЕКТРОХИМИЮ

Составилъ

**М. Центнершверъ**

Профессоръ Латвійскаго университета въ Ригѣ.

Издание второе



РИГА 1922

Издание Акц. Общ. Вальтерсъ и Рапа.

**Александровъ, В. А.,** Основной курсъ электротехники, разработанный на задачахъ и примѣрахъ. Руководство для самостоятельнаго изученія и для технич. школы. 2-ое изд.

— Электротехника въ вопросахъ и отвѣтахъ. Конспективный курсъ. Посobie при прохожденіи электротехники. 2-ое изд.

— Практическія работы по электротехникѣ. Доступное руководство по прикладной электротехникѣ для руководителей работъ, инженеровъ, электро-монтеровъ, приемщиковъ и учащихся. 3-ье дополн. изданіе.

— Практическій расчетъ проводовъ и станцій постояннаго и переменнаго тока и составленіе чертежа электр. установокъ. 2-ое изд.

— Наглядный электротехнической задачникъ. 2-ое изд.

Часть I. Постоянный токъ.

Часть II. Переменный токъ.

Часть III. Расчетъ и монтажъ установокъ.

— Таблицы для быстрого нахожденія и исправленія поврежденій въ электрич. установкахъ: машинахъ постоян. и перемен. токовъ, трансформаторахъ, аккумуляторахъ, дуговыхъ фонаряхъ и лампахъ накаливанія. 2-ое изд.

— Что долженъ знать каждый, имѣющій электричество, или желающій устроить его у себя? 3-ье изд.

— Краткій курсъ электротехники для самообразованія, средне-техническихъ и ремесленныхъ училищъ. 2-ое изд.

— Руководство къ практическимъ занятіямъ по электротехникѣ для самообразованія, средне-техническихъ и ремесленныхъ училищъ. 2-ое изд.

**Бауэръ, А. Р.,** Анализъ безконечно-малыхъ. Конспектъ дифференціального и интегрального исчисленій. Кратк. повторительный курсъ высшей математики.

**Бернштейнъ, Д-ръ Р. Г.,** Аналитическая геометрія. Курсъ средн. учебн. завед. Съ рисунками.

— Сборникъ задачъ по аналитической геометріи. Для абитуриентскихъ классовъ реальгимназій и реальныхъ училищъ.

— Анализъ безконечно-малыхъ.

— Дополнительные статьи алгебры. Курсъ выпускнаго класса.

— Элементарная теорія вѣроятностей. 3-ье изд.

**Библиотека всеобщей техники.** Наша техническая наука въ отдѣльныхъ вопляхъ заключенныхъ выпускахъ. Съ рисунками.

Вып. 1. Проф. С. Г. Шиманскій и инж.-техн. П. П. Будниковъ, Синтезы промежуточныхъ продуктовъ искусственныхъ органическихъ красокъ. 3-ье изд.

„ 2. Инж.-техн. П. П. Будниковъ, Выдѣлка и крашеніе мѣховъ. Подъ ред. проф. С. Г. Шиманскаго. 3-ье изд.

„ 3. Инж. Ф. Ростъ, Летательные аппараты. Переводъ подъ редакціей инж.-тех. Н. I. Закгейма. 2-ое изд.

„ 4. Проф. М. Шубертъ, Древесномасное производство. Перев. подъ редакц. инж. М. М. Кенигсберга. 2-ое изд.

„ 5. Проф. С. Г. Шиманскій и инж.-техн. П. П. Будниковъ, Качественный анализъ. 2-ое изд.

„ 6. Инж. П. Кнауэръ, Проектированіе и производство земляныхъ работъ. Переводъ подъ редакціей инж. В. Н. Зелигсона. 2-ое изд.

„ 7. Инж. П. П. и А. П. Будниковы, Глазуры для керамическихъ издѣлій. 2-ое изд.

„ 8. Проф. В. К. Лебединскій, Электричество и магнетизмъ. 4-ое изд.

„ 9. Инж.-техн. В. С. Смирновъ, Испытаніе каменнаго угля. 2-ое изд.

„ 10. Инж.-техн. Б. А. Гутке, Лакованіе дѣло, приготовленіе масляныхъ красокъ и сургучей. 2-ое изд.

„ 11. Инж.-техн. Б. А. Гутке, Приготовленіе чернилъ. 2-ое изд.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ  
ВЪ  
ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ  
И ЭЛЕКТРОХИМИЮ

Составилъ

**М. Центнершверъ**

Профессоръ Латвійскаго университета въ Ригѣ.

Издание второе



РИГА 1922

Издание Акц. Общ. Вальтерсъ и Рапа.



no. 2

Настоящее руководство возникло на почвѣ лабораторнаго опыта. Оно содержитъ главнымъ образомъ тѣ указанія и выводы, которые я — въ качествѣ руководителя практическими занятіями въ физико-химической лабораторіи Рижскаго Политехническаго Института — привыкъ давать устно каждому практиканту въ отдѣльности. Эти указанія собраны были сначала въ таблицы, которыми пользовались въ здѣшней лабораторіи. Теперь я рѣшилъ ихъ напечатать — отчасти для облегченія педагогической работы, отчасти же для того, чтобы расширить немного кругъ ихъ примѣненія.

При составленіи записокъ я руководился слѣдующими соображеніями. Физико-химическія упражненія — введенныя въ послѣднее десятилѣтіе въ курсъ большинства русскихъ высшихъ учебныхъ заведеній — не имѣютъ въ виду усовершенствованія специальной ловкости въ производствѣ опытовъ; онѣ не только преслѣдуютъ цѣль ознакомить студентовъ съ приѣмами физико-химическихъ изслѣдованій, хотя послѣднія все чаще находятъ примѣненіе въ научной и въ заводской практикѣ. Главная польза этихъ упражненій заключается въ томъ, что онѣ облегчаютъ теоретическое изученіе физико-химическихъ законовъ и усвоеніе общихъ физико-химическихъ понятій.

Нельзя больше сомнѣваться, что, благодаря новѣйшимъ изслѣдованіямъ, различные отдѣлы т. н. физической (или общей, или теоретической) химіи приобрѣли первостепенное практическое значеніе. Теорія растворовъ Вантъ-Гоффа, гипотеза электролитической диссоціи Арреніуса, законъ дѣйствія массъ

Гульдберга и Ваге, законъ скоростей реакцій, правило фазъ Джиббса и основанная на немъ теорія равновѣсій въ неоднородныхъ системахъ Роозебома, равно какъ и многія другія крупныя открытія послѣдней эпохи развитія химіи, отразились весьма чувствительнымъ образомъ на заводской практикѣ. Примѣненіе ихъ теперь важно не только для пониманія химическихъ явленій вообще, но и для усовершенствованія различныхъ отдѣловъ фабричнаго производства въ частности, а также для контроля работы и для устраненія всѣхъ тѣхъ затрудненій, съ которыми приходится бороться заводскому химику.

Пока основныя понятія и главные законы физической химіи изучаются исключительно въ аудиторіи или по книгѣ — они представляютъ значительныя трудности для усвоенія. Лабораторный опытъ даетъ студенту тотъ фактической матеріалъ, безъ котораго не возможно пониманіе реального значенія законовъ физической химіи. Конечно, достаточная теоретическая подготовка составляетъ необходимое условіе. Безъ нея всякая лабораторная практика представляетъ занятіе скучное и безцѣльное.

Здѣсь мы усматриваемъ довольно существенную разницу между упражненіями по физической химіи и общими химическими упражненіями. Послѣднія имѣютъ главною цѣлью пріученіе практикантовъ къ выполненію извѣстныхъ практическихъ манипуляцій. Настоящія же упражненія должны пріучить практикантовъ къ сознательному примѣненію теоретическихъ понятій и законовъ. Самое отвлеченное понятіе становится яснымъ, если мы знаемъ, какими величинами измѣряются подлежащіе ему объекты; самый общій законъ становится для насъ понятнымъ, если мы знаемъ, къ какимъ явленіямъ его можно примѣнять.

Вотъ тѣ взгляды, которые авторъ старался провести въ настоящемъ руководствѣ. Въ качествѣ матеріала для упражненій подобраны — согласно образцовой программѣ

Оствальда — тѣ методы, которые главнымъ образомъ пригодны для выясненія общихъ законовъ. Общее рас-  
предѣленіе отвѣчаетъ классификаціи физической химіи,  
проведенной Оствальдомъ въ его классическомъ сочи-  
неніи „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“. Въ началѣ  
каждаго упражненія приведены тѣ теоретическія данныя,  
на которыхъ основанъ данный методъ. Въ заключеніи  
приводятся важнѣйшіе результаты изслѣдованій, произве-  
денныхъ при помощи даннаго метода.

Считаю пріятнымъ долгомъ упомянуть въ этомъ  
мѣстѣ, что весьма многими практическими указаніями я  
обязанъ проф. Оствальду, въ лабораторіи котораго я  
впервые познакомился съ этого рода упражненіями, и его  
ассистентамъ: проф. Леблану, проф. Бредигу и проф.  
Лютеру: но, главнымъ образомъ, я многимъ обязанъ  
моему другу и товарищу по службѣ, Я. Я. Завидзкому,  
которому я здѣсь выражаю искреннюю благодарность за  
все, чему я успѣлъ отъ него научиться во время семи-  
лѣтней совмѣстной педагогической работы.

Въ концѣ выражаю еще благодарность инж.-технол.  
И. Г. Заксу, сообщившему мнѣ цѣнныя указанія во  
время пересмотра рукописи настоящей книжки.

Рига, Мартъ 1912 г.



# Оглавление.

---

## Глава I. Свойства газовъ.

1. Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по плотности паровъ въ приборѣ Виктора Мейера . . . . . 1
2. Скорость истеченія газовъ и основанный на этомъ явленіи методъ опредѣленія плотности газовъ . . . . . 5

## Глава II. Свойства жидкостей.

3. Критическая температура и критическая плотность жидкихъ тѣлъ . . . . . 8
4. Критическое давленіе . . . . . 14
5. Плотность жидкостей . . . . . 17
6. Вращеніе плоскости поляризаціи . . . . . 21

## Глава III. Разбавленные растворы.

7. Пониженіе температуры замерзанія растворовъ . . . . . 29
8. Диссоціація солей въ водныхъ растворахъ . . . . . 37
9. Повышеніе температуры кипѣнія растворовъ . . . . . 43
10. Свѣтопреломляющая способность водныхъ растворовъ . 52

## Глава IV. Химическая динамика.

11. Скорость инверсіи сахара . . . . . 68
12. Катализъ метиловоуксуснаго эфира . . . . . 75
13. Скорость бимолекулярной реакціи: дѣйствіе сѣрнокислаго метила на роданистый натрій . . . . . 79

## Глава V. Термохимія.

14. Теплота растворенія солей . . . . . 89
15. Теплота нейтрализаціи . . . . . 96

## Глава VI. Электрохимія.

16. Витстоновъ мостъ . . . . . 101
  17. Опредѣленіе емкости сосудовъ . . . . . 111
  18. Удѣльная электропроводность чистой воды . . . . . 118
  19. Диссоціація слабыхъ кислотъ . . . . . 121
  20. Опредѣленіе основности кислотъ . . . . . 140
  21. Скорость переноса іоновъ . . . . . 143
  22. Электровозбудительная сила гальваническихъ элементовъ 149
  23. Потенциалы металловъ . . . . . 168
  24. Концентраціонныя пары . . . . . 174
-

# I. Свойства газовъ.

## 1. Опредѣленіе молекулярнаго вѣса веществъ по плотности паровъ.

(Методъ Виктора Мейера.)

### § 1. Законъ газовъ.

Между давленіемъ ( $p$ ), объемомъ ( $v$ ) и абсолютной температурой газовъ ( $T$ ) существуетъ весьма простое соотношение, выражаемое извѣстнымъ газовымъ закономъ:

$$pv=RT. \quad (1)$$

Если подвергнуть изслѣдованію „эквимольярныя“ количества различныхъ газовъ, т. е. такія массы, которыя содержатъ одинаковыя количества молей (граммъ-молекулъ), то — согласно закону Авогадро — константа  $R$  имѣетъ одно и то же численное значеніе для всѣхъ газовъ.

Можно вычислить значеніе  $R$  для одного моля какого-либо газа, зная, что одинъ моль (32 гр.) кислорода подъ давленіемъ 1 атмосферы при  $0^\circ$  Цельзія занимаетъ объемъ:

$$v=22\,420 \text{ куб. сант.}$$

Измѣряя давленіе высотой столба ртути въ барометрической трубкѣ (въ миллиметрахъ) и температуру въ градусахъ абсолютной шкалы, мы получаемъ изъ ур. (1):

$$R=\frac{760 \times 22\,420}{273}=62\,400.$$

Опредѣляя вѣсъ газа ( $m$ ) и принимая его молекулярный вѣсъ равнымъ  $M$ , мы имѣемъ  $\frac{m}{M}$  молей газа; такъ что газовый законъ принимаетъ видъ:

$$pv=\frac{m}{M} 62\,400 T. \quad (2)$$

Формула (2) позволяет нам определить молекулярный вѣсъ вещества  $M$ , зная его объемъ въ газообразномъ состояніи ( $v$ ) и соответствующія величины:  $m$ ,  $p$  и  $T$ :

$$M = \frac{62\,400mT}{pv}. \quad (3)$$

## § 2. Методъ Виктора Мейера.

Методъ Виктора Мейера основанъ на вытѣсненіи парами изслѣдуемаго вещества равнаго имъ по объему количества воздуха. Приборъ состоитъ изъ трубки  $A$ , снабженной боковой трубкой  $a$  для отвода воздуха. Трубка  $A$  вставляется въ болѣе широкую нагрѣвательную трубку  $C$ . Наполненная водою трубка  $m$  служитъ для измѣренія объема воздуха. Трубка  $C$  расширена въ нижней части; эта часть содержитъ жидкость, которая приводится въ кипѣніе бунзеновской горѣлкой. Пары жидкости поднимаются вверхъ, нагрѣваютъ трубку  $A$ , вызывая въ ней испареніе испытуемаго вещества, и уходятъ чрезъ свободное отверстіе. Если точка кипѣнія вещества лежитъ ниже  $100^\circ$ , то въ качествѣ нагрѣвательной жид-

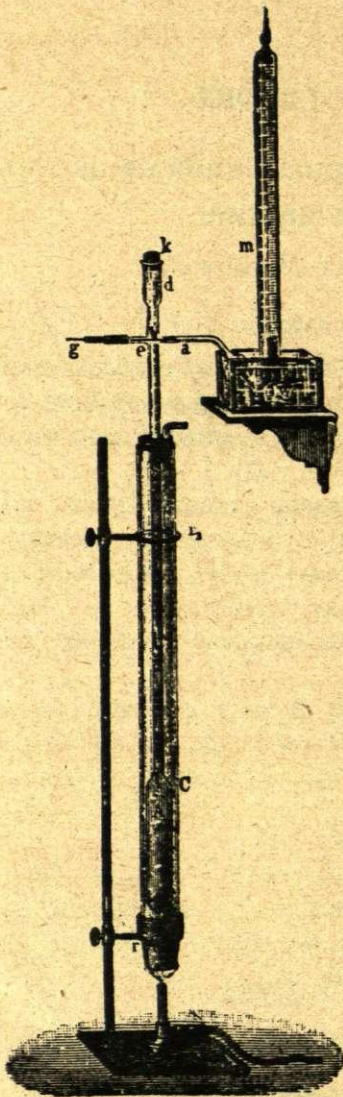


Рис. 1. Приборъ Виктора Мейера для опредѣленія плотности паровъ.

кости примѣняютъ воду; для трудно летучихъ веществъ примѣняютъ анилинъ, нафталинъ и др. высоко кипящія жидкости. Для облегченія кипѣнія на дно трубки С бросаютъ нѣсколько кусковъ жженой глины.

### § 3. Опытъ.

Опытъ сводится къ опредѣленію величинъ:  $m$ ,  $v$ ,  $T$  и  $p$  въ ур. (3).

Нагрѣваютъ жидкость въ С до бурнаго кипѣнія. Воздухъ въ пространствѣ А расширяется и уходитъ черезъ боковую трубочку. Когда пузырьки воздуха перестаютъ выдѣляться изъ нея, температуру прибора считаютъ постоянной и надъ отверстіемъ боковой трубки а устанавливаютъ измѣрительную трубку  $m$ .

Между тѣмъ взвѣшиваютъ испытуемое вещество во флакончикѣ; пусть вѣсъ вещества равенъ  $m$ . Флакончикъ съ испытуемымъ веществомъ вводятъ чрезъ отверстіе  $k$  и закрываютъ послѣднее пробкой. Флакончикъ задерживается вставленной въ трубку стеклянную палочкой  $g$ . Убѣдившись въ постоянствѣ температуры, т. е. въ томъ, что пузырьки воздуха не выходятъ больше изъ боковой трубочки а, выдвигаютъ немного стеклянную палочку  $g$ , вслѣдствіе чего флакончикъ падаетъ на дно трубки А (дно это во избѣжаніе поврежденія покрывается сухимъ азбестомъ). Отъ давленія паровъ вещества пробка флакончика освобождается, вещество улетучивается, и пары его вытѣсняютъ такой же объемъ воздуха изъ А, какой они сами занимаютъ. Этотъ воздухъ собирается въ измѣрительной трубкѣ  $m$ , гдѣ и опредѣляется его объемъ:  $v$ .

Температура воздуха измѣряется посредствомъ обыкновеннаго термометра, подвѣшеннаго рядомъ съ трубкой  $m$ .

Давленіе воздуха въ трубкѣ  $m$  равно давленію атмосферы (b), уменьшенному на давленіе столба воды,

оставшейся въ трубкѣ  $m$  ( $h$ ) и на упругость водяныхъ паровъ ( $e$ ) при данной температурѣ:

$$p = b - h - e.$$

Атмосферное давленіе  $b$ , опредѣляется по барометру (въ миллиметрахъ). Давленіе столба воды  $h$ , опредѣляется высотой столба воды ( $H$ ) въ трубкѣ  $m$  надъ уровнемъ воды въ чашкѣ, дѣленной на 13,6 (удѣльный вѣсъ ртути):

$$h = \frac{H}{13,6} \text{ мм.}$$

Упругость паровъ воды опредѣляется по таблицѣ:

$t$	$e$	$t$	$e$	$t$	$e$
10°	9 мм.	22°	20 мм.	32°	35 мм.
12°	10 "	24°	22 "	34°	40 "
14°	12 "	26°	25 "	36°	44 "
16°	13 "	28°	28 "	38°	49 "
18°	15 "	30°	32 "	40°	55 "
20°	17 "				

#### § 4. Примѣръ.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса бензола въ состояніи пара. Вѣсъ бензола:  $m = 0,0734$  г., объемъ воздуха:  $v = 25,4$  см<sup>3</sup>., температура:  $T = 28^\circ + 273^\circ = 301^\circ$  абс., барометр. давленіе:  $b = 757$  мм., высота воды въ трубкѣ:  $H = 390$  мм., упругость водяныхъ паровъ при  $28^\circ$ :  $e = 28$  мм.

$$h = \frac{390}{13,6} = 29 \text{ мм.}$$

$$p = 757 - 29 - 28 = 700 \text{ мм.}$$

$$M = \frac{62400 \times 0,0734 \times 301}{700 \times 25,4} = 77,56$$

теор. мол. вѣсъ  $C_6H_6 = 78$ .

## § 5. Точность метода.

Въ приборѣ В. Мейера измѣряется не объемъ паровъ непосредственно, а объемъ вытѣсненнаго ими воздуха, при чемъ послѣдній охлаждается до комнатной температуры. Предполагая, что пары изслѣдуемаго вещества при охлажденіи до комнатной температуры сжались бы на столько же, на сколько сжимается воздухъ (если-бы они не подверглись сгущенію), мы основываемся на законѣ Ге-Люссака, по которому коэффициентъ расширенія всѣхъ газовъ (и паровъ) одинаковъ. На дѣлѣ однако здѣсь замѣчаются нѣкоторыя отступленія, вызывающія погрѣшность въ расчетѣ М.

Обыкновенно методъ В. Мейера примѣняется для выбора между различными кратными, вытекающими изъ данныхъ элементарнаго анализа (напр.  $C_2H_2$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_8H_8$ ). Въ этихъ случаяхъ выше упомянутая погрѣшность не имѣетъ большого значенія.

Если данное вещество разлагается при температурѣ кипѣнія, тогда слѣдуетъ опредѣлять плотность паровъ подъ уменьшеннымъ давленіемъ.

## 2. Опредѣленіе плотности газовъ по скорости истеченія.

### § 1. Законъ Грэма.

Скорости истеченія с двухъ газовъ, находящихся при одинаковой температурѣ и подъ одинаковымъ давленіемъ, относятся другъ къ другу обратно пропорціонально квадратнымъ корнямъ ихъ плотностей  $d$ :

$$c_1 : c_2 = \sqrt{d_2} : \sqrt{d_1}.$$

### § 2. Приборъ.

Приборъ для опредѣленія скоростей истеченія газовъ состоитъ изъ стеклянной трубки, снабженной краномъ

(рис. 2). Кранъ закрытъ сверху платиновой пластинкой о, въ которой пробуровлено узенькое отверстіе. Стеклянная трубка соединена съ открытымъ шаромъ посредствомъ резиновой трубки. Весь приборъ наполняется водою, а при изслѣдованіи газовъ, легко растворимыхъ въ водѣ, — ртутью.

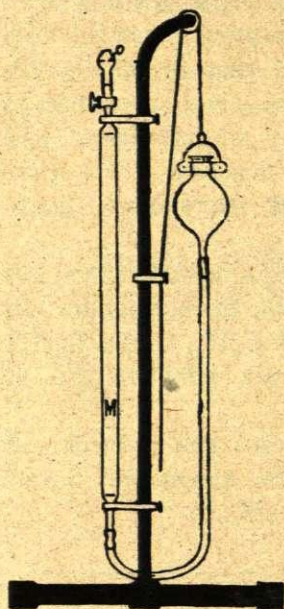


Рис. 2. Приборъ для опредѣленія скорости истеченія газовъ.

### § 3. Опытъ.

Сначала опредѣляютъ время истеченія воздуха изъ трубки. Для этой цѣли опускаютъ шаръ, чтобы всю трубку наполнить воздухомъ; затѣмъ закрываютъ кранъ и приводятъ открытый шаръ въ первоначальное положеніе. Открывъ кранъ, наблюдаютъ, съ секундомеромъ въ рукѣ, уровень воды въ трубкѣ. Когда уровень воды достигаетъ нижней черты, нанесенной на трубкѣ, пускаютъ секундомеръ въ ходъ. Когда уровень воды достигаетъ верхней черты — останавливаютъ его и отсчитываютъ время истеченія воздуха:  $t_1$ .

Затѣмъ опускаютъ снова шаръ и наполняютъ трубку водородомъ. Для удаленія воздуха приходится нѣсколько разъ наполнять трубку попеременно водородомъ и водою. Время истеченія водорода:  $t_2$  опредѣляютъ аналогично, какъ въ опытѣ съ воздухомъ. Слѣдуетъ обратить вниманіе, чтобы въ опытѣ съ воздухомъ шаръ находился на томъ же уровнѣ, на которомъ онъ находился во время опыта съ воздухомъ и чтобы количество воды оставалось во время этихъ опытовъ безъ измѣненія.

Такъ какъ время истеченія обратно пропорціонально скоростямъ истеченія газовъ, то

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{t_1}{t_2} = \frac{\sqrt{d_1}}{\sqrt{d_2}}$$

гдѣ  $d_1$  и  $d_2$  обозначаютъ плотности воздуха и водорода. Принимая плотность воздуха за единицу находимъ:

$$d_2 = \frac{t_1^2}{t_2^2}$$

Аналогичнымъ образомъ опредѣляютъ плотность углекислаго, свѣтительнаго и др. газовъ.

## II. Свойства жидкостей.

### 3. Определеіе критической температуры и критической плотности жидкостей.

#### § 1. Кривая плотностей Матіаса.

Сравнивая плотности любого вещества въ состояніи жидкости и въ состояніи насыщеннаго пара при различныхъ температурахъ, мы замѣчаемъ, что разница между ними становится все меньше и меньше по мѣрѣ повышеіія температуры. При извѣстной температурѣ эта разница становится равной нулю. При этой температурѣ жидкость и ея насыщенный паръ становятся тождественными. Температуру эту мы называемъ критической. Плотность жидкости и пара при этой температурѣ мы называемъ критической плотностью. Давленіе пара и жидкости въ этой точкѣ мы называемъ критическимъ давленіемъ.

Отмѣчая въ координатной системѣ вдоль оси ординатъ температуру, а вдоль оси абсциссъ плотности, мы находимъ для любой температуры двѣ точки; одна изъ нихъ соотвѣтствуетъ плотности пара, вторая плотности жидкости. Соединяя полученныя такимъ образомъ точки, мы получимъ параболообразную кривую. Критическая точка будетъ лежать въ вершинѣ этой кривой (ср. рис. 6 стр. 14).

Кайетэ и Матіасъ показали, что, если для каждой температуры найти среднюю плотность изъ плотностей жидкости и ея насыщеннаго пара, то полученныя такимъ образомъ точки будутъ лежать на прямой линіи. Прямая эта, названная ими прямымъ діаметромъ, пересѣкаетъ кривую плотностей въ критической точкѣ. Найдя графически эту точку пересѣченія, мы можемъ, съ довольно большой точностью, отсчитать по діаграммѣ критическую температуру и критическую плотность.

## § 2. Выполненіе опредѣленій.

Вмѣсто того чтобы опредѣлить для каждой температуры отдѣльныя плотности обѣихъ фазъ, удобнѣе опредѣлить для данной средней плотности ту температуру, при которой жидкость или ея насыщенный паръ заполняютъ весь объемъ трубки.

Можно считать доказаннымъ, что при перемѣшиваніи жидкости критическія явленія наблюдаются лишь тогда, когда „степень наполненія“ трубки съ веществомъ равна критической плотности. Только тогда граница между жидкостью и паромъ исчезаетъ по срединѣ трубки; — только тогда наблюдаются тѣ характерныя явленія, которыя мы называемъ „критическими“: какъ появленіе густого тумана, выпрямленіе мениска жидкости и т. д. Когда „степень наполненія“ трубки (т. е. отношеніе количества вещества къ объему трубки) больше критической плотности, то поверхность, разграничивающая жидкость и паръ, передвигается непрерывно вверхъ. Въ концѣ остается маленькій пузырекъ пара, который исчезаетъ при температурѣ, называемой „точкой кипѣнія“ (по Дюэму). Если, наоборотъ, степень наполненія трубки меньше критической плотности, то менискъ жидкости передвигается постепенно внизъ. Въ концѣ остается маленькая капля жидкости, исчезающая въ опредѣленной точкѣ. Это „точка росы“.

Такимъ образомъ опредѣленіе кривой плотностей сводится къ опредѣленію

- а) степени наполненія (или средней плотности),
  - б) температуры исчезновенія мениска
- для ряда трубочекъ съ испытуемой жидкостью.

## § 3. Наполненіе трубочекъ.

Приготовляютъ серію (12) толстостѣнныхъ трубочекъ, имѣющихъ около 6 миллим. внутренняго діаметра и около 14 сант. длины, и запаиваютъ ихъ съ одного конца. На разстояніи 10 сант. отъ запаяннаго конца

каждая трубка вытягивается въ толстостѣнный капилляръ, имѣющій около 3 сант. длины. Толщина стѣнокъ каждой трубки должна быть не меньше 1—2 миллиметровъ (смотря по величинѣ критическаго давленія испытываемой жидкости). Открытый конецъ трубки соединяють съ У-образной трубкой, какъ это показано на рисункѣ. У-образная трубка соединена съ одной стороны съ насосомъ, а

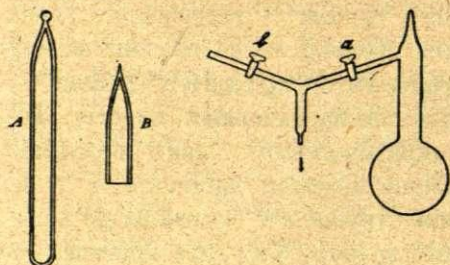


Рис. 3. Наполненіе трубочекъ жидкостью для опредѣленія критической температуры.

съ другой стороны съ колбочкой, содержащей испытываемую жидкость (ср. рис. 3).

Сначала открываютъ кранъ *b* и выкачиваютъ изъ трубки воздухъ. Затѣмъ трубочку погружаютъ въ охлаждающую смѣсь, закрываютъ кранъ *b* и открываютъ *a*. Это

повторяють нѣсколько разъ для возможно полнаго удаленія воздуха; затѣмъ при закрытомъ кранѣ *b* вгоняють жидкость изъ колбочки въ трубку.

Такимъ образомъ наполняютъ серію трубочекъ до различнаго уровня. Удобно выбирать слѣдующія разстоянія уровня жидкости отъ запаяннаго конца трубочки: 10, 15, 20, 25, 30, 33, 35, 40, 45, 50, 55, 60 миллиметровъ. Эти разстоянія отмѣчаютъ заранѣе на трубкахъ. Разстояние 33 миллим. отмѣчаетъ обыкновенно критической плотности.

Послѣ наполненія каждая трубочка запаивается. Конецъ капилляра загибають для того, чтобы можно было трубочку съ жидкостью подвѣсить на крючкѣ вѣсовъ. Каждая трубочка *A* (рис. 3) вмѣстѣ съ оттянутой при запаиваніи частью *B* помѣщается въ особомъ стаканчикѣ, отмѣченномъ послѣдовательнымъ номеромъ.

### § 4. Опредѣленіе степени наполненія.

Для опредѣленія степени наполненія (или средней плотности) жидкости опредѣляютъ:

- 1) вѣсъ трубочки до наполненія:  $a$ ,
- 2) вѣсъ наполненной трубочки (A) + вѣсъ оттянутого куска (B):  $b$ ,
- 3) вѣсъ наполненной трубочки (A) въ воздухѣ:  $c$ ,
- 4) вѣсъ наполненной трубочки (A) въ водѣ:  $d$ ,
- 5) удѣльный вѣсъ стекла:  $e$ .

Величины  $a$  и  $b$  опредѣляются при помощи обыкновенныхъ вѣсовъ,  $c$  и  $d$  опредѣляютъ при помощи вѣсовъ Мора (рис. 4). Удѣльный вѣсъ стекла опредѣляется во флакончикѣ.

По найденнымъ величинамъ вычисляемъ:

- 1) наружный объемъ трубочки:  $\frac{c-d}{0,9977}$  <sup>1)</sup>

- 2) объемъ стекла:  $\frac{c-(b-a)}{e}$

- 3) внутренній объемъ трубочки при критической температурѣ ( $\vartheta$ ):

$$\left\{ \frac{c-d}{0,9977} - \frac{c-(b-a)}{e} \right\} \frac{1+0,000\ 024\vartheta}{1+0,000\ 024 \times 17,5}$$
 <sup>2)</sup>

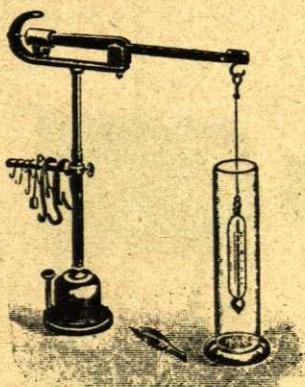


Рис. 4. Вѣсы Мора.

- 4) степень наполненія трубочки:

$$\vartheta = \frac{0,9981e(b-a)}{(1+0,000\ 024\vartheta) \{e(c-d) - 0,9977(a-b+c)\}}$$

### § 5. Примѣръ.

Опытъ съ хлористымъ метиломъ:  $a=6,3398$  гр.,  
 $b=6,8105$  гр.;  $c=5,651$  гр.;  $d=2,269$  гр.;  $e=2,489$  гр.

1)  $0,9977$  = удѣльный вѣсъ воды при  $17,5^\circ$ .

2)  $0,000\ 024$  = коэффициентъ расширенія стекла.

$\theta=143^\circ$ . Отсюда вычисляются: 1) объем трубочки: 1,312 куб. сант., 2) степень наполнения:  $\delta=0,3586$ .

Такимъ образомъ можно найти среднюю плотность жидкости, не открывая трубочки.

### § 6. Опредѣленіе температуръ исчезанія мениска: точки росы, точки кипѣнія и критической точки.

Для опредѣленія температуръ равновѣсія, отвѣчающихъ различнымъ степенямъ наполненія трубочекъ, применяется электрической шкафчикъ, изображенный на рис. 5. Цилиндръ изъ довольно толстой мѣдной жести покрывается слоемъ азбестовой бумаги. На азбестъ наворачиваютъ спираль изъ никкелиновой проволоки (около 0,5 миллим. діаметра и 10 метровъ длины). Концы спирали соединяются съ полюсами тока въ 110 вольт. Въ цѣпь тока вставляютъ реостатъ и амперометръ. Во избѣжаніе потери тепла цилиндръ изолированъ нѣсколькими слоями азбестовой папки и толстымъ войлокомъ. Передняя и задняя стѣнки закрыты стеклянными окошками. Переднее окошко открывается на шарнирѣ. Оно служитъ для введенія въ ящикъ

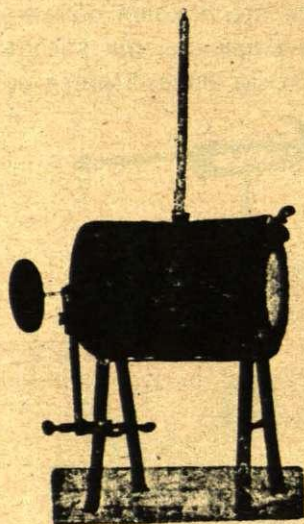


Рис. 5. Электрической термостатъ для опредѣленія критической температуры и критической плотности.

исслѣдуемой трубки. Черезъ заднее окошко проходитъ ось, къ которой прикрѣпляется трубочка съ испытуемымъ веществомъ. Моторъ приводитъ во вращеніе ось и прикрѣпленную къ ней трубку. Такимъ образомъ содержимое трубочки непревѣнно взбалтывается. Скорость нагрѣванія и охлажденія регулируется при помощи реостата. Темпе-

ратура внутри ящика постоянна въ предѣлахъ  $+0,1^{\circ}$ , что установлено особыми опытами.








Опредѣляютъ температуры исчезновенія мениска нѣсколько разъ при медленномъ нагрѣваніи и при медленномъ охлажденіи ящика.

Для опредѣленія высокихъ температуръ примѣняютъ электрической термометръ сопротивленій.

### § 7. Примѣръ.

Хлористый метиль:  $\text{CH}_2\text{Cl}$ . Стрѣлки показываютъ на правленіе передвиженія мениска во время нагрѣванія трубочекъ вблизи критической температуры.

$\vartheta_1$  — температура исчезанія мениска (при нагрѣваніи),  
 $\vartheta_2$  — температура появленія мениска (при охлажденіи),  
 $\vartheta$  — средняя температура.

№		$\delta$	$\vartheta_1$	$\vartheta_2$	$\vartheta$
1		0,1907	134,75°	134,50°	134,62°
2		0,1908	135,39	135,30	135,34
3		0,2241	138,71	138,60	138,65
4		0,2580	141,07	140,91	140,98
5		0,2582	141,24	141,09	141,16
6		0,2776	141,92	141,91	141,91
7		0,2965	142,69	149,61	142,65
8		0,3174	142,84	142,82	142,83
9		0,3397	143,00	143,00	143,00
10		0,3552	143,00	143,00	143,00
11		0,3586	142,99	142,99	142,99
12		0,3763	143,05	143,02	143,03
13		0,3790	143,02	143,01	143,01
14		0,4111	142,91	142,90	142,90
15		0,4573	142,00	141,87	141,93
16		0,4833	140,40	139,85	141,12
17		0,5375	136,91	136,56	136,73
18		0,5613	134,29	133,91	134,10
19		0,6034	128,51	127,89	128,20
20		0,6437	121,03	120,70	120,86

По этимъ даннымъ строимъ кривую плотностей (рис. 6). По диаграммѣ находимъ критическую температуру  $\text{CH}_3\text{Cl}=143,0^\circ$   
 „ плотность  $\text{CH}_3\text{Cl}=0,370$ .

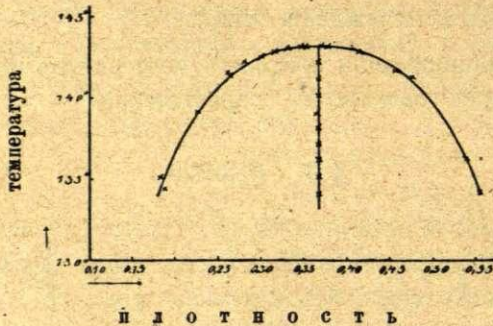


Рис. 6. Зависимость критической температуры отъ степени наполненія трубочекъ (хлористый метилъ).

#### 4. Определѣнiе критической температуры и критическаго давленiя.

##### § 1. Приборъ.

Для приблизительнаго определѣнiя критическихъ давленiй жидкостей пригоденъ приборъ Альтшуля, изображенный на рис. 7. Онъ состоитъ изъ желѣзной призмы, наполненной параффиновымъ масломъ. Въ призму плотно входитъ винтъ, снабженный рукояткой. Кромѣ того призма сообщается съ точнымъ манометромъ, которымъ можно измѣрять давленiе до 100 атмосферъ, и съ мѣдной трубкой, согнутой въ видѣ спирали. Въ расширенную часть мѣдной трубки вставляется стеклянная капиллярная трубка (1 мм. диаметра и 30 см. длины). Послѣдняя наполняется изслѣдуемой жидкостью (до половины) и запаивается. Между жидкостью и параффиновымъ масломъ (изъ призмы) оставляють столбикъ ртути въ 1 сантим. длины.

Капиллярная трубка съ изслѣдуемой жидкостью вставляется въ болѣе широкую нагрѣвательную трубку.

Послѣднюю нагрѣваютъ пламенемъ бунзеновской горѣлки до тѣхъ поръ, пока въ капиллярной трубкѣ не исчезнетъ менискъ. Одновременно передвиженіемъ винта стараются удержать уровень ртути въ капиллярной трубкѣ на одной и той же высотѣ. То давленіе, при которомъ въ трубкѣ наблюдается „критическое явленіе“, принимается за критическое.

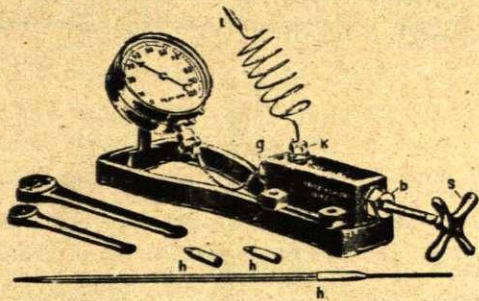


Рис. 7. Приборъ Альтшуля для опредѣленія критическаго давленія.

Болѣе точные результаты получаются при нагрѣваніи трубки въ масляной банѣ. Приборъ, выработанный для этой цѣли въ здѣшней лабораторіи, изображенъ на рис. 8.

Капиллярная трубка загибается два раза для того, чтобы масло не могло въ нее проникнуть. Оба конца трубки вытягиваются сначала въ толстостѣнные капилляры. Затѣмъ нижняя часть трубки наполняется ртутью, запаивается съ этого конца и до  $\frac{1}{3}$  объема наполняется изслѣдуемой жидкостью такъ, какъ это описано на стр. 10. Когда трубка наполнена жидкостью, верхній капилляръ тоже запаиваютъ. Затѣмъ нижній конецъ трубки обматываютъ нитью, пропитанной лакомъ<sup>1)</sup> и, открывъ нижній конецъ, вставляютъ въ мѣдную трубку.

Другой конецъ капиллярной трубки вставляется затѣмъ въ стеклянный цилиндръ, наполненный касторовымъ

<sup>1)</sup> Для уплотненія пригоденъ „compound-lack“, примѣняемый для изоляціи электрическихъ проводовъ.

масломъ. Масло нагревается электрическимъ токомъ, пропускаемымъ чрезъ спираль изъ никкелиновой проволоки. Перемѣшиваніе производится при помощи мѣдной пластинки, снабженной нѣсколькими отверстиями.

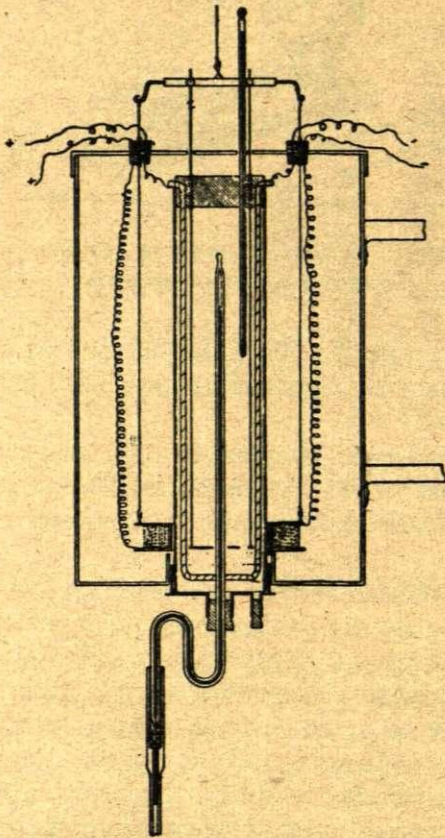


Рис. 8. Электрический нагреватель и мѣшалка Кюнена для перемѣшиванія жидкости во время опредѣленій критическихъ давленій.

Для перемѣшиванія испытуемой жидкости въ капиллярную трубку вставляютъ заранее кусокъ стальной проволоки, который приводится въ движеніе небольшою электромагнитною катушкой, помѣщенной внѣ цилиндра съ масломъ (мѣшалка Кюнена).

## § 2. Производство опредѣленій.

Нагреваютъ медленно масло, перемѣщая винтъ такъ, чтобы менискъ исчезалъ въ верхнемъ концѣ трубки. Въ моментъ наступленія критическаго явленія отсчитываютъ одновременно давленіе и температуру. Послѣ этого увеличиваютъ объемъ трубки передвиге-

ніемъ винта и, когда менискъ снова появится, продолжаютъ нагревать.

Сначала менискъ исчезаетъ въ верхней части трубки; тогда вся трубка заполняется жидкостью. При определенной температурѣ и при определенномъ давленіи менискъ исчезаетъ по срединѣ трубки; тогда наблюдается „критическое явленіе“. Соответствующія этому моменту давленіе и температура — принимаются за критическія величины. Если объемъ системы увеличивается еще больше, тогда менискъ исчезаетъ въ нижней части трубки, и вся трубка заполняется насыщеннымъ паромъ.

Зависимость между наблюдаемыми величинами давленія и температуры отмѣчаютъ въ координатной системѣ.

Для чистыхъ жидкостей критическая температура и критическое давленіе оказываются независимыми отъ степени наполненія трубки. Если жидкость содержитъ нелетучія примѣси, то, по мѣрѣ увеличенія объема системы, возрастаютъ и температура и давленіе.<sup>1)</sup>

## 5. Опредѣленіе плотности жидкостей.

### § I. Опредѣленіе.

Плотностью (или удѣльнымъ вѣсомъ) называемъ отношеніе массы (или вѣса) тѣла къ занимаемому имъ объему. Обозначая плотность буквой  $d$ , массу буквой  $g$ , объемъ буквой  $v$ , получаемъ слѣдующее отношеніе:

$$d = \frac{g}{v} \quad (1)$$

Масса (или вѣсъ) тѣла опредѣляется легко и точно взвѣшиваніемъ. Труднѣе опредѣлить объемъ. Обыкновенно вмѣсто объема опредѣляется вѣсъ равнаго объема жидкости, плотность которой при данной температурѣ извѣстна, напр. воды или ртути. Обозначая плотность послѣдней

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 55, 303 (1906); 60, 441 (1907).

буквой  $\delta$ , вѣсъ даннаго объема ея буквой  $\gamma$ , мы получаемъ, аналогично предыдущему, отношеніе:

$$v = \frac{\gamma}{\delta} \quad (2)$$

Какъ извѣстно, за единицу объема условились принимать объемъ 1 гр. воды при температурѣ максимальной ея плотности (т. е. при  $4^\circ$ ).<sup>1)</sup> Поэтому плотность воды при  $4^\circ$  можетъ быть принята за единицу. При всѣхъ другихъ температурахъ плотность воды меньше единицы. Это слѣдуетъ принимать во вниманіе при послѣдующихъ опредѣленіяхъ.

## § 2. Выполненіе опредѣленій.

Приготавливаютъ въ 3 колбочкахъ (въ 50 к. с.) 3 раствора изслѣдуемой соли въ водѣ по слѣдующей пропорціи:

- |      |                    |              |                 |
|------|--------------------|--------------|-----------------|
| I.   | растворъ содержитъ | 2,5 гр. соли | +47,5 гр. воды. |
| II.  | "                  | "            | "               |
| III. | "                  | "            | "               |

Соль взвѣшивается на часовыхъ стеклахъ, вода же въ колбочкахъ, причемъ приблизительное количество воды (немного меньше того, которое требуется) вливается изъ бюретки, а точное количество устанавливается на вѣсахъ.

Для каждаго изъ приготовленныхъ растворовъ опредѣляются:

- 1) удѣльный вѣсъ при  $25^\circ$ ,
- 2) показатель преломленія при  $25^\circ$  (упр. 10).

## § 3. Удѣльный вѣсъ.

Удѣльный вѣсъ опредѣляется въ небольшомъ пикнометрѣ Оствальда (рис. 9). Пикнометръ (объемомъ въ 5—10 куб. сант.) взвѣшивается сначала сухой, затѣмъ съ

<sup>1)</sup> По точнымъ опредѣленіямъ Д. И. Менделѣева и др. 1 гр. воды занимаетъ при  $4^\circ$  объемъ равной 1,00003 куб. сант.; этой разницей можно однако въ большинствѣ случаевъ пренебречь.

водой, наконецъ съ каждымъ изъ трехъ растворовъ. Наполнивъ пикнометръ водой (или растворомъ), ставятъ его на 10—15 минутъ въ ванну съ водой, нагрѣтую до 25°. Когда объемъ жидкости въ пикнометрѣ больше не мѣняется, регулируютъ количество воды такъ, чтобы суженная трубка (длинная) была совсѣмъ наполнена жидкостью, а короткое колѣно только до мѣтки. При этомъ избытокъ жидкости удаляется изъ узкаго конца фильтровальной бумагой; если же жидкость не хватаетъ, то къ тому же концу пикнометра дотрагиваются стеклянной палочкой, на концѣ которой виситъ капля испытуемой жидкости. Тогда жидкость всасывается въ пикнометръ вслѣдствіе капиллярности.

Установивъ объемъ воды въ пикнометрѣ, вынимаютъ пикнометръ изъ ванны, вытираютъ тщательно платкомъ и оставляютъ на 10 минутъ въ воздухѣ. Затѣмъ

взвѣшиваютъ. Точно также поступаютъ при опредѣленіи удѣльныхъ вѣсовъ растворовъ. Въ виду того, что стекло при обыкновенныхъ условіяхъ покрыто слоемъ влаги, рекомендуется и сухой пикнометръ взвѣсить въ тѣхъ же условіяхъ, въ какихъ затѣмъ онъ взвѣшивается съ водой и съ растворами, т. е. предварительно смочить его снаружи водой, вытереть платкомъ и высушить на воздухѣ.

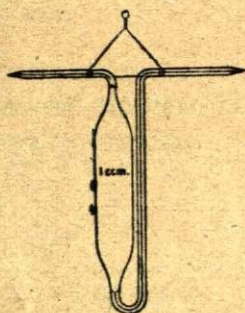


Рис. 9. Пикнометръ  
Оствальда.

#### § 4. Плотность воды.

Объемъ пикнометра опредѣляется по вѣсу воды, такъ какъ плотность ея при различныхъ температурахъ извѣстна въ настоящее время съ чрезвычайной точностью (см. ниже помѣщенную таблицу). Если вѣсъ воды въ пикнометрѣ  $=\gamma$ , а ея плотность  $=\delta$ , то объемъ пикно-

метра  $v$  опредѣляется — на основаніи предыдущаго опредѣленія — отношеніемъ.

$$v = \frac{\gamma}{\delta} \quad (3)$$

Обозначая вѣса растворовъ въ объемѣ пикнометра послѣдовательно знаками  $g', g'', g'''$ , а ихъ удѣльные вѣса:  $d', d'', d'''$ , — мы получаемъ слѣдующія отношенія:

$$d' = \frac{g'}{v} \quad d'' = \frac{g''}{v} \quad d''' = \frac{g'''}{v}$$

изъ которыхъ легко вычислить удѣльные вѣса, принимая во вниманіе значеніе  $v$  изъ ур. (3):

$$d' = \frac{g' \delta}{\gamma} \quad d'' = \frac{g'' \delta}{\gamma} \quad d''' = \frac{g''' \delta}{\gamma}$$

Таблица плотностей воды.

температура	плотность ( $\delta$ )	удѣльн. объемъ ( $\frac{1}{\delta}$ )	температура	плотность ( $\delta$ )	удѣльн. объемъ ( $\frac{1}{\delta}$ )
0°	0,999 868	1,000 182	21°	0,998 019	1,001 985
1	927	073	22	0,997 797	1,002 208
2	968	032	23	564	441
3	992	008	24	322	685
3,98	1,000 000	000	25	071	938
5	0,999 992	008	26	0,996 810	1,003 201
6	968	032	27	539	473
7	929	071	28	259	755
8	876	124	29	0,995 971	1,004 045
9	808	192	30	673	346
10	727	273	31	367	655
11	632	368	32	052	972
12	525	476	33	0,994 729	1,005 299
13	404	596	34	397	634
14	271	729	35	058	978
15	126	874	36	0,993 710	1,006 330
16	0,998 970	1,001 031	37	354	690
17	801	200	38	0,992 991	1,007 058
18	622	380	39	620	435
19	431	571	40	241	819
20	230	773			

## § 5. Приміръ.

Растворы КСІ въ водѣ:

‰ КСІ	d
5‰	1,0285
10‰	1,0577
15‰	1,0948

## 6. Вращеніе плоскости поляризаціи.

### § 1. Общія замѣчанія.

Среди органическихъ соединеній извѣстны изомеры, которые похожи другъ на друга не только по химическому составу, но и по физическимъ свойствамъ; однако они въ одномъ лишь отношеніи обнаруживаютъ удивительную противоположность: это въ дѣйствии поляризованнаго свѣта. Въ жидкомъ видѣ (или въ растворахъ) эти изомерныя вещества отклоняютъ плоскость поляризаціи свѣта. Если одинъ изомеръ отклоняетъ плоскость поляризаціи на нѣкоторое число градусовъ вправо, то второй отклоняетъ ее на такое же число градусовъ влево. Такія вещества называются оптическими антиподами.

Согласно теоріи Вантъ-Гоффа и Лебеля, подтвержденной обширными изслѣдованіями Вальдена и другихъ ученыхъ, всѣ оптически активныя тѣла должны содержать по крайней мѣрѣ одинъ асимметрической атомъ углерода, т. е. атомъ, связанный съ четырьмя различными атомами или различными группами атомовъ. Оптически активныя соединенія, къ которымъ принадлежатъ важнѣйшіе фізіологическіе продукты, какъ сахара, алкалоиды, терпены и бѣлки, играютъ весьма важную роль въ органической химіи.

## § 2. Поляризаціонный аппарат Липпиха-Ландольта съ полемъ зрѣнія, дѣленнымъ на три части.

Для опредѣленія вращающей способности жидкихъ тѣлъ примѣняютъ „полутѣневые“ аппараты. На рисункѣ 10 представленъ полутѣневой аппаратъ Липпиха. Однородный свѣтъ натріеваго пламени, помѣщеннаго передъ линзой S, входитъ въ поляризаторъ P. Въ поляризаторѣ имѣется большой николь A и два маленькіе николя B и C, наклоненные на небольшой уголъ противъ николя A

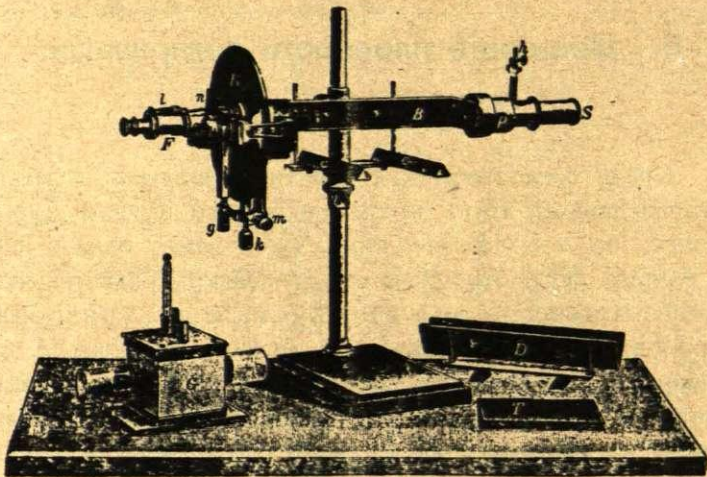


Рис. 10. Поляриметръ Ландольта.

(ср. рис. 12). Изъ поляризатора выходятъ такимъ образомъ 3 пучка свѣта; плоскости поляризаціи боковыхъ пучковъ наклонены немного противъ плоскости поляризаціи средняго пучка. Разсматривая этотъ свѣтъ чрезъ зрительную трубу F, содержащую анализирующій николь, мы видимъ, что все поле зрѣнія раздѣлено на три части: a, b, c. При извѣстномъ положеніи анализатора боковыя части a и c свѣтлы, а средняя часть b темна. Поворачивая рукоятку g, мы достигаемъ другого положенія анализатора, при которомъ обѣ боковыя части темны, а средняя

свѣтла. Между этими двумя положеніями можно при осторожномъ вращеніи рукоятки найти такое положеніе, при которомъ всѣ три части поля зрѣнія одинаково освѣщены. На эту точку производятъ установку прибора,



Рис. 11. Поляризаціонная трубка съ расширеннымъ концомъ.

Сначала опредѣляютъ нулевое положеніе прибора, когда между поляризаторомъ и анализаторомъ имѣется воздухъ. Отсчитываютъ уголъ на шкалѣ R чрезъ лупу I. Шкала раздѣлена на  $360^\circ$ ; каждый градусъ раздѣленъ на 4 дѣленія. Такимъ образомъ дѣленія шкалы отвѣчаютъ  $\frac{1}{4}$  градуса. Круговой нониусъ раздѣленъ на  $\frac{1}{100}^\circ$  и обнимаетъ промежутокъ  $0,25^\circ$ . При отсчетѣ угла вращенія находятъ величину угла по шкалѣ съ точностью до  $\frac{1}{4}^\circ$  и прибавляютъ столько сотыхъ, сколько соответствуетъ тому дѣленію нониуса, которое какъ разъ совпадаетъ съ дѣленіемъ шкалы. Отсчеты всегда производятся сверху внизъ. Если нуль нониуса находится выше нуля шкалы, то считаютъ уголъ отъ соответствующаго дѣленія, лежащаго надъ нулемъ нониуса. Такъ напр., если нуль нониуса находится между нулевымъ дѣленіемъ шкалы и первымъ дѣленіемъ шкалы, лежащимъ выше нуля тогда отсчитываютъ по шкалѣ  $359,75^\circ$  и прибавляютъ число сотыхъ, отвѣчающее дѣленію нониуса, совпадающему съ дѣленіемъ шкалы, напр.  $0,07$ . Отъ полученнаго такимъ образомъ числа градусовъ вычитаютъ затѣмъ  $360^\circ$ ; напр.  $359,82 - 360^\circ = -0,18^\circ$

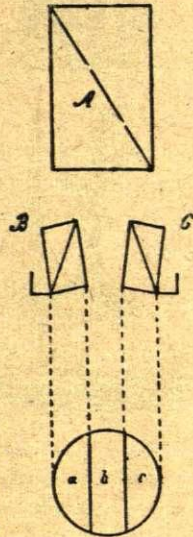


Рис. 12. Схема прохожденія лучей въ полувѣновомъ поляризаціонномъ приборѣ.

Поворачивая шкалу на  $360^\circ$ , мы замѣчаемъ переходъ тѣни въ свѣтъ въ двухъ положенiяхъ шкалы, разнящихся другъ отъ друга на  $180^\circ$ . За уголъ вращенiя принимаютъ уголъ меньшiй  $180^\circ$ . Между этими двумя положенiями рѣзкаго перехода тѣни въ свѣтъ имѣются еще два положенiя въ которыхъ всѣ три части поля зрѣнiя освѣщены одинаково, но въ которыхъ нѣтъ рѣзкаго перехода отъ свѣта къ тѣни и обратно. Эти два положенiя, отличающiяся болѣе яркимъ освѣщенiемъ поля зрѣнiя, непригодны для опредѣленiй.

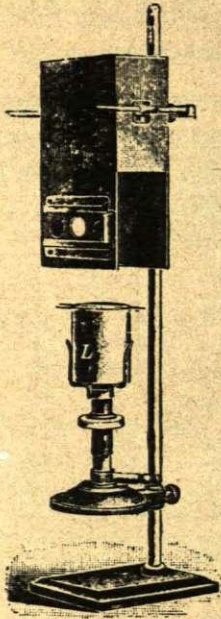


Рис. 13. Натрiевая лампа съ платиновой сѣткой.

### § 3. Источникъ свѣта.

Приборъ Липпиха требуетъ однородный свѣтъ, т. е. свѣтъ определенной длины волны. Источникомъ свѣта можетъ служить бунзеновская горѣлка съ предохранительной металлической трубой L (рис. 13). На трубу

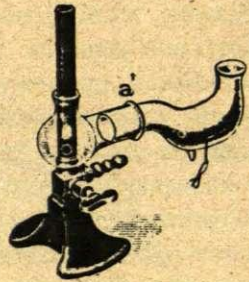


Рис. 14. Лампа Бекмана.

кладутъ 2 платиновыя проволоки, окруженныя платиновой сѣткой, пропитанной хлористымъ натрiемъ. Для предохраненiя поляризационнаго прибора отъ вреднаго дѣйствiя пламени, послѣднее помѣщаютъ въ металлическую коробку съ круглымъ отверстiемъ. Ее устанавливаютъ такъ, чтобы отверстiе находилось какъ разъ противъ линзы поляризационнаго аппарата.

Для пропитыванiя платиновой сѣтки примѣняютъ прокаленный хлористый натрiй. Сѣтку накаливаютъ до бѣла въ пламени паяльной горѣлки и въ горячемъ

видѣ погружаютъ ее въ измельченный порошокъ сухой соли. Къ сѣткѣ пристаеетъ нѣкоторое количество  $\text{NaCl}$ . Накаливаніемъ сѣтки сплавляютъ эту соль. Манипуляцію эту повторяютъ нѣсколько разъ.

Простой приборъ для полученія натріевого пламени описанъ Бекманомъ (рис. 14). Въ трубку *b* кладутъ нѣсколько кусковъ чистаго цинка и наливаютъ разбавленную сѣрную кислоту, къ которой для ускоренія выдѣленія водорода прибавлена капля раствора  $\text{CuSO}_4$ . Затѣмъ вводятъ въ ту же трубку соль для окрашиванія пламени. Водородъ уноситъ съ собой частички соли и, смѣшиваясь съ воздухомъ въ бунзеновской горѣлкѣ, соль эта окрашиваетъ пламя.

#### § 4. Опредѣленіе вращенія сахара.

Опредѣливъ нулевую точку аппарата, приступаютъ къ опредѣленію угла вращенія сахара. Для этой цѣли растворяютъ 20 гр. тростниковаго сахара въ водѣ и дополняютъ до  $100 \text{ см}^3$ . Растворъ этотъ фильтруютъ нѣсколько разъ чрезъ двойной складной фильтръ въ сухую колбочку, при чемъ первыя капли фильтрованнаго раствора не собираютъ. Прозрачный растворъ наливаютъ въ трубку, представленную на рис. 11. Пузырекъ воздуха, остающійся обыкновенно въ поляризационной трубкѣ послѣ того, какъ привинчена головка *b*, нисколько не мѣшаетъ разсматриванію вращенія, т. к. онъ собирается въ расширеніи *a* надъ полемъ зрѣнія.

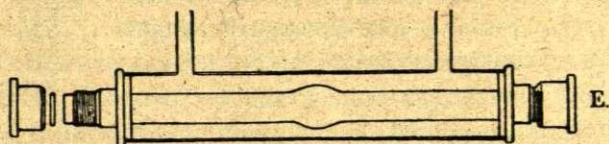


Рис. 15. Поляризационная трубка для постоянныхъ температуръ.

Какъ всѣ почти физическія свойства тѣла, такъ и уголъ вращенія плоскости поляризаціи зависитъ отъ температуры жидкости. Для поддержанія постоянной температуры поляризационная трубка (рис. 11) окружена внѣш-

ней трубкой, чрезъ которую пропускають воду постоянной температуры изъ термостата (рис. 17). Весьма пригоденъ для этой цѣли маленькій воздушный двигатель (фирмы Гейнрици въ Хемницѣ), который всасываетъ воду изъ термостата въ нагревательную трубку, а затѣмъ накачиваетъ эту воду обратно въ термостатъ (ср. рис. 16).

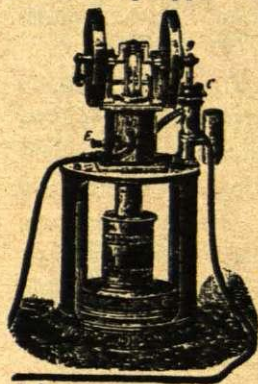


Рис. 16. Воздушный моторъ съ насосомъ для накачиванія воды изъ термостата.

Еще удобнѣе примѣнять для этой цѣли насосъ Лютера, приводимый въ движеніе турбиной или электрическимъ моторомъ. Онъ описанъ въ Chem. Ztg. 32, 267 (1908).

Если уголъ вращенія  $=\alpha$ , концентрація раствора  $=$  (на 100 куб. сант.), а длина поляризаціонной трубки  $=l$ , то удѣльное преломленіе сахара  $[\alpha]$  вычисляется по слѣдующей формулѣ

$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{l.c}$$

### § 5. Установна термостата.

Какъ для этого, такъ и для многихъ послѣдующихъ опредѣленій нуженъ резервуаръ съ водой постоянной температуры. Въ физикохимическихъ лабораторіяхъ примѣняются преимущественно термостаты конструкціи Оствальда. Термостатъ, изображенный на рис. 17, состоитъ изъ желѣзнаго горшка, въ которомъ вода перемѣшивается мѣшалкой. Послѣдняя приводится въ движеніе вѣтряной мельницей, получающей свое движеніе отъ газового рожка пламени.

Самъ термостатъ непрерывно нагревается свѣтильнымъ газомъ, при чемъ пламя горѣлки регулируется автоматическимъ регуляторомъ (рис. 18). Трубка А наполнена легко расширяющейся жидкостью (толуоломъ). Въ нижней

части А находится ртуть, которая заполняет весь капилляр, доходя до мѣста С расширенной части трубки. Газъ вводится чрезъ трубку D въ регуляторъ и уходитъ чрезъ боковую трубку E въ горѣлку.

Когда вода въ термостатѣ нагрѣвается выше желаемой температуры, жидкость въ терморегуляторѣ расширяется и вытѣсняетъ ртуть въ трубку B. Ртуть закрываетъ тогда приводъ газа и температура падаетъ; послѣ этого газу снова открывается свободный проходъ. Для того, чтобы во время закрытія трубки D

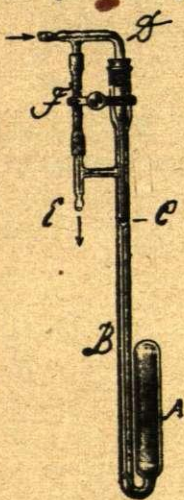


Рис. 18. Терморегуляторъ Оствальда.

пламя въ горѣлкѣ не потухло, служитъ боковой ходъ F, регулируемый зажимомъ. Зажимъ регулируется такимъ образомъ,

что, когда трубка D совсѣмъ закрыта, въ горѣлкѣ остается лишь весьма маленькое пламя, которое не способно нагрѣть термостатъ выше желаемой температуры.

Термостатъ устанавливается на 25° слѣдующимъ образомъ. Нагрѣваютъ воду въ термостатѣ бунзеновской горѣлкой до 24°; затѣмъ оставляютъ только термостатовую горѣлку, пока температура не повысится до 25°. Тогда опускаютъ трубку D въ терморегуляторъ такъ, чтобы она какъ разъ доходила до поверхности ртути.

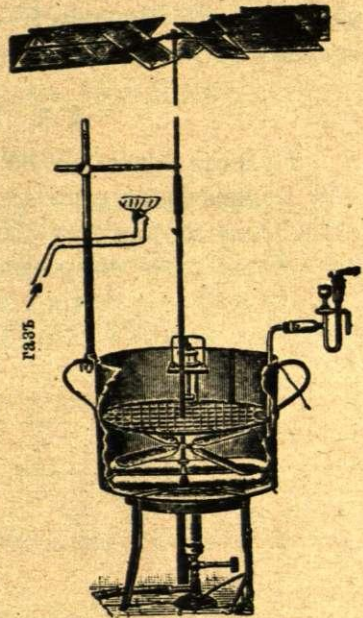


Рис. 17. Термостатъ Оствальда.

Дальнѣйшая регулировка температуры должна происходить автоматически. На рисункѣ 31 изображенъ большой термостатъ Оствальда, которымъ могутъ одновременно пользоваться нѣсколько практикантовъ. Онъ изготовляется механической мастерской для физико-химическихъ принадлежностей Ф. Келера (Fritz Köhler) въ Лейпцигѣ.

### § 6. Примѣръ.

Нулевая точка:  $+0,83$ .

Концентрація раствора сахара:  $c=20\%$ .

Длина трубки:  $l=2$  дециметра.

Уголь вращенія раствора сахара:  $\alpha=27,50^\circ$ .

$$[\alpha]=\frac{100 \times 26,67}{2 \times 20}=66,62^\circ.$$

### III. Разбавленные растворы.

#### 7 Опредѣленіе молекулярнаго вѣса растворенныхъ веществъ по пониженію температуры замерзанія въ бензолѣ.

##### § 1. Принципъ.

Въ 1882 г. Рауль открылъ слѣдующій весьма простой законъ пониженія температуры замерзанія: „пониженіе температуры замерзанія растворителя, вызванное раствореніемъ какого-либо вещества, пропорціонально молекулярной концентраціи раствора.“ <sup>1)</sup>

Законъ этотъ выражается формулой:

$$t_0 - t = K \frac{s}{M.L} \quad (1)$$

въ которой

$t_0$	—	температуру замерзанія чистаго растворителя,
$t$	—	температуру замерзанія раствора,
$K$	—	постоянную, характерную для каждаго растворителя,
$s$	—	вѣсъ раствореннаго вещества,
$M$	—	молекулярный вѣсъ раствореннаго вещества,
$L$	—	вѣсъ растворителя.

##### § 2. Опытъ.

Опытъ производится въ небольшой пробиркѣ А, снабженной боковой трубкой для введенія растворяемаго вещества (рис. 19).

<sup>1)</sup> Compt. rend. de l'Acad. de Sciences. Paris 94, 1517; 95, 188, 1030 (1882.)

Пробирка сначала взвѣшивается (съ пробками!) въ сухомъ видѣ (на вѣсахъ для тарированія), затѣмъ — съ бензоломъ. Разность обоихъ вѣсовъ даетъ намъ вѣсъ растворителя L.

Въ пробирку А вставляютъ чрезъ пробку мѣшалку и термометръ Бекмана, который заранее долженъ быть установленъ такъ, чтобы температура замерзанія бензола находилась въ верхней части шкалы, т. е. въ предѣлахъ отъ  $3^{\circ}$  до  $6^{\circ}$  (см. § 4). Послѣ этого пробирка съ бензоломъ помещается въ болѣе широкую пробирку В, наполненную воздухомъ и покоящуюся въ стаканѣ С.

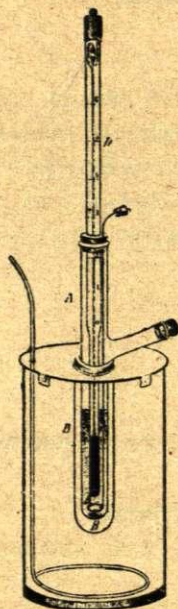


Рис. 19. Приборъ Бекмана для опредѣленія пониженія температуры замерзанія.

Стаканъ С представляетъ охлаждающую баню, температура которой поддерживается на  $2^{\circ}$ — $3^{\circ}$  ниже температуры замерзанія растворителя. Стаканъ С наполняется водой; прибавленіемъ льда понижаютъ ее температуру до  $4^{\circ}$ . Затѣмъ опредѣляютъ температуру замерзанія чистаго бензола:  $t_0$ .

Сначала эта температура опредѣляется приблизительно.

Пробирка А съ бензоломъ погружается непосредственно въ охлаждающую баню. Перемѣшиваніемъ бензола достигается быстрое замораживаніе. Температура, при которой это происходитъ, составляетъ приблизительно температуру замерзанія.

Точное опредѣленіе ее требуетъ переохлажденіе бензола ниже его температуры замерзанія. Для этой цѣли расплавляютъ сполна весь замороженный раньше бензолъ такъ, чтобы не осталось ни слѣда твердой фазы, снова погружаютъ пробирку въ баню и оставляютъ ее въ

полномъ покоѣ. Температура падаетъ ниже температуры замерзанія, такъ что бензолъ находится тогда въ переохлажденномъ состояніи. Такимъ образомъ переохлаждаютъ бензолъ до температуры, лежащей на  $0,5^{\circ}$  ниже температуры замерзанія, опредѣленной заранѣе приблизительно.

Какъ только эта температура достигнута, вынимаютъ пробирку А изъ бани и погружаютъ ее въ широкую пробирку В. Перемѣшиваніемъ бензола вызываютъ его замерзаніе, обнаруживающееся въ быстромъ повышеніи температуры. Перемѣшиваютъ энергично бензолъ до тѣхъ поръ, пока температура не станетъ постоянной или же не начнетъ падать. Максимальная температура, наблюдаемая при этомъ, и есть температура замерзанія бензола:  $t_0$ .

Этотъ опытъ повторяютъ 2—3 раза.

Испытуемое вещество вводится въ небольшую трубку, запаянную съ одного конца и закрытую съ другого конца пробкой. (Жидкости вводятся въ пикнометръ, описанномъ въ слѣдующей задачѣ.) Трубка взвѣшивается съ веществомъ на точныхъ вѣсахъ, а затѣмъ часть вещества пересыпается въ пробирку А черезъ боковое отверстіе послѣдней. Трубка съ оставшимся веществомъ взвѣшивается вторично, и разность обоихъ взвѣшиваній даетъ намъ вѣсъ вещества:  $s$ .

Перемериваютъ бензолъ, пока все вещество не растворится въ немъ; пробирку погружаютъ снова въ охладительную баню и опредѣляютъ сначала приблизительно, а затѣмъ точную температуру замерзанія раствора  $t$  точно также, какъ это раньше произведено было съ чистымъ бензоломъ. Этотъ опытъ тоже повторяютъ 2—3 раза и берутъ среднее значеніе для  $t$ .

Затѣмъ вводятъ изъ трубочки вторую и третью пробу испытуемаго вещества, опредѣляя каждый разъ соотвѣтствующую для данной концентраціи температуру

замерзанія  $t$ . Зная  $t$ , вычисляють молекулярный вѣсъ вещества по формулѣ

$$M = K \frac{s}{L(t_0 - t)} \quad (2)$$

Принимается въ расчетъ общее количество раствореннаго вещества и полное пониженіе температуры замерзанія.  $K$  для бензола = 5000.

### § 3. Примѣръ.

Опредѣленъ молекулярный вѣсъ нафталина въ бензолѣ. Найдены слѣдующія числа:

Нафталинъ въ бензолѣ				
$s$	$L$	$t$	$t_0 - t$	$M$
—	12.23	3.841	—	—
0.1650	"	3.259	0.582	115.9
0.5298	"	2.055	1.786	121.3
0.7127	"	1.445	2.396	121.6

$M$  среднее 119.6  $M$  теорет. 128.

### § 4. Установна термометра Бекмана.

Такъ какъ законъ Рауля примѣнимъ только къ разбавленнымъ растворамъ, а постоянная  $K$  въ большинствѣ случаевъ не велика (ср. таблицу ниже), то пониженіе температуры замерзанія обыкновенно не превосходитъ  $1^\circ - 2^\circ$ . Поэтому эти небольшія разности температуръ должны быть опредѣлены съ особенной точностью, и для этой цѣли пользуются обыкновенно термометрами, дѣленными на  $\frac{1}{100}$ -ыя доли градуса. При помощи такого термометра можно производить отсчеты до 2—3 тысячныхъ градуса.

Шкала подобныхъ термометровъ можетъ обнимать промежутокъ только нѣсколькихъ градусовъ; иначе термометръ отличался бы чрезмѣрной длиной и слишкомъ легко подвергался бы опасности поврежденія. Такимъ образомъ каждый изъ такихъ точныхъ термометровъ являлся бы

пригоднымъ лишь для употребленія въ чрезвычайно узкихъ предѣлахъ. Во избѣжаніе этого неудобства Бекманъ придумалъ чрезвычайно простое приспособленіе, которое позволяетъ пользоваться самымъ точнымъ термометромъ для опредѣленія разницъ температуръ въ какихъ угодно предѣлахъ (рис. 20).

Приспособленіе это состоитъ изъ небольшого резервуара А, составляющаго продолженіе капилляра термометра. Въ этомъ резервуарѣ имѣется запасъ ртути, которую по мѣрѣ необходимости можно переводить въ нижній резервуаръ (для опредѣленія низкихъ температуръ); наоборотъ, для того, чтобы сдѣлать термометръ пригоднымъ для опредѣленія высокихъ температуръ, удаляютъ часть ртути изъ нижняго резервуара въ верхній.

Въ данномъ случаѣ самой высокой температурой, которую приходится измѣрять, является температура замерзанія бензола (около  $5.5^{\circ}$ ), ибо температуры замерзанія растворовъ находятся ниже ея. Слѣдовательно, термометръ нужно установить такъ, чтобы ртуть при  $5.5^{\circ}$  находилась въ верхней части шкалы.

Обыкновенно поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Нагрѣваютъ термометръ осторожно (въ водяной банѣ или надъ спиртовой лампочкой) до тѣхъ поръ, пока ртуть заполнить весь капилляръ и верхнюю часть резервуара А. Поворачивая быстро термометръ, встряхиваютъ его для того, чтобы соединить всю ртуть въ одно цѣлое. Вслѣдствіе сцѣпленія ртуть удерживается въ верхней части резервуара даже тогда, когда термометръ снова приведенъ въ обыкновенное положеніе.

Термометръ погружается въ воду, температура которой заранее установлена при помощи обыкновеннаго



Рис. 20.  
Термометръ  
Бекмана.

термометра на  $2^{\circ}$ — $3^{\circ}$  выше максимальной температуры, которую придется намъ опредѣлить (т. е. въ данномъ случаѣ:  $8^{\circ}$ — $9^{\circ}$ ). Когда термометръ Бекмана принялъ температуру окружающей среды, его быстро вынимаютъ и энергичнымъ встряхиваніемъ сбрасываютъ излишекъ ртути, прилипшей къ капилляру, въ нижнюю часть резервуара.

Затѣмъ, погружая термометръ въ охлажденную до  $5^{\circ}$  воду, удостовѣряются въ томъ, что ртуть при этой температурѣ устанавливается въ верхней части шкалы (около  $4^{\circ}$  произвольной шкалы).

Показанія отдѣльныхъ температуръ при помощи термометра Бекмана, конечно, произвольны; но показанія разницъ температуръ въ предѣлахъ отъ  $0^{\circ}$ — $100^{\circ}$  весьма близко совпадаютъ съ показаніями водороднаго термометра.

### § 5. Постоянная К.

Постоянная К можетъ быть найдена двумя путями:

- 1) эмпирически: берутъ вещество, молекулярный вѣсъ котораго извѣстенъ, опредѣляютъ вызываемое имъ пониженіе температуры замерзанія и вычисляютъ К на основаніи уравненія (1)

$$K = \frac{M.L(t_0 - t)}{s} \quad (3)$$

- 2) теоретически: на основаніи термодинамическихъ соображеній. Вантъ-Гоффъ<sup>1)</sup> вывелъ въ 1886 году формулу, посредствомъ которой можно вычислить постоянную К, зная абсолютную температуру плавленія: Т, а также теплоту плавленія: *l*. А именно, пользуясь введеннымъ Пфефферомъ понятіемъ осмотическаго давленія и свойствами т. н. полупроницаемыхъ перепонокъ (т. е. такихъ перепонокъ, которыя сво-

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. physikalische Chemie 1, 406 (1887).

бодно пропускаютъ растворитель, но совершенно не пропускаютъ раствореннаго вещества), можно совершить (мысленно!) слѣдующій „круговой“ и „обратимый“ процессъ:

- а) выдѣленіе 1 моля растворителя изъ раствора путемъ замерзанія при температурѣ замерзанія раствора:  $(T - \Delta T)$ ;
- б) плавленіе твердаго растворителя при температурѣ замерзанія растворителя:  $T$ ;
- в) смѣшеніе сплавленнаго растворителя съ растворомъ при помощи цилиндра и поршня изъ полупроницаемой перепонки, при чемъ получается работа  $= Pv$  ( $P$ —осмотическое давленіе раствора,  $v$ —объемъ одного моля растворителя).

Такъ какъ весь процессъ состоитъ изъ отдѣльныхъ обратимыхъ частичныхъ процессовъ, то къ нему можетъ быть приложено „второе начало термодинамики“, по которому работа  $A$  опредѣляется уравненіемъ

$$dA = Q \frac{dT}{T} \quad (4)$$

гдѣ  $Q$  количество теплоты, переведенное во время процесса отъ температуры  $T$  до  $T - dT$  <sup>1)</sup>. Этой теплотой является въ данномъ случаѣ теплота плавленія  $ml$ , поглощаемая во время процесса б при температурѣ  $T$  и выдѣляемая во время процесса а при температурѣ  $T - \Delta T$ . Примѣняя къ нашему процессу второе начало, находимъ, что

$$Pv = ml \frac{\Delta T}{T} \quad (5)$$

при чемъ  $m$  обозначаетъ молекулярной вѣсъ растворителя. Относительно осмотического давленія раствора, т. е. величины  $P$ , извѣстно однако, что оно повинуется общимъ газовымъ законамъ

$$PV = RT \quad (6)$$

въ которомъ  $V$  объемъ растворителя на 1 моль раствореннаго вещества, а  $R$  „газовая“ постоянная. Пользуясь

<sup>1)</sup> Нернстъ, Теоретическая химія, стр. 22.

данными обозначеніями въ § 1, не трудно убѣдиться въ томъ, что испытуемый нами растворъ содержитъ  $\frac{s}{M}$  молей вещества въ  $L$  гр. растворителя. Такимъ образомъ на 1 моль вещества приходится  $\frac{LM}{s}$  гр. растворителя или  $\frac{LM}{sd}$  к. с., гдѣ  $d$  удѣльный вѣсъ растворителя. Слѣдовательно

$$V = \frac{LM}{sd} \quad \text{а на основаніи ур. (6)}$$

$$P = \frac{RTsd}{LM}$$

Съ другой стороны объемъ 1 моля растворителя  $v$  опредѣляется уравненіемъ:

$$v = \frac{m}{d}, \quad \text{и такимъ образомъ уравненіе}$$

(5) получаетъ видъ:

$$\frac{RTsm}{LM} = ml \frac{\Delta T}{T}, \quad \text{а отсюда}$$

$$t_0 - t = \Delta T = \frac{RT^2 s}{LMl}$$

Далѣе на основаніи ур. (1)

$$t_0 - t = K \frac{s}{M.L} \quad \text{Тогда}$$

$$\frac{Ks}{ML} = \frac{RT^2 s}{MLl} \quad \text{или}$$

$$7) \quad K = \frac{RT^2}{l}$$

Это послѣднее уравненіе позволяетъ намъ вычислить  $K$ , зная абс. температуру плавленія  $T$  и теплоту плавленія  $l$ . Газовая постоянная  $R$  должна быть выражена въ тѣхъ же самихъ единицахъ, въ которыхъ выражается теплота плавленія.  $R = 0.0821$  литръ-атмосферъ; такъ какъ

$$1 \text{ литръ-атмосфера} = 24.25 \text{ cal, то}$$

$$R = 1.985 \text{ cal.}$$

Обыкновенно пользуются приблизительнымъ значеніемъ, принимая  $R=2 \text{ cal}$ .

Изъ двухъ приведенныхъ здѣсь методовъ опредѣленія  $K$ , предпочтеніе слѣдуетъ отдать второму, такъ какъ онъ не содержитъ никакихъ специальныхъ предположеній о состояніи растворенныхъ веществъ (полимеріи или диссоціаціи). При помощи этого метода и вычислены значенія  $K$ , приведенныя въ нижеслѣдующей таблицѣ:

вещество	$K$	температура плавленія
вода	1850	0°
бензолъ	5000	5.5°
нафталинъ	7000	80
фенантренъ	12000	96
феноль	7500	39
уксусная кислота	3900	17.7
нитробензолъ	7000	5.3
п-толуидинъ	5100	42.5
треххлористая сурьма	18400	73.2

## 8. Опредѣленіе степени диссоціаціи солей въ водныхъ растворахъ по пониженію температуры замерзанія.

### § 1. Формулированіе задачи.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда криоскопическій методъ показываетъ отступленія отъ принятыхъ величинъ молекулярныхъ вѣсовъ, онъ является надежнымъ средствомъ для изслѣдованія тѣхъ превращеній, которымъ различныя вещества подвергаются при раствореніи.

Подобныя отступленія давно были замѣчены въ водныхъ растворахъ солей. Онѣ были призваны пролить свѣтъ на состояніе этихъ веществъ въ водѣ.

## § 2. Опытъ.

Опредѣленія производятъ въ приборѣ, описанномъ въ предыдущей главѣ. Термометръ устанавливаютъ такъ, чтобы температура замерзанія воды отвѣчала  $3^{\circ}$ — $5^{\circ}$  произвольной шкалы.

Взвѣшиваніемъ пробирки А въ сухомъ видѣ и съ водой на вѣсахъ для тарирования, опредѣляютъ вѣсъ воды L. Пробирку помѣщаютъ въ баню, температура которой прибавленіемъ льда и небольшого количества соли понижается до  $-2^{\circ}$ . Сначала находятъ приблизительную температуру замерзанія воды, а затѣмъ переохлаждаютъ ее на  $0.5^{\circ}$  и вызываютъ кристаллизацию въ воздушной оболочкѣ.

Въ противоположность бензолу вода переохлаждается легко, а кристаллизуется трудно. Особенно трудно вызвать кристаллизацию растворовъ. Перемѣшиваніемъ рѣдко можно достигъ цѣли. Приходится прибѣгать къ „прививкѣ“ кристалловъ. Ее можно произвести слѣдующимъ образомъ.

Толстостѣнную стеклянную трубочку около 2 мм. діаметра вытягиваютъ въ толстый капилляръ. Капилляръ наполняютъ кристаллами льда, соскабливая ихъ со стѣнокъ охладительной бани или погружая трубочку въ пробирку, дно которой покрыто слоемъ льда. Когда вода или изслѣдуемый растворъ переохлаждены до соответственной температуры, помѣщаютъ пробирку въ воздушной оболочкѣ, открываютъ боковую трубку и вдуваютъ въ нее нѣсколько кристалликовъ льда. Послѣ нѣсколькихъ попытокъ удается обыкновенно вызвать кристаллизацию.

Изслѣдуемая соль помѣщается, какъ и въ предыдущемъ опытѣ, въ трубочкѣ, которая взвѣшивается на очныхъ вѣсахъ. Опредѣляютъ температуру замерзанія воды ( $t_0$ ), затѣмъ прибавляютъ послѣдовательно три пробы соли, опредѣляя каждый разъ соответственныя точки замерзанія, какъ выше указано.

## § 3. Вычисленіе.

Назовемъ снова:

- $t_0$  — температуру замерзанія воды,  
 $t$  — температуру замерзанія раствора,  
 $K$  — молекулярное пониженіе температуры замерзанія воды ( $=1850$ ),  
 $s$  — вѣсъ соли,  
 $M_0$  — теоретическій молекулярный вѣсъ соли (т. е. отвѣчающій ея химической формулѣ),  
 $M$  — найденный молекулярный вѣсъ соли,  
 $L$  — вѣсъ воды.

Вычисляя  $M$  по формулѣ

$$M = K \frac{s}{L(t_0 - t)} \quad (1)$$

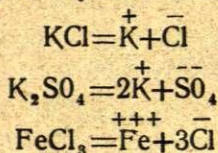
не трудно убѣдиться, что

$$M < M_0$$

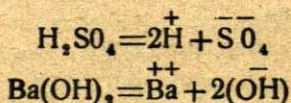
Какъ объяснить это явленіе?

Если принять во вниманіе, что увеличеніе молекулярнаго вѣса веществъ въ растворахъ служитъ доказательствомъ ихъ полимерности, то въ данномъ случаѣ, когда найденный молекулярный вѣсъ меньше теоретическаго, слѣдуетъ допустить обратное явленіе: разложеніе соли или ея диссоціацію.

Такое предположеніе находится, какъ извѣстно, въ полномъ согласіи съ современными представленіями о переносѣ электрическаго тока въ растворахъ солей (электролитовъ). Согласно этому представленію, соли въ водномъ растворѣ разлагаются на іоны, а послѣдніе являются проводниками электрическаго тока. Подобнаго рода разложеніе носить названіе электролитической диссоціаціи. Примѣрами ея могутъ служить слѣдующія реакціи:



Аналогичнымъ образомъ диссоціируютъ кислоты и основанія :



На основаніи предыдущихъ опредѣленій можно легко вычислить „степень“ электролитической диссоціаці даннаго соединенія.

Положимъ, что каждая частица соли распадается на  $n$  іоновъ, и что изъ 100 растворенныхъ частицъ  $a$  частицъ испытываютъ это разложеніе, а  $(100-a)$  остаются безъ измѣненія. Величину  $a$  мы называемъ „степенью диссоціаці“ (въ процентахъ). Тогда общее число частицъ въ растворѣ

$$i = 100 - a + na = 100 + a(n-1). \quad (2)$$

Въ данномъ случаѣ растворено  $\frac{s}{M_0}$  частицъ (молей) соли въ  $L$  гр. воды. Слѣдовательно, дѣйствительное количество молей въ растворѣ послѣ диссоціаці будетъ равно

$$\frac{si}{100M_0}$$

а молекулярная концентрація раствора въ дѣйствительности равна

$$\frac{si}{100M_0L}$$

Примѣняя къ этому случаю законъ Рауля-Вантъ-Гоффа, по которому пониженіе температуры замерзанія пропорціонально молекулярной концентраціи, получаемъ:

$$t_0 - t = K \frac{si}{100M_0L} \quad (3)$$

Сопоставляя это уравненіе съ уравненіемъ (1), находимъ:

$$K \frac{si}{100M_0L} = K \frac{s}{LM} \quad \text{или}$$

$$\frac{i}{100M_0} = \frac{1}{M}$$

$$i = 100 \frac{M_0}{M} \quad (4)$$

Подставляя это значение для  $i$  въ уравненіе (2), находимъ

$$a = \frac{100 \frac{M_0}{M} - 100}{n-1} = \frac{100(M_0 - M)}{M(n-1)} \quad (5)$$

Если имѣемъ „бинарный“ электролитъ (напр.  $KNO_3$ ,  $HCl$ ,  $NH_4OH$ ),

гдѣ  $n=2$ , то

$$a = 100 \left( \frac{M_0}{M} - 1 \right) \quad (6)$$

#### § 4. Примѣръ.

Опредѣленіе степени диссоціаціи хлористаго калия въ водныхъ растворахъ.

	$M_0 = 74,5$			$n = 2$		
s	L	t	$t_0 - t$	M	$M_0$	a
0	15,7	4,168°	—	—	74,5	—
0,2288	„	3,505	0,663	40,66	„	0,83
0,6405	„	2,338	1,830	41,24	„	0,81
0,9709	„	1,516	2,652	42,76	„	0,74

#### § 5. Историческая замѣтка.

Аномалии, вызванныя процессомъ диссоціаціи солей въ водныхъ растворахъ, составляютъ причину того, что законъ пропорціональности между пониженіемъ температуры и молекулярной концентраціей растворовъ и другіе аналогичные законы растворовъ были открыты сравнительно поздно. Первые и весьма точныя для того времени опредѣленія температуръ замерзанія растворовъ произведены были еще въ 1788 г. Благденомъ, при чемъ ему даже удалось вывести изъ своихъ опытовъ заключеніе о пропорціональности между пониженіемъ температуры и содержаніемъ раствореннаго вещества.

Однако, эти изслѣдованія были забыты. Законъ Благдена былъ вторично открытъ Рюдорфомъ только въ 1861 г. и затѣмъ подтвержденъ де-Коппэ (въ 1861 г.).

Упругости пара растворовъ нелетучихъ веществъ были впервые изслѣдованы Бабо (въ 1848 г.) и Вюллеромъ (въ 1856 г.), и здѣсь ими была установлена связь между пониженіемъ упругости пара и содержаніемъ раствора.

Но всѣ эти изслѣдованія касались водныхъ растворовъ солей (электролитовъ), и потому связь между молекулярнымъ вѣсомъ соли и пониженіемъ температуры замерзанія и упругости пара не могла быть пока окончательно выяснена. Рауль первый изслѣдовалъ растворы органическихъ веществъ, не разлагающихся въ водѣ, и благодаря этому могъ найти эту послѣднюю связь. Такимъ образомъ открытіе законовъ Рауля вызвано одновременнымъ развитіемъ органической химіи въ семидесятыхъ годахъ прошлаго вѣка.

Рауль открылъ оба закона эмпирически. Теоретическое обоснованіе этихъ законовъ съ помощью новаго понятія объ осмотическомъ давленіи и выводъ формулъ для вычисленія  $K$  даны были впервые Вантъ-Гоффомъ въ 1886 г. Имъ же впервые введена была величина  $i$  для выраженія отступленій солей отъ нормальныхъ молекулярныхъ вѣсовъ. Относительно причины такихъ отступленій Вантъ-Гоффъ не ввелъ никакого спеціальнаго предположенія. Да и трудно было въ то время предположить, чтобы вещества, связанные столь сильнымъ сродствомъ, какъ калий и хлоръ или калий и сѣрная кислота, могли бы въ водномъ растворѣ разлагаться на ихъ составныя части.

Это смѣлое предположеніе рѣшилъ высказать Арениусъ въ 1887 г. Онъ впервые указалъ на физическое значеніе величинъ  $i$  и на совпаденіе вычисленныхъ имъ изъ этихъ величинъ степеней диссоціаціи съ тѣми данными, которыя получаютъ изъ наблюденій надъ электропроводностью растворовъ электролитовъ (см. опредѣленія электропроводности). Это совпаденіе и составило первое подтвержденіе гипотезы объ электролити-

ческой диссоциации. Въ послѣдствіи были найдены многочисленныя связи гипотезы электролитической диссоциации съ другими отдѣлами химіи. Благодаря этому она является сегодня одной изъ самыхъ плодотворныхъ гипотезъ физической химіи. Изслѣдованіе разнообразныхъ примѣненій этой гипотезы для объясненія различныхъ явленій составляетъ заслугу Оствальда, который самъ и совместно со своими учениками окончательно упрочилъ ея положеніе въ наукѣ. Приложеніемъ гипотезы диссоциации къ теоріи образованія электрическаго тока въ гальваническихъ элементахъ мы обязаны Нернсту. Подробности читатель найдетъ въ описаніи электрохимическихъ опытовъ.

## 9. Опредѣленіе молекулярнаго вѣса растворенныхъ веществъ по повышенію температуры кипѣнія.

### § 1. Принципъ.

Принципъ этого метода совершенно сходенъ съ принципомъ предыдущаго. „Повышеніе температуры кипѣнія растворителя, вызванное раствореніемъ нелетучаго вещества, пропорціонально молекулярной концентраціи раствора“.

Обозначая

$t_0$  — температуру кипѣнія чистаго растворителя,

$t$  — температуру кипѣнія раствора,

$K$  — постоянную, т. е. „молекулярное“ повышеніе температуры кипѣнія,

$s$  — вѣсъ раствореннаго вещества,

$M$  — молекулярный вѣсъ раствореннаго вещества,

$L$  — вѣсъ растворителя,

можемъ выразить законъ повышенія формулой

$$t - t_0 = K \frac{s}{M.L} \quad (1)$$

## § 2. Опыт.

Весьма простой приборъ (рис. 21) для указанной цѣли выработанъ Бекманомъ. Онъ состоитъ изъ пробирки *i*, снабженной двумя боковыми трубками: лѣвая служитъ для введенія небольшого обратнаго холодильника; правая трубка для введенія испытуемаго вещества. Въ пробирку вводится нѣкоторое количество гранатовъ (около 0.5 сантиметра вышиной). Гранаты служатъ для распредѣленія теплоты, передаваемой стѣнками сосуда, и для „облегченія“ образованія пузырьковъ пары. Послѣ этого пробирка закрывается тремя пробками и взвѣшивается разъ въ сухомъ видѣ, другой разъ съ ацетономъ.

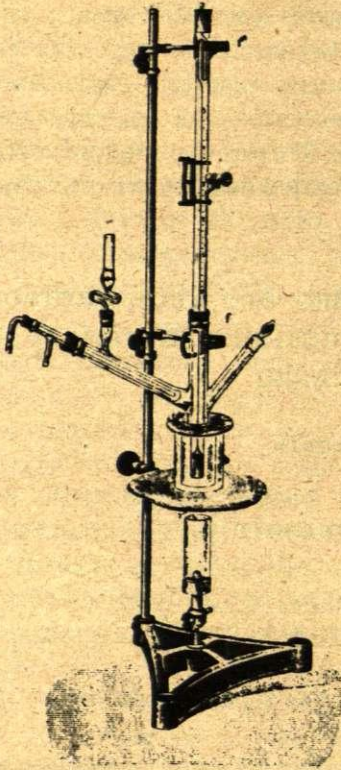


Рис. 21. Приборъ Бекмана для опредѣленія повншенія температуры кипѣнія.

Ацетона вливаютъ около 15 куб. сант. Разность вѣсовъ даетъ намъ вѣсъ растворителя *L*. Пробирка вставляется въ воздушную оболочку (какъ показано на рисункѣ) и черезъ верхнюю пробку вводятъ бекмановскій термометръ, установленный заранѣе такъ, чтобы температура кипѣнія ацетона ( $56^{\circ}$ ) отвѣчала нижней части произвольной шкалы <sup>1)</sup>; наконецъ вставляютъ холодильникъ и приводятъ ацетонъ въ кипѣние

<sup>1)</sup> ср. предыдущій опытъ стр. 32.

небольшимъ пламенемъ. Затѣмъ опредѣляютъ температуру кипѣнія чистаго ацетона.

При этомъ наблюдаютъ за температурой каждую минуту, записывая каждый разъ соотвѣтственные данныя. Если температура въ продолженіе 5 минутъ остается постоянной, т. е. мѣняется не больше чѣмъ на  $0.002^{\circ}$ — $0.003^{\circ}$ , то эта температура принимается за  $t_0$ ; только послѣ этого прибавляютъ изслѣдуемое вещество.

Постоянство температуры достигается обыкновенно черезъ 15—30 минутъ послѣ начала кипѣнія. Нужно имѣть въ виду, что черезъ болѣе длинные промежутки времени температура кипѣнія можетъ измѣниться вслѣдствіе измѣненія барометрическаго давленія или другихъ причинъ (напр. химическаго измѣненія). Поэтому не слѣдуетъ слишкомъ затягивать опытъ.

Испытуемое вещество вводится въ видѣ лепешковъ, спрессованныхъ въ особенномъ прессѣ; жидкости вводятся изъ пикнометра

(рис. 22). Вводятъ три пробы, вѣсъ которыхъ опредѣляется по разности. Пробы эти подбираютъ такъ, чтобы каждая изъ нихъ вызывала повышеніе температуры кипѣнія на  $0.3^{\circ}$ — $0.5^{\circ}$ . Для каждой пробы въ отдѣльности опредѣляютъ соот-

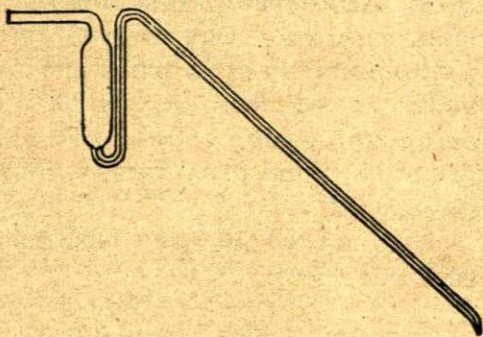


Рис. 22. Пикнометръ для изслѣдованія жидкостей въ приборѣ Бекмана.

вѣтствующую температуру кипѣнія и вычисляютъ молекулярный вѣсъ вещества по формулѣ

$$M = K \frac{s}{L(t - t_0)} \quad (2)$$

принимая въ расчетъ каждый разъ все количество раствореннаго вещества и полное повышение температуры кипѣнія. Постоянная для ацетона:  $K = 1720$ .

Установка термометра производится точно также, какъ и въ предыдущемъ случаѣ.

### § 3. Примѣръ.

бромистый этиленъ въ ацетонѣ:  $C_2H_4Br_2$

s	L	t	$t_0 - t$	M
—	14.9	1.420	—	—
0.718 гр.	„	1.870	0.45	184
0.953	„	2.020	0.60	183
1,559	„	2.360	0.94	191

M сред. 182

M теор. 188

### § 4. Теорія.

Законъ пониженія упругости пара былъ тоже раньше открытъ эмпирически французскимъ физикомъ Раулемъ<sup>1)</sup>. Этотъ знаменитый ученый вывелъ его изъ многочисленныхъ опытовъ. Онъ нашель, что „относительное пониженіе упругости пара растворителя, вызванное раствореніемъ въ немъ нелетучаго вещества, равно отношенію числа молей раствореннаго вещества (n) къ числу молей растворителя (N).“

„Относительное“ пониженіе упругости пара выражается дробью

$$\frac{P_0 - P}{P_0}$$

По закону Рауля эта величина не зависитъ ни отъ природы растворителя ни отъ раствореннаго вещества, а лишь отъ отношенія числа молей обоихъ компонентовъ.

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{N} \quad (3)$$

<sup>1)</sup> Compt. rend. de l'Academie d. Sciences Paris 103, 1125 (1886); 104, 1430 (1887).

Вантъ-Гоффъ, одновременно съ термодинамическимъ выводомъ закона пониженія температуры замерзанія, вывелъ и законъ пониженія упругости пара, пользуясь аналогичнымъ круговымъ процессомъ.

На практикѣ, однако, точное опредѣленіе упругости пара связано со значительными неудобствами. Гораздо удобнѣе вмѣсто давленій пара при постоянной температурѣ опредѣлять температуры кипѣнія подъ постояннымъ давленіемъ.

Законъ повышенія температуры кипѣнія растворовъ можно вывести на основаніи второго начала термодинамики аналогичнымъ путемъ, какъ законъ молекулярнаго пониженія температуры замерзанія.

Круговой процессъ удаленія и обратнаго введенія въ растворъ одного моля растворителя будетъ въ данномъ случаѣ состоятъ изъ слѣдующихъ частичныхъ обратимыхъ процессовъ:

а) выдѣленія 1 моля растворителя изъ раствора путемъ испаренія при температурѣ кипѣнія раствора:  $(T + \Delta T)$ , причемъ поглощаются  $mg$  cal.

б) сжиженія пара растворителя при температурѣ кипѣнія чистаго растворителя:  $T$ , причемъ выдѣляются  $mg$  cal.;

γ) смѣшенія 1 моля жидкаго растворителя съ растворомъ посредствомъ „полупроницаемаго поршня“; при этомъ получается работа  $A$ .

На основаніи второго начала термодинамики извѣстно, что между полученной работой и количествомъ тепла, переданнымъ отъ температуры  $(T + \Delta T)$  до температуры  $T$ , существуетъ простое отношеніе:

$$A = Q \frac{\Delta T}{T} \quad (4)$$

Здѣсь

$$A = Pv$$

гдѣ  $P$  снова обозначетъ осмотическое давленіе раствора, а  $v$  объемъ 1 моля растворителя въ жидкомъ видѣ. Далѣе

$$Q = mg,$$

если обозначимъ черезъ  $m$ —молекулярный вѣсъ растворителя, а черезъ  $r$ —теплоту испаренія (одного грамма).

Осмотическое давленіе раствора  $P$  опредѣляется, какъ извѣстно, изъ уравненія Вантъ-Гоффа

$$PV=RT,$$

въ которомъ величина  $V$  представляетъ тотъ объемъ растворителя, въ которомъ растворенъ 1 моль вещества. Въ виду того, что молекулярная концентрація раствора опредѣляется отношеніемъ

$$\frac{s}{ML}$$

$$V = \frac{ML}{sd}$$

а  $P = \frac{RTsd}{ML}$

между тѣмъ  $v = \frac{m}{d}$ , а потому

$$\frac{RTsm}{ML} = \frac{mr\Delta T}{T}. \quad (5)$$

Вводя вмѣсто  $\Delta T = t - t_0$ , находимъ, что

$$t - t_0 = \frac{RT^2}{r} \frac{s}{ML} \quad (5^a), \text{ т. е.}$$

уравненіе, выражающее законъ Рауля.

Легко замѣтить, что молекулярный вѣсъ растворителя  $m$  не входитъ въ это уравненіе. Отсюда слѣдуетъ, что „эбуллиоскопическія“ наблюденія не даютъ данныхъ для сужденія о молекулярномъ вѣсѣ растворителя, а только раствореннаго вещества.

Сравнивая уравненіе (5<sup>a</sup>) съ (1), получаемъ формулу

$$K = \frac{RT^2}{r} \quad (6)$$

которая позволяетъ намъ вычислить постоянную  $K$ , или „молекулярное повышеніе температуры кипѣнія“.

Величины К для болѣе употребительныхъ раствори-  
телей показаны въ слѣдующей таблицѣ

вещество	К	темпер. кипѣнія
этиловый эфиръ . . . . .	2100	35°
бензолъ . . . . .	2610	80
хлороформъ . . . . .	3590	61
сѣроуглеродъ . . . . .	2350	46
уксусная кислота . . . . .	3000	118
этиловый спиртъ . . . . .	1170	78
уксусноэтиловый эфиръ. . . . .	2680	75
ацетонъ . . . . .	1720	56
вода. . . . .	519	100
бромистый этиленъ . . . . .	6450	132
анилинъ . . . . .	3220	182
феноль. . . . .	3040	132
жидкій сѣрнистый ангидридъ. . . . .	1500	8

### § 5. Правило Трутона.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда не извѣстна ни постоянная К ни теплота испаренія, можно пользоваться правиломъ Трутона для расчета вѣроятной величины К. Правило это гласитъ, что отношеніе молекулярной теплоты испаренія къ абсолютной температурѣ кипѣнія есть величина постоянная у всѣхъ одномолекулярныхъ (т. е. не полимеризованныхъ) жидкостей. Т. о.

$$\frac{mr}{T} = \text{const.} \quad (7)$$

Постоянная эта равняется въ среднемъ 20.63. Отсюда

$$r = \frac{20.63 T}{m}$$

Подставляя это значеніе въ ур. (6), получаемъ

$$K = \frac{RT^2 m}{20.63 T} = \frac{R}{20.63} T m,$$

гдѣ  $R=1,99 \text{ cal}$ . Такимъ образомъ:

$$K = \frac{1,99}{20,63} T_m = 0,096 T_m \quad (8)$$

Эта формула позволяетъ вычислить  $K$ , зная только молекулярный вѣсъ растворителя и температуру кипѣнія.

### § 6. Примѣненія.

„Криоскопическій“ и „эбуллиоскопическій“ методы опредѣленія молекулярнаго вѣса примѣняются во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, когда желательно установить химическую формулу новаго соединенія. Элементарный анализъ даетъ намъ лишь простѣйшее отношеніе чиселъ атомовъ С, Н, О и др. элементовъ. Особенно въ органической химіи, въ виду многочисленности случаевъ полимеріи, желательно опредѣленіе частичной формулы.

При примѣненіи вышеописанныхъ методовъ слѣдуетъ однако имѣть въ виду, что нѣкоторыя вещества въ нѣкоторыхъ растворителяхъ показываютъ аномаліи: ихъ молекулярные вѣса больше теоретическихъ. Это указываетъ на то, что въ подобныхъ случаяхъ происходятъ въ растворѣ процессы уплотненія растворенныхъ веществъ, т. е. полимеризація. Такъ напр. большинство органическихъ веществъ, содержащихъ гидроксильную группу, полимеризуется въ растворителяхъ, не содержащихъ гидроксильной группы. Подобныя отступленія показываютъ кислоты жирнаго ряда: муравьиная, уксусная и др. въ бензолѣ.

Въ практикѣ опредѣленій молекулярныхъ вѣсовъ (при чемъ ищутъ всегда наименьшій молекулярный вѣсъ, отвѣчающій химическимъ реакціямъ) — слѣдуетъ примѣнять, по скольку это возможно, растворители съ гидроксиломъ, напр. уксусную кислоту.

### § 7. Приборъ Ландсбергера-Уокера.

Весьма существенный недостатокъ прибора Бекмана представляетъ то обстоятельство, что растворитель (равно какъ) и растворы перегрѣваются въ трубкѣ при

непосредственно нагрѣваніи ея. Для устраненія перегрѣванія Завидскимъ былъ предложенъ электрической нагрѣватель въ видѣ тонкой платиновой проволоки, нагрѣваемой токомъ нѣсколькихъ аккумуляторовъ. Но этотъ нагрѣватель пригоденъ лишь для такихъ жидкостей, которыя сами не проводятъ электрическаго тока.

Поэтому Ландсбергеръ<sup>1)</sup> рекомендуетъ нагрѣвать жидкость пропусканіемъ пара того же растворителя чрезъ испытуемый растворъ. Приборъ Ландсбергера, упрощенный Уокеромъ<sup>2)</sup>, представленъ на рис. 23.

Въ колбу F вводятъ испытуемый растворитель, который приводится въ довольно бурное кипѣніе. Пары растворителя проникаютъ въ пробирку N, въ которую вставленъ бекмановскій термометръ. Часть ихъ конденсируется здѣсь, часть же черезъ отверстіе H попадаетъ въ окружающую широкую трубку, а затѣмъ отсюда въ холодильникъ. Послѣ конденсаціи растворитель собирается въ приемникѣ C и можетъ быть обратно переведенъ въ колбу F.

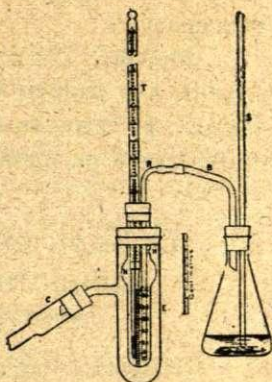


Рис. 23. Приборъ Ландсбергера-Уокера для опредѣленія повышения температуры кипѣнія.

Сначала опредѣляется бекмановскимъ термометромъ точная температура кипѣнія чистаго растворителя. Затѣмъ трубка N открывається, и вводится взвѣшенное количество вещества, молекулярный вѣсъ котораго требуется опредѣлить. Послѣ опредѣленія температуры кипѣнія раствора вынимаютъ пробку съ термометромъ и съ трубкою R и опредѣляютъ объемъ раствора v.

Затѣмъ растворяютъ новую пробу вещества въ томъ же растворѣ и снова опредѣляютъ температуру кипѣнія и объемъ. Такимъ же образомъ опредѣляютъ въ томъ

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 17, 422 (1898).

2) Journ. Chem. Soc. 73, 502 (1893).

же растворъ температуры кипѣнія для 3—4 различныхъ концентрацій испытуемаго вещества.

Расчетъ производится по формулѣ:

$$M = \frac{K}{d} \cdot \frac{s}{v(t-t_0)}$$

$K$ ,  $s$ ,  $t$ ,  $t_0$  имѣютъ тѣ же обозначенія, что и прежде.  $d$  — обозначаетъ плотность растворителя при его температурѣ кипѣнія, а  $v$  — объемъ раствора при той же температурѣ.

Методъ Ландсбергера-Уокера особенно пригоденъ для работы съ весьма летучими растворителями, а также со сгущенными газами, какъ напр. съ жидкимъ сѣрнистымъ ангидридомъ.

## 10. Опредѣленіе свѣтопреломляющей способности водныхъ растворовъ.

### § 1. Опредѣленія.

Величина, называемая „удѣльной свѣтопреломляющей способностью“ вещества (или короче „удѣльнымъ преломленіемъ“), опредѣляется двоякимъ образомъ.

Съ одной стороны Гледстонъ и Дель эмпирическимъ путемъ нашли (1858 г.) формулу:

$$N_{(1)} = \frac{n-1}{d} \quad (1)$$

въ которой  $n$  означаетъ показатель преломленія,  $d$ —плотность данного вещества, измѣренная при одной и той же температурѣ, а  $N$ —искомое удѣльное преломленіе.

Съ другой же стороны голландскій физикъ Г. А. Лоренцъ и датскій физикъ Л. Лоренцъ (1880) независимо другъ отъ друга пришли одинъ на основаніи обыкновенной, а второй — на основаніи электромагнитной теоріи свѣта, къ общему выводу, что постоянная  $N$ , называемая удѣльнымъ преломленіемъ, характеризуется функцией:

$$N_{(2)} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} \quad (2)$$

въ которой  $n$  и  $d$  имѣютъ тѣ же значенія, что и прежде. Впрочемъ формула (2) примѣнима точно только въ томъ случаѣ, когда  $n$  обозначаетъ показатель преломленія для лучей бесконечно большой длины волны.

Формула (2) точнѣе (1), ибо постоянная  $N_{(2)}$  не зависитъ ни отъ температуры, ни отъ агрегатнаго состоянія изслѣдуемаго вещества. Формула (1) съ достаточной точностью удовлетворяетъ измѣненіямъ температуры и примѣнима къ смѣсямъ и растворамъ. Ея преимущество заключается въ простотѣ вычисленій.

Какъ и другія физическія величины, характеризующія индивидуальную природу веществъ, такъ и преломляющую способность относятъ обыкновенно къ молекулярному количеству вещества, умножая удѣльное преломленіе на его молекулярный вѣсъ. Полученную такимъ образомъ величину  $R = MN$  называютъ „молекулярной преломляющей способностью“.

## § 2. Выполненіе опредѣленій.

Прежде, чѣмъ опредѣлить свѣтопреломляющую способность растворовъ, выполняютъ упражненіе, описанное на стр. 17. Растворы, оставшіеся послѣ опредѣленія удѣльнаго вѣса, изслѣдуются затѣмъ въ особомъ приборѣ, называемомъ рефрактометромъ.

## § 3. Рефрактометръ Пульфриха.

Существенную часть этого прибора составляетъ прямоугольная призма  $P$  (рис. 24). Къ верхнему ребру ея приклеенъ небольшой сосудикъ  $G$ , предназначенный для испытуемой жидкости. Источникомъ свѣта служитъ натріевое пламя. Въ асбестовой папкѣ пробуравливается круглое отверстіе въ діаметрѣ около 4 см., края котораго натираются хорошо прокаленнымъ чистымъ хлористымъ натріемъ или безводной содой. Папка кладется на кольцо, при чемъ пламя горѣлки Бунзена помѣщается такимъ образомъ, чтобы оно проходило чрезъ отверстіе папки.

Разстояние источника свѣта отъ прибора устанавливается такъ, чтобы на бумажкѣ, помѣщенной впереди сосуда съ жидкостью, получалось обратное изображеніе пламени (это разстояние составляетъ обыкновенно около 30—50 см.).

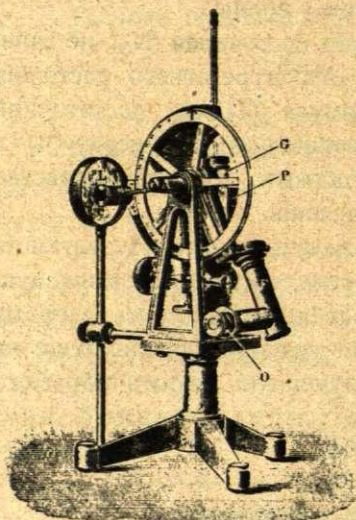


Рис. 24. Рефрактометр Пульфриха.

Ходъ лучей представленъ на рисункѣ 25-омъ. Лучъ  $A_2B$  испытываетъ при этомъ двукратное преломленіе: 1) при переходѣ изъ жидкости въ призму: по  $BC_2$ , и 2) при переходѣ изъ призмы въ воздухъ: по  $C_2D_2$ . Аналогично преломляется лучъ  $A_1B$ : по  $BC_1$  и  $C_1D_1$ . Въ результатѣ получается пучокъ лучей  $CD$ ,  $C_1D_1$ ,  $C_2D_2$  и т. д., который разсматривается черезъ зри-

тельную трубу  $F$ . При этомъ не трудно усмотрѣть, что крайній верхній лучъ  $CD$  отвѣчаетъ тому лучу, который входитъ въ жидкость параллельно ребру  $MN$ ; это „скользящій“ лучъ  $AB$ .

Разсматривая эту картину въ трубу, мы видимъ, что все поле зрѣнія раздѣлено на 2 части: свѣтлую, лежащую ниже  $CD$ , и темную — выше  $CD$ . Вращая трубу около оси, вертикальной

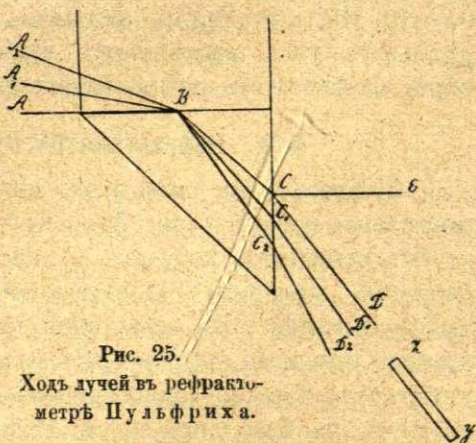


Рис. 25.

Ходъ лучей въ рефрактометрѣ Пульфриха.

къ плоскости рисунка, можемъ установить ее такъ, чтобы граница между свѣтомъ и тѣнью проходила чрезъ точку пересѣченія помѣщенныхъ въ окулярѣ нитей. Точная установка трубы производится при помощи микрометрическаго винта. При этомъ положеніи, очевидно, труба имѣеть то же направленіе, что и лучъ CD, а уголь отклоненія трубы, отсчитываемый по алидадѣ Т, даетъ намъ величину угла, образуемаго лучемъ CD съ нормалью SE.

Между этимъ угломъ и коэффициентомъ преломленія призмы существуетъ слѣдующее простое отношеніе. Параллельный лучъ АВ (рис. 26), переходя изъ жидкости въ среду болѣе плотную (оптически), преломляется такъ, что Sin угла паденія относится къ Sin угла преломленія обратно, какъ коэффициенты преломленія жидкости и стекла. Обозначая уголь паденія  $\alpha$ , уголь преломленія  $\beta$  коэффициентъ преломленія жидкости  $n$ , коэффициентъ преломленія призмы  $N$ , выражаемъ это отношеніе:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{N}{n}$$

Принимая во вниманіе, что

$$\alpha = 90^\circ, \text{ а } \sin \alpha = 1.$$

получаемъ:

$$\sin \beta = \frac{n}{N}$$

Съ другой стороны при выходѣ луча BC изъ призмы въ воздухъ, имѣемъ подобное отношеніе:

$$\frac{\sin \gamma}{\sin \delta} = \frac{1}{N'}$$

обозначая снова буквами  $\gamma$  и  $\delta$  уголь паденія и преломленія луча BC и принимая коэффициентъ преломленія воздуха = 1.

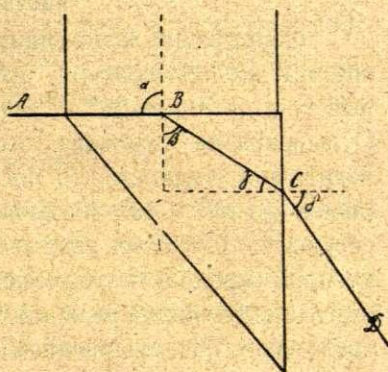


Рис. 26. Страженіе скользящаго луча въ рефрактометрѣ Пульфриха.

Далѣ изъ рисунка слѣдуетъ, что

$$\beta + \gamma = 90^\circ, \text{ а слѣдовательно}$$

$$\sin \gamma = \sin (90 - \beta) = \cos \beta = \sqrt{1 - \sin^2 \beta}$$

Подставляя на мѣсто  $\sin \beta = \frac{n}{N}$ , получаемъ:

$$N \sqrt{1 - \sin^2 \beta} = \sin \delta$$

$$\sin^2 \delta = N^2 - n^2.$$

Отсюда получаемъ:

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 \delta}. \quad (4)$$

Это ур. позволяет намъ вычислить искомый коэффициентъ преломленія жидкости, находящейся въ цилиндрикѣ, по коэффициенту преломленія стекла:  $N$  и по углу преломленія скользящаго луча:  $\delta$ .

Послѣдній опредѣляется слѣдующимъ образомъ.

#### § 4. Опредѣленіе коэффициента преломленія воды и растворовъ.

Опредѣленія коэффициента преломленія производятся при той же температурѣ, при которой опредѣленъ удѣльный вѣсъ, т. е. при  $25^\circ$ . Такъ какъ простой рефрактометръ Пульфриха не снабженъ особымъ приспособленіемъ для нагрѣванія жидкости, то послѣднюю нагрѣваютъ въ колбочкѣ до  $30^\circ - 40^\circ$  и затѣмъ наливаютъ 1—2 к. с. въ сосудикъ. Сосудикъ закрывается пробкой, чрезъ отверстие которой проходитъ термометръ. Когда температура достигла желательной величины, опредѣляютъ коэффициентъ преломленія поворачиваніемъ зрительной трубы и отсчитываютъ уголъ  $\delta$  по алидадѣ и нониусу. Шкала алидады дѣлена на  $\frac{1}{2}^\circ$ , такъ что каждое дѣленіе шкалы отвѣчаетъ  $30'$ . 30 дѣленій нониуса отвѣчаютъ 29 дѣленіямъ шкалы. Такимъ образомъ нуль нониуса показываетъ число градусовъ съ точностью до  $\frac{1}{2}^\circ$ ; къ этому числу прибавляютъ то число минутъ, которое равно дѣленію нониуса, совпадающему съ дѣленіемъ шкалы.

Отсчеты производятъ обыкновенно при 3 температурахъ:  $26^\circ$ ,  $25^\circ$  и  $24^\circ$  и берутъ среднее изъ всѣхъ

трехъ отсчетовъ. Зная коэффициентъ преломленія воды при  $25^\circ$ :  $n = 1.33249$ , можно вычислить коэффициентъ преломленія призмы ( $N$  въ ур. 4 стр. 56) по формулѣ:

$$N = \sqrt{n^2 + \text{Sin}^2 \delta}$$

и полученное значеніе  $N$  примѣнить къ вычисленію коэффициентовъ преломленія растворовъ.

Проще однако пользоваться таблицей, содержащей непосредственно величины  $n$ , соотвѣтствующія различнымъ величинамъ  $\delta$  для данной призмы. Въ этомъ случаѣ водой пользуются только для провѣрки нуля шкалы рефрактометра: по таблицѣ находятъ уголъ, отвѣчающій  $n = 1.33249$ , и разницу этого угла отъ найденнаго при помощи рефрактометра вычитаютъ изъ всѣхъ дальнѣйшихъ опредѣленій.

Подобнымъ образомъ опредѣляютъ уголъ  $\delta$  для изслѣдуемыхъ растворовъ при трехъ температурахъ:  $24^\circ$ ,  $25^\circ$  и  $26^\circ$ ; берутъ средній результатъ и находятъ соотвѣтственныя величины коэффициентовъ преломленія:  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  по таблицѣ (см. стр. 64—67).

### § 5. Вычисленіе.

Величина „удѣльнаго преломленія“, опредѣленная по ур. (1) или по ур. (2), обладаетъ аддитивнымъ характеромъ, такъ что удѣльное преломленіе смѣси, состоящей изъ  $p$  % одного компонента и, слѣдовательно, изъ  $(100-p)$  % другого = суммѣ произведеній изъ удѣльныхъ преломленій составныхъ частей на ихъ относительныя количества въ смѣси. Обозначая удѣльное преломленіе воды:  $N_0$ , удѣльное преломленіе раствора  $N$  а искомое удѣльное преломленіе растворенной соли  $N_x$ , имѣемъ слѣдующее соотношеніе:

$$100 N = (100-p) N_0 + p N_x,$$

которое позволяетъ вычислить уд. преломленіе соли

$$N_x = \frac{100 N - (100-p) N_0}{p}$$

Такимъ образомъ получаются три различные результаты для  $N_x$ , которые должны достаточно близко совпадать другъ съ другомъ.

Помножая среднее изъ нихъ на молекулярный вѣсъ соли  $M$ , вычисляемъ „молекулярную преломляемость“ соли:

$$R = M N_x$$

### § 6. Приѣръ.

Растворы хлористаго калия въ водѣ.

$\rho$	$n$	$d$	$\frac{n-1}{d}$	$N_x$	$R$
0 (чист. вода)	1.33313	0.9960	0.3345	—	
5%	1.33962	1.0285	0.3304	0.2524	
10%	1.34640	1.0577	0.3268	0.2575	
15%	1.35320	1.0948	0.3228	0.2568	
			ср.	0.2556	19.07

### § 7. Общiе выводы.

Не только въ смѣсяхъ, но и въ химическихъ соединенiяхъ элементы обладаютъ постоянной преломляющей способностью. Зная атомныя преломленiя элементовъ и составъ соединенiя, можно легко вычислить молекулярное преломленiе послѣдняго.

Особенно важную роль играетъ этотъ приѣмъ въ химiи углеродистыхъ соединенiй. Здѣсь опытъ показалъ, что, кромѣ природы входящихъ въ составъ органическихъ соединенiй элементовъ: С, Н, О и др., на молекулярное преломленiе влiяетъ и родъ связи этихъ элементовъ между собою. Такъ каждая двойная связь увеличиваетъ молекулярное преломленiе на 1.7; кислородъ, связанный съ однимъ атомомъ углерода, обладаетъ меньшимъ преломленiемъ, нежели связанный съ двумя. Всѣ эти отношенiя изслѣдованы весьма подробно въ работахъ Брюля, Канонникова и другихъ авторовъ. Найденные ими

результаты позволяют пользоваться свѣтопреломляющей способностью веществъ для опредѣленія структуры органическихъ соединеній.

Атомныя рефракціи элементовъ въ ихъ соединеніяхъ для натріеваго свѣта помѣщены въ слѣдующей табличкѣ:

—С—	2.501	Сl	5.998
Н	1.051	Вг	8.927
О (гидроксильный)	1.521	Ј	14.12
О (въ эфирахъ)	1.683	двойная связь	1.707
О (въ карбонилѣ)	2.287		

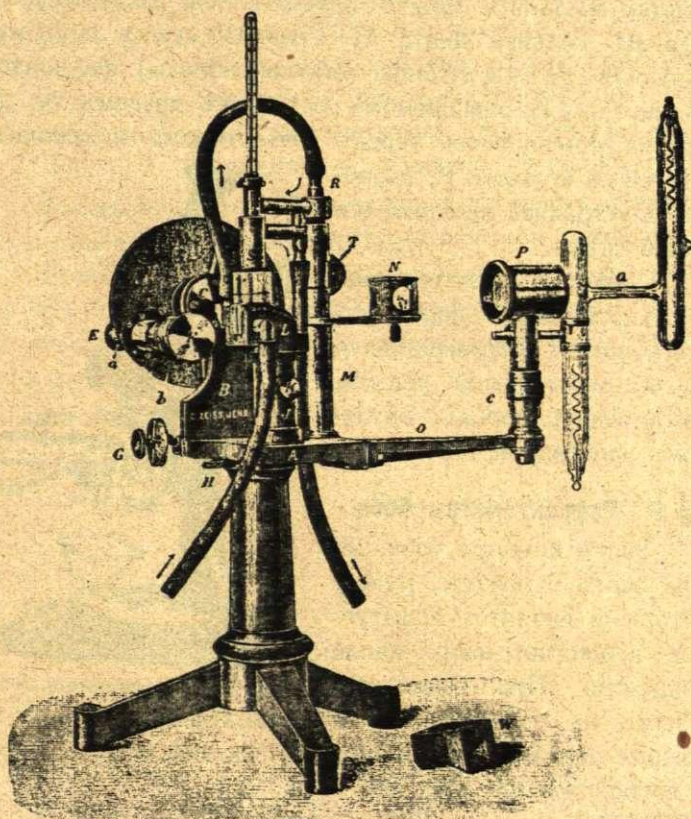


Рис. 27. Рефрактометръ Пульфриха для точныхъ измѣреній.

### § 8. Приборъ Пульфриха для постоянныхъ температуръ.<sup>1)</sup>

Этотъ приборъ (рис. 27) построенъ аналогично предыдущему. Призма L окружена оболочкой, чрезъ которую пропускаютъ воду постоянной температуры (изъ термостата). Вода впускается чрезъ трубку H и выливается чрезъ трубку V. Система чечевиць P служитъ для примѣненія водороднаго спектра, получаемаго въ трубкѣ Q. Для направленія натріеваго свѣта на приборъ служитъ призма N. Жидкость, находящаяся въ сосудикѣ, нагревается при помощи цилиндрика S, чрезъ который протекаетъ теплая вода и который для регулированія температуры жидкости можно опускать или поднимать вращеніемъ головки винта T. Граница между свѣтомъ и тѣнью (верхняя граница свѣтлой полосы) наблюдается въ окулярѣ E, вращаемомъ вмѣстѣ съ кругомъ D. Діафрагма, помѣщенная передъ объективомъ и вращаемая вмѣстѣ съ кругомъ F, позволяетъ устранить вредный боковой свѣтъ.

Провѣрка нуля производится установкой перекрестныхъ нитей, отражающихся во вспомогательной призмѣ, помѣщенной передъ окуляромъ зрительной трубы.

### § 9. Рефрактометръ Аббе.

Этотъ приборъ (рис. 28) содержитъ 2 призмы, между которыми вводится испытуемое вещество, напр. капля жидкости. При отклоненіи призмы на опредѣленный уголъ получается полное внутреннее отраженіе лучей свѣта на границѣ между стекломъ и жидкостью (ср. рис. 29).

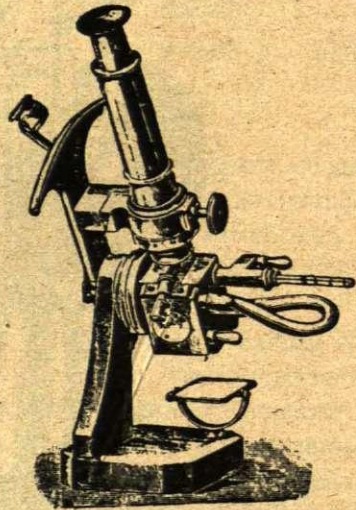


Рис. 28. Рефрактометръ Аббе.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 294 (1895).

Сначала отклоняют прибор на столько, чтобы плоскость призмы находилась в горизонтальном положении; на эту плоскость помещают одну каплю исследуемого раствора, отклоняют призмы вместе с трубкой

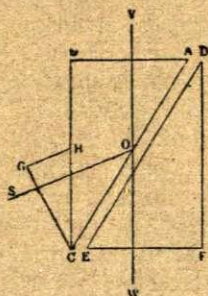


Рис. 29. Ход лучей в рефрактометре Аббе.

на столько, чтобы половина поля была освещена, а вторая половина темна, и отсчитывают по аляидадѣ непосредственно коэфф. преломления.

Источником свѣта здѣсь является бѣлый свѣтъ. Разсѣяніе свѣта уничтожается при помощи компенсатора: головка послѣдняго вращается до тѣх поръ, пока граница между свѣтомъ и тѣнью не станетъ вполне рѣзкой. Тотъ же компенсаторъ позволяетъ также опредѣлить величину разсѣянія свѣта.

Призмы прибора Аббе вставлены въ оправу, чрезъ которую можно пропускать воду опредѣленной температуры.

Удобство прибора Аббе заключается въ томъ, что онъ требуетъ чрезвычайно мало вещества; за то его показанія менѣе точны нежели показанія прибора Пульфриха.



# Таблица

для вычисленія показателя прелом-  
ленія въ рефрактометрѣ Пульфриха  
для натріеваго свѣта.

$$N=1,61511.$$

Град.	Мин.	Коэффициентъ пре- ржмленія	d	Град.	Мин.	Коэффициентъ пре- ржмленія	d	Град.	Мин.	Коэффициентъ пре- ржмленія	d
0	0	1,61 511		6	0	1,61 172		12	0	1,60 167	
	10	510	0,1		10	153	1,9		10	130	3,7
	20	509	0,1		20	134	1,9		20	093	3,7
	30	508	0,1		30	114	2,0		30	055	3,8
	40	506	0,2		40	093	2,1		40	016	3,9
	50	504	0,2		50	072	2,1		50	1,59 977	3,9
1	0	1,61 501	0,3	7	0	1,61 050	2,2	13	0	1,59 937	4,0
	10	498	0,3		10	028	2,2		10	897	4,0
	20	494	0,4		20	005	2,3		20	856	4,1
	30	489	0,5		30	1,60 982	2,3		30	815	4,1
	40	484	0,5		40	959	2,3		40	773	4,2
	50	479	0,5		50	935	2,4		50	731	4,2
2	0	1,61 473	0,6	8	0	1,60 910	2,5	14	0	1,59 689	4,2
	10	467	0,6		10	885	2,5		10	646	4,3
	20	460	0,7		20	860	2,5		20	603	4,3
	30	452	0,8		30	834	2,6		30	559	4,4
	40	444	0,8		40	807	2,7		40	514	4,5
	50	435	0,9		50	780	2,7		50	469	4,5
3	0	1,61 426	0,9	9	0	1,60 752	2,8	15	0	1,59 423	4,6
	10	416	1,0		10	724	2,8		10	377	4,6
	20	406	1,0		20	695	2,9		20	331	4,6
	30	395	1,1		30	666	2,9		30	284	4,7
	40	384	1,1		40	636	3,0		40	237	4,7
	50	372	1,2		50	606	3,0		50	189	4,8
4	0	1,61 360	1,2	10	0	1,60 575	3,1	16	0	1,59 141	4,8
	10	347	1,3		10	543	3,2		10	093	4,8
	20	333	1,4		20	511	3,2		20	044	4,9
	30	319	1,4		30	479	3,2		30	1,58 995	4,9
	40	305	1,4		40	446	3,3		40	945	5,0
	50	290	1,5		50	413	3,3		50	894	5,1
5	0	1,61 275	1,5	11	0	1,60 379	3,4	17	0	1,58 843	5,1
	10	260	1,5		10	345	3,4		10	791	5,2
	20	244	1,6		20	311	3,4		20	739	5,2
	30	227	1,7		30	276	3,5		30	687	5,2
	40	209	1,8		40	240	3,6		40	634	5,3
	50	191	1,8		50	204	3,6		50	581	5,3
6	0	1,61 172	1,9	12	0	1,60 167	3,7	18	0	1,58 527	5,4

Грак.	Мин.	Коеффициентъ предложенія	d	Грак.	Мин.	Коеффициентъ предложенія	d	Грак.	Мин.	Коеффициентъ предложенія	d
18	0	1,58 527		24	0	1,56 306		30	0	1,53 576	
	10	473	5,4		10	236	7,0		10	494	8,2
	20	419	5,4		20	166	7,0		20	412	8,2
	30	364	5,5		30	096	7,0		30	329	8,3
	40	309	5,5		40	025	7,1		40	246	8,3
	50	253	5,6		50	1,55 954	7,1		50	163	8,3
19	0	1,58 196	5,7	25	0	1,55 883	7,1	31	0	1,53 079	8,4
	10	139	5,7		10	812	7,1		10	1,52 995	8,4
	20	082	5,7		20	740	7,2		20	911	8,4
	30	024	5,8		30	668	7,2		30	826	8,5
	40	1,57 966	5,8		40	595	7,3		40	741	8,5
	50	907	5,9		50	522	7,3		50	656	8,5
20	0	1,57 848	5,9	26	0	1,55 448	7,4	32	0	1,52 570	8,6
	10	788	6,0		10	374	7,4		10	484	8,6
	20	728	6,0		20	300	7,4		20	398	8,6
	30	668	6,0		30	225	7,5		30	312	8,6
	40	607	6,1		40	150	7,5		40	225	8,7
	50	546	6,1		50	075	7,5		50	138	8,7
21	0	1,57 485	6,2	27	0	1,54 999	7,6	33	0	1,52 051	8,7
	10	423	6,2		10	923	7,6		10	1,51 963	8,8
	20	361	6,3		20	847	7,6		20	875	8,8
	30	298	6,4		30	770	7,7		30	787	8,8
	40	234	6,4		40	693	7,7		40	699	8,8
	50	170	6,4		50	615	7,8		50	611	8,8
22	0	1,57 106	6,4	28	0	1,54 537	7,8	34	0	1,51 522	8,9
	10	042	6,4		10	459	7,8		10	433	8,9
	20	1,56 977	6,5		20	380	7,9		20	343	9,0
	30	912	6,5		30	301	7,9		30	253	9,0
	40	846	6,6		40	222	7,9		40	163	9,0
	50	780	6,6		50	143	7,9		50	073	9,0
23	0	1,56 713	6,7	29	0	1,54 063	8,0	35	0	1,50 983	9,0
	10	646	6,7		10	1,53 983	8,9		10	892	9,1
	20	579	6,7		20	902	8,1		20	801	9,1
	30	511	6,8		30	821	8,1		30	710	9,1
	40	443	6,8		40	740	8,1		40	619	9,1
	50	375	6,8		50	658	8,2		50	527	9,2
24	0	1,56 306	6,9	30	0	1,53 576	8,2	36	0	1,50 435	9,2

Град.	Мин.	Коэффициентъ преломленія	d	Град.	Мин.	Коэффициентъ преломленія	d	Град.	Мин.	Коэффициентъ преломленія	d
36	0	1,50 435		42	0	1,46 998		48	0	1,43 398	
	10	343	9,2		10	900	9,8		10	297	10,1
	20	251	9,2		20	801	9,9		20	196	10,1
	30	159	9,2		30	702	9,9		30	096	10,0
	40	066	9,3		40	603	9,9		40	1,42 995	10,1
	50	1,49 973	9,3		50	504	9,9		50	894	10,1
37	0	1,49 880	9,3	43	0	1,46 405	9,9	49	0	1,42 793	10,1
	10	787	9,3		10	306	9,9		10	693	10,0
	20	693	9,4		20	207	9,9		20	592	10,1
	30	599	9,4		30	108	9,9		30	491	10,1
	40	505	9,4		40	009	9,9		40	390	10,1
	50	411	9,4		50	1,45 909	10,0		50	289	10,1
38	0	1,49 317	9,4	44	0	1,45 809	10,0	50	0	1,42 188	10,1
	10	222	9,5		10	709	10,0		10	087	10,1
	20	127	9,5		20	609	10,0		20	1,41 987	10,0
	30	032	9,5		30	509	10,0		30	886	10,1
	40	1,48 937	9,5		40	409	10,0		40	786	10,0
	50	842	9,5		50	309	10,0		50	685	10,1
39	0	1,48 746	9,6	45	0	1,45 209	10,0	51	0	1,41 584	10,1
	10	650	9,6		10	109	10,0		10	484	10,0
	20	554	9,6		20	009	10,0		20	383	10,1
	30	458	9,6		30	1,44 909	10,0		30	283	10,0
	40	362	9,6		40	809	10,0		40	183	10,0
	50	265	9,7		50	708	10,1		50	083	10,0
40	0	1,48 168	9,7	46	0	1,44 607	10,1	52	0	1,40 983	10,0
	10	071	9,7		10	506	10,1		10	882	10,1
	20	1,47 974	9,7		20	406	10,0		20	782	10,0
	30	877	9,7		30	305	10,1		30	682	10,0
	40	780	9,7		40	204	10,1		40	582	10,0
	50	683	9,7		50	104	10,0		50	482	10,0
41	0	1,47 586	9,7	47	0	1,44 003	10,1	53	0	1,40 383	9,9
	10	488	9,8		10	1,43 903	10,0		10	283	10,0
	20	390	9,8		20	802	10,1		20	183	10,0
	30	292	9,8		30	701	10,1		30	084	9,9
	40	194	9,8		40	600	10,1		40	1,39 985	9,9
	50	096	9,8		50	499	10,1		50	886	9,9
42	0	1,46 998	9,8	48	0	1,43 398	10,1	54	0	1,39 787	9,9

Грак.	Мин.	Коеффициентъ предложения	d	Грак.	Мин.	Коеффициентъ предложения	d	Грак.	Мин.	Коеффициентъ предложения	d
54	0	1,39 787		60	0	1,36 329		66	0	1,33 191	
	10	689	9,8		10	237	9,2		10	110	8,1
	20	590	9,9		20	145	9,2		20	029	8,1
	30	491	9,9		30	053	9,2		30	1,32 949	8,0
	40	392	9,9		40	1,35 961	9,2		40	869	8,0
	50	294	9,8		50	870	9,1		50	790	7,9
55	0	1,39 196	9,8	61	0	1,35 779	9,1	67	0	1,32 711	7,9
	10	098	9,8		10	688	9,1		10	632	7,9
	20	000	9,8		20	598	9,0		20	554	7,8
	30	1,38 902	9,8		30	508	9,0		30	476	7,8
	40	804	9,8		40	418	9,0		40	399	7,7
	50	707	9,7		50	329	8,9		50	322	7,7
56	0	1,38 610	9,7	62	0	1,35 240	8,9	68	0	1,32 245	7,7
	10	513	9,8		10	151	8,9		10	169	7,6
	20	416	9,7		20	062	8,9		20	093	7,6
	30	319	9,7		30	1,34 974	8,8		30	018	7,5
	40	222	9,7		40	886	8,8		40	1,31 943	7,5
	50	125	9,7		50	798	8,8		50	869	7,4
57	0	1,38 029	9,6	63	0	1,34 710	8,8	69	0	1,31 795	7,4
	10	1,37 933	9,6		10	623	8,7		10	721	7,4
	20	837	9,6		20	536	8,7		20	648	7,3
	30	741	9,6		30	449	8,7		30	575	7,3
	40	645	9,6		40	363	8,6		40	503	7,2
	50	550	9,5		50	277	8,6		50	431	7,2
58	0	1,37 455	9,5	64	0	1,34 191	8,6	70	0	1,31 359	7,2
	10	360	9,5		10	106	8,5		10	288	7,1
	20	265	9,5		20	021	8,5		20	218	7,0
	30	170	9,5		30	1,33 936	8,5		30	148	7,0
	40	075	9,5		40	852	8,4		40	078	7,0
	50	1,36 981	9,4		50	768	8,4		50	009	6,9
59	0	1,36 887	9,4	65	0	1,33 684	8,4	71	0	1,30 941	6,8
	10	794	9,3		10	601	8,3		10	873	6,8
	20	701	9,3		20	518	8,3		20	805	6,8
	30	608	9,3		30	436	8,2		30	798	6,7
	40	515	9,3		40	354	8,2		40	671	6,7
	50	422	9,3		50	272	8,2		50	605	6,6
60	0	1,36 329	9,3	66	0	1,33 191	8,1	72	0	1,30 539	6,6

## IV. Химическая динамика.

### 11. Скорость инверсии сахара.

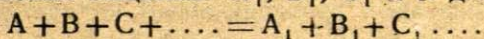
#### § 1. Скорость химических реакций: общее введение.

Повседневный лабораторный опыт учит нас, что большинство химических реакций не протекает мгновенно, а требует известный промежуток времени. „Скорость“ течения одной и той же реакции бывает различна в зависимости от условий, в которых находится реагирующая система. Так, напр. при высокой температурѣ (около  $700^{\circ}$ ) водородъ соединяется съ кислородомъ со взрывомъ; при  $300^{\circ}$  соединеніе ихъ происходитъ постепенно, такъ что можно слѣдить за теченіемъ реакции; а при обыкновенной температурѣ скорость реакции столь незначительна, что въ доступное намъ время мы не въ состояніи даже ея замѣтить. Этотъ примѣръ, равно какъ и самые разнообразныя случаи лабораторной практики, доказываетъ намъ, что скорость одной и той же реакции колеблется въ весьма широкихъ предѣлахъ и что значительное вліяніе на скорость химическихъ процессовъ производитъ температура.

Какъ опредѣляется скорость реакции? Чтобы отвѣтить на этотъ вопросъ, слѣдуетъ только вспомнить то значеніе, которое получило понятіе скорости въ механикѣ, т. е. въ той области, въ которой оно впервые было точно опредѣлено.

Въ механикѣ измѣряемъ скорость движенія отношеніемъ длины пройденнаго пути ко времени. Очевидно, что это опредѣленіе можно примѣнить ко всѣмъ явленіямъ, требующимъ прохожденіе известнаго времени. Нужно только заранѣе условится относительно того, что считать мѣриломъ течения даннаго процесса.

Въ частности, каждое химическое явление состоитъ въ превращеніи нѣкоторыхъ данныхъ веществъ: А, В, С.... въ новыя вещества: А<sub>1</sub>, В<sub>1</sub>, С<sub>1</sub> и т. д.:



Такимъ образомъ скорость написанной выше реакціи можемъ измѣрить количествомъ продуктовъ реакціи: А<sub>1</sub>, В<sub>1</sub>, С<sub>1</sub>,.... образовавшихся въ единицу времени. Такъ какъ А<sub>1</sub>, В<sub>1</sub>, С<sub>1</sub> образуются въ эквивалентныхъ количествахъ, то достаточно измѣрить количество одного изъ нихъ.

Въ механикѣ мы рассматриваемъ движенія равномерныя, ускоренныя и замедленныя. Можно спросить, представляютъ ли скорости химическихъ процессовъ тоже аналогичныя явленія? Въ дѣйствительности, химическіе процессы, происходящіе съ постоянной скоростью, являются рѣдкостью. Постоянной скоростью реакціи можетъ, очевидно, являться лишь тогда, когда всѣ условія, вліяющія на эту скорость, въ теченіе самой реакціи не мѣняются. Но въ теченіе реакціи концентрація реагирующихъ веществъ все убываетъ, а концентрація возникающихъ веществъ все увеличивается. Вотъ почему скорость реакціи не остается постоянной, а—вообще говоря—постоянно уменьшается отъ опредѣленной начальной величины до нуля.

Что скорость реакціи зависитъ отъ концентраціи реагирующихъ компонентовъ,—это извѣстно всякому химику на основаніи лабораторнаго опыта. Количественная связь между этими двумя величинами была впервые установлена Вильгельми (1850) и обобщена въ законъ главнымъ образомъ благодаря изслѣдованіямъ Гульдберга, Воге (1867) и Вантъ-Гоффа (1877)

Въ окончательной формѣ законъ этотъ гласитъ, что скорость реакціи пропорціональна концентраціи каждаго изъ реагирующихъ веществъ<sup>1)</sup>. Въ самомъ простомъ случаѣ, когда въ реак-

<sup>1)</sup> Измѣренной напр. количествомъ молей вещества въ 1 литрѣ раствора.

ціи участвуетъ лишь одна молекула вещества А по ур

$$A = A_1 + B_1 + \dots \quad (1)$$

скорость реакціи  $v$  пропорціональна концентраціи с вещества А. Обозначая постоянный множитель буквой  $k$ , находимъ:

$$v = kc \quad (2)$$

Величину скорости реакціи  $v$  мы можемъ опредѣлить по измѣненію концентраціи вещества А въ единицу времени (въ минуту или въ секунду). Но такъ какъ концентрація  $c$  не остается постоянной въ теченіе реакціи, а постоянно убываетъ, то и скорость  $v$ , какъ выше указано, должна постепенно падать. Слѣдовательно: чѣмъ меньше рассматриваемый нами промежутокъ времени, тѣмъ больше окажется и опредѣленная нами скорость реакціи. Точное значеніе скорости реакціи получимъ, переходя къ предѣлу, т. е. опредѣляя скорость реакціи, какъ предѣлъ къ которому стремится отношеніе уменьшенія концентраціи  $c$  къ рассматриваемому промежутку времени, когда послѣдній стремится къ нулю. На языкѣ математики такое предѣльное значеніе отношенія двухъ постоянно убывающихъ величинъ обозначается дифференціальнымъ квоціентомъ, т. е. символомъ

$$\frac{dc}{dt}$$

Подставляя точное значеніе для  $v$  въ наше ур. (2), мы получаемъ ур.

$$v = - \frac{dc}{dt}$$

(гдѣ  $t$ —время; дифференціальный квоціентъ имѣетъ отрицательный знакъ, потому что  $c$  убываетъ, когда  $t$  возрастаетъ). Т. о. получаемъ ур.

$$- \frac{dc}{dt} = kc \quad (3),$$

въ которомъ величина  $k$  является постоянной, характерной для данной реакціи. Чтобы опредѣлить эту величину опытнымъ путемъ, нужно сначала проинтегрировать

дифференціальное уравненіе (3), ибо дифференціальныя величины не доступны для опыта. Преобразуя ур. (3), находимъ :

$$-\frac{dc}{c} = kdt$$

$$\int -\frac{1}{c} dc = \int kdt$$

Примѣняемъ извѣстныя правила интегральнаго исчисленія :

$$\int -\frac{1}{c} dc = -\ln c + \text{Const.}$$

$$\int kdt = kt + \text{Const.}$$

Слѣдов.  $-\ln c = kt + \text{Const.}$  (4)

Въ этомъ уравненіи знакъ  $\ln$  является символомъ натуральныхъ логарифмовъ, а  $\text{Const.}$ —есть постоянная интеграціи. Чтобы удалить эту постоянную, слѣдуетъ принять во вниманіе, что въ начальный моментъ, т. е. для  $t=0$ , величина  $c$  имѣетъ определенное значеніе. Обозначая эту начальную концентрацію буквой  $c_0$  и подставляя ее въ ур. (4), найдемъ значеніе  $\text{Const.}$  :

$$-\ln c_0 = k \cdot 0 + \text{Const.}, \text{ т. е.}$$

$$\text{Const.} = -\ln c_0$$

Тогда :  $-\ln c = kt - \ln c_0$

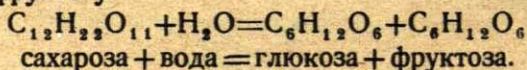
Отсюда  $k = \frac{\ln c_0 - \ln c}{t}$  (5)

Формула (5) примѣнима къ тѣмъ реакціямъ, въ которыхъ превращается одна молекула исходнаго вещества. Такія реакціи называются одномолекулярными или реакціями перваго порядка.

## § 2. Инверсія сахара.

Тростниковый сахаръ  $C_{12}H_{22}O_{11}$  испытываетъ въ водномъ растворѣ подъ вліяніемъ кислотъ своеобразное превращеніе, именуемое инверсіей сахара; восприни-

мая элементы воды, онъ распадается на смѣсь двухъ сахаровъ, содержащихъ по 6 атомовъ углерода: на глюкозу и фруктозу.



Тростниковый сахаръ вращаетъ плоскость поляризаціи сильно вправо, между тѣмъ какъ продукты его распада имѣютъ обратные углы вращенія: глюкоза вращаетъ вправо, а фруктоза влѣво. Уголъ вращенія фруктозы немного больше угла вращенія глюкозы, и поэтому продуктъ инверсіи или т. н. инвертный сахаръ вращаетъ плоскость поляризаціи немного влѣво. Такимъ образомъ по измѣненію угла вращенія раствора тростниковаго сахара можно слѣдить за скоростью его инверсіи.

### § 3. Опредѣленіе скорости инверсіи.

Въ колбочку вмѣстимости около 50 к. с. вливаютъ изъ пипетки 20 куб. сант. раствора сахара (ср. стр. 25) и помѣщаютъ ее въ термостатъ; одновременно нагрѣваютъ въ термостатѣ въ другой колбочкѣ около 25 куб. сант. кислоты, которою желаютъ инвертировать сахаръ. По прошествіи 20 минутъ выбираютъ сухой пипеткой 20 куб. с. кислоты, приливаютъ ихъ къ сахару, перемѣшиваютъ хорошо и тотчасъ же вливаютъ смѣсь въ поляризаціонную трубку, нагрѣтую заранѣе до 25° струей воды изъ термостата, какъ это описано на стр. 26. Остатокъ смѣси кислоты съ растворомъ сахара оставляютъ въ закрытой колбочкѣ при 25° и немедленно приступаютъ къ опредѣленію угла вращенія.

Для большей увѣренности не ограничиваются однимъ только опредѣленіемъ, а дѣлаютъ 3 или 5 опредѣленій. (Каждую минуту одно наблюденіе.) Каждый разъ записываютъ время и соотвѣтствующій данному моменту уголъ  $\alpha$ . Затѣмъ берутъ среднее изъ временъ наблюденія и полученныхъ значеній  $\alpha$ . Такимъ образомъ опредѣляютъ начальное вращеніе раствора  $\alpha_0$ .

Растворъ оставляють въ поляризационной трубкѣ, черезъ которую непрерывно просасываютъ воду при  $25^{\circ}$  изъ термостата. Каждые  $\frac{1}{2}$  часа повторяють, какъ раньше, нѣсколько наблюдений угла вращенія и каждый разъ записываютъ среднее время:  $t_n$  и соответственный уголъ:  $\alpha_n$ . Изслѣдованіе продолжается, около 4 часовъ.

Въ концѣ выливаютъ растворъ изъ поляризационной трубки въ колбочку, въ которой хранится остатокъ смѣси сахара съ кислотой, и оставляють смѣсь, если возможно, при  $25^{\circ}$  на нѣсколько дней для того, чтобы опредѣлить конечное вращеніе раствора. При инвертированіи сахара крѣпкими кислотами можно опредѣлить конечное вращеніе черезъ нѣсколько (3—4) дней.

Если реакція протекаетъ медленно, то конечное вращеніе  $\alpha_{\infty}$  вычисляется по формулѣ:

$$\alpha_{\infty} = \alpha_0 (0,44 - 0,005t),$$

гдѣ  $t$  обозначаетъ температуру.

#### § 4. Расчетъ.

Если начальное вращеніе раствора  $= \alpha_0$ , конечное вращеніе  $\alpha_{\infty}$ , то начальную концентрацію тростниковаго сахара въ растворѣ можно принять пропорціональной разности между начальнымъ и конечнымъ вращеніемъ:

$$c_0 = A (\alpha_0 - \alpha_{\infty}).$$

Въ моментъ  $t$  уголъ вращенія  $= \alpha$ ; концентрація раствора за время  $t$  отъ начала реакціи пропорціональна разности  $(\alpha - \alpha_{\infty})$ :

$$c = A (\alpha - \alpha_{\infty}).$$

Подставляя величины  $c_0$  и  $c$  въ ур. (5) на стр. 71, мы можемъ вычислить коэффициентъ скорости реакціи  $k$ :

$$k = \frac{\ln c_0 - \ln c}{t} = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha - \alpha_{\infty}}$$

Пользуясь обыкновенными десятичными логарифмами, мы должны помножить таковые еще на модуль натуральных логарифмовъ, т. е. на 2,303. Тогда

$$k = \frac{2,303}{t} \left\{ \log (a_0 - a_\infty) - \log (a - a_\infty) \right\} \quad (6)$$

Уравнение (6) позволяет намъ вычислить коэффициентъ k для всѣхъ полученныхъ результатовъ.

### § 5. Примѣръ :

инверсія сахара  $\frac{1}{1}$  норм. HCl.

t	a	k
0'	10,25°	—
30'	8,23°	0,00500
60'	6,59°	0,00485
90'	5,21°	0,00474
120'	3,90°	0,00478
150'	2,80°	0,00481
180'	1,89°	0,00477
210'	1,07°	0,00478
$\infty$	—4,25°	—

среднее 0,00482

### § 6. Катализъ.

Въ уравненіи инверсіи сахара участвуютъ только сахаръ и вода. Кислота не принимаетъ участія въ реакціи; послѣ инверсіи концентрація кислоты та же, что доказывается тѣмъ, что ея титръ остается безъ измѣненія. Мы имѣемъ здѣсь весьма странное явленіе; вещество, не участвующее — повидимому — въ реакціи, ускоряетъ значительно процессъ ея, ибо въ отсутствіи кислоты инверсія не происходитъ замѣтнымъ образомъ. Это явленіе мы называемъ — слѣдя Берцеліусу — катализомъ, а вещество ускоряющее (или замедляющее) реакцію — катализаторомъ. Весьма хорошо извѣстный примѣръ каталитическаго дѣйствія представляетъ дѣйствіе платины (особенно губчатой) на соединеніе водорода съ

кислородомъ, на окисленіе сѣрнистаго газа (контактный способъ полученія сѣрной кислоты), на разложеніе перекиси водорода и на другія реакціи.

Въ данномъ случаѣ катализаторомъ являются іоны водорода, ибо при одинаковой концентраціи различныя кислоты дѣйствуютъ пропорціонально ихъ степени диссоціаціи. Благодаря этому, опредѣленіе скорости инверсіи сахара составляетъ весьма пригодный методъ для опредѣленія крѣпости кислотъ, т. е. концентраціи свободныхъ іоновъ водорода. Точно также какъ кислоты дѣйствуютъ соли слабыхъ оснований:  $MgCl_2$ ,  $ZnCl_2$  и др; измѣреніе ихъ каталитическаго вліянія на инверсію сахара позволяетъ опредѣлить степень ихъ гидролиза.

## 12. Скорость катализа метиловоуксуснаго эфира.

### § 1. Схема реакціи.

Метиловоуксусный эфиръ претерпѣваетъ въ водномъ растворѣ въ присутствіи кислотъ гидролизъ, при чемъ онъ распадается на метиловый спиртъ и уксусную кислоту:



Эта реакція происходитъ со скоростью, поддающейся измѣренію, и представляетъ удобный объектъ для кинетическихъ измѣреній. Изъ написанныхъ выше веществъ эфиръ, спиртъ и вода — вещества нейтральныя; по мѣрѣ продолженія реакціи возрастаетъ концентрація свободной уксусной кислоты, а потому, титруя растворъ время отъ времени растворомъ  $\frac{1}{20}$  норм.  $Ca(OH)_2$ , можно слѣдить за скоростью реакціи.

. Растворъ ѣдкаго барита готовится слѣдующимъ образомъ. 25 гр. крист. ѣдкаго барита растворяютъ въ кипящей водѣ (250 к. с.) и закрываютъ колбу пробкой, чрезъ которую проходитъ предохранительная трубка, наполненная натристой известью. Послѣ

охлажденія выбираютъ пипеткой оставшейся чистый растворъ и переливаютъ въ 2-литровую банку, соединенную съ бюреткой. Затѣмъ туда приливаютъ еще 1750 к. с. воды, даютъ отстояться послѣ хорошаго перемѣшиванія и опредѣляютъ титръ по чистой щавелевой кислотѣ. Бутылка и бюретка должны быть защищены отъ доступа  $\text{CO}_2$  изъ воздуха предохранительными трубками съ натристой известью (рис. 30). Послѣ употребленія необходимо опорожнить бюретку, такъ какъ баритовая вода разъѣдаетъ стекло.

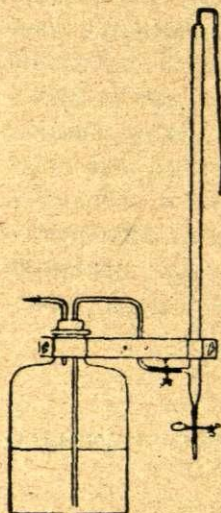


Рис. 30. Бутылка съ бюреткой для сохраненія баритовой воды безъ доступа  $\text{CO}_2$ .

## § 2. Опытъ.

Для изслѣдованія примѣняются 2 колбочки по 50 к. с., которыя обременяются свинцовыми пластинками. Въ каждую колбочку вводятъ 40 куб. сант. изслѣдуемой кислоты и нагреваютъ въ термостатѣ (рис. 31) до  $25^\circ$  въ теченіе 20 минутъ. По истеченіи этого времени вводятъ сначала въ первую колбочку 2 куб. сант. метиловоуксуснаго эфира, взбалтываютъ и немедленно выбираютъ другой (сухой) пипеткой 2 куб. сант. смѣси для опредѣленія начальнаго титра.

Эти 2 куб. с. вливаютъ тотчасъ же въ небольшой эрленмейеръ, разбавляютъ водой и титруютъ сейчасъ же баритовой водой съ фенолфталеиномъ, какъ индикаторомъ. За начальный моментъ принимаютъ время прибавленія первой капли баритовой воды. Затѣмъ продѣлываютъ ту же процедуру съ кислотой, заключающейся во второй колбочкѣ.

Каждая 30 минутъ винимаютъ пробу изъ одной и другой колбочки (по 2 к. с.), титруютъ и записываютъ

время  $t$  и титръ  $a$ . При этихъ опредѣленіяхъ не надобно каждый разъ промывать пипетку, т. к. растворъ незначительно измѣняетъ титръ. Изслѣдованіе продолжается 4—5 часовъ.

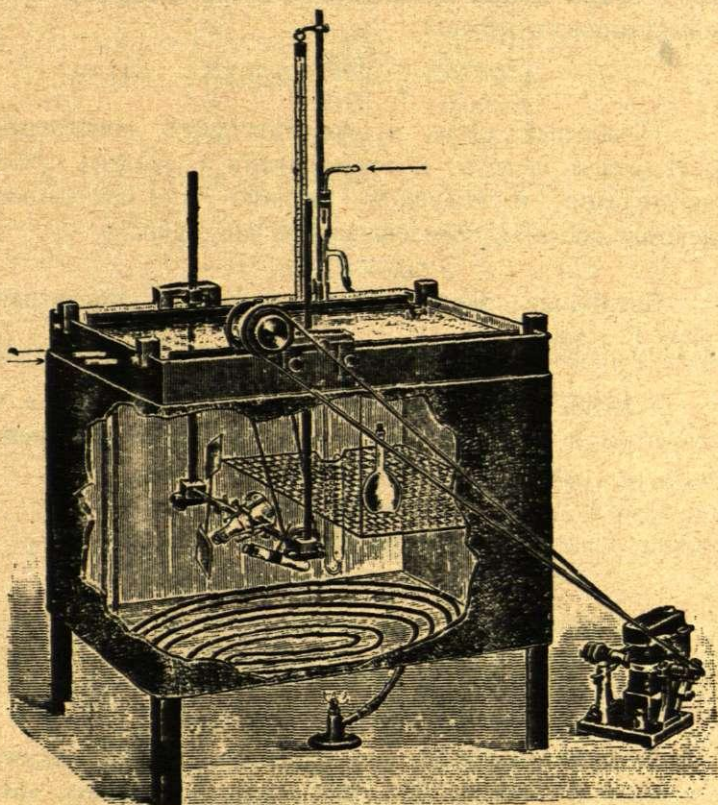


Рис. 31. Большой термостатъ для опытовъ изъ химической динамики.

Оставшуюся жидкость оставляютъ въ термостатѣ, хорошо закупоривъ колбочки, на нѣсколько (3—4) дней; послѣ полного разложенія эфира опредѣляютъ конечный титръ.

### § 3. Вычисленіе константы.

Разложеніе эфира уксусной кислоты есть собственно реакція двумолекулярная, но такъ какъ вода примѣняется въ большомъ избыткѣ, то измѣненію подвергается только концентрація эфира. Поэтому къ процессу разложенія эфира можно приложить уравненіе скорости одномолекулярныхъ реакцій:

$$k = \frac{\log C_0 - \log C}{t} \quad 2,303^1) \quad (1)$$

Начальный титръ  $a_0$  соотвѣтствуетъ концентраціи изслѣдуемой кислоты; конечный титръ  $a_\infty$  равенъ суммѣ: концентраціи изслѣдуемой кислоты  $a_0$  + концентраціи уксусной кислоты, образовавшейся изъ эфира  $b$ :

$$a_\infty = a_0 + b.$$

Послѣдняя эквивалентна начальной концентраціи эфира  $C_0$ ; такъ что

$$C_0 = a_\infty - a_0$$

Если въ данное время  $t$  титръ смѣси равнялся  $a$ , то концентрація уксусной кислоты  $b$  въ этотъ моментъ равнялась разности:

$$b = a - a_0,$$

а концентрація эфира не разложеннаго  $C$ :

$$C = C_0 - b = a_\infty - a_0 - a + a_0 = a_\infty - a.$$

Подставляя  $C_0$  и  $C$  въ основное уравненіе (1), получаемъ выраженіе для  $k$ :

$$k = \frac{2,303}{t} \left\{ \log (a_\infty - a_0) - \log (a_\infty - a) \right\} \quad (2).$$

Слѣдуетъ замѣтить, что и въ этомъ случаѣ кислота не принимаетъ участія въ реакціи: она дѣйствуетъ каталитически. Какъ при инверсіи сахара, такъ и здѣсь коэффициентъ скорости реакціи пропорціоналенъ количеству свободныхъ іоновъ водорода. Катализъ уксуснокислаго эфира можетъ наравнѣ съ инверсіей сахара служить методомъ для измѣренія количества водородныхъ іоновъ.

<sup>1)</sup> Стр. 71 предыдущей задачи; 2,303—модуль натур. логарифмовъ.

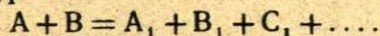
## § 5. Примѣръ.

t	a	k
0	12,7 к. с.	—
30'	13,81	0,00538
60'	14,73	0,00524
90'	15,52	0,00522
120'	16,31	0,00545
150'	16,80	0,00525
180'	17,28	0,00522
210'	17,62	0,00504
∞	20,22	—

## 13. Скорость реакціи между сѣрноислымъ метиломъ и роданистымъ натріемъ.

## § 1. Бимолекулярныя реакціи.

Схема реакціи, въ которой участвуютъ 2 вещества, представлена ур:



Предполагаемъ, что А и В дѣйствуютъ другъ на друга въ эквимолекулярныхъ количествахъ (одинъ моль А на одинъ моль В) и что ихъ концентрации равны  $c_1$  и  $c_2$ . Скорость реакціи  $v$  пропорціональна и  $c_1$  и  $c_2$ ; такъ что

$$v = k \times c_1 \times c_2.$$

Измѣряя скорость реакціи по убыванію концентрации А, мы снова имѣемъ:

$$v = -\frac{dc_1}{dt}$$

$$-\frac{dc_1}{dt} = kc_1c_2 \quad (6)$$

Если начальныя концентраціи обоихъ веществъ одинаковы, то

$$\begin{aligned} c_1 &= c_2 = c \text{ и} \\ -\frac{dc}{dt} &= kc^2 \quad (7) \\ -\frac{1}{c^2} dc &= kdt \end{aligned}$$

Интегрируя это уравненіе, находимъ:

$$\int -\frac{1}{c^2} dc = \int kdt.$$

Продолжая интегрировать, получаемъ:

$$\begin{aligned} \int -\frac{1}{c^2} dc &= -\int \frac{1}{c^2} dc = \frac{1}{c} + \text{Const.} \\ \int kdt &= kt + \text{Const.} \\ \frac{1}{c} &= kt + \text{Const.} \quad (8) \end{aligned}$$

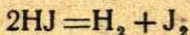
Обозначая начальную концентрацію  $c_0$ , мы для  $t=0$  имѣемъ

$$\frac{1}{c_0} = \text{Const.}$$

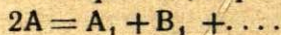
и такимъ образомъ изъ ур. (8) получаемъ:

$$\begin{aligned} \frac{1}{c} &= kt + \frac{1}{c_0} \\ k &= \frac{1}{t} \left\{ \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right\} \quad (9) \end{aligned}$$

Къ такому же результату приводитъ ислѣдованіе реакцій, въ которыхъ превращаются 2 молекулы одного вещества, напр.



Общая схема такихъ реакцій, выражаемая уравненіемъ:



можетъ быть представлена также въ видѣ



Тогда по аналогіи съ предыдущимъ случаемъ мы можемъ принять:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2$$

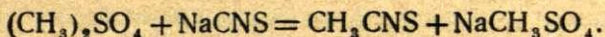
и получаемъ послѣ интегрированія для  $k$  формулу, тождественную съ формулой (9).

Реакціи этого типа называются двумолекулярными реакціями или реакціями второго порядка.

## § 2. Опытъ.

Въ двухъ измѣрительныхъ колбочкахъ съ хорошо притертыми стеклянными пробками готовятъ по 50 куб. сант.  $\frac{1}{2}$ —нормальныхъ растворовъ  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  и сухого  $\text{NaCNS}$  въ безводномъ метиловомъ спиртѣ. Колбочки съ растворами нагреваютъ въ термостатѣ до  $25^\circ$ ; затѣмъ вынимаютъ пипеткой по 20 к. с. одного и другого раствора, сливаютъ въ сухую колбочку и титруютъ эту смѣсь каждая 20 минутъ  $\frac{1}{20}$ —норм.  $\text{AgNO}_3$  по Фольгарту.

Реакція эта, изслѣдованная П. И. Вальденомъ и мною, протекаетъ согласно слѣдующему уравненію:



При этомъ исчезаетъ іонъ  $\text{CNS}$ . Поэтому титръ раствора по  $\text{AgNO}_3$  долженъ постепенно уменьшаться.

Для титрованія отдѣльныхъ пробъ нужно заранѣе обзавестись нѣсколькими эрленмейерами по 100 к. с.

Въ каждый эрленмейеръ наливаютъ по 25 куб. сант. раствора  $\frac{1}{20}$   $\text{AgNO}_3$ . Отъ времени до времени вынимаютъ изъ реакціонной смѣси по 5 куб. сант. и вливаютъ въ одинъ изъ приготовленныхъ эрленмейеровъ съ растворомъ  $\frac{1}{20}$   $\text{AgNO}_3$ . Затѣмъ избытокъ  $\text{AgNO}_3$  титруютъ обратно  $\frac{1}{20}$  норм.  $\text{NH}_4\text{CNS}$  въ присутствіи азотной кислоты и желѣзныхъ квасцовъ, какъ индикатора.

Сѣрноокислый метиль вредно дѣйствуетъ на слизистыя оболочки рта и гортани. Поэтому слѣдуетъ соблюдать осторожность при выниманіи раствора пипеткой. Для предохраненія рта удобно примѣнять пипетку, снабженную въ верхней части небольшимъ шарикомъ.

## § 3. Притѣръ.

время	титръ	$k = \frac{x}{t(a-x)a}$
0	9,40 см <sup>3</sup> $\frac{1}{20}$ н. AgNO <sub>3</sub>	
5	8,20	0,00425
10	7,30	0,00438
15	6,60	0,00451
30	5,35	0,00456
60	4,15	0,00477
125	3,30	0,00494
$\infty$	2,20	—

к среднее = 0,00457

## § 4. Полимолекулярныя реакціи.

Не трудно найти формулу для скорости какой угодно полимолекулярной реакціи, схему которой мы можем въ самомъ общемъ видѣ выразить уравненіемъ:

$mA + nB + oC + \dots = m_1A_1 + n_1B_1 + o_1C_1 + \dots$ , гдѣ  $m, n, o$  указываютъ числа реагирующихъ молекулъ каждаго изъ исходныхъ веществъ, обозначенныхъ символами  $A, B, C$  и т. д. Въ этомъ случаѣ основной законъ кинетики приводитъ къ слѣдующей формулѣ:

$$-\frac{dc}{dt} = kc_1^m c_2^n c_3^o \dots \quad (10),$$

въ которой  $c_1, c_2, c_3$  обозначаютъ концентраціи реагирующихъ веществъ:  $A, B, C$  и т. д. въ данный моментъ. Если начальныя концентраціи этихъ веществъ одинаковы и равны  $c_0$ , то и концентраціи  $c_1, c_2, c_3$  одинаковы и равны  $c$ ; формула (10) принимаетъ тогда болѣе простой видъ:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^r, \quad (11)$$

гдѣ

$$r = m + n + o + \dots$$

Интегрируя это уравнение, мы получаемъ:

$$\int -\frac{dc}{c^r} = \int kdt$$

$$\int -\frac{dc}{c^r} = \int -\frac{1}{c^r} dc = \frac{r-1}{c^{r-1}} + \text{Const.}$$

$$\int kdt = kt + \text{Const.}$$

$$\frac{r-1}{c^{r-1}} = kt + \text{Const.} \quad (12)$$

Для  $t_0 = 0$   $c = c_0$ ; подставляя эти значенія въ ур. (12), получаемъ:

$$\text{Const.} = \frac{r-1}{c_0^{r-1}}$$

Слѣдовательно:  $kt = (r-1) \left( \frac{1}{c^{r-1}} - \frac{1}{c_0^{r-1}} \right)$ , откуда

$$k = \frac{r-1}{t} \left( \frac{1}{c^{r-1}} - \frac{1}{c_0^{r-1}} \right). \quad (13)$$

Уравнение (13) является общимъ выраженіемъ скорости реакціи  $r$ -той степени. Легко убѣдиться въ томъ, что наше ур. (9), выведенное для бимолекулярной реакціи, составляетъ лишь частный случай уравненія (13): достаточно въ ур. (13) положить  $r = 2$ ; тогда

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right),$$

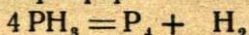
что и представляетъ изъ себя уравнение (9).

### § 5. Упрощеніе механизма реакцій.

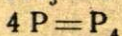
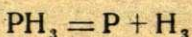
Основной законъ химической кинетики относится къ реакціямъ въ однородной средѣ или, точнѣе говоря, къ реакціямъ, происходящимъ между газами или къ реакціямъ въ разбавленныхъ растворахъ. Въ тѣхъ случаяхъ, когда реагирующія вещества распределены между нѣсколькими фазами, какъ это имѣетъ мѣсто напр. при окисленіи раствора  $H_2S$  или  $SO_2$  кислородомъ

воздуха, — скорость реакции зависит главным образом от скорости диффузии веществ из одной фазы в другую.

Но и в однородной среде замечаются иногда отступления скоростей реакций от требований кинетики. Часто „порядок“ реакции оказывается меньше той величины, которая соответствует общепринятой для данной реакции схеме. Так напр. Вантъ-Гоффъ опредѣлилъ скорость разложения фосфористаго водорода:



и нашель, что скорость этой реакции пропорциональна первой степени концентрации  $\text{PH}_3$ , а не четвертой, какъ это требует уравнение (13). Нужно допустить, что вышенаписанная реакция происходит в двух стадіяхъ:

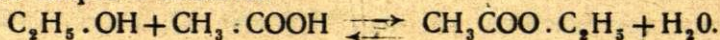


при чемъ послѣдняя стадія, полимеризация паровъ фосфора, достигается чрезвычайно быстро. Въ этомъ и въ подобныхъ ему случаяхъ дѣйствительный ходъ реакции проще теоретическаго.

Въ другихъ случаяхъ отступления отъ основного закона кинетики сказываются въ непостоянствѣ коэффициента  $k$ ; весьма часто мы имѣемъ здѣсь дѣло съ вліяніемъ поверхности стѣнокъ сосуда (стекла) или съ дѣйствіемъ нѣкоторыхъ примѣсей (влаги).

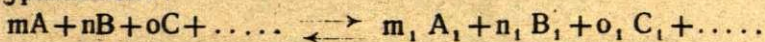
## § 6. Обратимыя реакціи.

Многія реакціи могутъ протекать не только въ одномъ направленіи, т. е. „слѣва на право“, но и въ обратномъ направленіи, т. е. „справа на лѣво“. Классическимъ примѣромъ впервые является изслѣдованное Бертелло и С-тъ Жиль образование сложнаго эфира изъ спирта и кислоты.



Эта реакція протекаетъ слѣва на право, если исходить изъ чистаго спирта и уксусной кислоты, а справа на лѣво, если исходить изъ смѣси уксусноэтиловаго эфира съ водой. Ни въ одномъ, ни въ другомъ случаѣ реакція не идетъ до конца: она останавливается при опредѣленномъ отношеніи концентрацій реагирующихъ и образующихся веществъ.

Для обозначенія обратимости реакціи примѣняютъ вмѣсто обыкновеннаго знака равенства = знакъ:  $\rightleftharpoons$ . Тогда общую схему обратимой реакціи можемъ выразить уравненіемъ:



Обозначая концентраціи веществъ, расположенныхъ въ лѣвой части уравненія, буквами  $a, b, c, \dots$  и скоростъ реакціи слѣва на право символомъ  $v$ , мы можемъ основной законъ кинетики выразить уравненіемъ:

$$v = k a^m b^n c^o \dots \quad (14)$$

Предполагая, что реакція идетъ въ обратномъ направленіи со скоростью  $v_1$ , мы можемъ опредѣлить эту послѣднюю аналогичной формулой:

$$v_1 = k_1 a_1^{m_1} b_1^{n_1} c_1^{o_1} \dots \quad (15)$$

въ которой  $a_1, b_1, c_1$  обозначаютъ концентраціи веществъ въ правой части уравненія, а  $k_1$  является постоянной характеристикой для обратной реакціи.

Гульдбергъ и Воге (Guldberg и Waage) предположили, что обѣ реакціи происходятъ одновременно и совершенно независимо другъ отъ друга, такъ что дѣйствительная скоростъ реакціи  $V$ , наблюдаемая въ опытѣ, является разностью двухъ обратныхъ скоростей  $v$  и  $v_1$ .

Итакъ:  $V = v - v_1$

или  $V = k a^m b^n c^o \dots - k_1 a_1^{m_1} b_1^{n_1} c_1^{o_1} \dots \quad (16)$

Формула (16) опредѣляетъ скоростъ обратимыхъ реакцій. Если коэффициентъ  $k_1 = 0$ , то реакція идетъ лишь въ одномъ направленіи, и уравненіе (16) становится тогда тождественнымъ съ уравненіемъ (10).

Опыт доказываетъ, что „обратимыя“ реакціи не идутъ до конца, а останавливаются въ извѣстной точкѣ. Состояніе системы, въ которомъ реакція не протекаетъ ни въ ту ни въ другую сторону, называютъ „состояніемъ равновѣсія.“ Очевидно, это состояніе характеризуется тѣмъ, что въ немъ скорость реакціи равна нулю.

$$V = 0$$

$$v = v_1$$

$$ka^m b^n c^o \dots = k_1 a_1^m b_1^n c_1^o \dots$$

$$\frac{a^m \times b^n \times c^o \dots}{a_1^m \times b_1^n \times c_1^o \dots} = \frac{k}{k_1} = K \quad (17)$$

Отношеніе обѣихъ постоянныхъ  $k_1$  и  $k$  въ ур. (17) обозначаемъ буквой  $K$ ; эту величину называемъ постоянной равновѣсія.

Уравненіе (17) гласитъ, что отношеніе произведенія концентрацій реагирующихъ веществъ (возведенныхъ каждая въ степень, соответствующую числу реагирующихъ молекулъ) къ произведенію концентрацій возникающихъ веществъ (возведенныхъ каждая въ степень, соответствующую числу молекулъ) — есть величина постоянная. Высказанное здѣсь положеніе составляетъ содержаніе закона дѣйствія массъ.

Постоянная равновѣсія  $K$  мѣняется съ температурой.

### § 7. Вліяніе температуры на скорость реакцій.

Скорость реакцій возрастаетъ весьма сильно при повышеніи температуры. До сихъ поръ не извѣстна ни одна химическая реакція, въ которой вліяніе температуры сказывалось бы въ обратномъ направленіи. Можно принять за общее правило, что въ большинствѣ случаевъ при повышеніи температуры на  $10^\circ$  скорость реакціи возрастаетъ приблизительно вдвое. Поэтому при изслѣдованіяхъ въ области химической кинетики особое вниманіе слѣдуетъ обращать на постоянство температуры.

Изученіе вліянія температури на скорость химическихъ процессовъ позволяетъ намъ понять, почему многія вещества инертныя при комнатной температурѣ реагируютъ чрезвычайно энергично при нагрѣваніи. Если ихъ скорость при нагрѣваніи на каждые  $10^{\circ}$  возрастаетъ вдвое, то, какъ доказываетъ расчетъ, при нагрѣваніи на  $100^{\circ}$  она должна увеличиться въ  $2^{10}$ , т. е. въ 1024 разъ. Реакція, которая происходитъ при  $100^{\circ}$  въ теченіе нѣсколькихъ минутъ, потребуеъ при  $0^{\circ}$  нѣсколько сутокъ. При этомъ слѣдуетъ имѣть въ виду и то, что весьма важную роль играетъ и теплота самой реакціи.

Большинство реакцій сопровождается выдѣленіемъ тепла, количество котораго подчасъ весьма значительно. Пока реакція протекаетъ медленно, теплота реакціи передается окружающей средѣ, и температура превращающейся системы не мѣняется. Когда скорость реакціи достигаетъ извѣстнаго предѣла, теплота не успѣваетъ выйти наружу. Часть тепла уходитъ на нагрѣваніе самой системы. Вслѣдствіе повышенія температуры скорость реакціи еще больше возрастаетъ, и вмѣстѣ съ тѣмъ увеличивается и количество тепла, выдѣляющееся въ единицу времени. Къ такимъ реакціямъ, совершающимся со все увеличивающейся скоростью, принадлежатъ реакціи взрывчатыхъ веществъ, а также различные случаи воспламененія веществъ. Достигнувъ извѣстной температуры, реакціи эти происходятъ въ ускоренномъ темпѣ и кончаются полнымъ превращеніемъ реагирующихъ веществъ.

Отсюда слѣдуетъ, что нѣтъ надобности въ особыхъ гипотезахъ для объясненія инертности такихъ системъ, какъ напр. водородъ и кислородъ при комнатной температурѣ. Достаточно примѣнить общее правило, чтобы убѣдиться въ томъ, что эта и подобныя реакціи могутъ происходить при комнатной температурѣ лишь съ такой незначительной скоростью, которая не поддается наблюденію.

Въ примѣненіи къ обратимымъ реакціямъ, приведенное здѣсь общее правило указываетъ на то, что скорость обѣихъ противоположныхъ реакцій должна увеличиваться при нагрѣваніи. Дѣйствительно и  $k$  и  $k_1$  увеличиваются съ возрастаніемъ температуры. Можно спросить, въ какомъ направленіи будетъ тогда измѣняться постоянная равновѣсія  $K = \frac{k}{k_1}$ ? Отвѣтъ на этотъ вопросъ зависитъ отъ того, какая изъ обѣихъ величинъ  $k$ , или  $k_1$  мѣняется въ большей степени съ измѣненіемъ температуры.

Независимо отъ кинетическихъ изслѣдованій можно однако притти къ закону дѣйствія массъ, выражающемуся уравненіемъ (17), термодинамическимъ путемъ, т. е. рассматривая ту „максимальную“ работу, которую можетъ совершить всякій обратимый химическій процессъ. Термодинамика приводитъ насъ къ тому заключенію, что измѣненіе постоянной равновѣсія  $K$  зависитъ единственно отъ теплого эффекта реакціи. Если реакція совершается съ выдѣленіемъ тепла (экзотермическія реакціи) то  $K$  возрастаетъ при возрастаніи температуры, если же реакція происходитъ съ поглощеніемъ тепла (реакціи эндотермическія), то  $K$  съ температурой убываетъ. Вообще нагрѣваніе благоприятствуетъ всегда образованію тѣхъ веществъ, которыя получаютъ съ поглощеніемъ тепла (Законъ подвижного равновѣсія Лешателье — Вантъ-Гоффа).

---

## V. Термохимія.

### 14. Опредѣленіе теплоты растворенія солей въ водѣ.

#### § 1. Предварительныя замѣчанія.

Большинство химическихъ реакцій сопровождается выдѣленіемъ значительнаго количества тепла, численное опредѣленіе котораго весьма важно и въ теоретическомъ и въ практическомъ отношеніяхъ. Кромѣ того извѣстны и такія реакціи, при которыхъ теплота поглощается. Для краткости обозначенія оба явленія (выдѣленіе и поглощеніе теплоты) называютъ тепловыми эффектами. Въ первомъ случаѣ говорятъ о положительномъ тепловомъ эффектѣ и называютъ разсматриваемую реакцію экзотермической; во второмъ (болѣе рѣдкомъ) случаѣ говорятъ объ отрицательномъ тепловомъ эффектѣ, называя саму реакцію эндотермической.

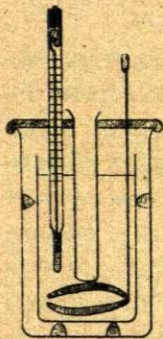


Рис. 32.  
Калориметръ  
Нернста.

Тепловые эффекты выражаются обыкновенно въ калоріяхъ. Принято калоріей называть то количество тепла, которое требуется для нагрѣванія одного грамма воды при  $18^{\circ}$  на одинъ градусъ. Для практическихъ цѣлей можно теплоемкость воды считать постоянной въ предѣлахъ  $15^{\circ}$  до  $20^{\circ}$ .

#### § 2. Калориметръ Нернста.

Онъ состоитъ изъ наружнаго стакана, служащаго для предохраненія изслѣдуемой системы отъ потери и прибыли тепла, и изъ внутренняго стакана, представляющаго собственно калориметръ

(рис. 32). Оба стакана покоятся на пробковых кольцах и покрыты деревянной крышкой, въ которой просверлены 3 отверстія: для пробирки, термометра и мѣшалки. Преимущество этого аппарата представляетъ его прозрачность; недостатокъ его — большая теплоемкость и плохая теплопроводность матеріала (стекла). <sup>1)</sup>

### § 3. Опытъ.

Въ калориметръ наливаютъ изъ измѣрительной колбы 500 к. с. воды. Изслѣдуемую соль растираютъ въ ступкѣ и вводятъ во взвѣшенную пробирку. Дно пробирки заранее немного выдуваютъ въ пламени паяльной горѣлки для того чтобы увеличить ея объемъ. Обыкновенно (т. е. если растворимость соли значительна) примѣняютъ столько соли, чтобы полученный растворъ содержалъ одинъ моль соли на 200 молей воды. Количество соли опредѣляютъ точнымъ взвѣшиваніемъ ея въ пробиркѣ.

Въ пробирку вставляютъ тонкую стеклянную палочку и помѣщаютъ пробирку вмѣстѣ съ мѣшалкой и термометромъ, дѣленнымъ на  $\frac{1}{50}^{\circ}$  или  $\frac{1}{100}^{\circ}$ , въ калориметръ. Затѣмъ опредѣляютъ „начальную“ температуру.

Вообще температура калориметра не остается постоянной: она постепенно падаетъ, если калориметръ теплѣ окружающей среды, или же постепенно повышается, въ томъ случаѣ, когда воздухъ теплѣ калориметра. Но такъ какъ для передачи тепла точному термометру, примѣняемому для калориметрическихъ измѣреній, требуется извѣстный промежутокъ времени, то термометръ никогда не показываетъ той температуры, какую калориметръ имѣетъ въ данный моментъ, а ту, которая господствовала на нѣкоторое время раньше. Слѣдя однако въ продолженіе извѣстнаго времени за по-

<sup>1)</sup> Точные калориметры и приемы точныхъ калориметрическихъ измѣреній описаны подробно въ превосходной книгѣ В. Р. Лугинина и А. Н. Щукарева. Руководство къ калориметріи Москва 1905.



- $m_2$  — вѣсъ соли,  
 $c$  — теплоемкость раствора,  
 $a$  — вѣсъ стеклянныхъ частей калориметра (стакана, пробирки и т. д.),  
 $\alpha$  — удѣльную теплоту стекла,  
 $b$  — вѣсъ металлическихъ частей (никкелевой мѣшалки),  
 $\beta$  — удѣльную теплоту никкеля,  
 $z$  — теплоемкость термометра.

Тогда наблюдаемый тепловой эффектъ:

$$q = (m_1 + m_2)c(t_2 - t_1) + a\alpha(t_2 - t_1) + b\beta(t_2 - t_1) + z(t_2 - t_1); \quad (2)$$

а тепловой эффектъ реакціи, приведенный къ молекулярному вѣсу соли  $M$ , выразится ур.

$$Q = \frac{q \cdot M}{m_2} \quad (2)$$

### § 5. Опредѣленіе теплоемкостей раствора, калориметра и т. д.

Теплоемкость водныхъ растворовъ солей значительно меньше суммы теплоемкостей составныхъ частей; иногда она даже меньше теплоемкости количества воды, содержащагося въ растворѣ. При точныхъ измѣреніяхъ удѣльная теплота полученнаго раствора  $s$  должна быть опредѣлена особымъ опытомъ. При не слишкомъ точныхъ опредѣленіяхъ, и имѣя дѣло съ не очень крѣпкими растворами, можно пользоваться эмпирическимъ правиломъ, по которому теплоемкость раствора можно принять равною теплоемкости содержащагося въ растворѣ количества воды. Принимая это во вниманіе и вспоминая, что удѣльная теплота воды при комнатной температурѣ равна 1, получимъ

$$c(m_1 + m_2) = 1 \times m_1.$$

Теплоемкость калориметра, пробирки, мѣшалки и т. д. опредѣляется произведеніемъ вѣса отдѣльныхъ

частей прибора: а, в и т. д. на соответствующую удѣльную теплоту стекла и металловъ. Послѣдняя указана въ нижеслѣдующей таблицѣ:

вещество	удѣлн. теплота
стекло (обыкновенное) . . . . .	0.19
стекло для термометровъ . . . . .	0.20
мѣдь (латунь) . . . . .	0.091
никкель . . . . .	0.055
серебро . . . . .	0.055
ртуть . . . . .	0.033
платина . . . . .	0.032

Особая затрудненія представляетъ опредѣленіе теплоемкости термометра, ибо послѣдній всегда состоитъ по крайней мѣрѣ изъ двухъ веществъ: ртути и стекла, а иногда даже изъ трехъ: вышеупомянутыхъ двухъ и воздуха (напр. термометръ Бекмана). Поэтому самые точные термометры, изготовляемые специально для калориметрическихъ измѣреній парижскимъ механикомъ Бодэномъ, содержатъ указанія вѣса ртути, сосуда и капилляра термометра въ отдѣльности, найденныя заранее до изготовленія термометра.

Въ готовыхъ термометрахъ опредѣленіе этихъ данныхъ возможно только путемъ разрушенія самого прибора: пріемъ слишкомъ дорогой и неудобный. Простой расчетъ позволяетъ однако миновать это затрудненіе и опредѣлить приблизительно теплоемкость термометра по его объему. Расчетъ этотъ показываетъ, что хотя удѣльные теплоемкости обоихъ компонентовъ термометра (стекла и ртути), отнесенныя къ 1 грамму, сильно разнятся другъ отъ друга, но зато ихъ объемныя теплоемкости (т. е. произведенія изъ удѣльныхъ теплотъ на удѣльные вѣса) весьма близки другъ къ другу; круглымъ числомъ онѣ равны 0,47. Поэтому слѣдуетъ только опредѣлить объемъ резервуара термометра  $v$  и помножить его на 0,47. Такимъ образомъ искомая теплоемкость термометра въ формулѣ (1) опредѣляется изъ равенства:  $z = 0,47 v$ .

Объемъ шарика термометра опредѣляется слѣдующимъ образомъ. На вѣсахъ (для тарированія) уравниваютъ стаканъ съ водой (около 200 к. с. вмѣстимости). Термометръ укрѣпляютъ въ штативѣ и погружаютъ въ воду на столько, чтобы при равновѣсїи вѣсовъ весь шарикъ находился въ водѣ. Увеличеніе вѣса стакана съ водой показываетъ объемъ шарика термометра  $v$ .

### § 6. Примѣръ.

Опредѣлена теплота растворенія  $\text{NH}_4\text{Cl}$  въ водѣ:  
 $m_1 = 500$  гр.;  $m_2 = 15,000$  гр.;  $a = 132,7$  гр.;  $b = 26,4$  гр.;  
 $v = 2,44$  к. с.

Наблюденія температуры калориметра до и послѣ опыта дали слѣдующіе результаты:

до опыта		послѣ опыта	
время	температура	время	температура
1'	13.370	22'	12.360
2'	431	23'	429
3'	488	24'	492
4'	542	25'	559
5'	601	26'	626
6'	659	27'	697
7'	716	28'	763
8'	772	29'	829
9'	820	30'	890
10'	878	31'	952
11'	930	32'	13.015
12'	982	33'	076
13'	14.030	34'	140
14'	081	35'	199
15'	132	36'	260
16'	181	37'	319
17'	231	38'	377
18'	282	39'	433
19'	333	40'	491
20'	384	41'	552
21'	раствореніе		

Отсюда путемъ графической экстраполяціи опредѣляется  $t_1 - t_2 = 2,142^\circ$ . Тогда

$$q = -(500 + 132,7 \times 0,19 + 26,4 \times 0,09 + 2,44 \times 0,47) 2,142 \\ = -1132,6$$

$$Q = -\frac{1132 \times 52,51}{15} = -3965 \text{ cal.}$$

### § 7. Теоретическіе выводы.

Анализъ явленій растворенія твердыхъ веществъ показываетъ, что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ явленіемъ весьма сложнымъ. Поэтому многочисленныя опредѣленія теплоты растворенія, которыми мы обязаны главнымъ образомъ Ю. Томсену,<sup>1)</sup> не дали до сихъ поръ простыхъ закономерностей или отношеній къ составу растворовъ и растворяемыхъ веществъ.

Прежде всего каждый процессъ растворенія твердаго вещества въ жидкомъ можно разбить на 2 процесса:

- а) переходъ твердаго вещества въ жидкое состояніе и
- б) смѣшеніе обоихъ жидкихъ компонентовъ.

Повидимому общій тепловой эффектъ главнымъ образомъ опредѣляется первымъ изъ этихъ двухъ частичныхъ процессовъ. Этимъ можно по крайней мѣрѣ объяснить то обстоятельство, что теплоты растворенія твердыхъ тѣлъ въ большинствѣ случаевъ отрицательны.

Отступленія отъ этого правила замѣчаются лишь въ тѣхъ случаяхъ, когда растворяющееся вещество можетъ и въ твердомъ видѣ соединиться съ растворителемъ, образуя гидраты или аналогичныя имъ соединенія. Примѣры составляютъ  $P_2O_5$ ,  $CaCl_2$ ,  $Na_2CO_3$ . Это совпаденіе указываетъ, съ извѣстной степенью вѣроятности, на существованіе этихъ соединеній (гидратовъ) и въ растворахъ (на чемъ настаивалъ Д. И. Менделѣевъ), хотя

<sup>1)</sup> Cp. Jul. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen. Штутгартъ 1906 г.

степень гидратации, равно какъ и составъ гидратовъ не могутъ быть этимъ путемъ опредѣлены.

Наконецъ, кромѣ процессовъ: плавленія и гидратации во время растворенія электролитовъ происходитъ еще частичная іонизація послѣднихъ — т. е. распаденіе ихъ на іоны. И этотъ процессъ связанъ несомнѣнно со значительнымъ тепловымъ эффектомъ, величину котораго въ нѣкоторыхъ случаяхъ можно опредѣлить (ср. слѣдующее упражненіе). Такъ какъ степень этой диссоциации зависитъ отъ концентраціи, то ужь этого обстоятельства достаточно для того, чтобы понять, что и теплота разбавленія данной соли не можетъ быть величиной постоянной, а должна зависѣть отъ концентраціи раствора. И дѣйствительно, такая зависимость наблюдается во всѣхъ изслѣдованныхъ случаяхъ, а поэтому къ термохимическимъ даннымъ слѣдуетъ всегда присовокуплять указанія, къ какой концентраціи онѣ относятся. Концентрацію указываютъ обыкновенно числомъ молей воды на 1 моль вещества.

Въ практическомъ отношеніи теплоты растворенія въ водѣ являются чрезвычайно важными величинами, потому что большинство изучаемыхъ термохиміей реакцій происходитъ въ водномъ растворѣ. Ихъ тепловые эффекты содержатъ, слѣдовательно, *implicitely* теплоты растворенія реагирующихъ и образующихся веществъ. Эти теплоты растворенія и слѣдуетъ принять въ расчетъ во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, когда желательно найти тепловой эффектъ изслѣдуемыхъ веществъ въ чистомъ видѣ (напр. ихъ теплоты образованія).

## Опредѣленіе теплоты нейтрализаціи.

### § 1. Сравненіе двухъ термометровъ.

Для опредѣленія теплоты нейтрализаціи мы нуждаемся въ двухъ точныхъ термометрахъ, которые прихо-

дится заранее свѣрить другъ съ другомъ. Эту задачу выполняютъ слѣдующимъ образомъ. Оба термометра погружаютъ въ большой стаканъ съ водой (около 500—1000 куб. сант.) такъ, чтобы шарики термометровъ находились другъ возлѣ друга. Начальная температура воды должна быть на  $3^{\circ}$ — $4^{\circ}$  ниже комнатной температуры. Затѣмъ воду нагрѣваютъ чрезвычайно медленно пламенемъ горѣлки отъ термостата (напр. со скоростью  $\frac{1}{10}^{\circ}$  въ минуту) и, перемѣшивая ее отъ времени до времени, записываютъ каждую минуту показанія обоихъ термометровъ. Такимъ образомъ свѣряютъ оба термометра въ промежуткѣ  $10^{\circ}$ . Полученныя данныя наносятъ въ координатной системѣ, откладывая вдоль оси абсциссъ показанія одного термометра (А), а вдоль оси ординатъ показанія другого термометра (В) (или разности между показаніями обоихъ термометровъ).

## § 2. Опытъ.

Въ калориметръ (ср. предыдущій опытъ) вливаютъ 250 куб. сант.  $\frac{1}{4}$  нормального раствора изслѣдуемой кислоты. Равное по объему количество  $\frac{1}{4}$  нормального раствора NaOH (свободнаго отъ  $\text{CO}_2$ ) вводится въ колбу, шейка которой окружена слоемъ пробки. Колба кладется на пробковомъ кольцѣ внутри большого пустого стакана. Термометръ А погружаютъ въ растворъ кислоты, а въ растворъ щелочи — термометръ В. Наблюдаютъ въ теченіе 20 минутъ за ходомъ температуры по обоимъ термометрамъ, какъ это указано въ предыдущемъ опытѣ (стр. 91). Затѣмъ въ 21-ую минуту приливаютъ сразу щелочь къ кислотѣ, перемѣшиваютъ растворъ и далѣе наблюдаютъ въ теченіе 20 минутъ измѣненіе температуры по термометру А. Температура обоихъ растворовъ въ 21-ую минуту и температура смѣси въ моментъ смѣшенія опредѣляются путемъ интерполяціи (ср. стр. 91). Показанія термометра В приводятся къ термометру А на основаніи кривой корректуръ, полученной при сравненіи термометровъ (§ 1).

### § 3. Вычисленіе.

Если  $t_1$  температура кислоты въ моментъ смѣшенія,  $t_2$  — температура NaOH въ моментъ смѣшенія (приведенная къ показаніямъ термометра A),  $t_3$  — температура смѣси непосредственно послѣ нейтрализаціи, то — принимая удѣльную теплоту растворовъ равной единицѣ — получаемъ слѣдующую формулу для вычисленія теплого эффекта  $q$ :

$$q = 250(t_3 - t_1) + 250(t_3 - t_2) + (t_3 - t_1)(a\alpha + b\beta + z),$$

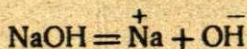
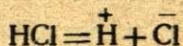
гдѣ  $a$  и  $b$  обозначаютъ вѣса стеклянныхъ частей прибора и никкелевой мѣшалки;  $\alpha$  — удѣльная теплота стекла (0,19),  $\beta$  — удѣльная теплота никкеля (0,055), а  $z$  — теплоемкость термометра (0,47).

Чтобы вычислить теплоту нейтрализаціи  $Q$ , отнесенную къ одному гр. — эквиваленту кислоты, слѣдуетъ принять во вниманіе, что въ примѣненныхъ для опыта 250 куб. сант.  $\frac{1}{4}$  норм. раствора кислоты и щелочи содержится  $\frac{1}{16}$  гр. — эквивалента. Слѣдовательно:

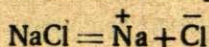
$$Q = 16 q.$$

### § 4. Общіе выводы.

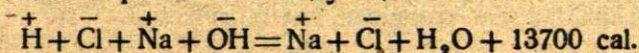
Уже Гессъ въ своихъ классическихъ изслѣдованіяхъ замѣтилъ, что теплоты нейтрализаціи крѣпкихъ кислотъ (напр.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HClO}_3$  и т. д.) крѣпкими основаніями ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ) во всѣхъ случаяхъ одинаковы. Онѣ, слѣдовательно, не зависятъ ни отъ характера кислоты ни отъ характера щелочи. Теорія электролитической диссоціаціи, созданная Арреніусомъ (ср. стр. 39), сумѣла на ряду съ другими фактами объяснить и это явленіе. Согласно этой теоріи крѣпкія кислоты и крѣпкія основанія диссоциированы въ значительной степени на іоны:



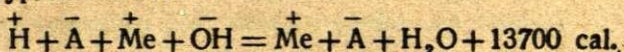
Изъ опредѣленій молекулярнаго вѣса этихъ веществъ слѣдуетъ, что „степень ихъ диссоціаціи“ въ нормальныхъ растворахъ достигаетъ 90%. Извѣстно далѣе, что и продукты нейтрализаціи этихъ кислотъ, т. е. соли, диссоциированы не въ меньшей степени, напр.



Въ виду этого, реакція нейтрализаціи HCl протекаетъ главнымъ образомъ по слѣдующей схемѣ:

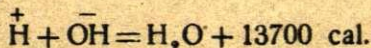


Въ общемъ видѣ реакцію нейтрализаціи можемъ выразить уравненіемъ:



въ которомъ символъ  $\overset{-}{\text{A}}$  обозначаетъ аніонъ какой-либо крѣпкой кислоты, а символъ  $\overset{+}{\text{Me}}$  — катионъ основанія (напр. металлъ). Формулу воды мы пишемъ въ обоихъ случаяхъ въ недиссоциированномъ видѣ, потому что степень диссоціаціи воды чрезвычайно мала (что доказывается измѣреніями ея электропроводности).

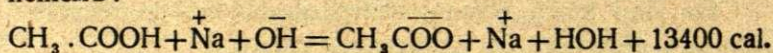
Оба написанныя выше уравненія мы можемъ сократить, уничтожая въ обѣихъ частяхъ равные члены; тогда получаемъ схему нейтрализаціи, выражающуюся въ весьма простой формулѣ:



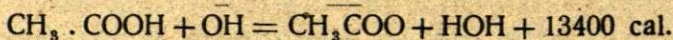
Изъ этой формулы явствуетъ, что аніонъ кислоты и катионъ основанія вовсе не участвуютъ въ процессѣ нейтрализаціи. Съ точки зрѣнія теоріи электролитической диссоціаціи процессъ нейтрализаціи крѣпкихъ кислотъ крѣпкими основаніями состоитъ въ соединеніи водороднаго іона съ гидроксильнымъ іономъ.

Когда мы имѣемъ дѣло со слабыми кислотами и со слабыми основаніями, схема процесса нейтрализаціи немного осложняется, и при расчетѣ слѣдуетъ

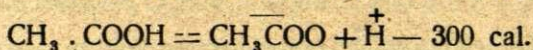
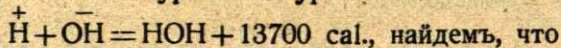
принимать во вниманіе не только іоны, но также и недиссоціированныя соединенія. Въ видѣ примѣра рассмотримъ здѣсь еще нейтрализацію слабой кислоты (уксусной) крѣпкой щелочью (NaOH). Эта кислота диссоціирована въ чрезвычайно незначительной степени. Поэтому реакцію можемъ выразить слѣдующимъ уравненіемъ :



Сокращая это уравненіе, мы получаемъ :



Вычитая изъ этого уравненія уравненіе :



Послѣднее уравненіе есть не что иное, какъ распаденіе уксусной кислоты на іоны, а тепловой эффектъ: —300 cal. есть теплота диссоціаціи уксусной кислоты. Такимъ образомъ мы видимъ, что, вычитая изъ теплоты нейтрализаціи слабой кислоты теплоту образованія воды изъ ея іоновъ, мы можемъ вычислить теплоту диссоціаціи кислоты.

## VI. Электрохимия.

### 16. Калибрование Витстонова мостика.

#### § 1. Электрическія единицы.

Количество электричества измѣряется въ электрохиміи химическимъ дѣйствіемъ тока. Законъ Фарадѣя гласитъ, что одинаковыя количества электричества выдѣляютъ при электролизѣ эквивалентныя количества іоновъ. Опытомъ установлено, что для выдѣленія электролитическимъ путемъ одного граммъ — эквивалента какого угодно вещества слѣдуетъ чрезъ электролитъ пропустить 96540 кулоновъ (единицъ электричества); эту величину для краткости обозначаютъ буквой  $F$ , такъ что

$$F = 96540 \text{ кулоновъ.}$$

Силой тока называемъ количество электричества, проходящее чрезъ проводникъ въ единицу времени. Если количество электричества =  $e$ , время =  $t$ , то сила тока опредѣляется уравненіемъ:

$$i = \frac{e}{t} \quad (1)$$

За единицу силы тока принимается амперъ, т. е. токъ, при которомъ чрезъ проводникъ проходитъ 1 кулонъ въ одну секунду. 1 амперъ выдѣляетъ въ 1 секунду  $\frac{1}{F}$  граммъ — эквивалента даннаго вещества. Для опытнаго опредѣленія силы тока могутъ служить слѣдующія числа:

1	амп. сек.	выдѣляетъ	1,118	милигр.	Ag
1	"	"	0,3294	"	Cu
1	"	"	0,01044	"	H

Сила тока въ проводникѣ зависитъ отъ электровозбудительной силы источника тока  $\pi$  и отъ сопро-

тивления  $W$ . Зависимость между этими величинами выражается законом Ома. Последний гласитъ, что сила тока пропорціональна электровозбудительной силѣ источника и обратно пропорціональна сопротивленію всего круга тока. Единицы двухъ послѣднихъ величинъ выбраны такъ, чтобы множитель пропорціональности въ законѣ Ома былъ равенъ 1. Тогда

$$i = \frac{\pi}{W} \quad (2)$$

За единицу сопротивленія условились принять сопротивление столба ртути въ 106.3 сант. длины и въ 1 кв. миллим. сѣченія при  $0^\circ$ . Ее называютъ омомъ и обозначаютъ  $\Omega$ . Сопротивленіе всякаго проводника зависитъ не только отъ матеріала, но и отъ его длины и площади сѣченія: оно прямо пропорціонально длинѣ  $l$  и обратно пропорціонально площади сѣченія  $q$ .

$$W = k \frac{l}{q} \quad (3)$$

Удѣльнымъ сопротивленіемъ даннаго вещества называютъ сопротивленіе призмы въ 1 см. длины и въ 1 кв. см. сѣченія. Величину, обратную сопротивленію, называютъ электропроводностью  $\lambda$ .

$$\lambda = \frac{1}{W} = \frac{1}{k} \cdot q$$

Удѣльная электропроводность  $\lambda_0$ , это электропроводность призмы въ 1 см. длины и въ 1 кв. см. сѣченія:

$$\lambda_0 = \frac{1}{q} \quad (4)$$

Единица электровозбудительной силы называется вольтомъ. Закономъ Ома она опредѣляется (ур. 2), какъ та электровозбудительная сила, при которой чрезъ кругъ тока, сопротивленіе котораго = 1 ому, протекаетъ токъ силой въ 1 амперъ. На практикѣ однако электровозбудительная сила опредѣляется сравненіемъ съ постоянными гальваническими элементами; эти элементы называются нормальными.

## § 2. Опредѣленіе сопротивленія.

Опредѣленіе сопротивленія основано на законѣ развѣтвленія тока Кирхгоффа (рис. 34). Токъ изъ источника А (аккумулятора) течетъ къ точкѣ В; здѣсь онъ развѣтвляется: часть тока проходитъ вдоль BD, а часть вдоль BE; оба тока снова встрѣчаются въ точкѣ С, и общій токъ возвращается къ аккумулятору. Такимъ образомъ въ точкахъ В и С получается развѣтвленіе электрическаго тока.

Если теперь соединить какія угодно точки обѣихъ вѣтвей, напр. D и E, то получится новая вѣтвь DE, черезъ которую тоже будетъ проходить электрическій токъ или отъ D къ E или же отъ E къ D (смотря по тому, больше ли потенциалъ въ точкѣ D нежели въ точкѣ E или наоборотъ). Если во вѣтвь DE вставить гальванометръ G, то стрѣлка его отклонится вправо или влево, смотря по направленію тока.

Зная сопротивленія четырехъ вѣтвей вышеописанной комбинаціи, можемъ опредѣлить потенциалы точекъ D и E и направленіе тока во вѣтви DE. Пусть сопротивленія обозначены слѣдующими буквами:

$$BD = a \quad DC = b \quad BE = c \quad EC = d.$$

Если потенциалъ точки  $B = \pi$  а потенциалъ точки  $D = \pi_1$ , то должна существовать слѣдующая пропорція:

$$\frac{\pi_1}{\pi} = \frac{c}{a+b}$$

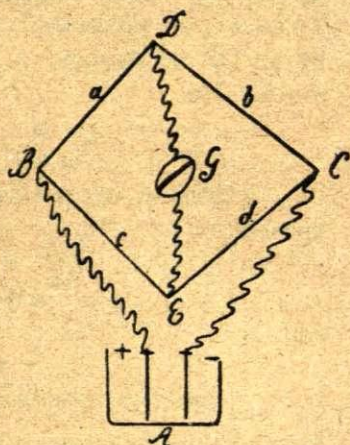


Рис. 34. Схема развѣтвленія тока по Кирхгоффу.

Аналогичное отношение существует между потенциаломъ точки E:  $\pi_2$  и потенциаломъ точки B.

$$\frac{\pi_2}{\pi} = \frac{d}{c+d}$$

Если  $\pi_1 > \pi_2$ , то токъ пойдетъ отъ D къ E; если  $\pi_2 > \pi_1$ , токъ пойдетъ въ обратномъ направленіи. Только въ частномъ случаѣ, когда  $\pi_1 = \pi_2$ , тока въ вѣтви DE не будетъ, и стрѣлка гальванометра не отклонится. Но

$$\pi_1 = \pi \frac{b}{a+b}, \quad \pi_2 = \pi \frac{d}{c+d}$$

Условіемъ отсутствія тока является такимъ образомъ уравненіе:

$$\pi \frac{b}{a+b} = \pi \frac{d}{c+d}$$

или

$$\frac{b}{a+b} = \frac{d}{c+d}$$

$$\frac{a}{b} = \frac{c}{d} \quad (5).$$

Послѣднее уравненіе позволяетъ намъ вычислить сопротивление одной вѣтви  $a$ , если сопротивление 3 остальныхъ вѣтвей:  $b$ ,  $c$ ,  $d$ , извѣстно.

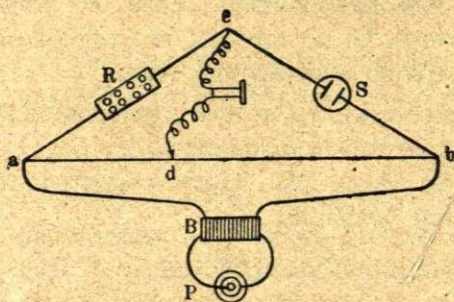


Рис. 35. Схема Витстонова мостика.

### § 3. Витстоновъ мостикъ.

Для опредѣленія сопротивленій примѣняютъ комбинацію, извѣстную подъ названіемъ Витстонова мостика (рис. 35). Двѣ вѣтви комбинаціи

$ad$  и  $db$  составлены изъ платиновой проволоки  $ab$ , натянутой на деревянную шкалу, раздѣленную на милли-

метры. Концы проволоки  $a$  и  $b$  соединяются съ источникомъ тока. Въ вѣтвь  $ae$  вставляется извѣстное сопротивление  $R$  (реостатъ), а въ  $eb$  — то сопротивление ( $S$ ), которое желаемъ опредѣлить, т. е.  $x$ . Затѣмъ передвигаютъ контактъ  $d$  вдоль проволоки  $ab$  до тѣхъ поръ, пока стрѣлка гальванометра возвращается въ нормальное положеніе.

Тогда на осн. (5) 
$$\frac{R}{x} = \frac{a}{b},$$

гдѣ  $a$  и  $b$  сопротивления отрезковъ мостика  $ad$  и  $db$ .

Искомое сопротивление  $x$  вычисляется по формулѣ

$$x = \frac{bR}{a},$$

а электропроводность:

$$\lambda = \frac{a}{bR} \quad (6).$$

#### § 4. Калиброваніе Витстонова мостика.

Вмѣсто сопротивленій  $a$  и  $b$  въ уравненіи (6) можемъ подставить соотвѣтственныя длины обоихъ отрезковъ проволоки  $ab$ , предполагая при томъ, что толщина платиновой проволоки во всѣхъ точкахъ одинакова. Однако, это предположеніе не всегда точно соблюдено. Потому мостикъ передъ примѣненіемъ его для измѣренія сопротивленій нужно „прокалибровать“. Калиброваніе проволоки состоитъ въ раздѣленіи ея на 10 отрезковъ, разнящихся другъ отъ друга по длинѣ, но обладающихъ одинаковыми сопротивлениями. Методъ калиброванія, выработанный Штрогалемъ и Барусомъ (Strouhal и Barus), аналогиченъ калиброванію капилляра при провѣркѣ термометра.

Параллельно съ мостикомъ Витстона DE (рис. 36) ставится другой мостикъ BC, состоящій изъ 10 отдѣльныхъ проволокъ, соединенныхъ другъ съ другомъ ртутными контактами. Сопротивленіе каждой проволоки приблизительно равно  $1/10$  сопротивленія всей прово-

локи мостика. Одна изъ этихъ проволокъ X отмѣчена особой краской; она служить для сравненія съ проволокой мостика.

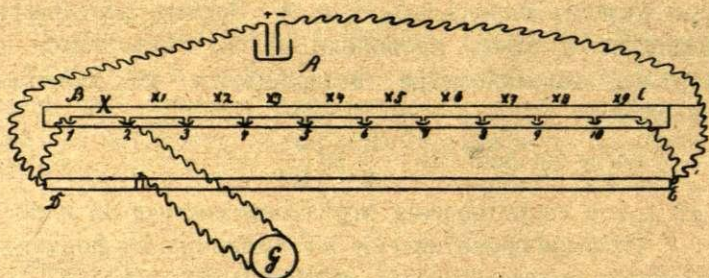


Рис. 36. Калибровка мостика Витстона по Штрогалю и Барусу.

Концы Витстонова мостика DE соединяются съ полюсами источника тока (аккумулятора) А и кромѣ того съ концами сравнительнаго мостика ВС. Показателемъ тока служитъ гальванометръ G (рис. 37).

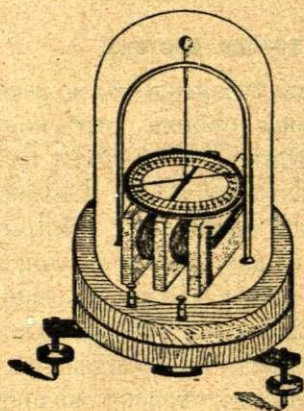


Рис. 37. Гальванометръ съ астатической парой магнитныхъ иголъ.

Отмѣченную проволоку X вставляютъ сначала между ртутными контактами 1 и 2 (см. рис. 36); одинъ полюсъ гальванометра соединяютъ съ правымъ концомъ провѣрочной проволоки X, а второй полюсъ съ подвижнымъ контактомъ мостика. Передвигаютъ контактъ до тѣхъ поръ, пока гальванометръ не возвращается въ нулевое положеніе. Пусть разстояніе контакта отъ лѣваго конца мостика = а.

Тогда на основаніи закона Кирхгоффа:

$$\frac{X}{a} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{1000 - a}, \text{ гдѣ } (7)$$

$x_1, x_2, x_3, \dots, x_9$  обозначают сопротивления остальных неотмѣченных кусковъ сравнительнаго мостика, а  $(1000 - a)$  — разстояніе контакта отъ другого конца провѣряемаго мостика (длина котораго = 1000 миллиметровъ). Изъ уравненія (7) слѣдуетъ

$$a(x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_9) = 1000 X - aX$$

$$a = \frac{1000 X}{X + x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_9} \quad (8)$$

Затѣмъ ставимъ проволоку  $X$  на мѣсто  $x_1$ , а  $x_1$  на мѣсто  $X$ . При этомъ и при слѣдующихъ положеніяхъ проволоки  $X$  дѣлаемъ по 2 отсчета. Во первыхъ ставимъ конецъ проволоки гальванометра въ ртутный контактъ 3, соединяя гальванометръ съ правымъ концомъ проволоки  $X$ . Находимъ на мостикѣ положеніе  $b_1$ , отвѣчающее отсутствію тока въ гальванометрѣ. Во вторыхъ соединяемъ проволоку гальванометра съ лѣвымъ концомъ проволоки  $X$  въ точкѣ 2 и находимъ положеніе контакта =  $b_2$ . Въ первомъ случаѣ имѣемъ отношеніе

$$\frac{X + x_1}{x_2 + x_3 + x_4 + \dots + x_9} = \frac{b_1}{1000 - b_1} \quad (9)$$

а во второмъ случаѣ 
$$\frac{x_1}{X + x_2 + x_3 + \dots + x_9} = \frac{b_2}{1000 - b_2} \quad (10)$$

Изъ ур. (9) 
$$b_1 = \frac{1000(X + x_1)}{X + x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_9}$$

а изъ ур. (10)

$$b_2 = \frac{1000 x_1}{X + x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_9}$$

Вычитая  $b_2$  изъ  $b_1$ , находимъ разность

$$b_1 - b_2 = \frac{1000 X}{X + x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_9} = a \quad (11)$$

Найдя такимъ образомъ на мостикѣ отрѣзокъ (находящійся между 10 и 20 сант.) и равный по сопротивленію предыдущему, переставляемъ проволоку  $X$  между 3 и 4 и производимъ снова 2 опредѣленія. Вставляя проволоку гальванометра въ 4, находимъ величину  $c_1$  (около 40 сант.), а

вставляя гальванометръ въ 3, находимъ  $c_2$  (около 30 сант.). Какъ и раньше, можемъ написать слѣдующія уравненія:

$$\frac{X+x_1+x_2}{x_3+x_4+\dots+x_9} = \frac{c_1}{1000-c_1} \quad (12)$$

$$\frac{x_1+x_2}{X+x_3+x_4+\dots+x_9} = \frac{c_2}{1000-c_2} \quad (13)$$

Изъ этихъ уравненій опредѣляемъ  $c_1$  и  $c_2$ :

$$c_1 = \frac{1000(X+x_1+x_2)}{X+x_1+x_2+x_3+\dots+x_9}$$

$$c_2 = \frac{1000(x_1+x_2)}{X+x_1+x_2+x_3+\dots+x_9}$$

Разность  $c_1 - c_2$  равна снова  $a$ :

$$c_1 - c_2 = \frac{1000 X}{X+x_1+x_2+x_3+\dots+x_9} = b_1 - b_2 = a.$$

Такимъ же образомъ поступаемъ дальше до тѣхъ поръ, пока проволока  $X$  не придетъ на мѣсто  $x_9$ ; въ этомъ положеніи мы дѣлаемъ только одно опредѣленіе въ точкѣ 10. Въ результатѣ мы получаемъ на мостикѣ 10 отрѣзковъ не равныхъ по длинѣ, но равныхъ по сопротивленію (ср. третій столбецъ приведен. таблицы). Если бы сопротивленіе сравнительной проволоки  $X$  равнялось какъ разъ  $\frac{1}{10}$  сопротивленія всего сравнительнаго мостика  $BC$ , то сумма разностей III столбца таблицы равнялась бы 1000. Вообще же эта сумма больше или меньше 1000. Поэтому приходится ввести еще извѣстную корректуру, отвѣчающую разности между найденной суммой чиселъ III столбца и 1000. Получается рядъ чиселъ столбца V, сумма которыхъ = 1000.

Суммируя послѣдовательно первое число со вторымъ, затѣмъ первыя 3, первыя четыре и т. д., мы получаемъ отрѣзки проволоки, отвѣчающія 100, 200, 300, 400 и т. д. миллиметрамъ, и опредѣляемъ тѣ поправки, которыя отвѣчаютъ найденнымъ на мостикѣ величинамъ; это суть числа послѣдняго столбца.

Полученныя поправки наносятъ на координатной бумагѣ: вдоль оси абсциссъ отмѣчаютъ дѣленія мостика, а вдоль оси ординатъ — найденныя поправки въ удесятеренномъ масштабѣ.\*) Положительныя поправки откладываются выше оси абсциссъ, отрицательныя же — ниже ея (ср. рис. 38).

### § 5. Примѣръ (по Оствальду-Лютеру).

Положеніе контакта съ лѣвой   съ правой стороны провѣр. провода		Разность	Коррек- тура	Испра- вленные разности	Суммы	Поправки
—						
—	101.2	101.2	-0.51	100.69	100.69	-0.7
100.2	201.2	101.0	-0.51	100.49	201.18	-1.2
202.5	303.2	100.7	-0.51	100.19	301.37	-1.4
301.6	401.9	100.3	-0.51	99.79	401.16	-1.2
401.8	502.0	100.2	-0.51	99.69	500.85	-0.8
500.1	600.2	100.1	-0.51	99.59	600.44	-0.4
601.3	701.7	100.4	-0.51	99.89	700.33	-0.3
700.1	800.3	100.2	-5.51	99.69	800.02	+0.0
801.7	901.7	100.0	-0.51	99.49	899.51	+0.5
899.0	—	101.0	-0.51	100.49	1000.00	
		1005.1		↑ 1000.00		

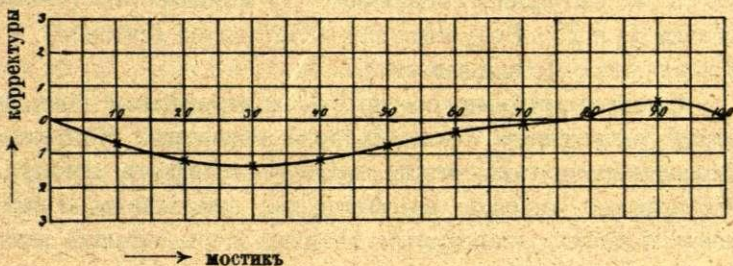


Рис. 38. Диаграмма корректуръ для мостика Витстона.

\*) Въ сантиметрахъ.

## § 6. Калибрование мостика при помощи катушки и телефона.

Законъ Кирхгоффа примѣнимъ не только къ постояннымъ токамъ, но и къ переменнымъ. Въ виду того, что переменные токи почти исключительно примѣняются для опредѣленія электропроводности электролитовъ, полезно заранее приобрести навыкъ въ примѣненіи переменнаго тока для этой цѣли. Для превращенія постоянного тока въ переменный употребляется маленькая катушка Румкорфа; катушки, употребляемыя въ медицинѣ,

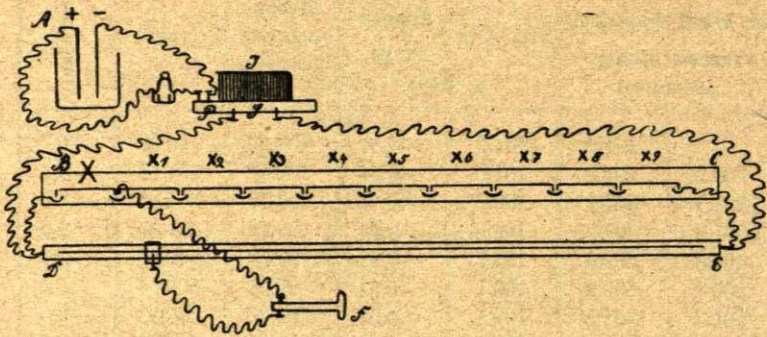


Рис. 39. Калибрование мостика Витстона при помощи переменнаго тока и телефона.

весьма удобны для этой цѣли. Полюсы аккумулятора А (рис. 39) соединяются съ концами первичной намотки Р; полосы же катушки S соединяются съ концами Витстонова мостика D и E. Все остальное остается по прежнему — за исключеніемъ гальванометра.

Гальванометръ не реагируетъ на переменные токи, а потому указателемъ тока служитъ телефонъ. Контактъ устанавливають такъ, чтобы звукъ въ телефонѣ замолкъ. Обыкновенно однако телефонъ не замолкаетъ совершенно, а даетъ „минимумъ“. Поэтому передвигаютъ контактъ вправо и влево и опредѣляютъ два положенія, при которыхъ звукъ въ одинаковой степени подымается; за

искомое берутъ среднее между этими двумя положеніями. Рекомендуется пружину катушки ставить на высокій тонъ („жужжаніе комара“). Кому звукъ катушки мѣшаетъ въ наблюденіяхъ, тотъ можетъ закрыть другое ухо стеклянной палочкой, покрытой кусочкомъ резиновой трубки.

Съ переменнымъ токомъ повторяютъ все калиброванное мостика и сравниваютъ данныя съ результатами, полученными при помощи гальванометра.

## 17. Опредѣленіе емкости сосуда.

### § 1. Электропроводность электролитовъ.

Электропроводность электролитовъ является свойствомъ чрезвычайно важнымъ для сужденія о природѣ растворовъ и о равновѣсіи между компонентами раствора. Благодаря классическимъ трудамъ Кольрауша, а затѣмъ Аррениуса, Оствальда, Вальдена и другихъ ученыхъ мы располагаемъ въ настоящее время весьма обильнымъ и точнымъ матеріаломъ въ этой области; на основаніи этого матеріала можно легко найти прямой отвѣтъ на разнообразныя вопросы химіи. Нѣкоторыя примѣненія электропроводности указаны въ дальнѣйшихъ упражненіяхъ.

Особое затрудненіе въ опредѣленіи электропроводности электролитовъ вызывается ихъ поляризацией. Электрический токъ производитъ разложеніе этихъ веществъ. Продукты разложенія накапливаются вблизи электродовъ и даютъ начало возникновенію электровозбудительной силы новаго тока, направленного обратно первичному току. Въ этомъ заключается явленіе поляризації. Поляризация электродовъ, ослабляя силу первичнаго тока, увеличиваетъ наблюдаемое сопротивленіе электролита.

Вслѣдствіе этого постоянный токъ, вполне пригодный для опредѣленія электропроводности проводниковъ перваго класса (металловъ), не годится для измѣренія электропроводности проводниковъ втораго класса (сплавленныхъ солей и растворовъ). Поэтому во второмъ случаѣ употребляется переменный токъ. Методъ его примѣненія выработанъ Кольраушемъ и усовершенствованъ Оствальдомъ. Вторичный токъ катушки состоитъ изъ ряда кратковременныхъ токовъ, направленіе которыхъ мѣняется нѣсколько десятковъ разъ въ секунду. Въ большинствѣ случаевъ такой токъ не производитъ разложенія электролита, ибо вещества, выдѣляющіяся въ данный моментъ подъ вліяніемъ тока, растворяются (іонизируются) въ слѣдующій моментъ подъ вліяніемъ обратнаго тока. Поэтому и поляризація, вызываемая такимъ токомъ, на столько незначительна, что она не вліяетъ на результатъ измѣреній.

## § 2. Сосуды для измѣренія электропроводности.

Изслѣдуемая жидкость вводится обыкновенно въ сосудъ, форма котораго представлена на рисункѣ 40а (сосудъ Оствальда) или на рис. 40б (сосудъ Аррениуса). Второй требуетъ меньше жидкости; первый же болѣе удобенъ для жидкостей, плохо проводящихъ токъ. Черезъ крышку сосуда проходятъ двѣ трубочки съ впаянными толстыми платиновыми проволоками, соединенными съ круглыми платиновыми электродами.

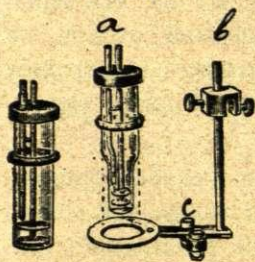


Рис. 40а. Рис. 40б.

Сосуды для опредѣленія электропроводности жидкихъ электролитовъ.

Трубочки наполняются ртутью; затѣмъ сосудъ съ испытуемой жидкостью ставится въ держатель *b* и помещается въ термостатъ. Соединительныя проволоки источника тока погружаются или непосредственно въ

трубки сосуда или же въ ртутныя чашечки с, при чемъ послѣднія соединяются отдѣльными проволоками съ сосудомъ а.

Электроды изъ чистой платины поляризуются даже переменнымъ токомъ на столько, что трудно при нихъ точно опредѣлить затиханіе звука въ телефонѣ. Гораздо лучше въ этомъ отношеніи электроды, покрытые платиновой чернью. Платиновая

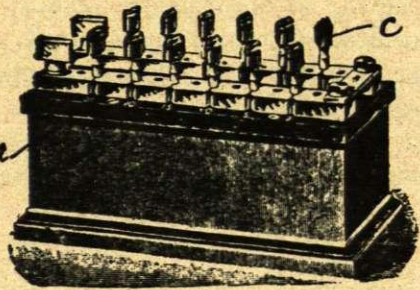


Рис. 41. Реостатъ (ящикъ сопротивленій).

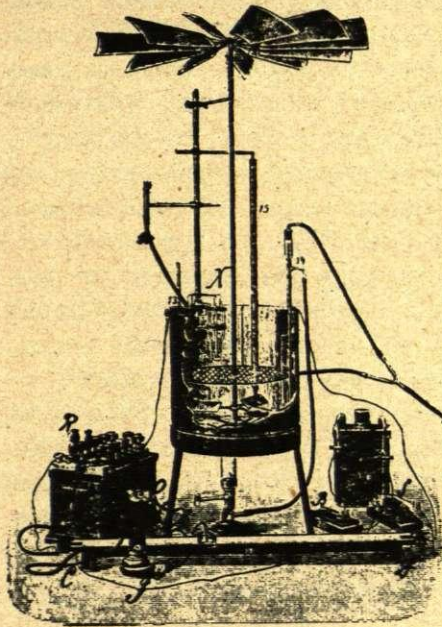


Рис. 42. Установка приборомъ для измѣренія сопротивленія жидкихъ электролитовъ.

чернь дѣйствуетъ благоприятно, потому что она, повидимому, каталитически ускоряетъ процессы образованія и выдѣленія іоновъ и препятствуетъ такимъ образомъ накопленію продуктовъ электролиза.

Платинированіе электродовъ, т. е. покрытие ихъ платиновой чернью производится электрическимъ токомъ. Для этого въ сосудъ для измѣренія сопротивленій наливаютъ растворъ, содержащій 3% хлорной платины

и  $\frac{1}{40}$  % уксусно кислаго свинца. Электроды соединяютъ съ 2 аккумуляторами, включенными послѣдовательно и электролизуютъ растворъ въ продолженіе 6—10 минутъ, мѣняя каждую минуту направленіе тока (т. е. соединяя попеременно каждый электродъ то съ положительнымъ, то съ отрицательнымъ полюсомъ аккумуляторовъ при помощи коммутатора, вставленнаго въ цѣпь.) На катодѣ выдѣляется платиновая чернь, на анодѣ — хлоръ. Растворъ платины сохраняютъ для дальнѣйшаго употребленія.

Полученная такимъ образомъ платиновая чернь должна быть тщательно промыта, такъ какъ она удерживаетъ часть электролита и продуктовъ электролиза (въ особенности хлоръ). Электроды погружаютъ въ большой стаканъ съ дистиллированной водой, которую часто мѣняютъ. Чистоту электродовъ можно провѣрить опредѣленіемъ электропроводности воды (ср. слѣдующее упражненіе); для этого въ сосудъ наливаютъ чистую дистиллированную воду и мѣняютъ послѣднюю до тѣхъ поръ, пока ея электропроводность при продолжительномъ стояніи (15'—30') больше не увеличивается. Нѣкоторыя другія формы сосудовъ представлены на рис. 43 и 44. Сосудъ

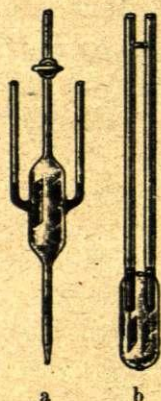


Рис. 43. Пипетка съ электродами и электродъ для погруженія.

43а удобенъ для послѣдовательнаго измѣренія электропроводности ряда жидкостей. Сосудъ 43б (погружаемый электродъ) служитъ для той же цѣли. Для опредѣленія электропроводности весьма летучихъ жидкостей (напр.  $SO_2$ ) въ здѣшней лабораторіи употребляется сосудъ, представленный на рис. 44.

### § 3. Реостатъ.

Для сравненія сопротивленій съ основной единицей (омомъ) служитъ ящикъ сопротивленій—реостатъ (рис. 41).

Толстыя металлическія пластинки  $a$  соединены съ концами проволоки сопротивленія  $b$ , помѣщенного внутри ящика. Величина сопротивленія написана на крышкѣ ящика. Между двумя пластинками  $a_1$  и  $a_2$  (рис. 45) вставляется хорошо притрифованный контактъ  $c$ . Если контактъ вставленъ, электрическій токъ проходитъ непосредственно отъ  $a_1$  къ  $a_2$  чрезъ контактъ  $c$ , такъ какъ сопротивленіе контакта въ сравненіи съ сопротивленіемъ  $b$  равно нулю. Со-

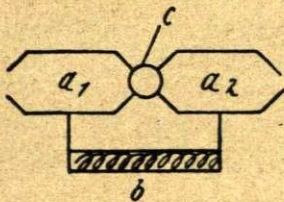
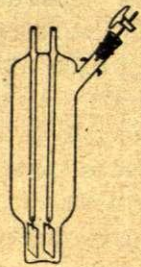


Рис. 45. Схема соединенія сопротивленій въ реостатѣ.

противленіе реостата, слѣдуетъ сложить всѣ сопротивленія, контакты которыхъ сняты.

противленіе такимъ образомъ выключено. Вынимая контактъ, мы разединяемъ пластинки (напр.  $a_1$  и  $a_2$ ) другъ отъ друга и заставляемъ токъ пройти чрезъ  $b$ . Сопротивленіе включено. Чтобы найти со-

Рис. 44. Сосудъ для опредѣленія электропроводности летучихъ жидкостей.



#### § 4. Соединеніе приборовъ.

Соединеніе приборовъ указано на рис. 42 и 46.

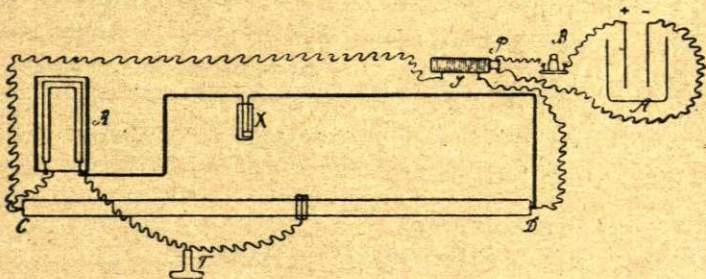


Рис. 46. Схема соединенія приборовъ при опредѣленіи электропроводности.

Аккумуляторъ А соединяется чрезъ прерыватель В съ первичной намоткой катушки Р. Вторичная намотка S соединена съ концами Витстонова мостика CD. Въ лѣвую вѣтвь комбинаціи Кирхгоффа вставляютъ реостатъ R, а въ правую сосудъ съ испытуемой жидкостью X, помѣщенный въ термостатъ. Соединеніе реостата съ сосудомъ и съ мостикомъ производится посредствомъ толстыхъ мѣдныхъ проволокъ, сопротивленіе которыхъ ничтожно въ сравненіи съ сопротивленіемъ жидкости. Телефонъ Т соединяется съ реостатомъ и контактомъ мостика. Когда жидкость приняла температуру термостата, включаютъ въ реостатъ опредѣленное сопротивление R и находятъ положеніе контакта на мостикѣ, при которомъ телефонъ умолкаетъ. Если это положеніе = а, то наблюдаемая электропроводность жидкости равна на основаніи ур. 6 (стр. 105).

$$\lambda = \frac{a}{R(1000-a)} \quad (1)$$

Опредѣленіе  $\lambda$  производятъ при нѣсколькихъ (3) сопротивленіяхъ; принимаютъ среднюю величину. Сопротивленіе R слѣдуетъ выбрать такимъ образомъ, чтобы контактъ находился вблизи середины мостика, т. е. по возможности между 400 и 600 миллим. При этихъ условіяхъ ошибка въ отчетѣ на мостикѣ меньше всего отражается на величинѣ электропроводности  $\lambda$ . Дѣйствительно, допустимъ, что погрѣшность при отчетѣ а составляетъ 1 миллим. Если  $a = 500$ , то ошибка въ опредѣленіи  $\lambda$  равна  $\frac{1}{500} \lambda$ , т. е. 0.2%; если же  $a = 100$ , то ошибка =  $\frac{1}{100} \lambda$ , т. е. 1%. Слѣдовательно, во второмъ случаѣ она въ 5 разъ больше.

### § 5. Емность сосуда.

Электропроводность  $\lambda$ , опредѣленная на основаніи ур.  $\lambda = \frac{a}{bR}$ , не есть константа, характерная для данной

жидкости. Величина ея зависитъ еще отъ формы электродовъ, ихъ сѣченія и разстоянія. Какъ извѣстно, удѣльной электропроводностью мы называемъ электропроводность столба жидкости въ 1 кв. сант. сѣченія и въ 1 см. длины. Чтобы наблюдаемую электропроводность ( $\lambda$ ) перевести въ удѣльную электропроводность ( $\lambda_0$ ), слѣдуетъ первую помножить на нѣкоторую константу ( $x$ ), зависящую отъ размѣровъ сосуда.

$$\lambda_0 = x\lambda \quad (2)$$

Константу  $x$  называютъ емкостью сосуда. Ее можно вычислить, опредѣливъ сѣченіе электродовъ и ихъ взаимное разстояніе, по формулѣ (4) стр. 102. Точнѣе можно опредѣлить величину  $x$ , измѣряя въ данномъ сосудѣ электропроводность такой жидкости, удѣльная электропроводность которой уже заранѣе опредѣлена съ достовѣрной точностью. Такой жидкостью является растворъ КСІ. Опредѣливъ  $\lambda$  для этого раствора и подставляя въ уравненіе (2) величину  $\lambda_0$ , взятую изъ ниже приведенной таблицы, вычисляютъ емкость сосуда:

$$x = \frac{\lambda_0}{\lambda} = \frac{\lambda_0 R (1000 - a)}{a^2} \quad (3)$$

Электропроводность растворовъ КСІ при 25° равна:

$\frac{1}{1}$	норм. КСІ	$\lambda_0 = 0.1118$
$\frac{1}{10}$	" "	0.01289
$\frac{1}{50}$	" "	0.002768
$\frac{1}{100}$	" "	0.001412

Обыкновенно примѣняютъ два послѣдніе раствора. Когда емкость сосуда опредѣлена, съ электродами слѣдуетъ поступать весьма осторожно, чтобы не разрушить платиновой черни и не перемѣнить разстоянія обоихъ электродовъ. При сушкѣ сосуда нельзя электродовъ вытирать фильтровальной бумагой; послѣ тщательнаго промыванія водой они осторожно кладутся на бумагу и сушатся въ воздухѣ.

## § 6. Прижъръ.

I.	$\frac{1}{50}$ KCl: при 25°			$x = \frac{0.002768 R(1000-a)}{a}$
	R	a	1000-a	
	100	476	524	0.3042
	120	522	478	0.3041
	130	541	459	0.3048
	x средн.			0.3044

II.	$\frac{1}{100}$ KCl при 25°			$x = \frac{0.001412 R(1000-a)}{a}$
	R	a	1000-a	
	300	581	419	0.3054
	200	481	519	0.3047
	100	315	685	0.3070
	x средн.			0.3057

## 18. Удѣльная электропроводность чистой воды.

## § 1. Очистка воды.

Совершенно чистая дистиллированная вода — весьма плохой проводникъ электричества. Перегонкой воды въ платиновыхъ сосудахъ и безъ доступа воздуха Кольраушъ получилъ ее въ столь чистомъ видѣ, что ея удѣльная электропроводность равнялась

$$\lambda_0 = 0.4 \times 10^{-7}.$$

Обыкновенная дистиллированная вода проводитъ токъ приблизительно въ 100 разъ лучше. Кромѣ ея іоновъ,  $H^+$  и  $OH^-$ , главной причиной столь большой электропроводности являются нѣкоторыя загрязненія, отъ которыхъ воду очень трудно освободить. Особенно неприятны въ этомъ отношеніи амміакъ и углекислый газъ. Оба эти вещества, соединяясь другъ съ другомъ, образуютъ углеамміачную соль. Во время перегонки соль эта диссоциируетъ обратно на амміакъ и углекислый газъ, которые

перегоняются съ парами воды и собираются снова въ перегонѣ.

Очистка воды отъ  $\text{CO}_2$  производится слѣдующимъ образомъ. Хорошо пропаренную литровую колбу изъ іенскаго стекла (рис. 47.) наполняютъ свѣже перегнанной водой, лучше всего непосредственно изъ пріемника. Колбу закрываютъ парафинированной пробкой съ отверстиями. Черезъ одно отверстие проходитъ короткая трубка, снабженная расширеніемъ В, черезъ второе

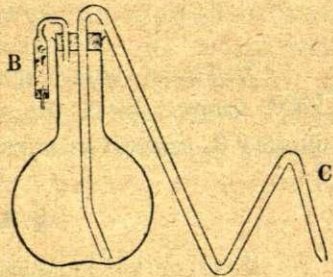


Рис. 47. Очистка воды для измѣреній электропроводности.

отверстіе — сифонъ С. Широкая трубка В наполнена натристой известью и закрыта пробкой и трубочкой. Последняя соединяется съ водянымъ насосомъ, между тѣмъ какъ сифонъ соединяютъ съ трубкой въ 1 метръ длины и въ 1 см. діаметра, наполненной натристой известью. Натристая известь кладется всегда между двумя свертками ваты въ 2—3 см. длины для того, чтобы крупинки извести не попали бы въ воду. За трубкой съ натристой известью слѣдуетъ бутылка съ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для промыванія газовъ. Открываютъ кранъ насоса и въ продолженіе  $\frac{1}{2}$  часа протягиваютъ черезъ воду воздухъ, освобожденный отъ  $\text{CO}_2$ . Послѣ этого разъединяютъ сифонъ и трубку съ натристой известью. Очищенную воду сохраняютъ въ той же колбѣ изъ іенскаго стекла. Для того, чтобы вылить воду изъ нея, вдуваютъ воздухъ черезъ трубку В.

## § 2. Опредѣленіе.

Чистую воду наливаютъ въ сосудъ для измѣренія электропроводности, оставляютъ въ термостатѣ на нѣкоторое время и опредѣляютъ электропроводность при сопротивленіи  $R = 1000$  омовъ. Мѣняютъ воду и повторяютъ опредѣленіе. Уменьшеніе электропроводности дока-

зывается, что сосудъ не чистъ (ср. предыдущее упражненіе). Удѣльная электропроводность вычисляется по формулѣ

$$\lambda_0 = \frac{\kappa a}{R(1000 - a)}$$

Хорошая вода при введенномъ сопротивленіи въ 1000 омовъ даетъ въ сосудѣ, емкость котораго равна около 0.3, минимумъ звука на разстояніи около 10 миллим.

### § 3. Примѣръ.

Вода дистиллированная (обыкновенная):

$$R = 1000; a = 20; \kappa = 0,3044$$

$$\lambda_0 = \frac{0,3044 \times 20}{1000 \times 980} = 6.2 \times 10^{-6}$$

Дистиллированная вода, очищенная воздухомъ:

$$R = 1000 \quad a = 12 \quad \kappa = 0,3044$$

$$\lambda_0 = 3,7 \times 10^{-6}$$

### § 4. Поправка въ вычисленіи электропроводности растворовъ.

Если удѣльная электропроводность раствореннаго вещества  $= \lambda$ , а электропроводность воды  $= \lambda_0$ , то общая электропроводность раствора:

$$\lambda_1 = \lambda + \lambda_0.$$

Чтобы такимъ образомъ изъ наблюдаемой электропроводности вычислить удѣльную электропроводность раствореннаго вещества, надо ввести поправку на  $\lambda_0$ :

$$\lambda = \lambda_1 - \lambda_0.$$

Эта поправка позволительна однако лишь въ растворахъ нейтральныхъ веществъ (солей). Въ растворахъ щелочей и кислотъ лучше избѣгать всякой поправки.

## 19. Диссоціація слабыхъ кислотъ.

### § 1. Молекулярная электропроводность.

Подъ молекулярной электропроводностью какого - нибудь раствора электролита мы подразумеваемъ произведение изъ удѣльной электропроводности на разбавленіе раствора. Если растворъ содержитъ 1 моль электролита въ  $v$  куб. сант. раствора и его удѣльная электропроводность  $= \lambda_0$ , то молекулярная электропроводность  $\mu$  вычисляется по формуль:

$$\mu = \lambda_0 \times v \quad (1)$$

Удѣльная же электропроводность вычисляется по формуль:

$$\lambda_0 = \frac{x a}{(1000 - a) R} \quad (2)$$

въ которой  $x$  обозначаетъ емкость сосуда,  $a$  — положеніе контакта на мостикѣ Витстона,  $R$  сопротивление реостата. Вставляя  $\lambda_0$  изъ ур. (2) въ уравненіе (1), мы получаемъ выраженіе для вычисленія молекулярной электропроводности растворовъ:

$$\mu = \frac{x a v}{(1000 - a) R} \quad (3)$$

Молекулярная электропроводность не есть величина постоянная для даннаго электролита: она мѣняется съ разбавленіемъ. Въ растворахъ крѣпкихъ электролитовъ, т. е. солей, крѣпкихъ кислотъ и крѣпкихъ щелочей, молекулярная электропроводность возрастаетъ при постепенномъ разбавленіи электролита; но при разбавленіи въ 10 000 литровъ она приближается къ нѣкоторому предѣлу. Предѣльное значеніе молекулярной электропроводности называютъ электропроводностью при безконечномъ разбавленіи. Ее обозначаютъ символомъ:  $\mu_{\infty}$ .

Въ растворахъ слабыхъ кислотъ и слабыхъ оснований молекулярная электропроводность достигаетъ своего пре-

дѣла при разбавленіи слишкомъ большомъ, а потому ея нельзя опредѣлить непосредственно. Въ этомъ случаѣ приходится найти электропроводность при безконечномъ разбавленіи путемъ вычисленія (см. ниже).

## § 2. Изслѣдованіе молекулярной электропроводности при различныхъ разбавленіяхъ.

Для разбавленія электролита пользуются двумя пипетками по 10 к. с. Одна пипетка служитъ для вливанія жидкости: наполненная до мѣтки, она при медленномъ вытеканіи содержимаго (около 40 секундъ) и послѣ выдуванія послѣдней капли даетъ 10 куб. сант. жидкости при комнатной температурѣ. Она обозначается стрѣлкой, направленной внизъ: ↓ Вторая пипетка служитъ для выливанія. Если изъ нея вылить заранѣе воду, то послѣ 5-тиминутнаго стоянія на фильтровальной бумагѣ и послѣ выдуванія послѣдней капли ею можно втянуть до мѣтки 10 куб. сант. жидкости при комнатной температурѣ, т. е. ровно столько же, сколько первая выливаетъ. Ее обозначаютъ стрѣлкой, направленной вверхъ: ↑. Обѣ пипетки свѣряются другъ съ другомъ слѣдующимъ образомъ. Въ маленькую стеклянку съ пришлифованной пробкой наливаютъ произвольное количество (около 20 гр.) воды и взвѣшиваютъ.

Затѣмъ пипеткой ↑ выливаютъ изъ стаканчика 10 куб. сант., а пипеткой ↓ вливаютъ 10 куб. сант. воды. Это повторяютъ 5 разъ и взвѣшиваютъ стаканчикъ вторично. Если при этомъ вѣсъ стеклянки не измѣнился больше нежели на нѣсколько сотыхъ грамма, то пипетки годны для употребленія.

Для изслѣдованія приготавливаютъ въ измѣрительной колбочкѣ въ 100 куб. сант. растворъ электролита, содержащій 1 моль изслѣдуемаго вещества на 32000 куб. сант. воды ( $v = 32$  литровъ). Пипеткой ↓ вливаютъ въ сосудикъ для измѣренія электропроводности

10 куб. сант. этого раствора, подогрѣтаго заранѣе въ термостатѣ до 25°. Для этого раствора находятъ электропроводность при 3 различныхъ сопротивленіяхъ (контактъ около середины мостика!).

Промывъ тщательно пипетку, приливаютъ той же пипеткой  $\downarrow$  10 куб. сант. „чистой“ воды, подогрѣтой въ особой колбочкѣ до 25°. Наклонивъ немного сосудикъ, хорошо перемѣшиваютъ электродами растворъ, разбавленіе котораго теперь вдвое больше противъ прежняго. Перемѣшиваніе можно произвести, не вынимая сосудика изъ термостата, но настолько осторожно, чтобы не измѣнить при этомъ положенія электродовъ. Опредѣляютъ снова электропроводность при 3 сопротивленіяхъ.

Далѣе, второй пипеткой  $\uparrow$  вытягиваютъ изъ сосудика 10 куб. сант. раствора (не касаясь при этомъ концомъ пипетки электродовъ, для чего рекомендуется на трубочку пипетки надѣть маленькій кружокъ изъ резиновой трубки). Въ сосудикѣ остаются такимъ образомъ 10 куб. сант. раствора. Къ этимъ 10 куб. сант. раствора приливаютъ снова 10 куб. сант. воды изъ первой пипетки, такъ что снова получаемъ разбавленіе вдвое больше противъ предыдущаго. Перемѣшивая въ растворъ электродами, производятъ опредѣленіе электропроводности, какъ и раньше.

Разбавленіе раствора и опредѣленіе электропроводности повторяютъ до тѣхъ поръ, пока разбавленіе не достигаетъ 1024 литровъ или — другими словами — не увеличится въ 32 раза противъ первоначальнаго.

Послѣ каждаго разбавленія слѣдуетъ немного обождать съ измѣреніемъ электропроводности, пока температура раствора не достигнетъ 25°. Доказательствомъ постоянства температуры является постоянство электропроводности раствора.

### § 3. Вычисленіе степени диссоціаціи.

Постепенное увеличеніе молекулярной электропроводности электролита при разбавленіи его раствора при-

вело Аррениуса въ 1884 г. къ заключенію, что въ переносъ электричества участвуютъ не всѣ частицы электролита, а только часть ихъ: „активированныя“ частицы. Относительное количество этихъ активированныхъ частицъ возрастаетъ при разбавленіи раствора. При „безконечномъ“ разбавленіи, т. е. тогда, когда молекулярная электропроводность достигла предѣла, всѣ частицы электролита участвуютъ въ переносъ электричества: всѣ частицы активированы. Это предположеніе оказалось вполнѣ согласнымъ съ наблюденіями надъ пониженіемъ температуры замерзанія и пониженіемъ упругости пара растворовъ электролитовъ (ср. упр. 8, стр. 39) и привело въ связи съ послѣдними къ гипотезѣ объ электролитической диссоціаціи электролитовъ, высказанной Аррениусомъ въ 1887 г.

Гипотеза эта, составляющая краеугольный камень современной теоріи растворовъ, гласитъ, что всѣ электролиты, т. е. кислоты, основанія и соли, въ водномъ растворѣ распадаются на ихъ іоны. Степень ихъ диссоціаціи опредѣляется отношеніемъ количества іоновъ къ общему количеству электролита. Она зависитъ отъ природы электролита и отъ степени его разбавленія. Для даннаго электролита его молекулярная электропроводность должна быть прямо пропорціональна степени диссоціаціи, т. е. относительному количеству іоновъ. Обозначая степень диссоціаціи буквой  $\alpha$ , мы получаемъ:

$$\mu = k\alpha \quad (4).$$

При безконечномъ разбавленіи весь электролитъ вполнѣ диссоціированъ и слѣдовательно:  $\alpha = 1$ . Тогда

$$\mu_{\infty} = k \times 1 \quad (5)$$

Раздѣливъ 4-ое уравненіе на 5-ое, находимъ

$$\alpha = \frac{\mu}{\mu_{\infty}} \quad (6)$$

Это уравненіе позволяетъ намъ вычислить степень диссоціаціи электролита при данномъ

разбавленіи изъ его молекулярной электропроводности и электропроводности при безконечномъ разбавленіи. Въ упражненіи 8 было указано, какъ можно опредѣлить степень диссоціаціи по пониженію температуры замерзанія (стр. 37). Согласіе между величинами  $\sigma$ , полученными на основаніи столь разнородныхъ опредѣленій, составило первое и самое вѣское доказательство цѣлесообразности гипотезы электролитической диссоціаціи.

#### § 4. Законъ разбавленія Оствальда.

Диссоціація кислоты



есть реакція неполная; она ведетъ къ опредѣленному состоянію равновѣсія, подчиняющемуся общему закону дѣйствія массъ (стр. 86).

$$\frac{a^m \times b^n \times c^o \times \dots}{a_1^m \times b_1^n \times c_1^o \times \dots} = K \quad (7)$$

Обозначая въ нашемъ случаѣ концентраціи недиссоціированной кислоты, іоновъ  $\overset{+}{\text{H}}$  и іоновъ А послѣдовательно буквами: a, b, c, получаемъ для реакціи образованія іоновъ:

$$\frac{b \times c}{a} = K \quad (8)$$

Если 1 моль кислоты растворень въ v литрахъ, то на 1 литръ раствора приходится  $\frac{1}{v}$  молей кислоты. Слѣдовательно, общая концентрація кислоты =  $\frac{1}{v}$ . Изъ этого количества кислоты извѣстная часть ( $\alpha$ ) диссоціируетъ на іоны. Такимъ образомъ концентрація іоновъ  $\overset{+}{\text{H}}$  и  $\overset{-}{\text{A}}$  выражается:

$$b = c = \frac{\alpha}{v}, \quad (9)$$

а концентрація недиссоціированной кислоты:

$$a = \frac{1}{v}(1-a) \quad - \quad (10)$$

Подставляя эти данные въ ур. (8), получаемъ для K выражение:

$$\frac{a^2 v}{v^2(1-a)} = K$$

$$\frac{a^2}{(1-a)v} = K \quad (11)$$

Принимая во вниманіе, что на основаніи ур. (6)

$$a = \frac{\mu}{\mu_{\infty}}$$

находимъ

$$\frac{\mu^2}{\mu_{\infty}(\mu_{\infty} - \mu)v} = K \quad (12).$$

Величина K носитъ названіе „постоянной диссоціаціи“. Законъ, выраженный въ ур. (12), былъ открытъ Оствальдомъ; онъ называется „закономъ разбавленія“.

## § 5. Прииъръ.

Электропроводность растворовъ янтарной  
кислоты.

v	R	a	μ
32	500	462	16.71
	600	508	16.75
	700	547	16.79
			} 16.75
64	600	416	23.12
	700	456	23.28
	800	491	23.44
			} 23.28
128	900	432	32.89
	950	447	33.11
	1000	460	33.12
			} 33.04
256	800	321	46.03
	900	348	46.14
	1000	372	46.13
			} 46.10
512	800	242	62.10
	900	266	62.67
	1000	289	63.25
			} 62.68
1024	800	184	87.70
	900	203	88.11
	1000	221	88.31
			} 88.04

## Постоянная диссоціація янтарной кислоты

$$\mu_{\infty} = 381$$

$\nu$	$\mu$	$\alpha \times 10^2$	$K \times 10^2$
32	16.75	4.38	0.00632
64	23.32	6.10	0.00624
128	33.09	8.66	0.00645
256	46.13	11.0	0.00652
512	62.76	16.0	0.00635
1024	88.16	23.0	(0.00681)

$$K \text{ средн.} = 0.00638$$

## § 6. Отступленія отъ закона разбавленія.

Еще раньше нежели гипотеза электролитической диссоціаціи была высказана Арреніусомъ, Оствальдъ нашель связь между электропроводностью кислотъ и ихъ химическимъ дѣйствіемъ (напр. между скоростью растворенія щавелевокислаго кальція, катализа метилово уксуснаго эфира и т. п.). Электропроводность кислотъ оказалась довольно точнымъ мѣриломъ ихъ химическаго сродства. Послѣ опубликованія гипотезы Арреніуса Оствальдъ вывелъ законъ разбавленія, позволяющій для каждой кислоты, опредѣлить „постоянную сродства“ (= постоянной ея диссоціаціи).

Изслѣдованіе весьма значительнаго количества кислотъ доказало, что законъ разбавленія совершенно точно примѣнимъ ко всѣмъ слабымъ кислотамъ и равнымъ образомъ къ слабымъ основаніямъ. Однако, крѣпкія кислоты (напр.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и т. д.), крѣпкія основанія ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  и др.), а также соли, т. е. вообще тѣ вещества, которыя при незначительномъ разбавленіи уже диссоціируютъ въ высокой степени, — не повинуются закону разбавленія. Для объясненія этого отступленія существуетъ нѣсколько предположеній. Вѣроятно то, что мы въ растворахъ крѣпкихъ электролитовъ имѣемъ дѣло съ болѣе сложными равновѣсіями.

Для вычисления электропроводности такихъ электролитовъ можно пользоваться эмпирической формулой Рудольфи-Вантъ-Гоффа, по которой

$$\frac{b^3}{a^2} = K \quad (13)$$

или

$$\frac{\mu^3}{\mu_{\infty} (\mu_{\infty} - \mu)^2 v} = K \quad (14)$$

### § Определение электропроводности при безконечномъ разбавленіи.

Въ растворахъ крѣпкихъ электролитовъ предѣль молекулярной электропроводности можетъ быть опредѣленъ непосредственно путемъ опыта: онъ достигается уже при разбавленіи въ 10000 литровъ. Но въ растворахъ электролитовъ слабыхъ, къ числу которыхъ принадлежитъ большинство органическихъ кислотъ и оснований, предѣльная молекулярная электропроводность достигается лишь при такихъ разбавленіяхъ, при которыхъ нельзя больше производить точныхъ опредѣленій. Здѣсь для достиженія результата слѣдуетъ пользоваться расчетомъ.

Изслѣдованія Кольрауша показали, что молекулярная электропроводность растворовъ электролитовъ при безконечно большомъ разбавленіи равна суммѣ подвижностей обоихъ іоновъ, на которые распадается электролитъ въ растворѣ:

$$\mu_{\infty} = u + v.$$

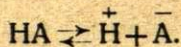
Съ другой стороны отношеніе подвижностей іоновъ можетъ быть опредѣлено изъ опытовъ Гитторфа надъ переносомъ іоновъ (ср. 21 упр.). Если  $n$  обозначаетъ число переноса аніона, то

$$\frac{u}{v} = n$$

Изъ обѣихъ формулъ можно вычислить отдѣльные подвижности аніона ( $u$ ) и катиона ( $v$ ). Подвижности нѣкоторыхъ іоновъ при 25° приведены въ слѣдующей таблицѣ.

Аніоны		Катионы.	
$\bar{\text{OH}}$	$\mu = 196$	$^+\text{H}$	$\lambda = 340$
$\bar{\text{Cl}}$	75,2	$^+\text{K}$	73,8
$\bar{\text{Br}}$	76,6	$^+\text{Na}$	50,5
$\bar{\text{J}}$	76,4	$^+\text{Li}$	40,2
$\bar{\text{NO}}_3$	71,3	$^+\text{NH}_4$	73,5
$\bar{\text{ClO}}_3$	64,0	$^+\text{Ag}$	62,5
$\bar{\text{JO}}_3$	40,3	$^+\frac{1}{2}\text{Ba}$	66,5
$\bar{\text{CH}}_3\text{COO}$	39	$^+\frac{1}{2}\text{Sr}$	63,0
$\bar{\text{SO}}_4$	77	$^+\frac{1}{2}\text{Ca}$	61,8
		$^+\frac{1}{2}\text{Mg}$	57,1
		$^+\frac{1}{2}\text{Zn}$	55,2
		$^+\frac{1}{2}\text{Cu}$	57,6

Этими числами можно воспользоваться при вычислении  $\mu_\infty$  слабых электролитовъ. Допустимъ, что требуется опредѣлить электропроводность при безконечномъ разбавленіи для кислоты HA, диссоціирующей по схемѣ:



Въ данномъ случаѣ мы изслѣдуемъ электропроводность соли этой кислоты: NaA. Соль NaA диссоціируется въ сильной степени: ея предѣльная электропроводность можетъ быть опредѣлена непосредственно. Или же можно воспользоваться для ея вычисленія правиломъ Оствальда-Вальдена, по которому увеличеніе эквивалентной электропроводности солей пропорціонально произведенію изъ атомностей обоихъ іоновъ. Для  $v = 1024$  литр. и  $v = \infty$  постоянный множитель = 2,5, такъ что

$$\mu_\infty - \mu_{1024} = 2.5 \times \mu \quad (15)$$

гдѣ  $\mu_1$  обозначаетъ атомность аніона (атомность катиона въ этомъ случаѣ = 1).

Найдя однимъ или другимъ способомъ  $\mu_\infty$  для соли  $\text{NaA}$ , мы примѣняемъ законъ Кольрауша, по которому

$$\mu_\infty = u + v$$

Для  $\text{Na}^+$  по таблицѣ:  $v = 50.5$ . Слѣдовательно, подвижность аніона кислоты  $u = \mu_\infty - 50.5$ . Далѣе полагаемъ, что предѣльная электропроводность кислоты  $\text{AH}$  равна суммѣ подвижностей іона  $\text{H}^+$  и аніона  $\text{A}^-$ :

$$\mu^1_\infty = u + v^1$$

По таблицѣ находимъ  $v^1 = 340$ . Слѣдовательно

$$\mu^1_\infty = \mu_\infty - 50.5 + 340.$$

Какъ напр. для салициловокислаго натрія мы находимъ путемъ опыта:  $\mu_{1024} = 85.3$ . Принимая во вниманіе уравненіе (15), находимъ:

$$\mu_\infty = \mu_{1024} + 2.5 = 87.8.$$

Предѣльная электропроводность салициловой кислоты:

$$\mu^1_\infty = 87.8 - 50.5 + 340 = 377.3.$$

Проще (для органическихъ кислотъ) опредѣлить предѣльную электропроводность по числу атомовъ; согласно опредѣленіямъ Оствальда, предѣльная электропроводность кислотъ уменьшается по мѣрѣ увеличенія числа атомовъ:

для кислотъ, содержащихъ	12 атомовъ,	$\mu_\infty = 376$
" "	" 15 "	373
" "	" 18 "	371
" "	" 22 "	369
" "	" 25 "	368
" "	" 30 "	367

По этой таблицѣ  $\mu_\infty$  для салициловой кислоты = 373.

При пользованіи приведенной здѣсь таблицей надо имѣть въ виду, что ошибка въ расчетѣ величины  $\mu_\infty$  вызываетъ меньшую погрѣшность при опредѣленіи постоянной диссоціаціи по формулѣ (12) нежели ошибка въ опредѣленіи  $\mu$ .

## § 8. Таблица Обаха:

величины  $\frac{a}{1000-a}$  для Витстонова мостика

$a$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
00	0 0000	0010	0020	0030	0040	0050	0060	0071	0081	0091
01	0101	0111	0122	0132	0142	0152	0163	0173	0183	0194
02	0204	0215	0225	0235	0246	0256	0267	0278	0288	0299
03	0309	0320	0331	0341	0352	0363	0373	0384	0395	0406
04	0417	0428	0438	0449	0460	0471	0482	0493	0504	0515
05	0526	0537	0549	0560	0571	0582	0593	0605	0616	0627
06	0638	0650	0661	0672	0684	0695	0707	0718	0730	0741
07	0753	0764	0776	0788	0799	0811	0823	0834	0846	0858
08	0870	0881	0893	0905	0917	0929	0941	0953	0965	0977
09	0989	1001	1013	1025	1038	1050	1062	1074	1087	1099
10	0.1111	1124	1136	1148	1161	1173	1186	1198	1211	1223
11	1236	1249	1261	1274	1287	1299	1312	1325	1338	1351
12	1364	1377	1390	1403	1416	1429	1442	1455	1468	1481
13	1494	1508	1521	1534	1547	1561	1574	1588	1601	1614
14	1628	1641	1655	1669	1682	1696	1710	1723	1737	1751
15	1765	1779	1793	1806	1820	1834	1848	1862	1877	1891
16	1905	1919	1933	1947	1962	1976	1990	2005	2019	2034
17	0.2048	2063	2077	2092	2107	2121	2136	2151	2166	2180
18	2195	2210	2225	2240	2255	2270	2285	2300	2315	2331
19	2346	2361	2376	2392	2407	2422	2438	2453	2469	2484
20	2500	2516	2531	2547	2563	2579	2595	2610	2626	2642
21	2658	2674	2690	2707	2723	2739	2755	2771	2788	2804
22	2821	2837	2854	2870	2887	2903	2920	2937	2953	2970
23	2987	3004	3021	3038	3055	3072	3089	3106	3123	3141
24	0.3158	3175	3193	3210	3228	3245	3263	3280	3298	3316
25	3333	3351	3369	3387	3405	3423	3441	3459	3477	3495
26	3514	3532	3550	3569	3587	3605	3624	3643	3661	3680
27	3699	3717	3736	3755	3774	3793	3812	3831	3850	3870
28	3889	3908	3928	3947	3967	3986	4006	4025	4045	4065
29	0.4085	4104	4124	4144	4164	4184	4205	4225	4245	4265

$a$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	4286	4306	4327	4347	4368	4389	4409	4430	4451	4472
31	4493	4514	4535	4556	4577	4599	4620	4641	4663	4684
32	4706	4728	4749	4771	4793	4815	4837	4859	4881	4903
33	4925	4948	4970	4993	5015	5038	5060	5083	5106	5129
34	0.5152	5175	5198	5221	5244	5267	5291	5314	5337	5361
35	5385	5408	5432	5456	5480	5504	5528	5552	5576	5601
36	5625	5650	5674	5699	5723	5748	5773	5798	5823	5848
37	5873	5898	5924	5949	5974	6000	6026	6051	6077	6103
38	0.6129	6155	6181	6209	6234	6260	6287	6313	6340	6367
39	6393	6420	6447	6475	6502	6529	6556	6584	6611	6639
40	6667	6695	6722	6750	6779	6807	6835	6863	6892	6921
41	6949	6978	7007	7036	7065	7094	7123	7153	7182	7212
42	0.7241	7271	7301	7331	7361	7391	7422	7452	7483	7513
43	7544	7575	7606	7637	7668	7699	7731	7762	7794	7825
44	7857	7889	7921	7953	7986	8018	8051	8083	8116	8149
45	0.8182	8215	8248	8282	8315	8349	8382	8416	8450	8484
46	8519	8553	8587	8622	8657	8692	8727	8762	8797	8832
47	8868	8904	8939	8975	9011	9048	9084	9121	9157	9194
48	9.9231	9268	9305	9342	9380	9418	9455	9493	9531	9570
49	9608	9646	9685	9724	9763	9802	9841	9881	9920	9960
50	1.000	1.004	1.008	1.012	1.016	1.020	1.024	1.028	1.033	1.037
51	1.041	1.045	1.049	1.053	1.058	1.062	1.066	1.070	1.075	1.079
52	1.083	1.088	1.092	1.096	1.101	1.105	1.110	1.114	1.119	1.123
53	1.128	1.132	1.137	1.141	1.146	1.151	1.155	1.160	1.165	1.169
54	1.174	1.179	1.183	1.188	1.193	1.198	1.203	1.208	1.212	1.217
55	1.222	1.227	1.232	1.237	1.242	1.247	1.252	1.257	1.262	1.268
56	1.273	1.278	1.283	1.288	1.294	1.299	1.304	1.309	1.315	1.320
57	1.326	1.331	1.336	1.342	1.347	1.353	1.358	1.364	1.370	1.375
58	1.381	1.387	1.392	1.398	1.404	1.410	1.415	1.421	1.427	1.433
59	1.439	1.445	1.451	1.457	1.463	1.469	1.475	1.481	1.488	1.494

$a$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
60	1.500	1.506	1.513	1.519	1.525	1.532	1.538	1.545	1.551	1.558
61	1.564	1.571	1.577	1.584	1.591	1.597	1.604	1.611	1.618	1.625
62	1.632	1.639	1.646	1.653	1.660	1.667	1.674	1.681	1.688	1.695
63	1.703	1.710	1.717	1.725	1.732	1.740	1.747	1.755	1.762	1.770
64	1.778	1.786	1.793	1.801	1.809	1.817	1.825	1.833	1.841	1.849
65	1.857	1.865	1.874	1.882	1.890	1.899	1.907	1.915	1.924	1.933
66	1.941	1.950	1.959	1.967	1.976	1.985	1.994	2.003	2.012	2.021
67	2.030	2.040	2.049	2.058	2.067	2.077	2.086	2.096	2.106	2.115
68	2.125	2.135	2.145	2.155	2.165	2.175	2.185	2.195	2.205	2.215
69	2.226	2.236	2.247	2.257	2.268	2.279	2.289	2.300	2.311	2.322
70	2.333	2.344	2.356	2.367	2.378	2.390	2.401	2.413	2.425	2.436
71	2.448	2.460	2.472	2.484	2.497	2.509	2.521	2.534	2.546	2.559
72	2.571	2.584	2.597	2.610	2.623	2.636	2.650	2.663	2.676	2.690
73	2.704	2.717	2.731	2.745	2.759	2.774	2.788	2.802	2.817	2.831
74	2.846	2.861	2.876	2.891	2.906	2.922	2.937	2.953	2.968	2.984
75	3.000	3.016	3.032	3.049	3.065	3.082	3.098	3.115	3.132	3.149
76	3.167	3.184	3.202	3.219	3.237	3.255	3.274	3.292	3.310	3.329
77	3.348	3.367	3.386	3.405	3.425	3.444	3.464	3.484	3.505	3.525
78	3.545	3.566	3.587	3.608	3.630	3.651	3.673	3.695	3.717	3.739
79	3.762	3.785	3.808	3.831	3.854	3.878	3.902	3.926	3.950	3.975
80	4.000	4.025	4.051	4.076	4.102	4.128	4.155	4.181	4.208	4.236
81	4.263	4.291	4.319	4.348	4.376	4.405	4.435	4.465	4.495	4.525
82	4.556	4.587	4.618	4.650	4.682	4.714	4.747	4.780	4.814	4.848
83	4.882	4.917	4.952	4.988	5.024	5.061	5.098	5.135	5.173	5.211
84	5.250	5.289	5.329	5.369	5.410	5.452	5.494	5.536	5.579	5.623
85	5.667	5.711	5.757	5.803	5.849	5.897	5.944	5.993	6.042	6.092
86	6.143	6.194	6.246	6.299	6.353	6.407	6.463	6.519	6.576	6.634
87	6.692	6.752	6.813	6.874	6.937	7.000	7.065	7.130	7.197	7.264
88	7.333	7.403	7.475	7.547	7.621	7.696	7.772	7.850	7.929	8.009
89	8.091	8.174	8.259	8.346	8.434	8.524	8.615	8.709	8.804	8.901

<i>a</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
90	9.000	9.101	9.204	9.309	9.417	9.526	9.638	9.753	9.870	9.989
91	10.11	10.33	10.36	10.49	10.63	10.77	10.90	11.05	11.20	11.35
92	11.50	11.66	11.82	11.99	12.16	12.33	12.51	12.70	12.89	13.08
93	13.29	13.49	13.71	13.93	14.15	14.38	14.63	14.87	15.13	15.39
94	15.67	15.95	16.24	16.54	16.86	17.18	17.52	17.87	18.23	18.61
95	19.00	19.41	19.83	20.28	20.74	21.22	21.73	22.26	22.81	23.39
96	24.00	24.64	25.32	26.03	26.78	27.57	28.41	29.30	30.25	31.26
97	32.33	33.48	34.71	36.04	37.46	39.00	40.67	42.48	44.45	46.62
98	49.00	51.6	54.6	57.8	61.5	65.7	70.4	75.9	82.3	89.9
99	99.0	110	124	142	166	199	249	332	499	999

### § 9. Приготовление пипетокъ для опредѣленія электропроводности.

Для послѣдовательныхъ разбавленій электролита нужны 2 пипетки въ 10 к. с., изъ которыхъ одна вливаетъ столько же, сколько вторая выбираетъ (ср. предыдущее упражненіе). Для этой цѣли пригодны пипетки съ узкими трубками (около двухъ мм. внутренняго діаметра) безъ мѣтки. Конецъ пипетки, предназначенный для вытеканія жидкости, сплавляютъ немного въ паяльномъ пламени, чтобы увеличить время истеченія жидкости. Нормальное время истеченія воды изъ такой пипетки должно составлять  $\frac{1}{2}$ —1 минуты. Если отверстіе слишкомъ узко, то конецъ пипетки отшлифовываютъ на камнѣ (или на тонкомъ напильникѣ). Мѣтка наводится слѣдующимъ образомъ.

Въ первую пипетку втягиваютъ 10 куб. сант. изъ бюретки и отмѣчаютъ то мѣсто, до котораго вода доходитъ въ пипеткѣ. Къ шейкѣ приклеиваютъ полосу миллиметровой бумаги въ 2 мм. ширины и 60 мм. длины такъ,

чтобы дѣленія ея находились на внѣшней сторонѣ бумаги и чтобы отмѣченное мѣсто пипетки находилось между концами наклеенной полосы (ср. рис. 48). На наклеенной шкалѣ наносятъ карандашомъ 2 черточки а и в, отстоящія другъ отъ друга на 50 мм. (сравни рис. 48). Въ стекляночку съ притертой пробкой вливаютъ немного воды и взвѣшиваютъ ее. Затѣмъ наполняютъ пипетку до верхней черточки дистиллированной водой при комнатной температурѣ и выливаютъ ее во взвѣшенную стекляночку. При этомъ конецъ пипетки прикладываютъ къ стѣнкѣ сосуда и выдуваютъ послѣднюю каплю. Взвѣсивъ стекляночку, опредѣляютъ вмѣстимость пипетки до верхней черточки: а.



Рис. 48. После этого наполняютъ пипетку до нижней Калиброваніе пипетки. и опредѣляютъ вмѣстимость пипетки до нижней черточки: в. Измѣривъ температуру воды, находятъ по таблицѣ (стр. 20) вѣсъ 10 куб. сант. воды при данной температурѣ: с. Если шкала наклеена вѣрно, то

$$a > c > b.$$

Чтобы найти положеніе мѣтки, отвѣчающее вѣсу воды с, т. е. 10 куб. сант., слѣдуетъ принять во вниманіе, что разстоянію въ 50 мм. на шейкѣ отвѣчаетъ разница (а — в) гр. воды. Слѣдовательно, на каждый миллиметръ приходится  $\frac{a-b}{50}$  гр. воды. Разницѣ (а — с) гр. воды отвѣчаетъ такимъ образомъ  $\frac{(a-c)50}{a-b}$  мм.; поэтому на столько же миллиметровъ ниже верхней черточки должна находиться искомая мѣтка. Вычисливъ  $\frac{(a-c)50}{a-b}$ , отмѣчаютъ это мѣсто черточкой d и, наполнивъ пипетку до этого мѣста, снова провѣряютъ ее вмѣстимость взвѣшиваніемъ. Обыкновенно эта черточка еще не вполне

точно отвѣчаетъ 10 куб. сан. — въ виду неодинаковаго діаметра шейки пипетки. Тогда простой расчетъ обыкновенно приводитъ къ окончательному результату.

Если при послѣднемъ взвѣшиваніи получился вѣсъ воды  $= d$ , то легко можно вычислить высоту, отвѣчающую разности  $(d - c)$ ; аналогично предыдущему получаемъ для разстоянія, отвѣчающаго этой поправкѣ:  $\frac{(d - c) 50}{a - b}$  мм.

Новую черточку с отмѣчаемъ настолько миллиметровъ ниже черточки  $d$ , на сколько это требуетъ послѣднее равенство. Это будетъ въ томъ случаѣ, когда  $d > c$ . Если же  $d < c$ , то новую черточку очевидно, наносятъ выше  $d$ . Такъ какъ  $(d - c)$  — величина незначительная, то ошибка, вытекающая изъ разницъ діаметровъ шейки, теперь уже не вліяетъ на результатъ; а потому новая черточка должна давать вѣсъ воды  $= c$ , если только  $a$ ,  $b$  и  $d$  были опредѣлены правильно. Во всякомъ случаѣ необходимо провѣрить окончательный результатъ особымъ взвѣшиваніемъ. Разность между вѣсомъ дѣйствительной вмѣстимости пипетки и вѣсомъ 10 куб. см. воды при данной температурѣ (т. е. величиной  $c$ ) не должна превышать 0.02 гр. Главной причиной ошибки является загрязненіе стѣнокъ, вслѣдствіе чего вода не смачиваетъ пипетку равномерно, а оставляетъ жирныя капли, прилипающія къ стѣнкамъ пипетки. Потому до употребленія пипетку слѣдуетъ промывать смѣсью  $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$  или  $KMnO_4 + KOH$ . Послѣдняя смѣсь дѣйствуетъ энергичнѣе, но она осаждаетъ нерастворимую перекись марганца, которая должна быть удалена растворомъ  $FeSO_4$  въ разведенной сѣрной кислотѣ.

### § 10. Примѣръ.

Вѣсъ воды изъ пипетки, наполненной до верхней черточки:  $a = 10,1776$  гр. при  $18,4^\circ$

Вѣсъ воды изъ пипетки, наполненной до нижней черточки:  $b = 9,9663$  гр.

Вѣсь 10 куб. сант. воды при  
18,4° изъ таблицы . . . :  $c = 9,9862$  гр.

Приблизительное разстояніе

$$\text{мѣтки отъ верхней черточки: } \frac{50(a-c)}{a-b} = 45,3 \text{ мм.}$$

Вѣсь воды, отвѣчающій этому  
положенію мѣтки . . . :  $d = 9,9817$  гр.

Разстояніе вѣрной мѣтки отъ

$$\text{предыдущей. . . . . : } \frac{50(d-c)}{a-b} = 1,1 \text{ мм.}$$

Окончательная провѣрка . . . :  $9,9895$  гр.

Погрѣшность . . . . . :  $+0,0033$  гр.

Фиксированіе мѣтки производится фтористоводородной кислотой. Для этого изъ этикетки вырѣзываютъ прямоугольную полосу въ 2 мм. ширины и въ 20 мм. длины и наклеиваютъ ее въ видѣ кольца на шейку пипетки такъ, чтобы верхній край полоски совпалъ съ наведенной для 10 куб. см. черточкой. Кольцо должно быть наклеено совершенно перпендикулярно к оси пипетки, причемъ верхній край долженъ ровно обнимать шейку. Затѣмъ ножомъ снимаютъ шкалу надъ мѣткой и покрываютъ ровнымъ слоемъ воска шейку пипетки и ея расширенную часть. Для этой цѣли нагрѣваютъ эти части пипетки надъ пламенемъ бунзеновской горѣлки, постоянно вращая пипетку около ея оси, и приводятъ ихъ въ соприкосновеніе съ кускомъ воска, не прерывая вращенія. Воскъ плавится, и слой его пристаеетъ къ стѣнкамъ пипетки. Тогда кусокъ воска удаляютъ и вращаютъ пипетку до тѣхъ поръ, пока весь воскъ не затвердѣетъ. Тупымъ ножомъ наводятъ на шейкѣ мѣтку вокругъ верхняго края наклееннаго кольца, а на расширенной части пипетки пишутъ въ воскѣ вмѣстимость: въ данномъ случаѣ 10 к. с., и ставятъ стрѣлку↓. Въ платиновый тигель или покрытый параффиномъ стаканчикъ наливаютъ немного крѣпкой фтористоводородной кислоты и тщательно смазываютъ ею нарѣзанныя части пипетки посредствомъ куска ваты,

прикрѣпленнаго къ мѣдной проволоки. Спустя нѣсколько (2—3) минутъ смываютъ кислоту водой, вытираютъ стѣнки пипетки фильтрованной бумагой и, нагрѣвъ ее осторожно на пламени, снимаютъ большую часть воска бумагой. Окончательная очистка производится спиртомъ или лигроиномъ.

Вторая пипетка готовится аналогичнымъ образомъ. Сначала втягиваютъ въ нее 10 к. с. воды изъ бюретки и отмѣчаютъ приблизительное мѣсто мѣтки. Затѣмъ наклеиваютъ бумажную шкалу и ставятъ пипетку на нѣсколько минутъ въ батарейный стаканъ, на днѣ котораго лежитъ фильтровальная бумага. Выдуваютъ послѣднюю каплю и втягиваютъ изъ взвѣшенной стекляночки воду до верхней черточки, послѣ чего взвѣшиваютъ оставшееся количество воды. Пипетку же ставятъ на нѣсколько минутъ въ стаканъ, на днѣ котораго находится фильтровальная бумага, и выдувъ послѣднюю каплю, втягиваютъ воду до нижней черточки; опредѣляютъ оставшійся вѣсъ и вычисляютъ положеніе мѣтки с по прежней формулѣ:  $\frac{50(a-c)}{a-b}$ . Вторичное опредѣленіе вмѣстимости, провѣрка мѣтки и ея фиксированіе фтористоводородной кислотой производится совершенно такимъ же образомъ, какъ и съ прежней пипеткой. Въ отличіе отъ первой, вторая пипетка отмѣчается стрѣлкой, направленной вверхъ:  $\uparrow$ . Наконецъ, обѣ пипетки свѣряются еще другъ съ другомъ слѣдующимъ образомъ. Взвѣсивъ въ стекляночкѣ около 20 гр. воды, выбираютъ пипеткой  $\uparrow$  10 куб. с. воды и вливаютъ 10 куб. сан. пипеткой  $\downarrow$ . Оставивъ конецъ пипетки на нѣсколько минутъ въ соприкосновеніи съ фильтровальной бумагой, втягиваютъ снова пипеткой  $\uparrow$  и впускаютъ изъ пипетки  $\downarrow$  10 к. сант. Это повторяютъ 5 разъ и взвѣшиваютъ снова стекляночку. Вѣсъ не долженъ измѣниться больше нежели на 0.05 гр. (ср. упр. 19).

## 20. Определе́ніе основности кислотъ.

### § 1. Правило Оствальда — Вальдена.

Измѣряя эквивалентную электропроводность натріевыхъ солей различныхъ кислотъ, Оствальдъ замѣтилъ, что съ разбавленіемъ электролита эквивалентная электропроводность возрастаетъ прямо пропорціонально основности кислоты. Такъ напр. эквивалентная электропроводность натріевыхъ солей одноосновныхъ кислотъ возрастаетъ при разбавленіи раствора отъ 32 до 1024 литровъ на 10 единицъ, — двуосновныхъ кислотъ — на  $10 \times 2 = 20$ , трехосновныхъ — на  $10 \times 3 = 30$  и т. д. Правило это было распространено Вальденомъ и на многовалентные катионы. Въ общемъ видѣ оно выражается формулой:

$$A_1 - A_2 = \Delta \times n_1 n_2 \quad (1)$$

въ которой  $A_1$  и  $A_2$  обозначаютъ эквивалентныя электропроводности при двухъ разбавленіяхъ:  $v_1$  и  $v_2$ ,  $n_1$  — основность кислоты,  $n_2$  — атомность катиона соли, а  $\Delta$  — постоянную величину. Для разбавленій въ 1024 и въ 32  $\Delta = 10$ . Тогда формула (1) принимаетъ видъ

$$A_{1024} - A_{32} = 10 n_1 \times n_2. \quad (2)$$

Зная  $n_2$ , можно по формулѣ (2) найти  $n_1$  и обратно.

### § 2. Опытъ.

Приготовляютъ растворъ  $\frac{1}{32}$  норм. NaOH, свободный отъ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и устанавливаютъ его на щавелевую кислоту (см. ниже). Около 20 куб. сант. этого раствора вливаютъ въ маленькую, сухую, хорошо выпаренную колбочку, прибавляютъ  $\frac{1}{2}$  капли фенолфталеина и столько излѣдуемой кислоты (въ сухомъ видѣ), сколько нужно для исчезновенія окраски. Если растворъ перетитрованъ, то снова прибавляютъ по каплямъ NaOH до слабого окрашиванія и подкисляютъ растворъ ничтожнымъ коли-

чествомъ изслѣдуемой кислоты. Растворъ можетъ содержать небольшой избытокъ кислоты, но не долженъ содержать свободнаго основанія по слѣдующей причинѣ. Слабая кислота обладаетъ сама по себѣ меньшей электропроводностью, нежели NaOH; въ присутствіи же соли той же кислоты степень диссоціаціи послѣдней въ силу закона дѣйствія массъ еще больше уменьшается. Потому избытокъ кислоты мало вліяетъ на электропроводность раствора. NaOH же диссоціируется гораздо больше и обладаетъ поэтому большей электропроводностью.

Такимъ образомъ получаютъ растворъ, содержащій 1 эквивалентъ нейтральной соли въ 32 литрахъ. Пипеткой ↓ вливаютъ 10 куб. сант. этого раствора въ сухой сосудъ для измѣренія электропроводности и опредѣляютъ послѣднюю. Затѣмъ растворъ послѣдовательно разбавляютъ, какъ при опредѣленіи диссоціаціи кислоты (ср. упр. 19.) и опредѣляютъ эквивалентныя электропроводности для всѣхъ растворовъ отъ  $v=32$  до  $v=1024$  литровъ. Для вычисленія нужны однако только данныя для крайнихъ разбавленій, т. е.  $v=32$  и  $v=1024$  лит. Примѣняется снова формула:

$$A = \frac{x \cdot a \cdot v}{(1000 - a)R} \quad (3)$$

въ которой  $x$  = емкость,  $R$  = сопротивление реостата,  $a$  = положеніе контакта на мостикѣ,  $v$  = разбавленіе въ куб. сант. Такъ какъ атомность  $\overset{+}{\text{Na}} = 1$ , то  $n_2 = 1$ , и формула (2) принимаетъ видъ:

$$A_{1024} - A_{32} = 10 \times n_1 \quad (4)$$

Отсюда легко опредѣлить искомую основность кислоты:

$$n_1 = \frac{A_{1024} - A_{32}}{10} \quad (5)$$

### § 3. Поправка на электропроводность воды.

Удѣльная электропроводность раствора  $\lambda_1$  складывается (какъ указано на стр. 120) изъ удѣльной электропроводности воды  $\lambda_0$  и удѣльной электропроводности соли  $\lambda$ .

$$\lambda_1 = \lambda_0 + \lambda \quad (6)$$

Поэтому для вычисленія эквивалентной электропроводности соли нужно въ формулу (3) ввести поправку:

$$A_{\text{испр.}} = \lambda v = (\lambda_1 - \lambda_0)v = \lambda_1 v - \lambda_0 v$$

$$\text{но } \lambda_1 v = \frac{xav}{(1000-a)R}$$

Слѣдовательно

$$A_{\text{испр.}} = \frac{xav}{(1000-a)R} - \lambda_0 v \quad (7)$$

Т. е.: для того, чтобы вычислить эквивалентную электропроводность соли, надо изъ наблюдаемой эквивалентной электропроводности раствора вычесть произведение изъ удѣльной электропроводности воды на разбавленіе раствора.

Итакъ изъ  $A_{32}$  нужно вычесть  $32000 \lambda_0$ , а изъ  $A_{1024}$  слѣдуетъ вычесть  $1024000 \lambda_0$ . Очевидно, поправка тѣмъ больше, чѣмъ больше разбавленіе раствора.

### § 4. Примѣръ: янтарная кислота.

v	R	a	$A_1 = \frac{xav}{bR}$	$A = A_1 - \lambda_0 v$
32	150	576	88,47	88,27
	120	521		
	100	476		
1024	950	256	113,1	106,8
	980	262		
	1000	266		

$$\Delta = 106,8 - 88,3 = 18,5$$

$$n_1 = \frac{\Delta}{10} = 1,85; \text{ слѣдовательно: кислота}$$

двуосновная.

### § 5. Приготовление раствора $\frac{1}{32}$ норм. NaOH.

Растворъ NaOH долженъ быть свободенъ отъ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Онъ получается раствореніемъ металлическаго натрія въ водѣ. Чтобы избѣгнуть загоранія натрія, могущаго сопровождаться взрывомъ, раствореніе обыкновенно ведутъ въ эксиккаторѣ, снабженномъ тубусомъ. На дно эксиккатора наливаютъ воду; взвѣшенное количество натрія, отвѣчающее желаемой концентраціи раствора NaOH, помѣщаютъ въ платиновой чашкѣ. Платиновую чашку кладутъ на поверхность воды. Наконецъ, эксиккаторъ плотно закрываютъ крышкой. Черезъ тубусъ вставляютъ U-образную трубку, наполненную натристой известью.

Послѣ нѣкотораго времени (2—3 дней)—въ чашкѣ получается весьма крѣпкій растворъ щелочи, который сливаютъ въ измѣрительную колбу и разбавляютъ водой, свободной отъ  $\text{CO}_2$ , до желаемой концентраціи. Полученный растворъ устанавливаютъ на щавелевую кислоту, пользуясь фенолфталеиномъ, какъ индикаторомъ. Его сохраняютъ въ бутылкѣ, предохраненной отъ доступа углекислаго газа изъ воздуха трубкой, наполненной натристой известью (ср. стр. 76),

## 21. Опредѣленіе числа переноса іоновъ азотнокислаго серебра: $\text{AgNO}_3$ .

### § 1. Переносъ іоновъ.

Когда чрезъ растворъ какого-либо бинарнаго электролита проходитъ единица электричества, то переносъ электрическаго тока производится обоими іонами электролита. Затѣмъ: такъ какъ электровозбудительная сила, представляющая какъ бы силу растяженія, дѣйствующую на оба іона, одинакова, равно какъ и концентраціи обоихъ іоновъ, то отношеніе количествъ электричества, переносимыхъ аніономъ и катиономъ, зависитъ лишь отъ отношенія ихъ скоростей (или „подвижностей“).

Назовемъ количество электричества, переносимое аніономъ:  $e_1$ , а количество электричества, переносимое катиономъ:  $e_2$ ; общее количество электричества пусть будетъ:  $e$ . Тогда получаемъ слѣдующія два равенства:

$$e_1 + e_2 = e$$

$$\frac{e_1}{e_2} = \frac{v}{u}$$

при чемъ  $v$  и  $u$  обозначаютъ подвижности аніоновъ и катионовъ. Отсюда слѣдуетъ, что

$$\frac{e_1}{e_1 + e_2} = \frac{e_1}{e} = \frac{v}{u + v}$$

а

$$\frac{e_2}{e_1 + e_2} = \frac{e_2}{e} = \frac{u}{u + v}$$

В. Гитторфъ, опубликовавшій впервые въ 1856 г. опыты надъ переносомъ іоновъ, назвалъ отношеніе

$$\frac{v}{u + v} = p$$

„числомъ переноса аніона“, а отношеніе

$$\frac{u}{u + v} = 1 - p$$

„числомъ переноса катиона“.

Числа переноса показываютъ намъ, какая часть общаго количества электричества переносится каждымъ изъ іоновъ въ отдѣльности.

Для измѣренія общаго количества электричества, прошедшаго чрезъ электролитъ во время опыта, пользуемся титровальнымъ вольтметромъ.

## § 2. Титровальный вольтметръ.

Этотъ приборъ состоитъ изъ трубки I (рис. 49), имѣющей около 30 см. длины и снабженной внизу стекляннымъ краномъ или резиновой трубкой съ зажимомъ. Чрезъ пробку проходитъ мѣдная проволока, вставленная въ узкую стеклянную трубку. Къ мѣдной проволоки въ с припаяна серебряная проволока, отогнутая вверхъ. По-

слѣдняя является анодомъ. Катодъ состоитъ изъ платиновой пластинки р. Приблизительно  $\frac{3}{4}$  трубки наполняется 20%-ымъ растворомъ азотнатріевой соли. На растворъ  $\text{NaNO}_3$  осторожно наливають разбавленную азотную кислоту (1 часть  $\text{HNO}_3$ , уд. вѣса 1,38 на 10 частей воды) такъ, чтобы оба раствора не смѣшались бы другъ съ другомъ.

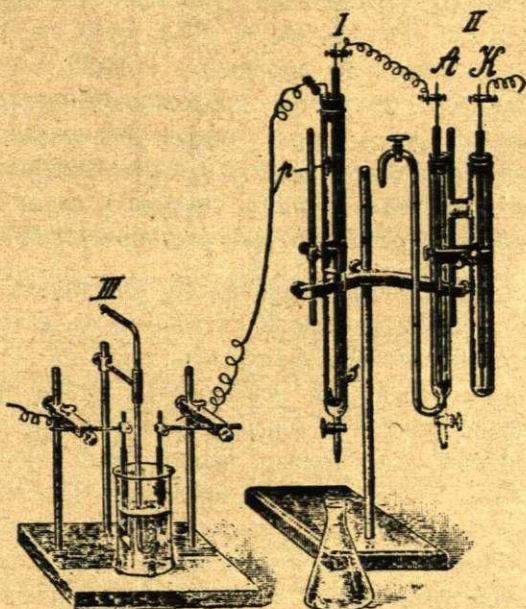


Рис. 49. Приборъ для опредѣленія числа переноса іоновъ.

Во время прохожденія тока серебряный анодъ растворяется. По окончаніи опыта вливають всю жидкость въ эрленмейеръ и титруютъ образовавшееся азотнокислое серебро  $\frac{1}{50}$  нормальнымъ растворомъ роданистаго аммонія. Количество куб. сант.  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , ушедшаго на титрованіе раствора, пропорціонально количеству растворившагося серебра, а слѣдовательно и количеству электричества, прошедшаго чрезъ растворъ во время опыта.

### § 3. Приборъ для опредѣленія числа переноса іоновъ.

Приборъ для опредѣленія числа переноса іоновъ представленъ на рисункѣ 49 (трубка АК). Анодъ А устроенъ точно также какъ въ титровальномъ вольтметрѣ. Катодомъ является мѣдная проволока. Колѣно трубки К наполняется концентрированнымъ растворомъ  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  до высоты 3 или 4 сантиметровъ. На растворъ  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  осторожно наливаютъ растворъ  $1/20$ -нормального  $\text{AgNO}_3$  (содержащій 2,125 гр.  $\text{AgNO}_3$  на 250 куб. см. раствора). Такимъ же растворомъ наполняютъ колѣно А и соединительную трубку. Вслѣдствіе прохожденія электрическаго тока концентрація раствора у анода увеличивается, такъ какъ у анода происходитъ раствореніе серебра. Однако, увеличеніе концентраціи іоновъ серебра у анода меньше того количества серебра, которое растворяется при электролизѣ, такъ какъ часть катионовъ  $\text{Ag}^+$  участвуетъ въ переносѣ тока и уходитъ вмѣстѣ съ токомъ къ катоду.

Для опыта можно примѣнить токъ въ 110 вольт. (токъ, примѣняемый для освѣщенія). Чтобы увеличить сопротивление, слѣдуетъ, однако, включить въ цѣпь еще одинъ приборъ АК, только наполненный водой. Для этого прибора можно и анодъ примѣнить изъ мѣди.

На рисункѣ 49 представленъ еще мѣдный вольтметръ III. Онъ наполняется растворомъ  $\text{CuSO}_4$ , подкисленнымъ сѣрной кислотой. Эттель рекомендуетъ слѣдующій составъ раствора: 150 гр. сѣрнокислой мѣди + 500 гр. конц. сѣрной кислоты + 50 гр. спирта + 1000 гр. воды. Для избѣжанія окисленія выдѣляемой мѣди чрезъ стеклянную трубку пропускается медленная струя водорода. Электроды состоятъ изъ мѣди. Этотъ приборъ можно примѣнять вмѣсто титровальнаго вольтметра (Г).

### § 4. Установка приборовъ.

Когда обѣ трубки: I и II наполнены вышеописаннымъ способомъ, а трубка для сопротивленія наполнена дистилли-

рованной водой, приборы соединяются другъ съ другомъ и съ полюсами тока для освѣщенія такъ, какъ это схематически указано на рис. 50. Когда токъ замкнутъ,

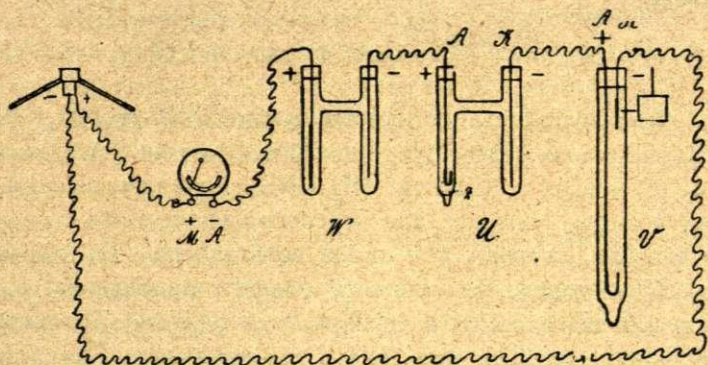


Рис. 50. Схема для соединенія приборовъ при опредѣленіи числа переноса іоновъ.

то стрѣлка миллиамперметра МА вовсе не отклоняется. Тогда открываютъ пробку отъ трубки съ водой W и прибавляютъ по каплямъ растворъ  $\text{CuSO}_4$  до тѣхъ поръ, пока сила тока не достигнетъ 10—15 миллиамперовъ. Послѣ двухъ часовъ опытъ оконченъ, и токъ прерываютъ.

### § 5. Примѣръ.

Продолжительность опыта: 2 часа; сила тока: 10 миллиамперовъ.

Титръ раствора роданистаго аммонія: 12,17 см<sup>3</sup>  $\frac{1}{20}$  норм.  $\text{AgNO}_3$  отвѣчаютъ 40,9 см<sup>3</sup>  $\text{NH}_4\text{CNS}$ .

Вольтметръ: вся жидкость налита въ эрленмейеръ и протитрована. Ушло 64,0 см<sup>3</sup>  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Это число, какъ выше показано, пропорціонально пройденному количеству электричества: e.

Приборъ для переноса: 26,01 см<sup>3</sup> анодной жидкости потребовали при титрованіи 123,7 см<sup>3</sup> раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . (Вообще не слѣдуетъ брать для титрованія больше 20—25 см<sup>3</sup>.) Такъ какъ первоначально (т. е. до

опыта) анодная жидкость содержала  $\frac{1}{20}$  норм. растворъ  $\text{AgNO}_3$ , то можно вычислить, сколькимъ  $\text{см}^3$  раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$  отвѣчадо бы 26,01  $\text{см}^3$  анодной жидкости до опыта.

$$x = \frac{40,9 \times 26,01}{12,17} = 87,44 \text{ см}^3 \text{ NH}_4\text{CNS.}$$

Въ дѣйствительности однако ушло 123,7  $\text{см}^3$   $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Слѣдовательно, увеличеніе концентраціи анодной жидкости = 123,7 — 87,44 = 36,26  $\text{см}^3$   $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Отъ электрическаго тока у анода аппарата для переноса растворилось столько же серебра, сколько и у анода вольтамметра. Въ такомъ случаѣ слѣдовало бы ожидать равнаго прибавленія концентраціи азотнокислаго серебра, т. е. 64,0  $\text{см}^3$ . Разность: 64,0 — 36,26 = 27,74  $\text{см}^3$   $\text{NH}_4\text{CNS}$  отвѣчаетъ, слѣдова-

тельно, тому количеству іоновъ  $\text{Ag}$ , которое унесено вмѣстѣ съ токомъ. Это количество пропорціонально количеству электричества  $e_2$ , которое перенесено катиономъ. Отсюда слѣдуетъ, что 27,74  $\text{см}^3$   $\text{NH}_4\text{CNS}$  пропорціональны количеству электричества  $e_2$ , между тѣмъ какъ 64,0  $\text{см}^3$   $\text{NH}_4\text{CNS}$  пропорціонально общему количеству электричества  $e$ , т. е.

$$\frac{e_2}{e} = \frac{27,74}{64,0} = 0,433.$$

Это число, какъ мы видѣли въ § 1, и есть число переноса іона серебра, такъ какъ

$$\frac{e_2}{e} = \frac{u}{u+v} = 1 - n = 0,433.$$

Число переноса аніона  $\text{NO}_3$  равно:

$$\frac{v}{u+v} = n = 1 - 0,433 = 0,567.$$

## 22. Электровозбудительная сила гальванических элементовъ.

### § 1. Методъ.

Электровозбудительная сила гальваническихъ элементовъ опредѣляется съ большой точностью по компенсаціонному методу Поггендорфа.

Концы Витстонова моста  $a$  и  $b$  (рис. 51) соединяются съ постояннымъ источникомъ тока (аккумуляторомъ). Между точками  $a$  и  $b$  получится тогда опредѣленная разность потенциаловъ: около 2 вольтовъ. Отвѣтвляя токъ въ  $a$  и въ подвижномъ контактѣ  $c$ , мы получимъ между точками  $a$  и  $c$  другую разность потенциаловъ, меньшую нежели между  $a$  и  $b$ . Эта разность будетъ тѣмъ меньше, чѣмъ ближе другъ къ другу точки  $a$  и  $c$ ; наоборотъ: удаляя контактъ  $c$  отъ начала мостика  $a$ , мы увеличимъ разность потенциаловъ между  $a$  и  $c$ .

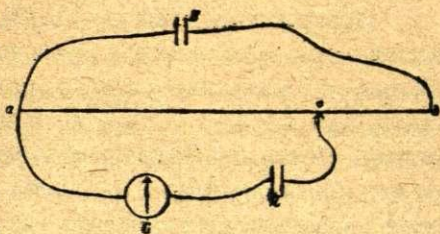


Рис. 51.

Схема соединенія приборовъ для опредѣленія электровозбудительной силы гальваническихъ элементовъ.

Испыдуемый элементъ  $\pi$  (напр. нормальный элементъ) соединяютъ съ мостикомъ въ  $a$  и съ подвижнымъ контактомъ  $c$ . Въ эту цѣпь включаютъ еще гальванометръ  $G$ . Испыдуемый элементъ включается такъ, чтобы его положительный полюсъ помѣщался противъ положительнаго полюса аккумулятора, а отрицательный полюсъ — противъ отрицательнаго полюса аккумулятора. Въ цѣпи, образуемой отрѣзкомъ проволоки  $ac$ , гальванометромъ  $G$  и элементомъ  $\pi$ , мы (вообще) будемъ наблюдать появленіе тока. Токъ пойдетъ по направленію  $\pi a c s$ , если электровозбудительная сила элемента  $\pi$  больше

разности потенциаловъ между точками а и b; если же разность потенциаловъ а и b больше электровозбудительной силы элемента  $\pi$ , то токъ пойдетъ по направленію  $\pi$ саг. Между этими двумя положеніями можно найти такое положеніе контакта с на мостикѣ, когда токъ вовсе не проходитъ чрезъ цѣпь и гальванометръ остается въ покоѣ. Тогда электровозбудительная сила нормального элемента какъ разъ компенсируется разностью потенциала между точками а и с.

Нормальный элементъ замѣщаютъ тогда другимъ элементомъ, электровозбудительная сила котораго неизвѣстна, и снова находятъ то положеніе контакта на мостикѣ, при которомъ токъ не проходитъ чрезъ гальванометръ. Если для нормального элемента найденное положеніе контакта равно  $a_1$ , для второго элемента  $a_2$  и если электровозбудительныя силы обоихъ элементовъ равны  $\pi_1$  и  $\pi_2$ , то

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{a_1}{a_2} \quad (1)$$

Отсюда можно вычислить  $\pi_2$ , зная электровозбудительную силу нормального элемента ( $\pi_1$ ).

$$\pi_2 = \frac{a_2}{a_1} \pi_1 \quad (2)$$

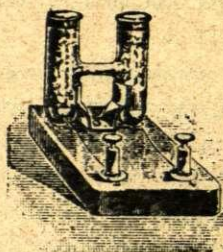


Рис. 52.  
Нормальный элементъ.

## § 2. Нормальный элементъ.

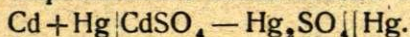
Въ качествѣ нормальныхъ элементовъ могутъ быть употребляемы только такіе гальваническіе элементы, въ которыхъ ни электроды ни электролитъ не испытываютъ измѣненій подѣ влияніемъ непродолжительныхъ токовъ, идущихъ въ одномъ или въ другомъ направленіи. Элементы съ поляризующимися электродами не могутъ быть поэтому примѣнены для этой цѣли.

На практикѣ употребляются главнымъ образомъ нормальные элементы двухъ видовъ: Кларка и Вестона. Элементъ Кларка содержитъ въ качествѣ электродовъ ртуть и 10%-ную амальгаму цинка, а въ качествѣ электролитовъ насыщенные растворы сѣрнортутной и сѣрноцинковой соли:  $Zn + Hg | ZnSO_4 - Hg_2SO_4 | Hg$ .

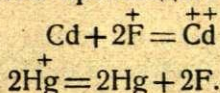
Во время работы цинкъ растворяется въ электролитѣ, образуя положительные ионы  $Zn^{++}$ , между тѣмъ какъ одновременно ионы  $Hg^+$  теряютъ свой положительный зарядъ и выдѣляются въ видѣ металлической ртути. Такимъ образомъ въ элементѣ положительные ионы (катионы)<sup>1)</sup> передвигаются отъ цинка ко ртути: послѣдняя является положительнымъ полюсомъ (катодомъ) а амальгама — отрицательнымъ полюсомъ (анодомъ). Элементъ Кларка обладаетъ тѣмъ недостаткомъ, что его электродвижущая сила зависитъ отъ температуры. Она вычисляется по формулѣ:

$$\pi = 1.4328 - 0.00119(t - 15) - 0.000007(t - 15)^2.$$

Электродвижущая сила элемента Вестона не зависитъ отъ температуры. Electroдами являются ртуть и 11%-ная амальгама кадмія; а электролитами — насыщенные растворы сѣрнокислыхъ солей обоихъ металловъ:



Во время работы происходитъ реакція:



Катодомъ является снова ртуть.

Кадміевый нормальный элементъ (рис. 53) готовится слѣдующимъ образомъ. Въ пробиркѣ растворяютъ 1 часть химически чистаго кадмія въ 7 — 8 частяхъ химически чистой ртути, нагревая амальгаму до полного

<sup>1)</sup> Значеніе названій: катионъ и анионъ легко запомнить по первымъ буквамъ: катионъ обозначаетъ металлъ (К = калий), анионъ — кислотный радикалъ (А = acidum = кислота). Катионы всегда движутся по направленію къ катоду, а анионы — къ аноду.

въ ней растворенія кадмія. Жидкую амальгаму вливають въ то колѣно сосуда, имѣющаго форму буквы Н, которое обозначено на рисункѣ. Въ другое колѣно сосуда вливають такое же количество чистой ртути. Въ ступкѣ растираютъ сѣрнокадмievую соль со сѣрнортутною солью, съ небольшимъ количествомъ ртути и съ насыщеннымъ растворомъ кристаллизованной сѣрнокадмievой соли ( $\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ ). Промывъ осадокъ нѣсколько разъ свѣжимъ насыщеннымъ растворомъ сѣрнокадмievой соли,

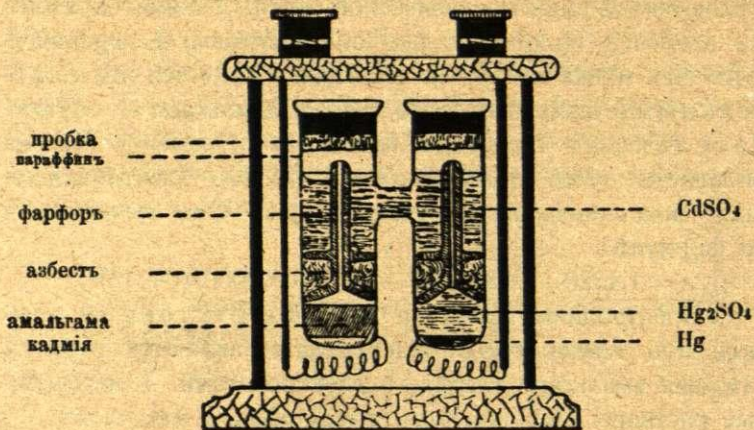


Рис. 53. Сѣченіе элемента Вестона.

вводятъ полученную смѣсь въ то колѣно сосуда, въ которомъ находится ртуть; смѣсь  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Hg}$  должна составлять слой около 5 мм. высоты. Остальную часть ртутнаго колѣна, другое колѣно и соединительную трубку наполняютъ нерастертymi кристаллами  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$  и насыщеннымъ растворомъ сѣрнокадмievой соли. Оба колѣна заливаютъ расплавленнымъ парафиномъ, закрываютъ пробками и покрываютъ поверхность пробокъ сургучемъ. Между парафиномъ и жидкостью долженъ остаться въ каждомъ колѣнѣ небольшой пузырекъ воздуха (ср. рис. 53).

Электродвижущая сила кадміевого элемента указана въ слѣдующей таблицѣ:

температура:	0°	10°	20°	30°
электродв. сила $\pi_1$ :	1.0189	1.0189	1.0186	1.0181

вольтовъ.

Въ обоихъ элементахъ, кадміевомъ и цинковомъ, электрической токъ не производитъ длительного измѣненія электродовъ и электролитовъ: оба раствора насыщены, да кромѣ того концентрація ихъ въ виду большого избытка твердыхъ солей не претерпѣваетъ измѣненій. Все таки надо избѣгать сильныхъ токовъ ( $> 0.0001$  ампера). Если по какой-либо случайности (напр. вслѣдствіе короткаго замыканія) элементъ подвергается сильному току, то онъ только по прошествіи нѣсколькихъ дней обратно получаетъ нормальную электродвижущую силу.

На рис. 54 представлена установка приборовъ для опредѣленія электровозбудительной силы.

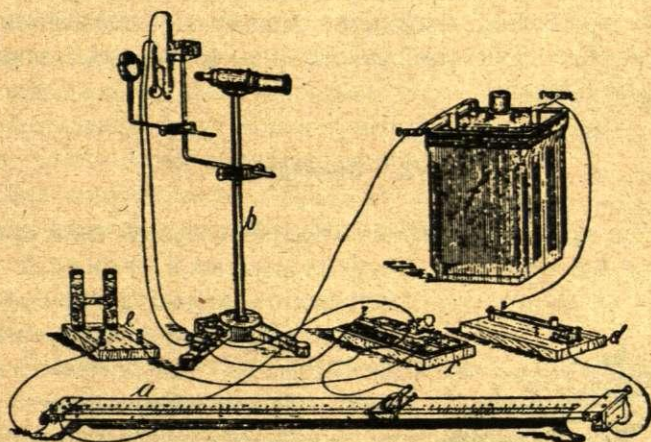


Рис. 54. Установка приборовъ для опредѣленія электровозбудительной силы элементовъ.

## § 2. Гальванометръ.

Для измѣреній, не требующихъ особенной точности, удобно примѣнять гальванометръ, изображенный на рис. 55.

Въ полѣ сильнаго магнита подвѣшена легкая четырехугольная катушка. Какъ только чрезъ нее проходитъ токъ, она стремится установиться въ плоскости перпендикулярной къ направлению силовыхъ линий магнита. Уголъ отклоненія катушки зависитъ отъ силы тока, проходящаго чрезъ нее. Положеніе катушки указывается на шкалѣ стрѣлкою.

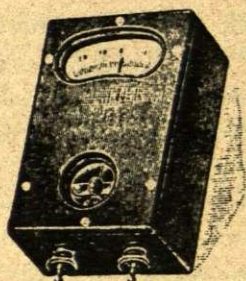


Рис. 55.  
Гальванометръ.

Гальванометры этого типа гораздо менѣе чувствительны къ магнитнымъ измѣненіямъ окружающаго пространства, нежели инструменты, основанные на отклоненіи магнитной стрѣлки въ полѣ электрическаго тока (напр. аstaticкой гальванометръ, описанный на стр. 106). Для болѣе точныхъ измѣреній необходимо впрочемъ примѣнять гальванометры, снабженные приспособленіемъ для отчета при помощи зеркала и шкалы.

### § 3. Выключитель.

Во время измѣреній электродвижущей силы слѣдуетъ избѣгать продолжительныхъ токовъ, отъ которыхъ истощается нормальный элементъ и элементы, подвергаемые изслѣдованію. Для кратковременнаго включенія нормальнаго элемента и гальванометра примѣняютъ особый выключитель (рис. 56); надавливаніемъ на кнопку *a* получается кратковременное замыканіе тока чрезъ пружину. Когда давленіе на кнопку прекращается, пружина отскакиваетъ, и токъ прерывается.

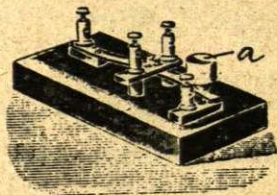


Рис. 56. Выключитель тока.

#### § 4. Капиллярный электрометръ.

Капиллярный электрометръ применяется въ тѣхъ случаяхъ, когда требуется особенно чувствительный показатель тока. Капиллярный электрометръ (рис. 57) представляетъ своеобразный гальванической элементъ, въ которомъ оба электрода состоятъ изъ ртути, а электролитомъ является разбавленная сѣрная кислота. Сухой и свободный отъ пыли электрометръ наполняется сначала химически чистой ртутью (стр. 158) черезъ колѣно а; къ послѣднему припаяна капиллярная трубочка, сообщающаяся съ маленькой колбочкой в. Ртуть наполняетъ колѣно а до извѣстной высоты, при чемъ излишекъ ея переливается въ колбочку. Когда  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$  колбочки наполнена ртутью, остальная часть колбочки наполняется черезъ шейку ея разведенной сѣрной кислотой (2-нормальной). Для наполненія применяются капиллярную воронку, которую легко приготовить, вытягивая пробирку въ паяльномъ пламени. Сѣрная кислота должна въ шейкѣ достигать выше капиллярной трубочки и заполнять послѣднюю вплоть до уровня ртути. Пузырекъ воздуха удаляется изъ капилляра выдуваніемъ ртути изъ а въ в.

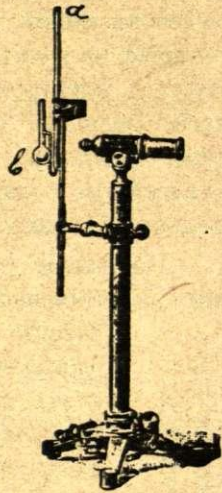


Рис. 57. Капиллярный электрометръ.

Легко замѣтить, что ртуть въ капиллярной трубочкѣ стоитъ ниже уровня ртути въ открытомъ колѣнѣ а. Разность высотъ опредѣляется величиной поверхностнаго натяженія (капиллярности) ртути въ соприкосновеніи со сѣрной кислотой. Изъ опытовъ Липпмана извѣстно, что величина поверхностнаго натяженія ртути мѣняется въ зависимости отъ разности электрическаго потенциала ртути и электролита. Когда черезъ капиллярный электрометръ проходитъ электри-

ческий токъ, даже весьма малой силы, — онъ „поляризуетъ“ ртуть, т. е. увеличиваетъ или уменьшаетъ разность потенциала ртути и электролита. Вслѣдствіе этого мѣняется ея поверхностное натяженіе, и при замыканіи тока уровень ртути въ капиллярѣ подымается или опускается, смотря по направленію послѣдняго. Когда токъ чрезъ электрометръ вовсе не проходитъ, ртуть должна оставаться въ покоѣ. Во время измѣреній ищутъ то положеніе контакта на мостикѣ, въ которомъ послѣ замыканія тока ртуть въ электрометръ вовсе не передвигается; во избѣжаніе ошибокъ рекомендуется опредѣлять два положенія контакта, при которыхъ ртуть передвигается на одинаковое число дѣленій вверхъ и внизъ и брать среднее изъ нихъ за искомый результатъ.

Положеніе ртути въ капиллярѣ наблюдается при помощи небольшого микроскопа, окуляръ котораго снабженъ шкалой съ дѣленіями. Электрометръ укрѣпляютъ въ штативѣ такъ, чтобы уровень ртути при отсутствіи тока находился какъ разъ по срединѣ поля зрѣнія. Для увеличенія отчетливости къ капиллярной трубкѣ приклеиваютъ со стороны, обращенной къ микроскопу, кусокъ покрывательнаго стеклышка (для микроскопирования) посредствомъ канадскаго бальзама.



Рис. 58.  
Капиллярный электрометръ Люгера.

Капиллярный электрометръ является приборомъ чрезвычайно чувствительнымъ ко всякой поляризации. Поэтому съ нимъ слѣдуетъ обходиться чрезвычайно осторожно:

I. токъ включать на короткое время;  
II. по возможности избѣгать анодной поляризации, т. е. пропускать токъ по направленію отъ колбочки къ капилляру;

III. наблюдать за чистотой капиллярной трубочки.

Если трубочка засоряется, то ее часто удается очистить, выдувая каплю ртути чрезъ капилляръ въ колбочку. Когда этотъ приемъ не ведетъ къ цѣли, электро-

метр промывают горячей крепкой азотной кислотой, раствором NaOH и водой и сушат струей воздуха, фильтрованного через вату.

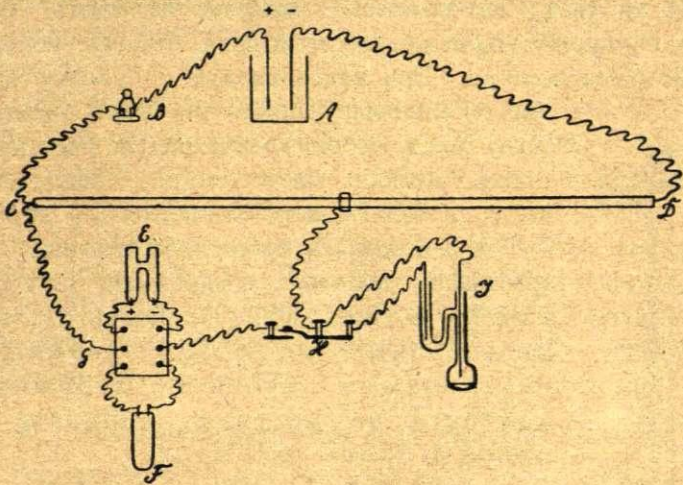


Рис. 59. Схема соединения приборов для определения электровозбудительной силы элементов.

Въ электрометръ Лютера (рис. 58) объ трубки запаяны, и воздухъ изъ нихъ выкачанъ. Такимъ образомъ приборъ предохраненъ отъ загрязненій, могущихъ въ него попасть извнѣ.

Оба полюса электрометра соединяются съ включителемъ, какъ показано на рис. 54. Рисунокъ 59 даетъ намъ схему соединенія отдѣльныхъ приборовъ. А — аккумуляторъ, В — прерыватель тока, CD — Витстоновъ мостикъ. Нормальный элементъ Е и изслѣдуемый элементъ F присоединены къ ртутному прерывателю G (рис. 60) такъ, что перестановкой дуги G можно включать въ цѣпь попеременно то Е, то изслѣ-

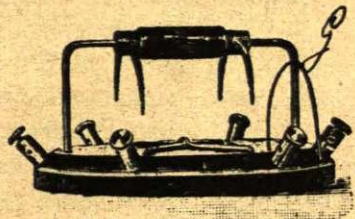


Рис. 60. Гиротропъ.

удемый элемент F. Капиллярный электрометръ J соединяется съ включителемъ H такъ, чтобы при свободномъ положеніи пружины электрометръ былъ замкнутъ самъ въ себѣ; это положеніе показано на схемѣ. Оно способствуетъ уничтоженію вызванной токомъ поляризаціи электрометра. При **надавливаніи** на кнопку пружины сообщеніе обоихъ ртутныхъ электродовъ между собою прекращается, такъ какъ одинъ полюсъ электрометра соединяется тогда съ нормальнымъ элементомъ, а другой — съ контактомъ Витстонова мостика. Во избѣжаніе анодной поляризаціи соединяютъ капиллярную ртуть съ отрицательнымъ полюсомъ элемента и отыскиваютъ нулевое положеніе контакта на мостикѣ, начиная съ лѣвой стороны (отъ нуля).

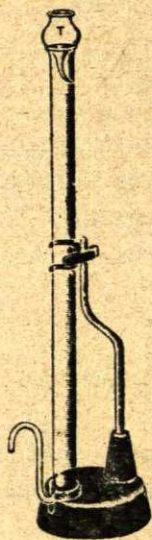


Рис. 61.  
Приборъ для  
очистки ртути.

### § 5. Очистка ртути.

Для нормального и другихъ гальваническихъ элементовъ и въ особенности для капиллярнаго электрометра необходимо примѣнять химически чистую ртуть. Ее получаютъ изъ продажной ртути взбалтываніемъ съ 5%-нымъ растворомъ  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , подкисленнымъ азотной кислотой. Металлы менѣе благородные нежели ртуть растворяются, замѣщая ртуть въ азотнортутной соли. Послѣ нѣкотораго времени сливаютъ растворъ со ртути и послѣднюю пропускаютъ чрезъ оствальдовскій аппаратъ для очистки ртути, изображенный на рис. 61. Аппаратъ можно наполнять тѣмъ же растворомъ азотнортутной соли, который употреблялся для взбалтыванія. Ртуть вливается чрезъ капиллярную воронку T въ длинную трубку, наполненную 5%-нымъ растворомъ  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и содержащую въ нижней части чистую ртуть. При этомъ ртуть разбивается на

мелкія капельки, собирающіяся въ нижней части прибора въ слой чистой и сухой ртути, вытекающей чрезъ отверстие согнутой трубки. Для сохраненія ртути и для удобнаго выливанія небольшихъ количествъ ея примѣняется простая бутылочка, изображенная на рис. 62.



Рис. 62.

Бутылочка для храненія и выливанія ртути.

Отъ болѣе благородныхъ металловъ ртуть очищается путемъ перегонки въ пустотѣ, для чего примѣняются различные болѣе или менѣе сложные аппараты (напр. приборъ Вейнгольда). Однако, проще всего произвести перегонку въ пустотѣ въ обыкновенной фракціонной колбѣ, подобно тому, какъ производится перегонка органическихъ соединений подъ уменьшеннымъ давленіемъ.<sup>1)</sup>

### § 6. Электровозбудительная сила элемента Лекланше.

Элементъ Лекланше принадлежитъ къ числу элементовъ съ твердымъ деполяризаторомъ. Анодъ состоитъ изъ цинковой пластинки, катодъ изъ ретортнаго угля, проводящаго токъ; катодъ погружается обыкновенно въ мѣшокъ, наполненный смѣсью угля съ зернистой перекисью марганца:  $MnO_2$ . Электролитомъ здѣсь является крѣпкій растворъ хлористаго аммонія.

Во время работы анодъ образуетъ положительные іоны  $Zn^{++}$ , которые съ хлористымъ аммоніемъ отчасти соединяются въ амміачноцинковую соль, между тѣмъ какъ на катодѣ выдѣляется водородъ. Общая схема реакціи выражается въ уравненіи:

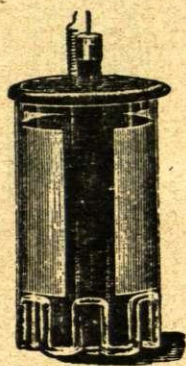
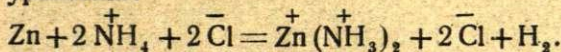
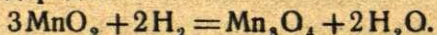


Рис. 63. Элементъ Лекланше.

<sup>1</sup> Hulett, Zeitschr. für physik. Chem. 33, 614 (1900).

Но водородъ тоже имѣетъ известное стремленіе перейти обратно въ растворъ; кромѣ того выдѣленіе этого элемента въ газообразномъ видѣ требуетъ особаго добавочнаго напряженія. Для уничтоженія вызываемой этими обстоятельствами поляризаціи катода, уменьшающей электровозбудительную силу элемента во время работы, окружаютъ катодъ перекисью марганца. Перекись марганца окисляетъ водородъ:



Элементъ Лекланше имѣетъ довольно постоянную электровозбудительную силу и малое внутреннее сопротивленіе. Онъ часто примѣняется на практикѣ. Къ тому же типу принадлежитъ большинство т. н. „сухихъ“ элементовъ; въ этихъ элементахъ растворъ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  впитанъ въ пористую массу, наполняющую весь сосудъ (напр. кизельгуръ).

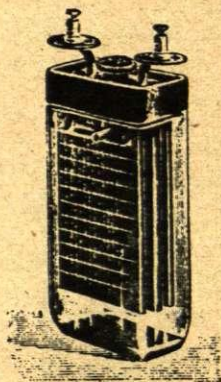


Рис. 64.  
Аккумуляторъ.

Опредѣленія электровозбудительной силы дали слѣдующіе результаты, при включеніи гальванометра:

для нормальнаго элемента  $a_1 = 51,7$  см.

$$\pi_1 = 1.0185 \text{ вольт.}$$

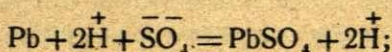
для элемента Лекланше  $a_2 = 73,5$  см.

$$\pi_2 = \frac{a_2 \pi_1}{a_1} = 1,44 \text{ в.}$$

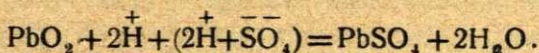
## § 7. Аккумуляторъ.

Аккумуляторъ употребляется на практикѣ для сохраненія электрической энергіи. Свинцовый аккумуляторъ оказался, несмотря на его большой вѣсъ, до сихъ поръ единственнымъ аккумуляторомъ, способнымъ къ практическому примѣненію. Оба электрода состоятъ изъ свинца; анодъ (—) покрывается пористымъ свинцомъ, а катодъ (+) перекисью свинца:  $\text{PbO}_2$ . Электролитъ здѣсь 30%-ая сѣрная кислота. Во время работы происходитъ реакція, анало-

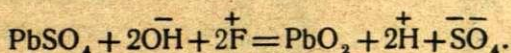
гичная реакціи въ элементѣ Лекланше: анодъ растворяется, превращаясь въ сѣрноокислый свинецъ, а перекись свинца у катода возстановляется водородомъ въ окись свинца, которая въ свою очередь съ сѣрной кислотой образуетъ сѣрноокислый свинецъ. Итакъ у анода исчезаютъ отрицательные іоны  $\overline{\text{SO}}_4$ :



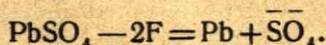
у катода исчезаютъ положительные водородные іоны:



Когда элементъ заряжается, то происходятъ совершенно обратные процессы: токъ проходитъ въ аккумуляторъ отъ перекиси свинца къ свинцу. Теперь анодомъ является  $\text{PbO}_2$ . Здѣсь происходитъ разряженіе гидроксильныхъ іоновъ  $\text{OH}$ , при чемъ сѣрноокислый свинецъ, возникшій раньше во время работы аккумулятора, окисляется въ перекись свинца:



F обозначаетъ количество электричества, нужное для выдѣленія одного эквивалента какого-либо іона (96540 кулоновъ; ср. стр. 101). У катода происходитъ разложеніе сѣрноокислаго свинца и образованіе отрицательныхъ іоновъ:  $\overline{\text{SO}}_4$



Такимъ образомъ мы въ аккумуляторѣ имѣемъ почти полное превращеніе электрической энергіи въ химическую и обратно.

Для опредѣленія электровозбудительной силы аккумулятора нужно въ А (рис. 59, стр. 157) вставить 2 аккумулятора; понятно, что для нормальнаго элемента получается тогда другое нулевое положеніе контакта на мостикѣ.

## § 8. Примѣръ.

Примѣръ: для нормальнаго

элемента получено . . :  $a_0 = 26,1$  см.  $\tau_0 = 1,0185$  вольт.  
для аккумулятора получено:  $a = 52,7$  см.  $\tau = 2,055$  вольт.

Въ заряженномъ состояніи аккумуляторъ имѣеть довольно постоянную электровозбудительную силу въ 2 вольта; послѣ полнаго разряженія она быстро падаетъ. Во избѣжаніе порчи аккумуляторовъ слѣдуетъ соблюдать слѣдующія правила:

I. не разряжать аккумуляторовъ ниже 1.6 вольтовъ;  
II. никогда не оставлять ихъ въ незаряженномъ состояніи;

III. во время заряда и при работѣ не подвергать аккумуляторовъ дѣйствию большей силы тока, нежели

это указано въ предписаніи, присовокупляемомъ заводомъ для даннаго сорта аккумуляторовъ;<sup>1)</sup>

IV. употреблять для наполненія аккумуляторовъ только химически чистую сѣрную кислоту опредѣленной концентрации (уд. в. 1,25).

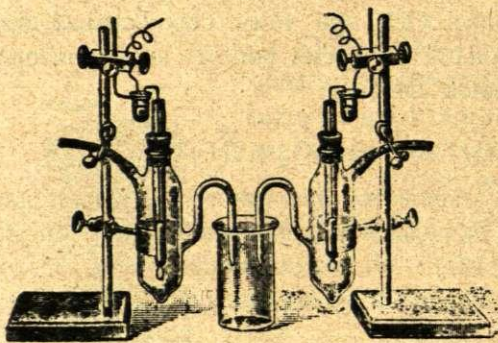


Рис. 65.  
Элементъ Даніеля.

## § 9. Испытаніе элемента Даніеля.

Элементъ Даніеля есть обратимый элементъ съ двумя металлами и съ двумя электролитами, содержащими

<sup>1)</sup> Обыкновенно считаютъ 0.01 амп. на каждый квад. сант. поверхности катода ( $PbO_2$ ).

іоны этихъ металловъ (рис. 65). Металлы — это цинкъ и мѣдь; электролиты — растворы ихъ сѣрнокислыхъ солей:  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  и  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ . Цинкъ амальгамируется чистой ртутью, а мѣдь покрывается электролитическимъ осадкомъ мѣди. Электролиты примѣняются въ видѣ нормальныхъ растворовъ (1 моль соли на 1 литръ) и  $\frac{1}{100}$  нормальныхъ. Оба электролита сообщаются посредствомъ согнутыхъ трубочекъ со стаканчикомъ, наполненнымъ нормальнымъ растворомъ хлористаго калия.

Амальгамированіе цинка производится погруженіемъ чистой цинковой палочки въ растворъ азотнортутной соли  $Hg(NO_3)_2$ , подкисленный  $HNO_3$ , а затѣмъ во ртуть. Послѣ амальгамированія палочку хорошо промываютъ водой и растираютъ амальгаму сухой шерстяной тряпкой. Мѣдь осаждается электролитически на хорошо очищенной мѣдной проволоцѣ (2—3 миллим. діаметра) изъ раствора  $CuSO_4$  токомъ одного аккумулятора. Токъ пропускаютъ въ теченіе 1 минуты и послѣ этого электродъ промываютъ водой. Соли для нормальныхъ растворовъ (по 100 к. с.) взвѣшиваютъ лишь приблизительно (на вѣсахъ для тарированія), такъ какъ разница концентраціи растворовъ мало вліяетъ на электровозбудительную силу элементовъ;  $\frac{1}{100}$  нормальные растворы получаютъ путемъ соотвѣтственнаго разбавленія нормальныхъ растворовъ.

Слѣдуетъ опредѣлить электровозбудительную силу слѣдующихъ комбинацій:

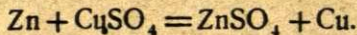
I.	Zn		$\frac{1}{2}$ $ZnSO_4$ — $\frac{1}{2}$ KCl —	$\frac{1}{2}$ $CuSO_4$	Cu
II.	Zn		$\frac{1}{100}$ $ZnSO_4$ — $\frac{1}{2}$ KCl —	$\frac{1}{2}$ $CuSO_4$	Cu
III.	Zn		$\frac{1}{100}$ $ZnSO_4$ — $\frac{1}{2}$ KCl —	$\frac{1}{100}$ $CuSO_4$	Cu
IV.	Zn		$\frac{1}{2}$ $ZnSO_4$ — $\frac{1}{2}$ KCl —	$\frac{1}{100}$ $CuSO_4$	Cu

## § 10. Механизмъ возбужденія тока въ цѣпяхъ Даніеля.

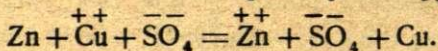
Геніальный основатель электрохиміи А. Вольта усматривалъ источникъ электрическаго тока гальваническихъ элементовъ въ мѣстѣ соприкосновенія двухъ

различныхъ металловъ другъ съ другомъ. Это воззрѣніе оказалось однако несомвѣстимымъ съ принципомъ сохраненія энергіи: источникомъ электрической энергіи въ гальваническомъ элементѣ можетъ быть только энергія химическая, выдѣляющаяся въ свободномъ видѣ при тѣхъ превращеніяхъ, которыя происходятъ во время работы элемента. Поэтому въ настоящее время болѣе вѣроятнымъ является предположеніе, согласно которому токъ возникаетъ въ томъ мѣстѣ, гдѣ происходятъ химическіе процессы, т. е. у электродовъ.

На основаніи гипотезы о существованіи свободныхъ іоновъ можно себѣ составить представленіе о механизмѣ возбужденія тока въ элементѣ Даніеля и другихъ. Реакція, происходящая въ элементѣ Даніеля, выражается уравненіемъ:



Принимая во вниманіе разложеніе солей на іоны, мы можемъ написать вмѣсто предыдущаго уравненія:



Изъ этого уравненія слѣдуетъ, что іоны  $\overset{--}{\text{SO}_4}$  не измѣняются во время реакціи. Слѣдовательно, реакцію эту мы можемъ еще упростить:

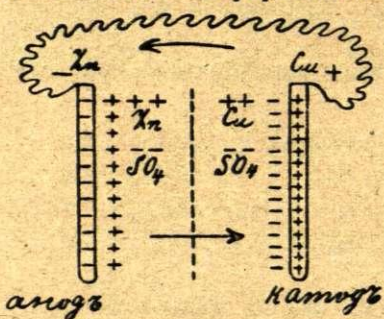
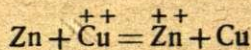
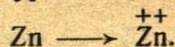


Рис. 66. Механизмъ возникновенія тока въ гальванической цѣпи.



У анода цинкъ растворяется, образуя положительные іоны:  $\overset{++}{\text{Zn}}$  согласно уравненію:



При этомъ растворъ получаетъ положительный зарядъ (отъ  $\overset{++}{\text{Zn}}$  іоновъ  $\overset{++}{\text{Zn}}$ ), а

на цинковой пластинкѣ остается зарядъ отрицательный. Одновременно у катода происходитъ процессъ обратный:

положительные іоны мѣди разряжаются, образуя металлическую мѣдь:



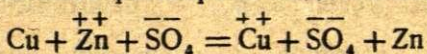
Іоны мѣди сообщаютъ свой зарядъ катоду, который вслѣдствіе этого заряжается положительно, между тѣмъ какъ растворъ остается заряженнымъ отрицательно (отъ избытка іоновъ  $\overline{\text{SO}_4}$ ).

Этотъ процессъ не можетъ однако долго продолжаться: когда разность потенциаловъ у обоихъ электродовъ достигла извѣстнаго предѣла, раствореніе цинка и осажденіе мѣди прекращаются вслѣдствіе того, что іоны цинка притягиваются отрицательнымъ цинковымъ электродомъ, а іоны сѣрной кислоты снова притягиваютъ положительные атомы мѣди. Такимъ образомъ накопленіе отрицательнаго электричества у анода и положительнаго электричества у катода мѣшаетъ дальнѣйшему ходу реакціи.

Но коль скоро мы соединимъ катодъ съ анодомъ металлическимъ проводникомъ, мы этимъ дѣлаемъ возможнымъ обмѣнъ электрическихъ зарядовъ между ними. Положительное электричество мѣди передается цинку, и обратно: отрицательный зарядъ цинка передается мѣди. Тогда оба электрода разряжаются и описанныя выше реакціи могутъ итти непрерывно до полного растворенія цинка или до полного осажденія мѣди. Такимъ образомъ получается постоянный токъ положительнаго электричества, а именно въ проволокѣ отъ мѣди къ цинку а въ элементѣ отъ цинка къ мѣди.

## § II. Осмотическая теорія гальваническихъ цѣпей.

Процессы, происходящіе въ элементѣ Даніеля суть т. н. процессы обратимые; заставляя токъ пройти чрезъ элементъ въ обратномъ направленіи (отъ мѣди къ цинку), мы можемъ вызвать раствореніе мѣди и осажденіе цинка:



Для этого требуется затрата известнаго количества работы.

Слѣдуя примѣру Гельмгольца, Нернстъ приложилъ къ явленіямъ, происходящимъ въ элементѣ Даніеля, принципъ термодинамики, относящійся къ явленіямъ обратимымъ вообще. Принципъ этотъ гласитъ, что работа, производимая обратимымъ процессомъ, не зависитъ отъ пути, по которому система перешла изъ даннаго начальнаго состоянія въ данное конечное состояніе.

Работа, получаемая при переходѣ одного моля вещества изъ раствора, осмотическое давленіе котораго  $= p_1$ , въ другой растворъ, осмотическое давленіе котораго  $= p_2$ , выражается формулой:

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (3),$$

Въ данномъ случаѣ электрическая работа получается при переходѣ 1 моля металлическаго цинка изъ электрода въ растворъ, содержащій іоны цинка. Приписывая металлическому цинку известное давленіе, вызываемое его стремленіемъ къ растворенію („упругость растворенія“) и обозначая величину этого давленія  $P_1$ , а осмотическое давленіе іоновъ  $Zn^{++}$  въ растворѣ  $p_1$ , можемъ вычислить ту максимальную работу, которую можно получить при раствореніи 1 моля цинка:

$$A_1 = RT \ln \frac{P_1}{p_1} \quad (4)$$

Аналогичнымъ образомъ можемъ вычислить работу, которую можно получить при переходѣ 1 моля іоновъ  $Cu^{++}$  въ металлическое состояніе:

$$A_2 = RT \ln \frac{P_2}{p_2} \quad (5)$$

при чемъ  $P_2$  обозначаетъ постоянную упругость растворенія металлической мѣди, а  $p_2$  — осмотическое давленіе іоновъ  $Cu^{++}$  въ растворѣ. Одновременно чрезъ элементъ

проходить количество электричества, равное  $2F$ : по  $1F$  на каждый гр. — эквивалентъ.

Если электровозбудительная сила  $= \pi$ , то электрический токъ можетъ во время растворенія 1 моля цинка и выдѣленія 1 моля мѣди произвести работу:

$$A = \pi \times 2F \quad (6).$$

Согласно II принципу термодинамики, эта работа должна быть равна осмотической работѣ элемента, т. е.

$$\begin{aligned} A &= A_1 + A_2 \\ 2\pi F &= RT \ln \frac{P_1}{p_1} + RT \ln \frac{P_2}{P_2} \\ \pi &= \frac{RT \left( \ln \frac{P_1}{p_1} - \ln \frac{P_2}{P_2} \right)}{2F} \quad (7) \end{aligned}$$

Эта формула служить для вычисленія электровозбудительныхъ силъ обратимыхъ гальваническихъ элементовъ. Для расчета слѣдуетъ выразить  $\pi$ ,  $F$  и  $R$  въ системѣ абсолютныхъ единицъ:

$$\begin{aligned} \pi \text{ вольт.} &= \pi \times 10^8 \text{ с. г. с.} \\ F &= 96540 \times 10^1 \text{ с. г. с.} \\ R &= 8.316 \times 10^7 \text{ с. г. с.} \end{aligned}$$

Для превращенія десятичныхъ логарифмовъ въ натуральные ( $\ln$ ) слѣдуетъ ихъ помножить на модуль  $= 2.303$ .

Подставляя эти величины въ ур. (7), мы получимъ:

$$\begin{aligned} \pi \times 10^8 &= \frac{8.316 \times 10^7 T \left( \log \frac{P_1}{p_1} - \log \frac{P_2}{P_2} \right) \times 2.303}{2 \times 96540 \times 10^1} \\ \pi &= \frac{0.0001985}{2} T \left( \log \frac{P_1}{p_1} - \log \frac{P_2}{P_2} \right) \quad (8). \end{aligned}$$

Принимая во вниманіе, что  $P_1$  и  $P_2$  величины постоянныя, можемъ написать вмѣсто ур. (8)

$$\pi = \frac{0.0001985}{2} T \left( \log \frac{P_1}{P_2} - \log \frac{p_1}{P_2} \right) \quad (9)$$

Изъ этого уравненія слѣдуетъ:

1) что электровозбудительная сила элемента Даниеля зависит от отношенія концентрацій обоихъ электролитовъ  $\frac{P_1}{P_2}$ ; поэтому электровозбуд. силы комбинацій I и III (стр. 163) должны быть равны (если пренебречь измѣненіемъ степени диссоціаціи);

2) что увеличеніе концентраціи  $ZnSO_4$  ( $p_1$ ) уменьшаетъ электровозб. силу элемента; поэтому  $\pi$  комбинаціи IV меньше нежели I и III;

3) что увеличеніе концентраціи  $CuSO_4$  ( $p_2$ ) увеличиваетъ электровозб. силу элемента; поэтому  $\pi$  комбинаціи II больше нежели I и III.

Формула (9) позволяетъ вычислить разности  $\pi_{II} - \pi_{III}$  и  $\pi_{III} - \pi_{IV}$ . Для вычисленія отдѣльныхъ электровозбуд. силъ и непосредственной провѣрки уравненія (8) нужно знать отдѣльныя разности потенціаловъ цинка и мѣди по отношенію къ ихъ растворамъ (ср. слѣдующее упражненіе).

## 23. Отдѣльныя разности потенціаловъ.

### § 1. Нормальный наломелевый электродъ Оствальда.

По теоріи Нернста электровозбудительная сила цѣпей типа элемента Даниеля опредѣляется только избыткомъ „разностей потенціаловъ“ обоихъ металловъ по отношенію къ растворамъ ихъ іоновъ; при этомъ пренебрегаютъ разностью потенціаловъ въ мѣстѣ соприкосновенія обоихъ электролитовъ, такъ что

$$\pi = \pi_1 - \pi_2. \quad (1)$$

Такъ какъ каждая гальваническая комбинація содержитъ 2 металла, то мы всегда получаемъ на 1 неизвѣстное больше, чѣмъ число уравненій, которое можемъ примѣнить для опредѣленія отдѣльныхъ разностей потенціаловъ. Отсюда, однако, слѣдуетъ, что достаточно знать разность потенціаловъ между однимъ металломъ и раство-

оомъ его іоновъ, чтобы опредѣлить потенціалы всѣхъ остальныхъ металловъ; для этой цѣли можно комбинировать этотъ опредѣленный металлъ со всѣми остальными поочередно.

Такимъ пока единственнымъ металломъ, для котораго возможно опредѣлить разность потенціаловъ, является ртуть. Расчетъ основанъ въ этомъ случаѣ на теоріи электрокапиллярныхъ явленій.

Высота уровня ртути въ капиллярномъ электрометрѣ зависитъ отъ разности потенціаловъ между ртутью и электролитомъ (см. упр. 22, стр. 155). Какъ и всѣ остальные металлы, ртуть приобретаетъ въ мѣстѣ соприкосновенія съ электролитомъ извѣстный электрической зарядъ, между тѣмъ какъ электролитъ получаетъ равный зарядъ противоположнаго знака. Если соединить ртуть, находящуюся въ капиллярѣ, съ отрицательнымъ полюсомъ гальваническаго элемента, то мы замѣтимъ поднятіе ртути въ капиллярной трубкѣ. Это доказываетъ, что поверхностное натяженіе ртути отъ отрицательнаго заряда увеличивается. Увеличивая электровозбудительную силу элемента, мы сначала достигаемъ постоянного увеличенія поверхностнаго натяженія; однако, при опредѣленномъ потенціалѣ поверхностное натяженіе достигаетъ предѣла и при дальнѣйшемъ увеличеніи потенціала оно начинаетъ уменьшаться. Предполагаютъ, что предѣльное поверхностное натяженіе получается тогда, когда разность потенціаловъ ртути и электролита равна нулю, ибо

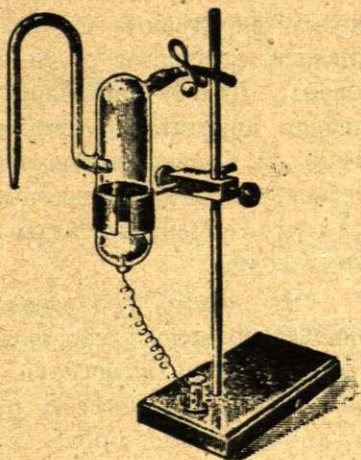


Рис. 67.

Нормальный каломелевый электродъ  
Оствальда.

электрической зарядъ, какъ положительный, такъ и отрицательный, противодействуетъ силѣ поверхностнаго натяженія, стремясь расширить поверхностный слой.

Этимъ путемъ и нѣсколькими другими методами можно опредѣлить, съ извѣстной степенью вѣроятности, разность потенциала ртути по отношенію къ раствору ея іоновъ. Далѣе, комбинируя ртутный электродъ съ какимъ-нибудь другимъ электродомъ, можно на основаніи уравненія (1) найти потенциалъ послѣдняго. Для практическихъ опредѣленій чрезвычайно удобенъ нормальный каломелевый электродъ, составленный Оствальдомъ.

Въ сосудъ, изображенный на рис. 67, впаяна платиновая проволока, составляющая одинъ полюсъ элемента. На дно сосуда наливаютъ слой ртути (около 5 мм.) и покрываютъ его смѣсью ртути съ каломелемъ и нормальнымъ растворомъ хлористаго калия. Эту смѣсь слѣдуетъ заранѣе нѣсколько разъ промывать нормальнымъ растворомъ KCl для удаленія загрязненій. Послѣ этого весь сосудъ наполняется нормальнымъ растворомъ хлористаго калия и комбинируется со вторымъ электродомъ, какъ это показано на рис. 65. Боковая резиновая трубочка съ зажимомъ служитъ для вытѣсненія жидкости чрезъ соединительную трубочку.

Измѣряютъ электровозбудительную силу слѣдующихъ комбинацій:

- |      |    |  |            |   |                                   |  |    |
|------|----|--|------------|---|-----------------------------------|--|----|
| I.   | Hg |  | HgCl + KCl | — | $\frac{1}{1}$ ZnSO <sub>4</sub>   |  | Zn |
| II.  | Hg |  | HgCl + KCl | — | $\frac{1}{100}$ ZnSO <sub>4</sub> |  | Zn |
| III. | Hg |  | HgCl + KCl | — | $\frac{1}{1}$ CuSO <sub>4</sub>   |  | Cu |
| IV.  | Hg |  | HgCl + KCl | — | $\frac{1}{100}$ CuSO <sub>4</sub> |  | Cu |

Въ первыхъ двухъ элементахъ ртуть является положительной, въ двухъ остальныхъ — отрицательной.

Разность потенциала между ртутью и растворомъ (HgCl +  $\frac{1}{1}$  KCl) принимаютъ равной:

$$\pi_{\text{Hg}} - \pi_{\text{HgCl}} = +0.560 + 0.0006(t-18) \quad (2)$$

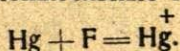
Такимъ образомъ при комнатной температурѣ мы получаемъ на основаніи ур. (1):

$$\begin{aligned}\pi &= \pi_1 - 0.560 \\ \pi_1 &= \pi + 0.560\end{aligned}\quad (3)$$

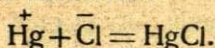
такъ какъ произведеніе  $0,0006(t-18)$  въ этомъ случаѣ  $= 0$

### § 3. Электроды второго рода.

Механизмъ возбужденія тока въ металлическихъ электродахъ состоитъ въ образованіи положительныхъ іоновъ или въ ихъ поглощеніи. Такъ цинковый электродъ въ элементѣ Даніеля образуетъ іоны  $Zn^{++}$ , а мѣдный электродъ въ томъ же элементѣ поглощаетъ іоны  $Cu^{++}$ . Въ нормальномъ электродѣ Оствальда мы имѣемъ однако дѣло съ электродомъ другого рода. Предположимъ, что этотъ электродъ является отрицательнымъ полюсомъ гальванической комбинаціи. Тогда ртуть растворяется, образуя положительные іоны:  $Hg^+$



Но въ виду того, что растворъ насыщенъ труднорастворимой  $HgCl$ , іоны  $Hg^+$  въ присутствіи избытка іоновъ  $\bar{Cl}$  (отъ  $KCl$ ) не могутъ существовать въ свободномъ видѣ, такъ какъ образуется каломель:



Въ результатѣ вмѣсто образованія положительныхъ іоновъ  $Hg^+$  мы наблюдаемъ исчезновеніе отрицательныхъ іоновъ:  $\bar{Cl}$ . Нормальный ртутный электродъ является какъ бы хлорнымъ электродомъ, обнаруживающимъ извѣстную упругость растворенія хлора. Последнюю легко вычислить на основаніи формулы Нернста (стр. 167). Разность потенциаловъ ртути и электролита  $HgCl + \frac{1}{2}$  норм.  $KCl$  равна:

$$\pi_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_1}{p_1} \quad (4)$$

гдѣ  $P_1$  обозначаетъ упругость растворенія ртути, а  $p_1$  осмотическое давленіе іоновъ  $\text{Hg}^+$ . На основаніи закона дѣйствія массъ произведеніе изъ концентрации іоновъ  $\text{Hg}^+$  на концентрацію іоновъ  $\bar{\text{Cl}}$  должно быть въ насыщенномъ растворѣ постоянно. Обозначая осмотическое давленіе іоновъ  $\bar{\text{Cl}}$  черезъ  $p_2$ , имѣемъ слѣдовательно:

$$p_1 \times p_2 = K.$$

Откуда 
$$p_1 = \frac{K}{p_2}$$

А потому ур. (4) принимаетъ видъ

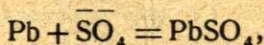
$$\pi_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_1 \times p_2}{K}$$

Обозначая: 
$$\frac{K}{p_1} = P_2$$

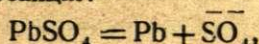
находимъ: 
$$\pi_1 = -\frac{RT}{F} \ln \frac{P_2}{p_2} \quad (5)$$

$P_2$  обозначаетъ въ этомъ уравненіи упругость растворенія нормального электрода относительно іоновъ  $\bar{\text{Cl}}$ . Изъ ур. (5) слѣдуетъ, что потенциалъ нормального электрода зависитъ отъ концентрации раствора хлористаго калия; а именно: при увеличеніи послѣдней потенциалъ увеличивается.

Электроды второго рода получаютъ при всѣхъ комбинаціяхъ металловъ съ электролитами, аніонъ которыхъ съ іонами металла образуетъ нерастворимую соль. Такъ напр. анодъ свинцоваго аккумулятора (свинецъ въ сѣрной кислотѣ) можно разсматривать какъ электродъ обратимый относительно іоновъ  $\bar{\text{SO}}_4$ : во время работы образуется  $\text{PbSO}_4$  по ур.:



т. е. іоны  $\overline{\overline{\text{SO}_4}}$  исчезаютъ, а во время заряда происходитъ обратная реакція:



т. е. іоны  $\overline{\overline{\text{SO}_4}}$  образуются.

Аналогично можно разсматривать катодъ аккумулятора ( $\text{PbO}_2$ ) какъ электродъ обратимый относительно іоновъ  $\overline{\text{OH}}$  (изъ воды). Подобную же роль играютъ и другіе деполяризаторы: напр.  $\text{MnO}_2$  въ элементъ Лекланше. Всѣ они образуютъ отрицательные іоны  $\overline{\text{OH}}$  или — что одно и то же — поглощаютъ положительные іоны  $\overset{+}{\text{H}}$ .

### § 3. Абсолютные потенціалы элементовъ.

Зная потенціалъ нормальнаго электрода, можно было опредѣлить потенціалы различныхъ другихъ металловъ (и не-металловъ) противъ различныхъ электролитовъ. Изъ таблицы такихъ потенціаловъ можно заранѣе опредѣлить электровозбудительную силу всевозможныхъ гальваническихъ комбинацій. Обыкновенно эти величины относятся къ нормальнымъ растворамъ іоновъ данныхъ элементовъ. Измѣренные такимъ образомъ потенціалы носятъ названіе абсолютныхъ потенціаловъ.

Таблица абсолютныхъ потенціаловъ  
элементовъ

(по Уильсморъ—Оствальду)

Калій	+ (2,92) вольт.	Водородъ	— 0,277 вольт.
Натрій	+ 2,54 "	Мѣдь	— 0,606 "
Кальцій	+ 2,28 "	Ртуть	— 1,027 "
Магній	+ 1,214 "	Серебро	— 1,048 "
Алюминій	+ 0,999 "	Платина	<— 1,140 "
Цинкъ	+ 0,493 "	Золото	<— 1,356 "
Кадмій	+ 0,143 "	Хлоръ	— 1,694 "
Желѣзо	+ 0,063 "	Бромъ	— 1,270 "
Никкель	— 0,049 "	Іодъ	— 0,797 "
Свинець	— 0,129 "	Кислородъ	— 1,396 "

Изъ этой таблицы можно вычислить электровозбудительную силу любой комбинаціи двухъ различныхъ металловъ противъ нормальныхъ растворовъ ихъ солей. Такъ для элемента Даніеля получаемъ:

$$\pi = 0,493 - (-0,606) = 1,099 \text{ вольт.}$$

Опытъ даетъ намъ число = 1,10 вольт.

Въ выше приведенной таблицѣ металлы слѣдуютъ другъ за другомъ въ томъ же порядкѣ, въ какомъ они вытѣсняють другъ друга изъ растворовъ ихъ солей. „Потенціалъ“ такимъ образомъ является мѣриломъ химическаго сродства элементовъ другъ къ другу, или — точнѣе — ихъ электросродства (Абеггъ).

## 24. Концентраціонныя пары.

### § I. Формула Нерста.

Разсматривая электровозбудительную силу гальваническихъ элементовъ, мы принимали до сихъ поръ во вниманіе только разности потенциаловъ между электродами и электролитами, оставляя въ сторонѣ вопросъ о разности потенциаловъ между двумя электролитами (напр.  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{CuSO}_4$  въ элементѣ Даніеля). Обыкновенно эта разность не имѣетъ большого значенія; она уменьшается еще больше, если между обоими электролитами вставить растворъ хлористаго калия.

Простой примѣръ для опредѣленія разности потенциаловъ между жидкостями представляютъ цѣпи, составленныя изъ двухъ одинаковыхъ электродовъ, погруженныхъ въ два раствора одного и того же электролита неодинаковой концентраціи, напр.



Если чрезъ проволоку, соединяющую оба электрода другъ съ другомъ, проходятъ 96540 кулоновъ (=1F), то у анода растворится 1 гр.-эквивалентъ серебра, и то же количество серебра выдѣлится въ то же время

на катодѣ. Весь процессъ сводится въ такомъ элементѣ къ переносу извѣстнаго количества азотносеребряной соли изъ раствора большей концентрации ( $1/1$ ) въ растворъ меньшей концентрации ( $1/10$  н.). Положительный токъ въ элементѣ идетъ въ этомъ случаѣ отъ концентрированного раствора къ разбавленному. Такіе элементы носятъ названіе концентраціонныхъ. Они представляютъ самый простой типъ машинъ для превращенія осмотической работы въ электрическую.

Такъ какъ процессы, происходящіе въ концентраціонномъ элементѣ, принадлежатъ къ числу обратимыхъ, то къ нимъ можно примѣнить II начало термодинамики (ср. стр. 166) и вычислить максимальную работу, производимую въ концентраціонномъ элементѣ. Электрическая работа равна  $\pi F$  — на каждые 96540 единицъ электричества, производимыхъ элементомъ.

Еслибъ кромѣ растворенія серебра у анода и его выдѣленія у катода въ цѣпи не происходили бы никакія другія явленія, то при раствореніи и выдѣленіи одного моля іоновъ серебра мы получили бы работу

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}, \quad (1)$$

гдѣ  $p_1$  обозначаетъ осмотическое давленіе концентрированного раствора  $\text{AgNO}_3$ , а  $p_2$  — осмотическое давленіе разбавленного раствора.

Но одновременно съ процессами растворенія и выдѣленія іоновъ серебра совершается переносъ іоновъ серебра и іоновъ  $\text{NO}_3$ . Измѣненіе концентраціи азотнокислаго серебра, вызванное переносомъ іоновъ, мы можемъ вычислить, зная число переноса  $\text{AgNO}_3$ .

Если  $u$  обозначаетъ подвижность положительнаго іона ( $\text{Ag}^+$ ),  $v$  — подвижность отрицательнаго іона ( $\text{NO}_3^-$ ), то во время пропусканія тока при раствореніи 1 эквивалента серебра къ катоду приходитъ  $\frac{u}{u+v}$  эквивалента

іоновъ  $\text{Ag}^+$  и столько же іоновъ  $\text{NO}_3^-$ , а къ аноду  $\frac{v}{u+v}$  эквивалента іоновъ  $\text{NO}_3^-$  и столько же іоновъ  $\text{Ag}^+$ .

Слѣдовательно, въ дѣйствительности переносится изъ концентрированного раствора азотнокислаго серебра въ разбавленный не одинъ эквивалентъ іоновъ серебра, а меньше; именно:

$$1 - \frac{u}{u+v} = \frac{v}{u+v}$$

Одновременно къ катоду переносится равное количество іоновъ  $\text{NO}_3^-$ . Работа, производимая при этомъ, равна:

$$A = \frac{2v}{u+v} RT \ln \frac{p_1}{p_2} = \pi \times 96540 \quad (2)$$

Отсюда вычисляемъ электровозбудительную силу концентраціоннаго элемента по формулѣ:

$$\pi = \frac{2v}{u+v} \frac{RT}{96540} \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (3)$$

Подставляя на мѣсто R его численное значеніе (въ электрическихъ единицахъ)<sup>1)</sup> и замѣняя натуральные логарифмы обыкновенными, получаемъ для одновалентнаго катіона:

$$\pi = \frac{0,000198 \times 2v}{u+v} T \log \frac{p_1}{p_2} \text{ вольт.} \quad (4)$$

Аналогичнымъ образомъ выводится формула для вычисленія электровозбудительной силы концентраціоннаго элемента, обратимаго относительно аніона, напр :

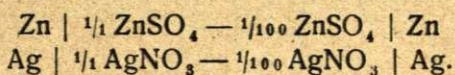


$$\pi = \frac{0,000198 \times 2u}{u+v} T \log \frac{p_1}{p_2} \text{ вольт.} \quad (5)$$

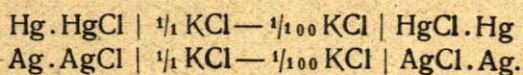
<sup>1)</sup> Lürke-Bose, Grundzüge d. Elektrochemie, стр. 136. Берлинъ 1907.

## § 2. Примѣры.

Для провѣрки формулы (4) измѣряемъ электровозбудительную силу слѣд. комбинацій:



Для провѣрки формулы (5) составляемъ слѣдующія элементы:



Величины  $u$  и  $v$  находимъ по табл. стр. 130.





## Указатель авторовъ.

	Стр.
Аббе . . . . .	60, 61
Абегъ . . . . .	174
Авогадро . . . . .	1
Альшуль . . . . .	14, 15
Аррениусъ 42, 98, 111, 112, 124,	128
Бабо . . . . .	42
Барусъ . . . . .	105, 106
Бекманъ 24, 25, 30, 32, 33, 34,	44, 50, 93
Бертело . . . . .	84
Берцелусъ . . . . .	74
Благдень . . . . .	41
Бодень . . . . .	93
Бозе . . . . .	176
Брюль . . . . .	58
Бунзень . . . . .	6
Ваге . . . . .	69, 85
Вальденъ . . 21, 81, 111, 130, 140	
Вантъ-Гоффъ 21, 34, 40, 42, 47,	48, 69, 84, 88, 129
Вейнгольдъ . . . . .	159
Вестонъ . . . . .	151, 152
Вильгельми . . . . .	69
Витстонъ . . . . .	104, 121
Вольта . . . . .	163
Вюльнеръ . . . . .	42
Ге-Люссакъ . . . . .	5
Гельмгольцъ . . . . .	166
Гессъ . . . . .	98
Гитторфъ . . . . .	129, 144
Гледстонъ . . . . .	52
Греемъ . . . . .	5
Гульдбергъ . . . . .	69, 85
Даниель . . . . 162, 164, 166, 168	
Де-Копте . . . . .	41
Дель . . . . .	52
Дюэмъ . . . . .	9
Завидзкій . . . . .	51

	Стр.
Канонниковъ . . . . .	58
Кайете . . . . .	8
Кирхгофъ . . . 103, 106, 110, 116	
Кларкъ . . . . .	151
Кольраушъ . . 111, 112, 129, 131	
Кюнень . . . . .	16
Ландсбергеръ . . . . 50, 51, 52	
Ландольтъ . . . . .	22
Лебель . . . . .	21
Лекланше . . . . 159, 161, 173	
Лешателье . . . . .	88
Липпихъ . . . . .	22, 24
Липпманъ . . . . .	155
Лоренцъ, Г. . . . .	52
Лоренцъ, Л. . . . .	52
Лугининъ . . . . .	90
Люпке . . . . .	176
Лютеръ . . . . 26, 109, 156, 157	
Матіасъ . . . . .	8
Мейеръ, В. . . . .	1, 2, 5
Менделѣевъ . . . . .	18, 95
Моръ . . . . .	11
Нернстъ 35, 43, 89, 166, 168,	171, 174
Обахъ . . . . .	132
Омъ . . . . .	102, 114
Оствальдъ 18, 19, 26, 27, 43,	109, 111, 112, 125, 126, 128,
130, 131, 140, 168, 169, 170,	171, 173
Пеанъ Сентъ-Жиль . . . . .	84
Поггендорфъ . . . . .	149
Пульфрихъ 53, 54, 56, 59, 60, 63	
Пфэфферъ . . . . .	34
Рауль . . . . 29, 32, 40, 42, 46, 48	
Рудольфи . . . . .	129
Румкорфъ . . . . .	110
Рюдорфъ . . . . .	41

	Стр.		Стр.
Сенъ Жиль . . . . .	84	Фольгартъ . . . . .	81
Томсенъ . . . . .	95	Штрогаль . . . . .	105, 106
Троутонъ . . . . .	49	Щукаревъ . . . . .	90
Уильсморъ . . . . .	173	Этель . . . . .	146
Уокеръ . . . . .	50, 51, 52	Юлетъ . . . . .	159
Фарадэй . . . . .	101		

## Предметный указатель.

	Стр.
Абсолютныя единицы . . .	167
Абсолютные потенциалы элементов . . . . .	173
Азотная кислота: теплота нейтрализации 98; титровальный вольтметр 145; число переноса ионов . . . . .	148
Азотнокислый ионъ: подвижность . . . . .	130
Азотнатриевая соль: растворъ для титровальнаго вольтметра . . . . .	145
Азотнортутная соль: растворъ для очистки ртути 158	
Азотносеребряная соль: концентрационные элементы 174; число переноса ионов . . . . .	146, 143
Аккумуляторъ 160; анодъ 172; катодъ 173; правила употребленія 162; реакціи . . . . .	172
Активированныя частицы . . . . .	124
Активные оптически тѣла . . . . .	21
Алюминій: абсолютный потенциалъ . . . . .	173
Амальгама: кадмія для нормальнаго элемента 151; цинка для эл. Кларка . . . . .	151
Амальгамированіе цинка . . . . .	163
Амміакъ: въ дистиллированной водѣ . . . . .	118
Аммоній: подвижность іона . . . . .	130
Амперъ . . . . .	101
Анцилинъ: эбуллиоскопическая постоянная . . . . .	49
Анионъ: опредѣленіе 151; подвижность 130; число переноса . . . . .	144
Анодная жидкость: измѣненіе концентрации во время электролиза . . . . .	148
Анодная поляризація электрометра . . . . .	156

	Стр.
Анодъ: опредѣленіе 151; въ аккумуляторѣ 172; въ вольтметрѣ . . . . .	145
Аномалии молекулярныхъ вѣсовъ . . . . .	41, 51
Антиподы оптическіе . . . . .	21
Асимметрической атомъ углерода . . . . .	21
Астатическій гальванометръ . . . . .	106
Атомное преломленіе элементовъ . . . . .	58, 59
Атомность ионовъ: увеличеніе электропроводности 130; катионовъ . . . . .	140
Ацетонъ: какъ растворитель въ эбуллиоскопіи 44; эбуллиоскопическая постоянная . . . . .	46, 49
Барій: подвижность іона . . . . .	130
Бензолъ: какъ растворитель въ криоскопіи 29; криоскопическая постоянная 37; эбуллиоскопическая постоянная . . . . .	49
Безконечное разбавленіе 121, 124, 129	
Бимолекулярныя реакціи . . . . .	79
Бромистоводородная кислота: теплота нейтрализаціи . . . . .	98
Бромистый этиленъ: молекулярный вѣсъ въ ацетонѣ 46; эбуллиоскопическая постоянная . . . . .	49
Бромъ: абсолютный потенциалъ 173; атомная рефракція 59; подвижность іона 130	
Бутылка для храненія: баритовой воды 76; ртути . . . . .	159
Величина: F 101; въ абсолютныхъ единицахъ . . . . .	167
Величина: i . . . . .	40
Величина: R 1; въ абсолютныхъ единицахъ . . . . .	167

	Стр.
Величина $a$ : . . . . .	40, 124
Величины $\frac{a}{1000-a}$ : . . . . .	132
Взрывчатая вещества . . . . .	87
Взвѣшиваніе стеклянныхъ со- судовъ . . . . .	19
Витстоновъ мостикъ: 104; калиброванное 101; при- мѣненіе для опредѣленія электровозбудительной си- лы 149; таблица попра- вокъ . . . . .	132
Включитель тока . . . . .	154
Влага: каталитическое вліяніе	84
Вода: для опредѣленія эле- ктропроводности 118; кат- алитическое вліяніе 84; коэффициентъ преломленія 56; криоскопическая посто- янная 37; очистка для опре- дѣленія электропроводно- сти 118; степень диссоціа- ции 99; теплоемкость 92; упругость пара 4; эбуллиско- пическая постоянная 49; электропроводность удѣль- ная . . . . .	118
Водные растворы: темпера- тура замерзанія 37; пре- ломленіе свѣта . . . . .	52
Водородъ: абсолютный по- тенціалъ 173; атомная ре- фракція 59; электрохими- ческой эквивалентъ 101; каталитическое дѣйствіе іо- новъ 75; подвижность іо- новъ . . . . .	130
Вольтметръ: мѣдный 146; титровальный . . . . .	144
Вольтъ: опредѣленіе . . . . .	102
Воспламененіе . . . . .	87
Вращеніе плоскости поляри- заціи 21, 72; конечное 73; начальное 73; сахара . . . . .	25
Время истеченія: газомъ 5; пипетокъ . . . . .	135
Второе начало термодина- мики . . . . .	35
Вторичный токъ . . . . .	112
Вычисленіе: криоскопической постоянной 34; эбуллиско- пической постоянной . 46, 49	46, 49
Вѣсы Мора . . . . .	11

	Стр.
Газовая постоянная 1, 35, 36; въ абсолютныхъ единицахъ	167
Газовый законъ . . . . .	1, 35
Газы . . . . .	1
Гальваническія комбинаціи .	173
Гальванической элементъ: ос- мотическая теорія 165; электровозбудительная сила	149
Гальванометръ . . . . .	106, 153
Гидраты: въ растворѣ . . . . .	95
Гидроксиль: вліяніе на диссо- цирующую способность растворителей 50; атомная рефракція 59; подвижность іона . . . . .	130
Гидролизъ: солей 75; эфи- ровъ . . . . .	75
Гипотеза электролитической диссоціаціи . . . . .	124
Гиротропъ . . . . .	157
Глюкоза . . . . .	72
Давленіе: критическое 15, 17; осмотическое 34, 42, 47, 166	166
Двигатель воздушный . . . . .	26
Двойная связь: рефракція	59
Двумолекулярныя реакціи 78, 81	81
Двуосновныя кислоты: эле- ктропроводность солей . . . . .	140
Двухромовокалиевая соль: растворъ для промыванія пипетокъ . . . . .	137
Деполаризаторы . . . . .	159, 173
Діаграмма поправокъ для витстонова мостика . . . . .	109
Діаметръ прямой . . . . .	8
Динамика химическая . . . . .	68
Диссоціація / электролитиче- ская 37, 42, 98; воды 99; постоянная: К 126; сла- быхъ кислотъ 121, 125; степень . . . . .	123, 124
Дифференціальныи квоціентъ скорости реакціи . . . . .	70
Дѣйствіе массъ . . . . .	86
Единицы: объема 18; эле- ктрической 101; сопроти- вленія 102; электровозбу- дительной силы 102; абсо- лютныя . . . . .	167
Емкость сосудовъ для опре- дѣленія электропроводно- сти . . . . .	111, 116

	Стр.
Жельзо: абсолютный потенциал . . . . .	173
Жидкости: потенциал . . . . .	174
Законъ: газовый 35; дѣйствія масъ 86, 125; кинетики 69, 82; Кирхгофа 103, 110; Кольрауша 129; Ома 102; Оствальда 125; повышенія температуры кипѣнія 47; подвижного равновѣсія 88; пониженія температуры замерзанія 29; разбавленія 125; разбавленія крѣпкихъ электролитовъ 128; разбавленія: отступленія 128; развѣтвленія тока 103; Рауля 29, 47; Фарадѣя 101	
Золото: абсолютный потенциал . . . . .	173
Инверсія сахара . . . . .	68, 71
Инвертный сахаръ . . . . .	72
Интегрированіе уравненій скорости реакцій . . . . .	71
Истеченіе пипетокъ . . . . .	135
Источники тока . . . . .	163
Иодноватая кислота: подвижность аніона . . . . .	130
Иодъ: абсолютный потенциал 173; подвижность іона 130; атомная рефракція . . . . .	59
Ионизація 96; теплота . . . . .	100
Іоны: 39, 124; количество і. 124; концентрація і. 125; переносъ і. 129; подвижность і. 129, 143; скорости і. 143; число переноса і. 143; і. азотной кислоты: число переноса 148; і. водорода: количество 78; каталитическое дѣйствіе 75; і. серебра: число переноса . . . . .	148
Кадмій: абсолютный потенциал 173; нормальный элементъ . . . . .	151, 153
Калиброваніе: витстонова мостика 101, 105, 110; пипетокъ . . . . .	135

	Стр.
Калій: абсолютный потенциал 173; подвижность іоновъ . . . . .	130
Каломелевый электродъ . . . . .	168
Калориметръ 89; теплоемкость к. . . . .	92
Калорія . . . . .	89
Кальцій: абсолютный потенциал 173; подвижность іоновъ . . . . .	130
Капиллярный электрометръ 155; э. Лютера . . . . .	156
Капиллярныя свойства ртути 155	
Карбониль: атомная рефракція . . . . .	59
Катализаторъ . . . . .	74
Катализъ . . . . .	74, 75
Каталитическое дѣйствіе: кислотъ 74; водородныхъ іоновъ 78; платины 74; платиновой черни . . . . .	113
Катионъ 151; валентность к. 140; подвижность к. 130; числа переноса . . . . .	144
Катодъ 151; въ аккумуляторъ . . . . .	173
Катушка . . . . .	111
Кислородъ: абсолютный потенциал 173; атомная рефракція . . . . .	59
Кислоты: диссоціація к. 40, 121, 124; основность 140; теплота нейтрализаціи 97; увеличеніе электропроводности солей 140; электропроводность при безконечномъ разбавленіи 129; крѣпкія к.: законъ разбавленія 128; теплота нейтрализаціи 98; органическія к.: предѣльная электропроводность 129, 131; слабыя к. теплота нейтрализаціи . . . . .	99
Количество: іоновъ 124; электричества 101; абсолютная единица . . . . .	167
Комбинаціи: гальваническія 173	
Коммутаторъ . . . . .	157
Компенсаторъ въ приборъ Аббе . . . . .	61
Компенсационный методъ Погендорфа . . . . .	149
Конечное вращеніе . . . . .	73

	Стр.
Конечный титръ . . . . .	77
Контактныя дѣйствія . . . . .	75
Концентрационные элементы 174; электровозбудитель- ная сила . . . . .	175
Концентрація: ионовъ 125; реагирующихъ веществъ . . . . .	69
Корректуръ витстонова мо- стика . . . . .	109
Коэффициентъ: преломленія воды 56, 57; преломленія воздуха 55; преломленія призмы въ рефрактометрѣ Пульфриха 57; прело- мленія растворовъ 52, 58; преломленія стекла 57; ре- фрактометръ Аббе . . . . .	60
Коэффициентъ расширения: газовъ 5; стекла . . . . .	11
Коэффициентъ скорости реак- цій . . . . .	73
Кривыя: плотностей 8, 14; температуръ при термохи- мическихъ измѣреніяхъ . . . . .	91
Критическое давленіе . . . . .	8, 14
Критическая плотность . . . . .	8, 10
Критическая температура 8, 14; чистыхъ жидкостей . . . . .	17
Критическая точка . . . . .	8
Критическое явленіе . . . . .	9, 15
Криоскопическій методъ 29; въ водныхъ растворахъ 37; примѣненія . . . . .	50
Круговой процессъ 35; при испареніи растворовъ . . . . .	47
Крѣпость кислотъ . . . . .	75
Кулонъ . . . . .	101
Лампа натріевая . . . . .	24
Латунь: удѣльная теплота . . . . .	93
Литій: подвижность іона . . . . .	130
Литръ-атмосфера: отношеніе къ калоріи . . . . .	36
Магній: абсолютный потен- ціалъ 173; подвижность іоновъ . . . . .	130
Максимальная работа . . . . .	175
Марганцовокаліевая соль: растворъ для промыванія пилетокъ . . . . .	137
Металлы: абсолютные потен- ціалы . . . . .	173

	Стр.
Метиловоуксусный эфиръ: омыленіе . . . . .	75
Методъ компенсационный Поггендорфа . . . . .	149
Механизмъ: возбужденія то- ка 163; реакцій . . . . .	83
Минимумъ: звука въ телефонѣ	110
Модуль натуральныхъ логар- ифмовъ . . . . .	74, 167
Молекулярный: м. въсь бен- зола въ состояніи пара 4; по плотности пара 1; по пониженію температуры замерзанія 29; по повы- шенію температуры кипѣ- ніи 43; м. концентрація 29, 43, 48; м. повышеніе тем- пературы кипѣнія 43, 48; м. пониженіе температуры замерзанія 37; м. прело- мленіе 53; м. преломленіе растворовъ солей 58; м. теплота испаренія 48, 49; м. электропроводность . . . . .	121
Мостики Витстонова: кал- либированіе . . . . .	101
Мѣль: абсолютный потен- ціалъ 173; вольтметръ 146; подвижность ионовъ 130; удѣльная теплота 93; м. электролитическая 163; электрохимическій эквива- лентъ м. . . . .	101
Мѣтка: наведеніе . . . . .	135
Насосъ электрической . . . . .	26
Натрій: абсолютный потен- ціалъ 173; подвижность іоновъ 130; приготовленіе раствора NaOH изъ н. 143; н. лампа 24; н. пламя 22, 53; н. соли: электропровод- ность . . . . .	140
Натуральные логарифмы 74, 167	
Натяженіе поверхностное ртути . . . . .	155
Нафталинъ: молекулярный въсь въ бензолѣ 32; крио- скопическая постоянная 37	
Начала термодинамики: пер- вое 164; второе 35, 47; примѣненіе къ concentra- ціоннымъ элементамъ . . . . .	175

	Стр.
Начальная: концентрация 71; н. температура калори- метра 90; н. вращение . . .	72
Нейтрализация: схема 99; тепловой эффект . . . . .	96
Никкель: абсолютный потен- циалъ 173; удѣльная те- плота . . . . .	92
Николь . . . . .	22
Нитробензолъ: криоскопиче- ская постоянная . . . . .	37
Ноніусъ 23; въ рефракто- метрѣ Пульфриха . . . . .	56
Нормальный: н. электродъ 168; н. элементы . . . . .	102, 150
Нулевая точка: въ поляри- метрѣ 23; въ рефракто- метрѣ . . . . .	57, 60
Обратимый: процессъ въ термодинамикѣ 35, 47; въ элементѣ Даниеля 165; въ элементѣ концентра- ціонномъ 175; о. реакціи 84; о. элементы . . . . .	162, 167
Объемъ: одного грамма воды 18; пикнометра . . . . .	19
Объемная теплосмкость . . . . .	93
Одномолекулярная реакціи 71, 78	
Одноосновныя кислоты: эле- ктропроводность солей . . . . .	140
Омъ . . . . .	102
Оптическія антиподы . . . . .	21
Органическія кислоты . . . . .	129
Органическія основанія . . . . .	129
Осмотическое: давленіе 34, 42, 47, 166; о. работа 47; въ концентраціонномъ эле- ментѣ 175; о. теорія галь- ваническихъ цѣпей . . . . .	165
Основанія: диссоціація эле- ктролитическая 40, 124; о. крѣпкія: законъ разба- вленія 128; о. органическія: электропроводность 129; теплота нейтрализаціи 98; о. слабыя: теплота нейтра- лизаціи . . . . .	99
Основность кислотъ . . . . .	140
Остальдовскій аппаратъ для очистки ртути . . . . .	158
Относительное пониженіе упругости пара . . . . .	46

	Стр.
Отступленія отъ закона раз- бавленія . . . . .	128
Очистка ртути . . . . .	158
Перегрѣваніе жидкостей . . . . .	51
Перекиси: п. марганца, какъ деполяризаторъ 159, 173; п. свинца въ аккумуля- торѣ . . . . .	160, 173
Переносъ: тока въ электро- литахъ 39, 124; п. іоновъ 129, 143; въ concentra- ціонномъ элементѣ . . . . .	175
Переохлажденіе: бензола 31; воды . . . . .	38
Переохлажденное состояніе . . . . .	31
Пикнометръ: для опредѣле- нія плотности 18, 19; для опредѣленія молекуляр- ныхъ вѣсовъ . . . . .	31, 45
Пипетки: время истеченія 135; приготовленіе 135; про- вѣрка 137; промываніе 137; для опредѣленія эле- ктропроводности 122; съ электродами . . . . .	114
Платина: абсолютный потен- циалъ 173; каталитическое дѣйствіе 74; удѣльная те- плота . . . . .	93
Платинированіе электродовъ . . . . .	113
Платиновая чернь . . . . .	113
Плоскость поляризаціи . . . . .	21
Плотность: воды 19, 20; газовъ 5; жидкостей 17; паровъ 1; подъ умень- шеннымъ давленіемъ . . . . .	5
Поверхностное натяженіе ртути . . . . .	155
Повышеніе температуры ки- пѣнія . . . . .	43, 47
Подвижность іоновъ 129; отношеніе п. . . . .	129
Показатель преломленія сте- кла 63; призмы въ рефра- ктометрѣ 63; таблица для рефрактометра Пульфриха . . . . .	63
Полимерія . . . . .	37, 50
Полимолекулярныя реакціи: уравненіе скорости . . . . .	82
Полупроницаемая перепонка 34; п. поршень . . . . .	47
Полуѣтневые аппараты . . . . .	22, 23

	Стр.
Поляризаторъ . . . . .	22
Поляризационный: аппаратъ 22; п. трубка . . . . .	23, 25
Поляризація: свѣта 21; эле- ктрическая 111; п. катода 160; п. ртути въ капилляр- номъ электрометрѣ 156; электрометра . . . . .	156
Поляризованный свѣтъ . . . . .	21
Поляриметръ . . . . .	23
Пониженіе: температуры за- мерзання растворовъ 29; растворовъ солей 37, 124; п. упругости пара 42, 46, 124	124
Поправка на электропровод- ность воды . . . . .	120, 142
Порядокъ реакцій . . . . .	71, 81
Постоянная: газовая 35; въ абсолютныхъ единицахъ 167; п. диссоціаціи 126; п. интегрированія въ урав- неніи скорости реакціи 71; п. К повышенія темпера- туры кипѣнія 49; п. К пониженія температуры замерзання 34, 37; п. химическаго равновѣсія 86, 88; п. сродства 126, 128; п. температура 26; п. въ уравненіи Гроутона 49; въ формулѣ Оствальда и Вальдена . . . . .	140
Потенціалъ электрической 103; абсолютный элемен- товъ 173; между жидко- стями 174; п. металловъ 173; разность п. 168; п. ртути . . . . .	170
Правило Оствальда и Вальдена 130, 140; п. употребленія аккумулято- ровъ . . . . .	162
Превращеніе энергіи электри- ческой въ химическую . . . . .	161
Предѣльная электропровод- ность . . . . .	121, 124, 129
Преломленіе: свѣта 52; п. атомное элементовъ 59; п. молекулярное 53; п. сколь- зящаго луча 55, 56; п. свѣта: таблица показателей 63	63
Приборъ: Бекмана: . . . . .	30, 44
Прививаніе кристалловъ . . . . .	38

	Стр.
Приготовленіе пипетокъ . . . . .	135
Принципъ: I термодинамики 164; II термодинамики . . . . .	166
Проводники электрическаго тока . . . . .	39, 112
Процессы обратимые . . . . .	165, 175
Работа: испаренія раство- ровъ 47; р. круговаго процесса 35; р. максима- льная 166; р. концентраці- оннаго элемента 175; р. осмотическаго гальваниче- скаго элемента 166; р. электрическая . . . . .	166
Равновѣсіе: іоновъ 125; по- движное 88; химическое . . . . .	86
Разбавленіе безконечное 121, 124, 129; законъ р. 125; р. растворовъ для опредѣ- ленія молекулярной элек- тропроводности . . . . .	121
Разбавленные растворы . . . . .	29
Развѣтвленіе электрическаго тока . . . . .	103
Разность потенциаловъ 168; р. п. ртути . . . . .	170
Растворители, содержащіе гидроксильную группу . . . . .	50
Растворы 26; коэффициентъ преломленія 56; молеку- лярный вѣсъ 48; осмоти- ческое давленіе 48; р. ор- ганическихъ веществъ 42; преломленіе свѣта 52; р. солей 42; теплоемкость р. 92; удѣльное преломленіе р. 57; р. ѣдкаго натра: приготовленіе . . . . .	143
Реакція: нейтрализаціи 99; въ элементѣ Лекланше 159; между роданистымъ натріемъ и сѣрнистымъ метиломъ . . . . .	14
Реостатъ . . . . .	105, 114
Рефрактометръ: Аббе 60; Пульфриха 53, 60; нулевая точка р. 60; р. для точныхъ измѣреній 59; таблица по- казателей преломленія . . . . .	63
Рефракція: атомная 59; мо- лекулярная 58; р. раство- ренныхъ солей . . . . .	58

Стр.	Стр.	
Роданистый натрій: скорость реакції съ сѣрнокислымъ метиломъ . . . . .	79	
Роданистый аммоній: рас- творъ для титрованія се- ребра . . . . .	145	
Ртуть: абсолютный потен- циаль 173; капиллярныя свойства 155; очистка 158; перегонка 159; поверхно- стное натяженіе 155; по- ляризація въ электрометрѣ 156; разность потенциаловъ 170; удѣльная теплота 93; упругость растворовъ 172; электрическое сопротивле- ніе 102; электрокапилляр- ныя явленія . . . . .	169	
Салициловая кислота: пре- дѣльная электропровод- ность . . . . .	131	
Салициловонатріевая соль: электропроводность . . . . .	131	
Сахароза . . . . .	72	
Сахаръ: вращеніе 25; ин- версія . . . . .	68, 71	
Свинець: абсолютный потен- циаль 173; въ аккумуля- торахъ . . . . .	160	
Свѣтопреломляющая способ- ность . . . . .	52	
Серебро: абсолютный потен- циаль 173; переносъ ионовъ 175; подвижность 130; удѣльная теплота 93; чис- ло переноса ионовъ 148; электрохимической эквива- лентъ . . . . .	101	
Сила тока 101; максималь- ная въ аккумуляторахъ . . . . .	162	
Скользящій лучъ . . . . .	54	
Скорость: понятіе 68; с. ис- теченія газовъ 5; с. рас- творенія 128; с. реак- цій . . . . .	68, 69, 79	
Слабыя кислоты: постоян- ная диссоціація 121; те- плота нейтрализаціи . . . . .	99	
Сложные эфиры: образова- ніе . . . . .	85	
Соли: диссоціація 37; законъ разбавленія 128; ионизація		
	124; теплоемкость раство- ровъ с. 92; теплота раство- ренія с. 89; удѣльное пре- ломленіе . . . . .	57
Соляная кислота: теплота нейтрализаціи . . . . .	98	
Сопротивленіе внутреннее элементовъ 160; с. водное 146; с. удѣльное 102; с. электрическое 102, 103; единица с. . . . .	102	
Состояніе равновѣсія . . . . .	86, 125	
Сосуды для опредѣленія эле- ктропроводности . . . . .	112	
Средняя плотность . . . . .	8	
Сродство: постоянная с. 126; с. химическое 128; с. эле- ментовъ . . . . .	174	
Стекло: каталитическое влия- ніе 84; удѣльная теплота	93	
Степень диссоціаціи 37, 40, 42; по электропроводно- сти . . . . .	123, 124	
Степень наполненія трубокъ	9	
Стронцій: подвижность ио- новъ . . . . .	130	
Сухіе элементы . . . . .	160	
Сѣрная кислота: для аккумуля- торовъ 162; подвиж- ность ионовъ . . . . .	130	
Сѣрнистый ангидридъ. въ эбуллиоскопіи 49, 52; эле- ктропроводность . . . . .	114	
Сѣрнокислый калий: диссо- ціація . . . . .	39	
Сѣрнокислый метиль: ско- рость реакціи съ родани- стыми солями . . . . .	79	
Сѣрнокислая мѣдь въ эле- ментѣ Даніеля . . . . .	163	
Сѣрнокислый цинкъ: въ эле- ментѣ Даніеля 163; въ кон- центраціонномъ элементѣ	177	
Сѣроуглеродъ; эбуллиоско- пическая постоянная . . . . .	49	
Таблица: абсолютныхъ потен- циаловъ элементовъ 173; Обаха 132; показателей преломленія . . . . .	63	
Телефонъ . . . . .	110	
Температура: влияніе на ско- рость реакцій 87; влияніе		

	Стр.
на электровозбудительную силу 151; влияние на электропроводность 123; т. воспламенения 87; т. замерзания растворов 29; т. кипения растворов 43, 47; т. критическая 17; т. плавления 37; т. постоянная . . . . .	26
Теория осмотическая гальванических цепей . . . . .	165
Тепловой эффект . . . . .	88, 89
Теплоемкость 92; т. воды 89; т. объемная 93; т. термометра . . . . .	93
Теплота: диссоциации 100; испарения 48, 49; ионизации 100; нейтрализации 96, 98; плавления 35; т. растворения 89; т. растворения хлористого аммония 94; т. удельная . . . . .	92
Термодинамика: второе начало 35; приложение к гальваническим элементам 166; приложение к концентрационным элементам 175; приложение к упругости пара растворов 47; приложение к температурѣ замерзания растворов . . . . .	34
Термометръ: Бекмана 32; проверка 96; теплоемкость . . . . .	93
Терморегуляторъ . . . . .	26, 27
Термостать . . . . .	26, 27, 77
Термохимия . . . . .	89
Титровальный вольтметръ . . . . .	144
Титръ баритовой воды . . . . .	76
Точка: кипения 9; росы . . . . .	9
Толуидинъ - п: криоскопическая постоянная . . . . .	37
Толуоль: для терморегуляторовъ . . . . .	26
Трехосновныя кислоты: электропроводность солей . . . . .	140
Треххлористая сурьма: криоскопическая постоянная . . . . .	37
Тростниковый сахаръ: инверсия . . . . .	71
Углеаммиачная соль въ водѣ	118
Углекислый газъ въ водѣ	118

	Стр.
Углеродъ: атомное преломление . . . . .	59
Уголь: ретортный для элементовъ . . . . .	159
Удельный: у. вращение 26; у. въсь 17, 18; у. въсь стекла 11; у. объемъ воды 20; у. преломление 52; у. преломление растворовъ солей 57; у. преломление смѣсей 57; у. теплота 92; у. электропроводность 102, 117; у. электропроводность воды 118, 142; у. электропроводность хлористаго калия . . . . .	117
Уксусная кислота: криоскопическая постоянная 37; подвижность ионовъ 130; теплота нейтрализации 100; эбуллиоскопическая постоянная . . . . .	49
Уксуснокислый свинецъ: растворъ для платинирования	114
Уксуснометиловый эфиръ: скорость омыления . . . . .	75
Уксусноэтиловый эфиръ: эбуллиоскопическая постоянная . . . . .	49
Упругость: у. паровъ воды 4; у. п. растворовъ 42, 46; у. растворения 166; у. ртуту 172; у. р. хлора . . . . .	171
Уравнение скоростей реакции	83
Установка термометра . . . . .	32
Фенантренъ: криоскопическая постоянная . . . . .	37
Фенолфталеинъ для титрования . . . . .	143
Феноль: криоскопическая постоянная 37; эбуллиоскопическая постоянная . . . . .	49
Формула: концентрационных паръ 176; Нернста 167, 174; Рудольфи—Вантъ Гоффа . . . . .	129
Фосфористый водородъ: скорость разложения . . . . .	84
Фруктоза . . . . .	72
Фтористоводородная кислота: для калибрования пипетокъ . . . . .	138

	Стр.		Стр.
Химическія дѣйствія тока	101, 143	Ѣдкій баритъ: приготовленіе раствора	75
Химическая энергія	164	Ѣдкій калий: теплота нейтрализаціи	98
Хлористая мѣдь: растворъ для опредѣленія чисель переноса	146	Ѣдкій натръ: приготовленіе раствора	143; теплота нейтрализаціи . . . . . 97, 98
Хлористый аммоній: теплота растворенія	94; растворъ для элемента Лекланше . . . . . 159	Эбуллиоскопическій методъ	48, 50
Хлористый калий: каломелевый электродъ	170; концентраціонный элементъ	Эбуллиоскопическая постоянная	49
	177; плотность растворовъ	Эквивалентная электропроводность	130, 140
	21; опредѣленіе электроемкости	Эквимолекулярныя количества	1
	117; степень диссоціаціи	Экзотермическія реакціи	89
	39, 41; удѣльное преломленіе	Экстраполяція при термохимическихъ измѣреніяхъ	91
	58; удѣльная электропроводность . . . . . 117	Электрическая: диссоціація	124; работа
Хлористый метилъ: критическія данныя	11; критическая кривая . . . . . 13	124; работа	166; э. работа концентраціонныхъ элементовъ . . . . . 175
Хлорная платина: растворъ для платинированія	113	Электрической: нагрѣватель	16, 51; токъ: источникъ
Хлорноватая кислота: подвижность ионовъ	130; теплота нейтрализаціи . . . . . 98	163; механизмъ возбужденія	163; э. токъ переменный
Хлорное желѣзо: диссоціація . . . . . 39		110; развѣтвленіе	103; химическое дѣйствіе . . . . . 101
Хлорный электродъ . . . . . 171		Электрической шкафы . . . . . 12	
Хлороформъ: эбуллиоскопическая постоянная . . . . . 49		Электрическія единицы . . . . . 101	
Хлоръ: абсолютный потенциалъ	173; подвижность ионовъ	Электрическое сопротивленіе	102
	130; рефракція	Электричество: переносъ	124; количество эл. . . . . 167
	59; упругость растворенія . . . . . 171	Электровозбудительная сила	101, 149; абсолютная единица
Цинкъ: абс. потенциалъ	173; амальгамированіе	167; вліяніе температуры	151; единица
	163; переносъ ионовъ въ конц. элементъ	102; кадміевого элемента	153; концентраціоннаго элемента
	177; подвижность ионовъ . . . . . 130	175; формула	167; элемента Вестона
Цѣпи гальваническія . . . . . 163		151; элемента Кларка . . . . . 151	
Частицы активированныя . . . . . 124		Электродвижущая сила-электровозбудительная сила.	
Число атомовъ и электропроводность кислотъ . . . . . 131		Электродъ: второго рода	171; нормальный
Число переноса; 129, 143; азотнокислаго іона	148; аніоновъ	171; нормальный	168; платинированіе
	144; катионовъ	113; погружаемый	114; поляризація
	144; серебра . . . . . 148	111; поляризующіеся э.	150; э. хлорный . . . . . 171
Щавелевая кислота для установки титра . . . . . 76, 140		Электроемкость . . . . . 111, 116	
Щелочи: теплота нейтрализаціи . . . . . 98		Электрокапиллярныя явленія . . . . . 169	

	Стр.
Электролитическая диссоциация . . . . .	39, 42, 98
Электролиты 39, 42; жидкіе: потенциалъ 174; крѣпкіе 129; раствореніе э. 96; температура замерзанія 124; упругость пара растворовъ 124; электропроводность . . . . .	111, 122
Электролизъ: основной законъ . . . . .	101
Электромагнитная мѣшалка .	16
Электрометръ: капиллярный 155; Лютера 156; поляризация . . . . .	156
Электросродство . . . . .	174
Электропроводность 42, 102, 111; безконечное разбавленіе 121, 129; воды 118, 140; летучихъ жидкостей 114; кислотъ 128; молекулярная 121; поправка 120; предѣльная 121, 129, 131; растворовъ хлористаго калия 118; растворовъ янтарной кислоты 127; эквивалентная 130, 140	140
Элементъ: Вестона 151; Даніеля 162; Кларка 151; концентраціонный 174, 176; Лекланше 159;	

	Стр.
нормальный 150; обратимый 162, 167; осмотическая теорія 165; сухой 160; электровозбудительная сила . . . . .	149
Элементы химическіе: абсолютный потенциалъ 173; сродство . . . . .	174
Электрохимія . . . . .	101
Эмпирическое опредѣленіе молекулярнаго пониженія температуры замерзанія 34; эмпирическая формула Рудольфи . . . . .	129
Эндотермическія реакціи . .	89
Энергія: законъ сохраненія 164; превращенія . . 161, 164	164
Этиловый спиртъ: эбуллиоскопическая постоянная .	49
Этиловый эфиръ: эбуллиоскопическая постоянная . . .	49
Эфиръ уксусный: катализъ .	75
Эфиры сложные: образованіе . . . . .	84
Явленія электрокапиллярныя 169	
Янтарная кислота: основность 142; постоянная диссоциация 128; электропроводность . . . . .	127, 142

- Вып. 12. Инж.-техн. Б. А. Гутке, Приготовление лентъ для пишущихъ машинъ. 2-ое изд.
- „ 13. Проф. К. Фидлеръ, Аппретура лентъ, тесьмы и кружевъ. 2-ое изд.
- „ 14. Ученый агр. И. Г. Дуловъ, Винный спиртъ и его производство. 2-ое изд.
- „ 15. Видъ и Эрфуртъ, Практическая электротехника. Техника слабыхъ токовъ. 3-ье изд.
- „ 17. Проф. С. Г. Шиманскій и инж.-техн. П. И. Будниковъ, Дублине ножъ.
- Блюмбергъ, Я.**, Таблицы пятизначныхъ логарисмовъ, чиселъ и тригонометрическихъ величинъ. 3-ье изданіе.
- Будниковъ, Инж. Н. П.**, Элементарный курсъ химіи. 2-ое изд.  
— Краткій курсъ химической технологіи волокнистыхъ веществъ животного происхожденія. Съ примѣрами способовъ бѣлнія, вращенія и расцвѣтки шерстяныхъ и шелковыхъ издѣлій. Подъ редакц. проф. С. Г. Шиманскаго. 2-ое изд.
- Бурмейстеръ, Е.**, Конспектъ органической химіи. Посobie въ повтореніи курса для слушателей высшихъ женск. политехническихъ курсовъ, слуш. средн. техн. училищъ и учениковъ реальныхъ и коммерч. училищъ.
- Бухгольцъ, Проф. А.**, Курсъ низшей геодезіи. Томъ I. Чтеніе плановъ. Прост. способы горизонтальной и вертикальной съемки.  
— Томъ II. Способы горизонтальной, вертикальной и комбинированной съемки, разбивки кривыхъ, планиметры. Съ 120 рисункъ.  
— Томъ III. Уравновѣшиваніе по способу меньшихъ квадратовъ. Съ рисунками.
- Вольченко, С. И.**, Задачникъ по двойной бухгалтеріи для коммерч. училищъ, торгов. школь и бухгалтерскихъ курсовъ.
- Габерманъ, С. И.**, Курсъ русской стенографіи, примѣненной къ нѣмецк. и французск. языкамъ. „Система настоящаго времени“. 3-ье изданіе.
- Галлеръ, К.**, Нѣмецкія и русскія коммерч. письма для употребленія въ училищахъ и самоупражн. 5-ое испр. и дополн. изд., обработалъ Т. Цуерауекъ.
- Генингъ, Проф. Р.**, Статика. Составленная по лекціямъ.  
— Графическая статика. Составленная по лекціямъ.  
— Техническая механика. II. часть. Статика упругихъ тѣлъ и динамика.  
— Гидравлика.
- Глазенапъ, Проф. М.**, Микроскопія. Лекціи.
- Грунскій, Проф. Н. К.**, Лекціи по древне-церковно-славянскому языку. 2-ое изд.  
— Лекціи о педагогикѣ. 2-ое изд.
- Гуляевъ, А. И.**, Счетоводство для низшихъ техническихъ и ремесленныхъ училищъ. 2-ое изд.
- Дидебулидзе, А. I.**, Цвѣтная фотографія на соляхъ серебра. Ея принципы, теорія и практика.
- Дэлиъ, Проф. Г.**, Сборникъ задачъ по дифференціальному и интегральному исчисленіямъ. Съ отвѣтами и необходимыми основными теоретическими разъясненіями. Переводъ съ нѣмецкаго Е. Нетто.
- Зебергъ-Эльферфельдъ, П.**, Латинскій учебникъ по „Латинской книгѣ Гельма и Михаэлиса“. Дополнено и приспособлено къ преподаванію въ университетахъ, старшихъ классахъ реальныхъ училищъ, женскихъ гимназій и для самообразованія. 2-ое изд.

LATVIJAS UNIVERSITĀTES BIBLIOTĒKA



0520005771

- Бруповецкій, Л.**, Собрание всѣхъ формулъ, правилъ, практическихъ указаний и рѣшеній типичныхъ задачъ по тригонометрии, съ прилож. всѣхъ формулъ и важнѣйшихъ теоремъ геометрии. Пособіе по тригонометрии для учениковъ старш. класс. средне-учебныхъ заведеній.
- Лангманъ, Ф.**, Практическая штандартная таблица. Вычисленіе экспорти. брусевъ, планокъ и досокъ въ штандартахъ съ точностью до тысячныхъ долей. 3-ье дополн. изд.
- Лудъ, Проф. О. Г.**, Таблицы качественного анализа. Съ рисунками. 2-ое исправл. изданіе.
- Медеръ, Проф. А.**, Высшая математика. Лекціи. 2-ое изд.
- Мейеръ, Проф. П.**, Метеорологія для агрономовъ. Лекціи.
- Миллеръ, А. Ю.**, Основы радиотехники. Учебникъ радиотелеграфіи и радиотелефоніи. Съ рисунками.
- Моисеевъ, С. В.**, Санитарно-химическій анализъ питьевой воды для врачей, студентовъ, фармацевтовъ, сельскихъ хозяевъ и санитаровъ.
- Мюллеръ, В. П.**, Торфяная промышленность.
- Натингъ, А.**, Элементарная геометрія. Часть I. Планиметрия.
- Николаевъ, Н.**, Застольныя рѣчи. 100 застольныхъ рѣчей на разные случаи жизни.
- Осмоловская, Н.**, Правила новой русской орфографіи съ объясненіями и примѣрами.
- Осмоловскій, В. Д.**, Русская словесность в историческом ея развитіи. Историко-литературные очерки и образцы.  
Часть I. Народная словесность и древняя письменность (до начала XVIII века)  
Часть II. Литература XVIII века.  
Часть III. От Карамзина до Пушкина.
- Пантелѣевъ, Инж. В. П.**, Краткій курсъ органической химіи для химикотехническихъ и промышленныхъ училищъ.
- Паэгле, Л.**, Самоучитель латышскаго языка. Полный курсъ по методу доктора С. Розенталя.  
— Грамматика латышскаго языка для русскихъ школъ.
- Словарь, Параллельн.**, Нѣмецко-польско-русско-бѣлорусско-литовско-латышско-юдейскій (жаргонъ). Издавъ по порученію германск. главн. штаба „Ost“.
- Слетовъ, Н. П.**, Прямолинейная тригонометрія. Съ рисунками. 3-ье исправл. изданіе.  
— Сборникъ тригонометрическихъ задачъ и упражненій. Съ приложеніемъ краткаго сборника физическихъ задачъ, рѣшаемыхъ съ примѣненіемъ тригонометрии. 2-ое исправл. изд.  
— Учебникъ алгебры.
- Фишер, Проф. В. М.**, Аналитическая химія. Лекціи, читанныя в 1920/1 году в Латвійскомъ университетѣ.
- Фридендеръ, Д. и Вильпертъ,** Учебникъ русской стенографіи по упрощенной системѣ „Штольце-Шрей“ для школы и самоученія.
- Центнершверъ, Проф. М.**, Практическое введеніе въ физическую химію и электрохимію. Съ иллюстр. 2-ое изданіе.  
— Практикумъ по химіи для инженеровъ, механиковъ и архитекторов. С рисунк. 2-ое изданіе.
- Шиманскій, Проф. С. Г. и Инж. П. П. Будниковъ,** Химическая технологія волокнистыхъ веществъ растительнаго происхожденія. Бѣленіе, крашеніе и расцвѣтка хлопчато-бумажныхъ издѣлій. 2-ое изд.  
— Руководство къ практическимъ занятіямъ въ учебно-красильныхъ лабораторіяхъ. Бѣленіе и крашеніе хлопчато-бумажныхъ тканей въ образцахъ. 2-ое изд.
- Эренфейхтъ, Проф. В.**, Курсъ высшей геодезіи. Съ рисунк.