

roy banca emmy

Nemry Nemrobery

lasapreby

our abmora

... ..

А

Изъ лабораторіи физической химіи высшихъ женскихъ курсовъ
въ Кіевѣ.

Что выдѣляется при замерзаніи водныхъ растворовъ хлористыхъ металловъ?

А. Сперанскаго и А. Павлиновой.

Послѣ работы ван'тъ Гоффа о твердыхъ растворахъ, доказавшей, что при замерзаніи растворовъ въ органическихъ растворителяхъ часто выдѣляется въ кристаллахъ не чистый растворитель, а твердый растворъ, вполне естественнымъ является вопросъ о томъ, что выдѣляется при замерзаніи водныхъ растворовъ, и Роозебумъ въ своей книгѣ—Гетерогенныя равновѣсія—указываетъ, что вопросъ о томъ, что выдѣляется при замерзаніи морской воды, является открытымъ ¹⁾. Чтобы рѣшить, выдѣляется ли при замерзаніи чистый растворитель, пользуются методомъ ван-Биллерта. Методъ этотъ состоитъ въ томъ, что замерзанію подвергается растворъ двухъ веществъ. Отношеніе между концентраціями обоихъ растворенныхъ веществъ извѣстно. Послѣ замораживанія раствора отдѣляютъ кристаллы и анализируютъ получившуюся послѣ расплавленія ихъ жидкость. Эта жидкость, конечно, содержитъ оба растворенныхъ вещества. Если отношеніе между обоими веществами остается то же, что въ первоначальномъ

¹⁾ Roozeboom. Die heterogenen Gleichgewichte, т. II, стр. 222.

растворѣ, то отсюда заключаемъ, что растворенныя вещества содержатся лишь въ маточномъ растворѣ, приставшемъ къ кристалламъ; если же отношеніе измѣнилось, то отсюда слѣдуетъ, что выдѣлившіеся кристаллы не чистый растворитель, а твердый растворъ. Къ воднымъ растворамъ методъ ван-Билерта былъ примѣненъ Балло ¹⁾, который показалъ, что изъ водныхъ растворовъ уксусной кислоты выдѣляется не чистый ледъ, а ледъ, содержащій кислоту.

Нами были изслѣдованы растворы NaCl , KCl , CaCl_2 и MgCl_2 ; какъ второе растворенное вещество брались NaOH или HCl . Растворъ замораживался въ большой пробиркѣ, снабженной мѣшалкой и трубкой, доходящей до дна. Эта трубка служила для удаленія незамерзшей жидкости. Замораживание производилось сначала безъ муфты, затѣмъ давали растаять большей части льда и, помѣстивъ пробирку въ муфту, давали раствору замерзнуть, время отъ времени перемѣшивая мѣшалкой. Температура охлаждающей смѣси держалась низкая— 10° ,— 15° , чтобы замерзаніе не требовало слишкомъ большого количества времени. Когда образовалось достаточное количество льда, то незамерзшая жидкость переводилась по трубкѣ во взвѣшенную колбочку. Жидкость, получившаяся послѣ таянія льда, тоже взвѣшивалась.

Первыми были изслѣдованы системы: $\text{NaCl} + \text{NaOH}$, $\text{NaCl} + \text{HCl}$ и $\text{KCl} + \text{HCl}$. Щелочь и кислота опредѣлялись титрованіемъ, а количество NaCl вѣсовымъ путемъ по количеству AgCl . Результаты этихъ опредѣленій были таковы: изъ 14-ти опредѣленій въ 9-ти оказалось, что выдѣляется не чистый ледъ, а ледъ, содержащій NaCl или KCl . Являлся вопросъ, почему въ нѣкоторыхъ случаяхъ замѣчается присутствіе NaCl во льдѣ, въ другихъ же не замѣчается. При сопоставленіи результатовъ анализовъ съ концентраціей взятыхъ растворовъ было замѣчено, что присутствія NaCl во льдѣ не замѣчается при замораживаніи болѣе концентрированныхъ растворовъ. Чтобы провѣрить этотъ выводъ, предпринято было систематическое изслѣдованіе вліянія концентраціи. Первой была изслѣдована система $\text{NaCl} + \text{HCl}$. Анализъ велся такъ: въ произвольно взятомъ количествѣ раствора титрованіемъ ѣдкимъ баритомъ съ фенолфталеиномъ опредѣлялось количество HCl ; если прибавлялся избытокъ Ba(OH)_2 , то подбавлялось нѣсколько капель раствора; затѣмъ въ этой же

¹⁾ Ballo. Zeit. phys. Chem. 72, 439.