

Нужно, однако, сознаться, что на основаніи опредѣленія молекулярнаго вѣса изонитрозохлорацетона, полученнаго, правда, со всѣмъ инымъ путемъ и имѣющаго иную точку плавленія, Берендъ и Шмицъ приходятъ къ формулѣ $\text{CH}_3\text{CO.C}=\text{NHO}$

— Cl.

Июнь 1894 г. Химическая лабораторія
Военно-Медицинской Академіи.

Депрессіи нѣкоторыхъ электролитовъ и неэлектролитовъ въ смѣшанныхъ растворителяхъ.

С. ТАНАТАРА, И. ХОЙНЫ и Д. КОЗЫРЕВА.

Мы сообщимъ здѣсь результаты дальнѣйшихъ нашихъ наблюденій надъ депрессіей точки замерзанія воды, въ которой растворены одновременно два тѣла. Такъ какъ возможно было предположить, что замѣченныя нами ненормальности въ депрессіяхъ точки замерзанія алкогольноводныхъ растворовъ обуславливаются специально присутствіемъ алкоголей, оказывающихъ на воду, можетъ быть, какое-либо специфическое дѣйствіе, то мы включили въ кругъ своихъ наблюденій депрессіи въ смѣсяхъ воды и ацетона. Взяты смѣси одного литра воды со 100, 200 и 300 граммами ацетона. Первый растворъ замерзаетъ при $-3,2^\circ$, второй при $-6,4^\circ$, третій при $-9,4^\circ$. Въ слѣдующей таблицѣ приведены результаты наблюденій въ томъ же порядкѣ, какъ въ предыдущей статьѣ ¹⁾.

Депрессіи въ 1000 H_2O + ацетонъ.

	100 гр. ацетона.	200 гр. ацетона.	300 гр. ацетона.
1HCl	4,0	3,85	3,75
1C ₂ H ₆ O	1,85	1,95	2,10
1CH ₄ O	1,9	1,90	1,90
1C ₂ H ₄ O ₂	1,6	1,30	1,00
1KCl	3,9	4,35	4,75
1NaCl	4,15	4,65	5,20
1Сахаръ	2,7	3,20	3,50
1KBr	3,7	3,83	4,10
1KJ	3,3	3,10	2,80

¹⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. 27,

Какъ видно, депрессія, зависящая отъ неэлектролитовъ C_2H_6O и CH_4O , мало отличается отъ депрессіи, производимой ими въ чистой водѣ и немного больше. Въ этомъ случаѣ смѣси воды и ацетона относятся такъ, какъ смѣси воды и алкоголей. Сахаръ производитъ большую депрессію, чѣмъ въ чистой водѣ, однако вліяніе ацетона менѣе рѣзко, чѣмъ вліяніе алкоголей. Уксусная кислота представляетъ отступленіе: производимая ею депрессія значительно меньше, чѣмъ въ чистой водѣ и тѣмъ меньше, чѣмъ больше ацетона въ растворѣ. Депрессіи, производимыя электролитами KCl , $NaCl$, KBr , увеличиваются съ увеличеніемъ количества ацетона въ растворѣ, но опять-таки не въ такой степени, какъ въ смѣсяхъ воды и алкоголей. Соляная же кислота и іодистый калий относятся подобно уксусной кислотѣ.

Измѣненіе величины молекулярной депрессіи неэлектролитовъ съ измѣненіемъ концентрации объясняется по Оствальду ¹⁾, Бредигу ²⁾, Нойесу ³⁾, и Аррениусу ⁴⁾, такъ же, какъ и отступленіе газовъ отъ закона Бойля, т. е. теоріей ванъ-деръ-Вальса, приложенной къ растворамъ. Поэтому депрессія

$$p = An - an^2 + c(p + an^2).$$

Если опустить третій членъ, выражающій вліяніе объема частицъ раствореннаго вещества ⁵⁾, то

$$p = An - an^2.$$

Слѣдовательно молекулярная депрессія $\frac{p}{n}$ должнабы уменьшаться съ концентраціей. Между тѣмъ часто молекулярная депрессія неэлектролитовъ возрастаетъ съ увеличеніемъ концентраціи.

Въ виду этого Аррениусомъ введенъ въ это выраженіе для депрессіи еще одинъ членъ, не имѣющій аналогіи въ формулѣ ванъ-деръ-Вальса и зависящій отъ притяженія частичекъ растворителя къ частичкамъ вещества, находящагося въ растворѣ. Тогда

$$p = An - an^2 + bn^2 = An + (b - a)n^2 = An + Bn^2.$$

Очевидно, что эта формула очень удобна и объясняетъ отступленія какъ въ одну, такъ и въ другую сторону, такъ какъ B можетъ

¹⁾ Zeitsch. f. phys. chemie 2, 280.

²⁾ Ibidem 4, 444.

³⁾ Ibidem 5, 53.

⁴⁾ Ibidem 10, 62.

⁵⁾ Что законно при счетѣ концентраціи по Раулю.

быть положительнымъ и отрицательнымъ. Абергъ ¹⁾ провѣрилъ эту формулу и вычислилъ величину $(b - a) = B$ для 16-ти неэлектролитовъ, растворенныхъ въ водѣ. Изъ нихъ для 5-ти тѣлъ B оказалась равною 0, для 5-ти B — величина положительная и для 5-ти другихъ — величина отрицательная. Изъ выраженія $p = An + Bn^2$ для величины депрессіи при измѣненіи концентраціи n Абергъ выводитъ, что въ случаѣ одновременнаго присутствія въ растворѣ двухъ тѣлъ, въ количествѣ n молекулъ одного и n' молекулъ другаго, депрессія, ими производимая, будетъ отличаться отъ суммы депрессій, производимыхъ каждымъ тѣломъ порознь ²⁾. Разность эта выражается величиной $(B - B')nn'$.

Принимая по Аберггу, для этиловаго спирта $B = 0,03$, для метиловаго спирта $B = 0$ и для ацетона $B = -0,015$, мы вычислили, чему должны равняться B' для изслѣдованныхъ нами тѣлъ.

Если разность между найденными нами депрессіями и суммой депрессій алкоголя (или ацетона) и втораго раствореннаго тѣла обозначимъ черезъ D , то $D = Bnn' + B'nn'$. Для растворовъ въ смѣси воды и метиловаго спирта первый членъ равняется 0.

Въ слѣдующей таблицѣ приведены вычисленные нами значенія для B' .

Къ литру воды прибавлено:

	Этиловаго спирта.			Мет. спирта.		А ц е т о н а.		
	$n=2,2$	$n=4,4$	$n=5,43$	$n=3,12$	$n=6,24$	$n=1,72$	$n=3,45$	$n=5,17$
$1C_2H_5O$. .	+0,007	—	—	0,0	+0,01	—0,16	—0,16	—0,15
1 Сахаръ . .	+0,44	—	—	+0,32	+0,29	+0,50	+0,40	+0,33
1NaCl . . .	+0,40	+0,40	+0,40	+0,42	+0,25	+0,38	+0,34	+0,34
$1/2NaCl$. .	+0,47	+0,44	+0,44	+0,47	+0,34	—	—	—
1KCl . . .	+0,37	+0,40	+0,32	+0,20	+0,20	+0,33	+0,30	+0,28
$1/2KCl$. .	+0,44	+0,45	+0,45	+0,26	+0,30	—	—	—
$1/2KNO_3$. .	+0,30	—	—	—	—	—	—	—
1HCl . . .	+0,12	+0,07	—	+0,07	+0,08	+0,06	—0,003	—0,015

Какъ видно изъ этой таблицы, значенія для B' должны быть въ большинствѣ случаевъ положительны и очень велики, чтобы объяснить полученные нами результаты. Между тѣмъ, по даннымъ

¹⁾ Zeits. f. phys. Chemie 15, 209.

²⁾ loco citato, стр. 256.

Джона ¹⁾ и Аррениуса ²⁾, молекулярная депрессія электролитовъ (кроме LiCl) уменьшается съ увеличеніемъ концентрации, что объясняется уменьшеніемъ диссоціаціи ³⁾. Если даже въ водныхъ растворахъ электролитовъ можетъ случиться, что B будетъ представлять положительную величину, т. е. вліяніе притяженія между частицами растворителя и раствореннаго пересилить вліяніе уменьшенія диссоціаціи, то нельзя этого допустить въ случаѣ присутствія въ растворѣ алкогелей и ацетона. Сильное уменьшеніе электропроводности такихъ растворовъ указываетъ на такое значительное уменьшеніе диссоціаціи, что оно главнымъ образомъ сказалось бы въ уменьшеніи молекулярной депрессіи.

Прилагаемъ еще нѣсколько наблюденій надъ депрессіей нѣкоторыхъ тѣлъ въ смѣси бензола съ этиловымъ и метиловымъ спиртомъ.

Депрессии въ 1000 граммахъ бензола +

	Этиловый алкоголь.		Метил. алкоголь.		А ц е т о н ъ.	
	100 гр. (+2,3°)	200 гр. (+1,1°)	100 гр. (+2,1°)	200 гр. (+1,2°)	100 гр. (-2,3°)	200 гр. (-7,63°)
1СН ₄ О . .	0,50	0,30	—	—	0,60	0,37
1 камфора .	4,45	—	4,15	4,35	4,4	4,37
1СНСl ₃ . .	4,53	4,20	4,40	4,10	—	—
1С ₂ Н ₄ О ₂ . .	1,13	1,00	0,70	0,70	0,62	0,22
1С ₂ Н ₆ О . .	—	—	0,45	0,40	0,62	0,37
1С ₂ Н ₁₀ О . .	—	—	3,80	3,80	—	—

Точка замерзанія бензола равнялась по нашему термометру 5,05°.

Наконецъ замѣтимъ, что наблюденное нами увеличеніе молекулярной депрессіи соляной кислоты ⁴⁾ не повторяется на водныхъ растворахъ KCl и NaCl. Молекулярная депрессія KCl постоянна при концентраціяхъ отъ $n=1$ до $n=3$, а молекулярная депрессія NaCl въ предѣлахъ концентраціи отъ $n=1$ до $n=4$ хорошо выражается формулой $3,25 + 0,09n$.

Одесса, 27-го декабря 1894 г.

¹⁾ Zeitsch. f. phys. Chemie 13, 11 и 12.

²⁾ Ibidem 13, 2.

³⁾ Для электролитовъ въ выраженіе $p = An - an^2 + bn^3$ нужно прибавить еще одинъ членъ съ отрицательнымъ знакомъ и $B = b - a - c$.

⁴⁾ См. предыдущую статью.