

15 III
410.

190347

Ученному товарищу
Николаю Дмитриевичу
Миленину

Изъ химической лабораторіи Харьковскаго Университета.

Матеріалы къ изученію растворовъ ¹⁾.

А. Коэффициентъ распредѣленія.

1. Коэффициентъ распредѣленія перекиси водорода между водою и эфиромъ, ~~и~~ Осипова и С. Попова.

Водный растворъ перекиси водорода отъ Мерка смѣшивался съ эфиромъ, насыщеннымъ предварительно водою въ различномъ отношеніи объемовъ, такъ что въ послѣдующемъ отношеніе $\frac{a}{b}$ показываетъ отношеніе объема эфира къ объему воднаго раствора перекиси водорода.

Въ первыхъ опытахъ расчетъ коэффициента распредѣленія производился принимая во вниманіе начальные объемы смѣшиваемыхъ жидкостей. Этотъ рядъ опытовъ назовемъ «А». Впослѣдствіи коэффициентъ распредѣленія рассчитывался на конечные объемы смѣшанныхъ жидкостей; этотъ рядъ опытовъ обозначимъ «В».

А. (предварительные опыты). Температура опытовъ 17,5°. Титрование KMnO_4 (Титръ = 0,00705).

При $\frac{a}{b} = 1/2$ измѣненіе концентрацій отъ 1,7% до 5,04% перекиси водорода даетъ въ среднемъ $\frac{C_a}{C_b} = 0,24$.

Отношеніе $\frac{a}{b} = 1$; концентрація отъ 1,7% до 5,1% H_2O_2 .

Величина $\frac{C_a}{C_b} = 0,14$.

Отношеніе $\frac{a}{b} = 2$; концентрація отъ 1,85% до 5,1% H_2O_2 ; величина

$\frac{C_a}{C_b} = 0,112$.

Отношеніе $\frac{a}{b} = 5$; концентрація отъ 1,7% до 5,1% H_2O_2 ; величина

$\frac{C_a}{C_b} = 0,081$.

¹⁾ Въ теченіе 1902 г. подъ моимъ руководствомъ начаты нѣкоторыя работы и исполнены нѣкоторыя опредѣленія; первыя будутъ продолжаться, вторыя могутъ быть расширены. И. О.

Проверено
Т. Б. 1939

Въ дальнѣйшихъ опытахъ концентраціи мѣнялись въ болѣе узкихъ предѣлахъ—отъ 3,82% до 4,74% H_2O_2 . Хотя для каждаго случая, приводимаго ниже, опытовъ сдѣлано немного—3—4, тѣмъ не менѣе въ виду согласія отдѣльныхъ опредѣленій, мы приведемъ результаты, выразивъ ихъ таблично:

$\frac{\partial}{B}$	=	6	7	8	9	10
$\frac{C_a}{C_b}$	=	0,075;	0,074;	0,067;	0,070;	0,072

*B—Обозначенія сохраняемъ тѣ же самыя. Титръ $\text{KMnO}_4 = 0,00612$.

Температура 17,5°.

$\frac{\partial^1}{B}$	=	$\frac{1}{2}$	1	2	5
$\frac{C_a}{C_b}$	=	0,0575	0,0596	0,060	0,060

Концентраціи измѣнялись отъ 1,89% до 3,42% H_2O_2 .

Рядъ опытовъ при $\frac{\partial^2}{B} = \frac{1}{2}$ съ измѣненіемъ концентраціи отъ 2,93% до 3,71% H_2O_2 и при температурѣ 7° далъ въ среднемъ $\frac{C_a}{C_b} = 0,0775$.

Для температуры 3°—4° при содержаніи отъ 10,2%—11,37% H_2O_2 коэффициентъ распредѣленія оказался равнымъ 0,082.

Какъ при температурѣ 7°, такъ и при 3°—4° были сдѣланы опредѣленія коэффициента распредѣленія въ присутствіи NaCl , Na_2CO_3 и K_2CO_3 .

Содержаніе NaCl отъ 3,12% до 12,48% при 3°—4° не измѣняетъ средней величины коэффициента, колеблющейся отъ 0,072—0,076, отличной отъ 0,082, полученной въ отсутствіи NaCl .

При этой же температурѣ (3°—4°) вліяніе Na_2CO_3 и K_2CO_3 выражается рѣзко, такъ какъ коэффициентъ распредѣленія въ присутствіи первой соли измѣняется отъ 0,070 до 0,038 въ зависимости отъ содержанія соли отъ 1,3% до 10,4%. Въ такомъ же родѣ колебанія замѣчаются и въ присутствіи K_2CO_3 : 2,8%—0,062; 5,6%—0,051; 11,2%—0,034.

При 7° вліяніе Na_2CO_3 также сказывается, но менѣе рѣзко. Такъ, при нарастающей массѣ эфира, но при одномъ и томъ же %-мъ содержаніи Na_2CO_3 (1,33%) коэффициентъ равнялся 0,065—0,070—0,071; при 0,26% Na_2CO_3 , несмотря на увеличеніе количе-

1) Приведено отношеніе начальныхъ объемовъ; расчетъ сдѣланъ на конечные объемы.

2) Отнош. нач. объемовъ; расчетъ — на конечные.

ства эфира, коэффициентъ измѣняется немного: 0,074 (отнош. нач. объем. = 1)—0,0743 (нач. об. = 4:2)—0,0697 (нач. об. = 10:2).

Наиболѣе надежны результаты, полученные при 3°—4°, потому что при значительномъ содержаніи солей (около 1,5%) при 7° ясно замѣчается разложеніе перекиси водорода.

2. Коэффициентъ распредѣленія щавелевой кислоты между водою и эфиромъ въ присутствіи нейтральныхъ солей; студ. А. Федорова.

Авторъ старался опредѣлить вліяніе нейтральныхъ солей на распредѣленіе щавелевой кислоты между водою и эфиромъ, при чемъ имъ были выбраны два рода солей: однѣ—неспособныя въ слабыхъ растворахъ замѣтно развить химизмъ щавелевой кисл., каковы NaCl и NH_4Cl , другія—напротивъ, по всему, что извѣстно относительно щавелевой кислоты, долженствующія оказать нѣкоторое химическое дѣйствіе (щавелевокислыя соли аммонія и натрія).

Коэффициентъ распредѣленія $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ между водою и эфиромъ.

	Титръ $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$	Температура опытовъ	$C_1:C_2$
1.	0,0454	14°	9,7
2.	0,04453	14°	10,1
	»	14,5°	10,4
3.	0,02021	16,5°	10,35
4.	0,0101	»	10,95

Первые уже опыты при введеніи солей показали измѣненіе распредѣленія. Такъ, въ присутствіи $\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$, при титрѣ щавелевой кислоты = 0,02021, т. е. томъ же, какъ при 3-мъ рядѣ опытовъ предыдущей таблицы, коэффициентъ распредѣленія теряетъ постоянство, что видно изъ таблицы:

Отношеніе конечныхъ объемовъ воды и эфира	$\frac{C_1}{C_2}$	
	I	II
1:2	14,1	13,8
1:1	10,3	11,2
2:1	5,9	5,8

Нарушается постоянство и вліяніемъ NH_4Cl ; при титрѣ щавелевой кислоты = 0,01267 и при температурѣ 11° получено:

$\frac{V}{V_0}$	$\frac{C_1}{C_2}$		
	I	II	III
$\frac{1}{2}$	19	20	19
1	11,9	11,9	11,9
2	8,5	9,9	9,1

Какъ вліяетъ при этомъ возрастающее количество прибавляемой соли, можно видѣть изъ слѣдующихъ данныхъ. Были приготовлены $\frac{1}{2}$ -эквивалентные растворы $C_2O_4Na_2$ съ $\frac{1}{2}\%$, 1% , и 2% щавелево-кислаго натрія, при чемъ обнаружено слѣдующее:

	$\frac{C_1}{C_2}$	
	при $\frac{V_b}{V_a} = 1$	при $\frac{V_b}{V_a} = 2$
$C_2O_4Na_2$		
$\frac{1}{2}\%$	10, 5	8, 7
1 „	14,85	10, 7
2 „	21,80	14,45

Слѣдующее увеличеніе количества соли сопровождается задерживаніемъ щавелевой кислоты воднымъ слоемъ.

Подобный же $\frac{1}{2}$ -эквивалентный растворъ по прибавленіи NH_4Cl въ такомъ количествѣ, что содержаніе этой соли $= 2\%$, далъ слѣд. числа:

	$\frac{C_1}{C_2}$	
	при $\frac{V_b}{V_a} = 1$	при $\frac{V_b}{V_a} = 2$
NH_4Cl		
2%	8,9	6,3

Очевидно, вліяніе, противоположное первому случаю (по сравненію съ растворами щавелевой кислоты въ отсутствіи солей).

В. Изотоническіе коэффиціенты нѣкоторыхъ солей, студ. Гавр. Тимофеева¹⁾.

Опыты были произведены только съ *Tradescantia discolor*, такъ какъ *Surcuma rubricaulis* въ университетскомъ ботаническомъ саду не имѣлось, а у *Begonia manicata* клѣтки оказались настолько неоднородными, что плазмолизъ наступалъ при самыхъ разнообразныхъ концентраціяхъ. Предварительные опыты показали, что для полученія сравнимыхъ и надежныхъ результатовъ слѣдуетъ работать съ концентраціями солей отъ 0,13 до 0,18 граммо-молекулы.

Исслѣдованы слѣдующія вещества: NH_4Cl , NH_4Br , NH_4J , $NaCl$, $NaBr$, $NaNO_3$, KCl , KNO_3 , мочевины $CO(NH_2)_2$. За единицу сравненія былъ взятъ іодистый калий — KJ (а не селитра—какъ у де-Фриза) на томъ основаніи, что, какъ показали первоначальные опыты, соль эта обладаетъ наибольшимъ изотоническимъ коэффиціентомъ.

Результаты этихъ изслѣдованій приведены въ слѣдующей таблицѣ:

¹⁾ Опредѣленіе по методу де-Фриза (de Vries).

Название соединений.	Предѣлы плазмолизи- рующихъ кон- центрацій граммомолек. въ 1 литрѣ.	Изотоническій коэффициентъ.			α , т. е. сте- пень дис- соціаціи.
		при $i_{KJ} = 1$.	при $i_{NH_4Br} = 1$.	при $i_{CO(NH_2)_2} = 1$.	
1. NH_4Cl	0,15 — 0,18	0,887	1,039	1,729	0,73
2. NH_4Br	0,135 — 0,18	0,854	1,000	1,665	0,67
3. NH_4J	0,135 — 0,155	0,886	1,037	1,727	0,73
4. $NaCl$	0,13 — 0,18	0,857	1,004	1,671	0,67
5. $NaBr$	0,13 — 0,18	0,887	1,039	1,729	0,73
6. $NaNO_3$	0,13 — 0,145	0,920	1,077	1,793	0,79
7. KCl	0,14 — 0,175	0,892	1,045	1,732	0,73
8. KJ	0,12 — 0,16	1,000	1,171	1,949	0,95
9. KNO_3	0,14 — 0,18	0,887	1,039	1,729	0,73
10. $CO(NH_2)_2$	0,27 — 0,315	0,513	0,601	1,000	0,00

Принявъ $i_{KJ} = 1$, для остальныхъ восьми электролитовъ полу-
чается изотоническій коэффициентъ, въ среднемъ равный 0,884 съ
погрѣшностью отъ 3,4% (для NH_4Br) до 4,1% ($NaNO_3$). Прини-
мая во вниманіе особенности метода, можно признать результаты
удовлетворительными, — тѣмъ болѣе, что нѣкоторыя изъ чиселъ со-
падаютъ и съ числами де-Фриза, а также близки къ тѣмъ, кото-
рыя найдены методомъ электропроводности. Вотъ данныя для су-
жденія объ этомъ:

$$i_{CO(NH_2)_2} = 100$$

Соли.	По автору.	По де-Фризу.	По электро- проводн.
NH_4Cl	173	182	185
$NaCl$	179	179	182
$NaNO_3$	179	176	173
KCl	173	181	184
KNO_3	173	176	180

С.—Кріоскопическія наблюденія.

1. Кріоскопическія наблюденія надъ разными формами сѣры,

С. Ф. Попова.

Диметиланилинъ— $C_6H_5N(CH_3)_2$. Т. пл. $0^\circ,5$; молекулярн. вѣсъ=121; молекулярн. пониженіе=58,02. Опыты показали, что съ увеличеніемъ концентраціи ¹⁾ раствора молекулярный вѣсъ сѣры и соотвѣтственно количество атомовъ въ молекулѣ сѣры увеличивается и только начиная съ концентрацій извѣстной величины получаютъ результаты болѣе или менѣе согласные и молекулярный вѣсъ сѣры подходит къ нормальному. Такъ:

Сѣра аморфная

концентрація	молекул. вѣсъ	колич. атом. въ молекулѣ
отъ 0,02 до 0,46	отъ 34,2 до 149,3	отъ 1 до 4,7
0,48	193,7	6
0,58	204,1	6,4
0,81	196,4	6,1

Сѣра октаэдрическая.

концентрація	молекул. вѣсъ	колич. атом. въ молекулѣ
отъ 0,02 до 0,24	отъ 64,3 до 120,5	отъ 2 до 3,8
0,67	197	6,1
2,01	238,6	7,4

Сѣра призматическая.

концентрація	молекул. вѣсъ	колич. атом. въ молекулѣ
отъ 0,02 до 0,13	отъ 86,5 до 189,7	отъ 2,7 до 5,9
0,46	205,3	6,4

Бензолъ— C_6H_6 . Т. пл. $5^\circ,5$; молекулярн. вѣсъ = 78; молекулярн. пониженіе = 50.

Увеличеніе молекулярнаго вѣса съ увеличеніемъ концентраціи до извѣстнаго предѣла наблюдается также и въ бензолѣ. Такъ:

Сѣра аморфная.

концентрація	молекул. вѣсъ	колич. атом. въ молекулѣ
отъ 0,02 до 0,15	отъ 52,5 до 122,6	отъ 1,6 до 3,8
0,44	200,7	6,2

Сѣра октаэдрическая.

концентрація	молекул. вѣсъ	колич. атом. въ молекулѣ
отъ 0,02 до 0,22	отъ 50,3 до 139,8	отъ 1,6 до 4,4
0,43	194,1	6,1

Сѣра призматическая.

концентрація	молекул. вѣсъ	колич. атом. въ молекулѣ
отъ 0,02 до 0,21	отъ 47,5 до 129,5	отъ 1,5 до 4
0,43	183,5	5,7

Разсмотрѣніе приведенныхъ данныхъ позволяетъ заключить: 1) что ассоціирующая способность диметиланилина такова же,

¹⁾ Подъ концентраціей разумѣется количество сѣры въ граммахъ, заключающееся въ 100 граммахъ раствора.

какъ у бензола, 2) что всѣ три разновидности сѣры въ этомъ случаѣ ведутъ себя одинаково и 3) что усложненіе частицы находится въ прямой зависимости отъ концентраціи.

2. Кріоскопическія наблюденія надъ растворами щавелевой кислоты въ присутствіи нейтральныхъ солей, студ. А. Федорова.

Были приготовлены растворы кислоты и солей отъ $\frac{1}{2}$ -эквивал. въ литрѣ до $\frac{1}{16}$ и $\frac{1}{32}$ и изучено пониженіе температуры застыванія для каждого изъ нихъ. Опредѣленія производились въ обыкновенномъ Бекманновскомъ приборѣ.

Таблица I.

$C_2O_4H_2$		пониж. т. зам.	
$\frac{1}{2}$ эквивал. (0,02291)		0,680	
$\frac{1}{4}$ »		0,370	
$\frac{1}{8}$ »		0,210	
$\frac{1}{16}$ »		0,120	
NH_4Cl		пониж. т. зам.	
$\frac{1}{2}$ эквивал. (0,02675)	1,755	$\frac{1}{2}$ эквивал. (0,031)	—
$\frac{1}{4}$ »	0,870	$\frac{1}{4}$ »	0,655
$\frac{1}{8}$ »	0,450	$\frac{1}{8}$ »	0,360
$\frac{1}{16}$ »	0,240	$\frac{1}{16}$ »	0,195
$\frac{1}{32}$ »	0,190	$\frac{1}{32}$ »	0,110

Таблица II.

Таблица III.

	$\frac{1}{2}$ экв. $C_2O_4H_2$			
	NH_4Cl		$C_2O_4(NH_4)_2$	
	Набл.	Выч. ¹⁾	Набл.	Выч.
$\frac{1}{8}$ эк.	0,60	0,565	0,49	0,52
$\frac{1}{16}$ эк.	0,57	0,46	0,46	0,44
	$\frac{1}{4}$ экв. $C_2O_4H_2$			
	NH_4Cl		$C_2O_4(NH_4)_2$	
	Набл.	Выч.	Набл.	Выч.
$\frac{1}{2}$ эк.	1,08	1,06	—	—
$\frac{1}{4}$ эк.	0,67	0,62	0,50	0,51
	$\frac{1}{8}$ экв. $C_2O_4H_2$			
	NH_4Cl		$C_2O_4(NH_4)_2$	
	Набл.	Выч.	Набл.	Выч.
$\frac{1}{2}$ эк.	0,965	0,98	—	—
$\frac{1}{4}$ эк.	0,58	0,54	0,42	0,43

	$\frac{1}{2}$ экв. $C_2O_4H_2$			
	NH_4Cl		$C_2O_4(NH_4)_2$	
	Набл.	Выч.	Набл.	Выч.
$\frac{1}{8}$ эк.	0,60	0,61	0,49	0,565
$\frac{1}{16}$ эк.	0,57	0,56	0,46	0,48
	$\frac{1}{4}$ экв. $C_2O_4H_2$			
	NH_4Cl		$C_2O_4(NH_4)_2$	
	Набл.	Выч.	Набл.	Выч.
$\frac{1}{2}$ эк.	1,08	1,08	—	—
$\frac{1}{4}$ эк.	0,67	0,66	0,50	0,57
	$\frac{1}{8}$ экв. $C_2O_4H_2$			
	NH_4Cl		$C_2O_4(NH_4)_2$	
	Набл.	Выч.	Набл.	Выч.
$\frac{1}{2}$ эк.	0,965	0,99	—	—
$\frac{1}{4}$ эк.	0,58	0,57	0,42	0,48

¹⁾ Вычислялось такъ: $\frac{1}{2}$ экв. $C_2O_4H_2$ — 0°680 и $\frac{1}{8}$ экв. NH_4Cl — 0°450, откуда $\frac{0,680 + 0,450}{2} = 0°565$.

Въ таблицѣ III каждое наблюденное пониженіе точки замерзанія сравнено съ суммою пониженій вдвое болѣе разбавленныхъ растворовъ. Напр., пониженіе точки замерзанія смѣси $\frac{1}{2}$ -эквивалентной $C_2O_4H_2$ съ $\frac{1}{8}$ -эквивалентнымъ NH_4Cl сравнено съ суммою пониженій для $\frac{1}{4}$ -эквивалентной кислоты и $\frac{1}{16}$ -эквивалентнаго NH_4Cl и т. д. Какъ видно изъ этой таблицы III, совпаденіе наблюдается только при NH_4Cl ; при $C_2O_4(NH_4)_2$ же наблюденная величина меньше теоретической и эта разниа настолько значительна, что приписать ее погрѣшностямъ опыта никакъ нельзя. Эти данныя какъ бы указываютъ на то, что при смѣшеніи растворовъ $C_2O_4H_2$ и NH_4Cl они только вдвое разбавляются, реакціи же никакой не происходитъ, и поэтому наблюденное пониженіе точки замерзанія представляетъ сумму пониженій для отдѣльныхъ, вдвое болѣе слабыхъ растворовъ щавелевой кислоты и хлористаго аммонія. Для смѣси же растворовъ $C_2O_4H_2$ и $C_2O_4(NH_4)_2$ наблюденное пониженіе вездѣ меньше суммы пониженій для отдѣльныхъ, вдвое болѣе разбавленныхъ растворовъ, а это можетъ служить подтвержденіемъ предположенія, что при смѣшеніи названныхъ растворовъ образуется кислая или сложная соль.

D. Эбуллиоскопическія наблюденія.

1. Къ вопросу о молекулярномъ вѣсѣ сѣры въ растворѣ, студ. Гавр. Тимофеева ¹⁾.

Сѣра октаэдрическая.

а. Растворитель хлороформъ.

$K = 3660$.

P	p	%	T_0	T_1	Δ	M
20,14	0,1598	0,793	2,60	2,75	0,15	193
21,90	0,2147	0,980	2,61	2,80	0,19	194
21,94	0,0845	0,385	2,58	2,65	0,07	201
21,94	0,1668	0,760	2,58	2,72	0,14	198
21,94	0,2288	1,043	2,58	2,78	0,20	190
21,94	0,2748	1,252	2,58	2,83	0,25	183
21,94	0,3432	1,569	2,58	2,88	0,30	190
21,94	0,3968	1,802	2,58	2,925	0,345	191

Въ среднемъ $M = 193$ ($S_6 = 192$).

¹⁾ Опредѣленія производились при помощи Бекманновскаго аппарата — Siedepunctsmethode — вторая форма.

б. Растворитель съроуглеродъ.

K = 2370

P	p	%	T_0	T_1	Δ	M
17,88	0,2750	1,538	2,875	3,015	0,14	260
17,88	0,4090	2,227	2,875	3,11	0,225	240
23,90	0,3580	1,498	2,95	3,09	0,14	253
23,90	0,4171	1,745	2,95	3,12	0,17	243
23,90	0,5649	2,363	2,95	3,185	0,235	238
24,05	0,2447	0,970	2,955	3,05	0,095	254
27,03	0,1366	0,505	2,955	3,005	0,05	239
40,02	0,2940	0,73	1,895	1,965	0,07	249
40,02	0,4464	1,12	1,895	2,000	0,105	251
40,02	0,6034	1,51	1,895	2,035	0,14	255
35,74	0,4807	1,37	1,945	2,07	0,125	255
35,74	0,6535	1,83	1,945	2,11	1,165	262

Въ среднемъ $M = 250$ ($S_s = 256$).

в. Растворитель бензолъ.

K = 2670.

P	p	%	T_0	T_1	Δ	M
13,62	0,0269	0,198	3,55	3,575	0,025	210
13,62	0,0539	0,396	3,55	3,59	0,04	264
13,62	0,1065	0,782	3,55	3,62	0,07	298
15,48	0,0302	0,195	3,54	3,625	0,085	200
14,63	0,0166	0,113	3,50	3,52	0,02	151
14,63	0,0455	0,311	3,50	3,535	0,035	237
14,63	0,0869	0,594	3,50	3,555	0,055	288
14,63	0,1463	1,000	3,50	3,59	0,09	296
14,63	0,1888	1,585	3,50	3,61	0,11	313

P	p	%	T_0	T_1	Δ	M
14,42	0,2179	1,509	2,98	3,115	0,135	298
14,42	0,2876	1,992	2,98	3,165	0,185	286

В ы в о д ы.

Частичный вѣсъ стры въ CHCl_3	193	$S_6 = 192$
» » » » CS_2	250	$S_8 = 256$
» » » » C_6H_6	151—313	$S_5 = 160; S_9 = 288; S_{10} = 320$

2. Нѣсколько наблюдений надъ приложимостью формулы Нернста для смѣси двухъ растворителей, студ. Гавр. Тимофеева ¹⁾).

Если a молекулъ раствореннаго вещества находятся въ смѣси n_1 грамммолекулъ одного растворителя и n_2 грамммолекулъ другого, то

$$a = n_1 \ln \frac{p_1}{p'_1} + n_2 \ln \frac{p_2}{p'_2} \quad (1)$$

Значенія p'_1 и p'_2 относятся къ температурѣ $T + dT$, значенія же p_1 и p_2 — къ температурѣ T ; чтобы и послѣднія привести къ $T + dT$, когда они обращаются въ $p_1 + dp_1$, можно пользоваться формулой Нернста

$$p_1 + dp_1 = p_1 + dP_1 \frac{p}{P_1},$$

гдѣ P_1 есть упругость пара чистаго растворителя при температурѣ $T + dT$, а dP_1 — измѣненіе ея при нагрѣваніи отъ T до $T + dT$. Въ такомъ случаѣ:

$$a = n_1 \ln \frac{p_1 \left(1 + \frac{dP_1}{P_1}\right)}{p'_1} + n_2 \ln \frac{p_2 \left(1 + \frac{dP_2}{P_2}\right)}{p'_2} \quad (2)$$

Такъ какъ составъ пара надъ растворомъ и надъ чистымъ растворителемъ, какъ показали опыты, почти одинаковъ, т. е. $p_1 = p'_1$ и $p_2 = p'_2$; если, далѣе, ΔP_1 и ΔP_2 будутъ измѣненія упругостей паровъ растворителей на 1° (вблизи T°), т. е.:

$$dP_1 = \Delta P_1 dT \text{ и } dP_2 = \Delta P_2 dT,$$

то:

$$a = n_1 \ln \left(1 + \frac{\Delta P_1 dT}{P_1}\right) + n_2 \ln \left(1 + \frac{\Delta P_2 dT}{P_2}\right) \quad (3)$$

Съ цѣлью провѣрить справедливость этого равенства, долженствующаго по вычисленію обѣихъ частей дать тождество, изслѣдо-

¹⁾ Zeitsch. phys. Chem., 11, 1 и 7.

ваны были смѣси ¹⁾: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_6$; въ качествѣ растворяемаго вещества въ первомъ случаѣ была взята борная кислота $\text{B(OH)}_3 = 62$, во второмъ — бензойная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} = 122$.

Вычисленіе результатовъ производилось слѣдующимъ образомъ. Величины P_1 и P_2 брались изъ таблицъ Ландольта и Бернштейна также, какъ ΔP_1 и ΔP_2 ; такъ какъ величины P (для CH_3COOH и C_6H_6) даны для температуръ съ интервалами въ 5° , то для нахождения значеній P для промежуточныхъ температуръ приходилось интерполировать, принимая равномерное ихъ измѣненіе въ предѣлахъ 5° ; кромѣ того дѣлался пересчетъ этихъ значеній отъ нормальнаго (760 мм.) давленія на дѣйствительное давленіе обычнымъ путемъ. Величины n_1 и n_2 находились путемъ дѣленія вѣса растворителя на его частичный вѣсъ; такъ какъ частичный вѣсъ уксусной кислоты, какъ извѣстно, не является величиной постоянной, но измѣняется съ температурой, то вычисленіе его производилось при помощи формулы Гиббса:

$$\log \frac{2,073(D - 2,073)}{(4,146 - D)^2} + \frac{3520}{t_c + 273} + \log p = 11,349, \quad . \quad . \quad (4)$$

гдѣ D есть плотность пара CH_3COOH , t_c — температура кипѣнія, p_1 — парціальное давленіе ея пара. Путемъ простаго алгебраическаго преобразованія формула Гиббса принимаетъ простой и удобный для вычисленія видъ; такъ какъ правая часть равняется лог. дробѣ, стоящей въ лѣвой части (4), то, обозначая первую черезъ A , а вторую — черезъ N , имѣемъ:

$$\log N = A;$$

вычисливъ правую часть ($= A$), найдемъ и N , а тогда:

$$D = \frac{2,073}{2N} (4N + 1 \pm \sqrt{4N + 1}) \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

По этой формулѣ и производились вычисленія плотности, частичный же вѣсъ находился, какъ обыкновенно:

$$M = 28,88D$$

Какъ примѣръ расчета результатовъ опыта приводимъ весь журналъ № 1.

№ 1.

CH_3COOH — 99,47 гр. (89,61%).

H_2O — 11,53 „

Температура кипѣнія $105,5^\circ$.

Давленіе 765,5 мм.

¹⁾ Опредѣленія производились помощью Бекманновскаго аппарата — Siedepunctsmethode — первой формы.

Упругость пара $\text{CH}_3\text{COOH} = P_2 = 494,46$, $\Delta P_2 = 17,17$.

» $\text{H}_2\text{O} = P_1 = 928,81$, $\Delta P_1 = 32,12$.

Молекул. вѣсъ пара $\text{CH}_3\text{COOH} = 97,19$.

» $\text{H}_2\text{O} = 18$.

Составъ пара. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Надъ чистымъ растворителемъ } 81,67\% \text{ } \text{CH}_3\text{COOH}. \\ \text{Надъ растворомъ } 79,83\% \text{ } \text{CH}_3\text{COOH}. \end{array} \right.$

$\text{В}(\text{ОН})_3 = 62$ T_0 T_1 dT
0,2292 0,80 1,04 0,24 : 3 = 0,08 (изъ 3-хъ опредѣлений).

$$\frac{0,2292}{62,2,30259} = \frac{11,53}{18} \log \left(1 + \frac{32,12,0,58}{928,81} \right) + \frac{99,47}{97,19} \log \left(1 + \frac{17,17,0,08}{494,46} \right)$$

$$0,00160 = 0,00199.$$

№ 2.

$\text{CH}_3\text{COOH} - 33,27$ гр. (26,73%).

$\text{H}_2\text{O} - 94,93$ »

Температура кипѣнія $94,5^\circ$.

Давленіе 764,0 мм.

$$0,01031 = 0,01002.$$

Если вовсе исключить одинъ растворитель, напр. CH_3COOH , то второй членъ первой части равенства (3) обратится въ нуль, а равенство должно остаться тождествомъ:

№ 3.

$\text{H}_2\text{O} - 121,7$ гр.

Температура кипѣнія $99,6^\circ$.

Давленіе 748,4 мм.

$$0,00085 = 0,00115.$$

№ 4.

$\text{CH}_3\text{COOH} - 74,56$ гр. (62,71%).

$\text{C}_6\text{H}_6 - 44,34$ гр.

Температура кипѣнія $81,5^\circ$.

Давленіе 754,8 мм.

$$0,00296 = 0,00361.$$

№ 5.

$\text{CH}_3\text{COOH} - 131,8$.

Температура кипѣнія $118,9^\circ$.

Давленіе 755,8 мм.

$$0,00349 = 0,00312.$$

В ы в о д ы.

I. $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$:		Разность:
1. 89,61%	0,00160 = 0,00199	+ 0,00039
2. 26,73%	0,01031 = 0,01002	- 0,00029
II. H_2O :		
3. 100%	0,00085 = 0,00115	+ 0,00030
III. $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_6$:		
4. 62,71%	0,00296 = 0,00361	+ 0,00065
IV. CH_3COOH :		
5. 100%	0,00349 = 0,00312	- 0,00037

Е. Электропроводность растворовъ.

1. Электропроводность раствора VOCl_3 въ водѣ, А. А. Агафоновъ.

Проф. И. П. Осиповъ замѣтилъ, что при долговременномъ стояннн въ закрытыхъ пришлифованными пробками сосудахъ водныхъ растворовъ VOCl_3 ¹⁾, въ послѣднихъ появляется помутнѣнне, а безцвѣтная жидкость измѣняетъ свой цвѣтъ въ интенсивный лимонно-желтый. Предположивъ, что мы имѣемъ здѣсь дѣло съ какой-нибудь реакціей, былъ намѣченъ рядъ опытовъ, какъ съ VOCl_3 , такъ и съ нѣкоторыми другими соединениями того же металла. Я взялъ на себя опредѣленія электропроводности растворовъ VOCl_3 .

Измѣренія сопротивленія производились въ большинствѣ случаевъ по способу Кольрауша, т. е., при помощи телефона, при чемъ, однако, примѣнялся методъ «подстановки», т. е. послѣ окончательной установки въ точкѣ умолканія (или минимума) звука растворъ выключался изъ цѣпи, а на его мѣсто вводился магазинъ сопротивленія, при чемъ, очевидно, сопротивленіе, введенное на этомъ магазинѣ, представляло сопротивленіе раствора.

Для провѣрки мною былъ примѣненъ методъ «перестановки сопротивленій». Токъ, проходившій сначала черезъ магазинъ сопротивленія, при помощи коммутатора Поля токъ пропускался черезъ растворъ, а проходившій раньше черезъ растворъ направлялся въ магазинъ. Результаты сравненія чиселъ, полученныхъ этими двумя методами, приведены въ слѣдующей таблицѣ:

Количество лит- ровъ раствора, заключающаго 1 граммолекул. VOCl_3 .	Сопротивленіе, наблюдаемое по методу «подста- новки».	Сопротивленіе, наблюдаемое по методу «переста- новки».
74,06	12,5	12,55
»	12,3	12,45
107,034	17,0	17,1
»	16,4	16,25
85,494	12,8	12,8
1070,341	141,0	140,85
»	134,0	134,05
10703,41	1337,0	1335,2

¹⁾ Растворы эти получались при калориметрическихъ опредѣленіяхъ.

Для всѣхъ опытовъ бралась вода, полученная перегонкой обыкновенной дистиллированной воды съ марганцовокалиевой солью и известковымъ молокомъ, при чемъ между ретортой и холодильникомъ Либиха ставился собиратель капель. Сопротивленіе току такой воды оказалось больше 22220 омовъ.

Изъ раствора, содержавшаго 1 грамммолекулу VOCl_3 въ 107,034 литрахъ, было приготовлено разбавленіемъ въ 10, 100 и 1000 разъ еще три раствора съ содержаніемъ 1 моля трихлорванадила соответственно въ 1070,34; 10703,4 и въ 107034 литрахъ, что было сдѣлано съ цѣлью опредѣлить μ_∞ (молекулярную проводимость безконечно разбавленнаго раствора).

Измѣненіе электропроводности раствора, содержащаго 1 моль VOCl_3 въ 74,06 литрахъ, въ зависимости отъ времени.					
Число дней, черезъ которое пропозировались наблюденія.	η , сопротивление, наблюден. на магазинѣ.	t , температура термостата.	$\Lambda = d/w$, удѣльная электропроводность.	$\mu = \Lambda \cdot v \cdot 10^7$, молекулярная проводимость.	$\lambda = \mu/3$, эквивалент. электропровод.
Тотчасъ по раствореніи.	12,40	18°	$7,2823 \cdot 10^{-7}$	539,32	179,77
8	12,30	„	$7,3414 \cdot 10^{-7}$	543,70	181,23
40	11,85	„	$7,6203 \cdot 10^{-7}$	564,35	188,12
46	11,10	„	$8,1352 \cdot 10^{-7}$	602,49	200,83
48	11,60	„	$7,7845 \cdot 10^{-7}$	576,51	192,17
55	12,50	„	$7,2240 \cdot 10^{-7}$	535,01	178,34

α — электр. емкость сосуда Аррениуса = 0,00000903.

При нагреваніи растворовъ VOCl_3 , начиная съ 50° и выше, окраска растворовъ становилась интенсивнѣе, переходила изъ желтаго въ бурый цвѣтъ, но съ теченіемъ времени, по охлажденіи до 18°, побурѣніе это исчезало. Сопротивленіе раствора, нагрѣтаго до 50°, измѣрено, уже когда жидкость приобрѣла первоначальный цвѣтъ, что произошло очень быстро. Сопротивленіе же растворовъ, нагрѣтыхъ до 60°, 70° и 80° измѣрялось раньше исчезновенія побурѣнія. Кромѣ того, одна порція, нагрѣтая до 80°, была остужена медленно (въ теченіе 2 часовъ), и тогда уже было произведено измѣреніе сопротивленія. Эта порція отмѣчена *.

Сопротивленіе раствора содержащаго 1 моль VOCl_3 въ 78,204 литрахъ, послѣ 42-хъ-дневнаго храненія, въ зависимости отъ нагреванія.

Температура нагреванія въ закрытыхъ пробиркахъ.	w	t	Λ	μ	λ
30°	12,2	18°	$7,4017 \cdot 10^{-7}$	578,84	192,95
40°	„	„	„	—	—
50°	„	„	„	—	—
60°	10,95	„	$8,2467 \cdot 10^{-7}$	644,93	214,98
70°	10,75	„	$8,4000 \cdot 10^{-7}$	656,91	218,97
80°	10,85	„	$8,3226 \cdot 10^{-7}$	650,87	216,96
* 80°	11,60	„	$7,7845 \cdot 10^{-7}$	608,78	202,93

Опыты имѣютъ быть продолжены.

2. Электропроводность растворовъ щавелевой кислоты въ присутствіи нейтральныхъ солей, студ. А. Федорова.

Для измѣренія электропроводности примѣнялся методъ Коппа—Оствальда.

Удельныя проводности отдельныхъ растворовъ ¹⁾ .			
	$\frac{1}{2}$ экв.	$\frac{1}{4}$ экв.	
$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$	3794	2389	—
$\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$	4300	2345	—
NH_4Cl	4778	2745	—
Удельныя проводности смѣсей ¹⁾ .			
Эквивалент.	Среднія наблюденія. $\frac{1}{2}$ экв. $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$		Отсупленія.
$\frac{1}{2}\text{NH}_4\text{Cl}$	4286	5160	+ 20%
$\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$	4047	2224	— 45%
$\frac{1}{4}\text{NH}_4\text{Cl}$	3269	3686	+ 12,7%
$\frac{1}{4}\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$	3069	1720	— 44%

¹⁾ При каждомъ числѣ подразумѣвается $\cdot 10^{-9}$.

117

Удельные проводимости смесей ¹⁾ .			
Конц. в эквив.	$\frac{1}{4}$ экв. $C_2O_4H_2$		
$\frac{1}{2}NH_4Cl$	3584	4031	+ 12,5%
$\frac{1}{2}C_2O_4(NH_4)_2$	3340	2115	- 36,7%

Изъ приведенной таблицы видно, что во всѣхъ смѣсяхъ съ NH_4Cl наблюденная проводность была болѣе средней на 12,5—20%, тогда какъ въ смѣсяхъ съ $C_2O_4(NH_4)_2$ отклоненія были въ обратную сторону и притомъ гораздо больше—до 45%.

¹⁾ При каждомъ числѣ подразумѣвается $\cdot 10^{-9}$.

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

Спб. Типографія В. Демакова, Новый пер., д. № 7.

190347

ЦЕНТРАЛЬНА НАУЧНО-БИБЛІОТЕКА