

А. А. ГРИНБЕРГ и В. М. ШУЛЬМАН

ОБ ЭФФЕКТЕ РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ, ПОРОЗНЬ НЕ РАСТВОРЯЮЩИХ ДАННОЕ ВЕЩЕСТВО

В 1927 г. одним из нас¹ при изучении роданидов двухвалентной платины, было обнаружено своеобразное явление, заключавшееся в том, что соль $[\text{Pt}4\text{NH}_3] [\text{Pt}(\text{SCN})_4]$, будучи при обыкновенной температуре практически нерастворима в воде и в ацетоне, оказалась растворимой в их смеси.

Выяснилось это так: свежее-полученная соль $[\text{Pt}4\text{NH}_3] [\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ была испытана на растворимость в различных растворителях, в том числе и в ацетоне. Для предварительных опытов был взят обычный продажный препарат ацетона, в котором соль оказалась в известной мере растворимой.

Ввиду присущей всем солям типа Магнуса неспособности в чем бы то ни было растворяться и ввиду крайней желательности все же найти растворитель, пригодный для определения их молекулярного веса, найденный факт растворимости показался крайне интересным. Однако, когда ацетон был тщательно очищен, высушен и перегнан, то, к удивлению, оказалось, что растворимость не имеет места.

Дальнейшие опыты показали, что она была обусловлена наличием в продажном ацетоне некоторого количества воды.

Растворимость может быть вызвана к жизни, как, если идти от безводного ацетона, добавляя воду, так и обратным путем (исходя из первоначально несодержащей ацетона воды). При этом, далее, удалось установить, что данная соль нерастворима как в холодном, так и в кипящем ацетоне.

Что же касается воды, то здесь при обычной температуре (20—25°) растворимость соли практически равна нулю, однако, при кипячении некоторая (хотя и незначительная) часть соли переходит в раствор, откуда выделяется при охлаждении. Как водный, так и водно-ацетоновый раствор

¹ А. А. Гринберг. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 6, 1928, 140.

совершенно прозрачны и окрашены в зеленоватожелтый цвет, по своему оттенку напоминающий сильно разбавленные растворы $K_2[Pt(SCN)_4]$.

Водно-ацетоновые растворы $[Pt4NH_3]$ $[Pt(SCN)_4]$ показывают следующее отношение к реагентам:

1) с азотнокислым серебром получается желтый аморфный хлопьевидный осадок, который, судя по данным анализа, представляет собою роданоплатинит серебра.

0.0588 г вещества дали	00.374 г
Вычислено для $Ag_2[Pt(SCN)_4]$	63.90 % $Ag + Pt$
Найдено	63.60 %

2) с водным раствором $K_2[PtCl_4]$ получается зеленая игольчатая соль Магнуса, согласно уравнению $[Pt4NH_3] [Pt(SCN)_4] + K_2[PtCl_4] = [Pt4NH_3] [PtCl_4] + K_2[Pt(SCN)_4]$.

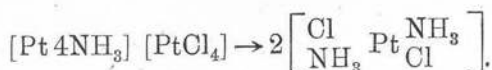
Эти данные свидетельствуют о том, что растворенная соль действительно содержит группировки $[Pt4NH_3]^{++}$ и $[Pt(SCN)_4]^{--}$. То обстоятельство, что мы при этом имеем дело с истинным раствором, а не с коллоидальным, подтверждается также результатами измерения электропроводности раствора, содержавшего 80% ацетона и 20% воды (по объему).

$$\begin{aligned} \text{При } 25^\circ \quad \mu_{1000} &= 158.5 \\ \mu_{2000} &= 161.6 \end{aligned}$$

Следует отметить, что растворение сухой соли в безводном ацетоне при добавлении воды по каплям происходит с такой легкостью, что эта реакция чрезвычайно удобна для демонстрирования, тем более, что первоначально бесцветный раствор при этом сразу интенсивно окрашивается.

Если испарить на холоду водно-ацетоновый раствор, то обратно получается исходная розовая соль в неизмененном состоянии (без кристаллизационной воды или кристаллизационного ацетона). Испарение соответствующего раствора при высокой температуре (80—100°) вызывает наряду с выделением неизмененной соли также образование некоей желтой соли, возможно, являющейся продуктом деполимеризации исходной соли.

Как известно, подобного рода превращения были уже наблюдаемы для зеленой соли Магнуса Л. А. Чугаевым и П. К. Пшеницыным, а для палладиевых аналогов соли Магнуса (в частности $[Pd4Et] [PdCl_4]$ и $[Pd4Py] [PdCl_4]$ одним из нас).¹ Происходящие при этих реакциях превращения выражаются уравнениями типа:



¹ Et = этиламин, Py = пиридин; см. Чугаев и Пшеницын. Изв. Плат. инст., 2, 1921, 51, а также А. А. Гринберг „Исследования над комплексными соединениями палладия“.

В случае зеленой соли Магнуса, эта реакция идет при нагревании сухой соли на голом огне, для палладиевых же аналогов она происходит в процессе растворения в феноле.

Для полной характеристики отношения $[Pt 4NH_3]$ $[Pt(SCN)_4]$ к растворителям в различных условиях надо еще добавить, что она при нагревании растворяется в разбавленной соляной кислоте так же, как и обычная соль Магнуса. При охлаждении горячего раствора соль выделяется в прекрасно образованных кристаллах. Нам представляется, что растворение в соляной кислоте (а также в других разведенных кислотах) носит такой же характер, как и растворение солей слабых кислот в более сильно диссоциированных кислотах.

Найденный оригинальный эффект растворимости в смешанном растворителе побудил нас поставить целый ряд дальнейших опытов.

1) Было испытано отношение соли $[Pt 4NH_3]$ $[Pt(SCN)_4]$ к ряду других смешанных растворителей.

Результаты опытов сопоставлены в следующей таблице:

Соль $[Pt 4NH_3]$ $[Pt(SCN)_4]$

Смешанный растворитель	Растворимость
Вода + C_2H_5OH	Не растворяется
„ + CH_3OH	Растворяется
„ + $CH_3-CO-C_2H_5$	Получается расслаивающаяся система: водно-кетонный слой окрашив. в зеленоватый цвет; растворяется.
„ + $C_2H_5-CO-C_2H_5$	Не растворяется
„ + CH_3COOH	„ „
„ + C_2H_5-COH	„ „
Ацетон + метанол	„ „

Итак, найдено, что растворение имеет место в следующих системах: вода-ацетон, вода-метил-этил-кетон, и вода-метиловый спирт. В отдельности ни один из испробованных растворителей не показывал растворяющего действия (кроме воды при кипении).

2) Затем, мы обратились к выяснению вопроса — является ли наблюдаемый эффект характерным исключительно для соли $[Pt 4NH_3]$ $[Pt(SCN)_4]$ или нет. Уже в 1927 г. один из нас обнаружил, что наряду с $[Pt 4NH_3]$ $[Pt(SCN)_4]$ подобное же отношение к водно-ацетоновой смеси показывает $[Pt 2en]$ $[Pt(SCN)_4]$.¹

¹ Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 6, 1928, 150; en = этилендиамин.

Изв. Инст. по изуч. плат., вып. 11.

Наоборот, соль $\text{Pt}[4\text{Py}][\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ не растворяется заметным образом ни в порознь взятых растворителях, ни в их смеси. Сейчас мы установили, что наподобие $[\text{Pt}4\text{NH}_3][\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ ведет себя также соль $[\text{Pd}4\text{NH}_3][\text{Pd}(\text{SCN})_4]$, а также (хотя и в значительно менее выраженной степени) соль $[\text{Ni}3\text{en}][\text{Pt}(\text{SCN})_4]$.

Пока мы наблюдали этот эффект только на соединениях, содержащих группировку $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]''$ или $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]''$.

Просмотр литературы показал следующее: в необъятной области органической химии известно несколько случаев растворимости, напоминающих разбираемый нами. Классическим примером является растворение нитроклетчатки в смеси спирта с эфиром. Однако, в этом (и в ряде других подобных) случае имеет место коллоидное растворение, в то время как в нашем случае получается бесспорно истинный раствор.

Затем, в 1930 г. Ганч и Розенблатт¹ в статье, посвященной изучению свойств тетраминов двухвалентной платины, между прочим, упоминают о том, что ими было обнаружено оригинальное явление, заключающееся в том, что многие платотетраминовые соли растворяются в смеси двух растворителей легче, чем в каждом из растворителей взятых порознь. Подобное явление было наблюдаено ими для комбинаций: $[\text{Pt}4\text{Py}]\text{Cl}_2$ -вода-этиловый спирт и $[\text{Pt}4\text{Py}]\text{Cl}_2$ -метиловый спирт-бензол. $[\text{Pt}4\text{Py}]\text{Cl}_2$ растворяется в метиловом спирту лишь медленно и с трудом; добавление к метилово-спиртовой взвеси бензола сразу же вызывает растворение, хотя сам по себе $[\text{Pt}4\text{Py}]\text{Cl}_2$ в чистом бензоле нерастворим. Эти данные совершенно аналогичны нашим, причем, однако, необходимо отметить, что самый эффект был описан одним из нас еще в 1927 г., т. е. за три года до работы Hantzsch'a и Rosenblatt'a.

Во всяком случае, сопоставление наших данных с данными Ганча и Розенблатта говорит о том, что эффект растворения вещества в смеси двух в отдельности нерастворяющих его растворителей представляет собой отнюдь не единичное явление. Весьма возможно, что дальнейшие исследования даже покажут, что это явление гораздо более широко распространено, нежели можно было бы предполагать a priori.

Переходим к изложению полученных нами количественных данных.

Нами были экспериментально изучены изотермы растворимости $[\text{Pt}4\text{NH}_3][\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ в следующих комбинациях растворителей:

вода-ацетон при 25° и 0° С и

вода-метиловый спирт при 25°.

¹ Hantzsch und Rosenblatt. Zeitschr. f. anorg. Chem., 187, 1930.

Соль $[\text{Pt}4\text{NH}_3][\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ готовилась путем обменного разложения $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ с $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$.¹ Состав соли проверялся анализами. Получаемая в результате двойного обмена соль оказывалась вполне чистой. Растворимость ее не отличается от растворимости препаратов, подвергавшихся перекристаллизации из водно-ацетоновых растворов.

Определения растворимости велись по методу Нойеса путем взбалтывания соли с растворителем в термостате, снабженном приспособлением, позволявшим производить одновременно насыщение четырех отдельных проб, закрепленных во вращающейся обойме.

Температура поддерживалась на желаемом уровне с точностью до $0,05\text{--}0,1^\circ$ при помощи терморегулятора типа Оствальда, соединенного с реле.

Длительность опыта составляла в большинстве случаев около пяти—пяти с половиной часов. Контрольные опыты показали, что этого времени достаточно для установления равновесия. Наиболее удобным способом взятия пробы служило полуминутное центрофугирование раствора со взвешенной твердой фазой, производившееся в закрытых пробках пробирках.

Кратковременность центрофугирования обеспечивала отсутствие сколько-нибудь значительных изменений в составе жидкой фазы, о чем свидетельствовало вполне удовлетворительное сходжение результатов отдельных определений. После центрофугирования прозрачный раствор декантировался в предварительно тарированный бюксик и затем осторожно выпаривался при постепенно повышавшейся до 80° температуре. Производить выпаривание при более высокой температуре не рекомендуется, ибо при этом имеет место изменение вещества. Для случая водно-ацетоновой изотермы 25° колебания отдельных определений, как правило, не превышали $2\text{--}3\%$ определяемой величины. В случае изотермы 0° и особенно для системы вода-метилловый спирт точность определения была меньше, вследствие значительно меньшей растворимости.

Смеси изготовлялись путем сливания заранее отмеренных по объему количеств обоих компонентов. При таком методе работы мы могли, зная удельные веса, беспрепятственно подойти к нахождению весовых и молекулярных процентов компонентов, пренебрегая явлением контракции.

Для опытов употреблялись ацетон и метилловый спирт марки „Kahlbaum, für wissenschaftliche Zwecke“.

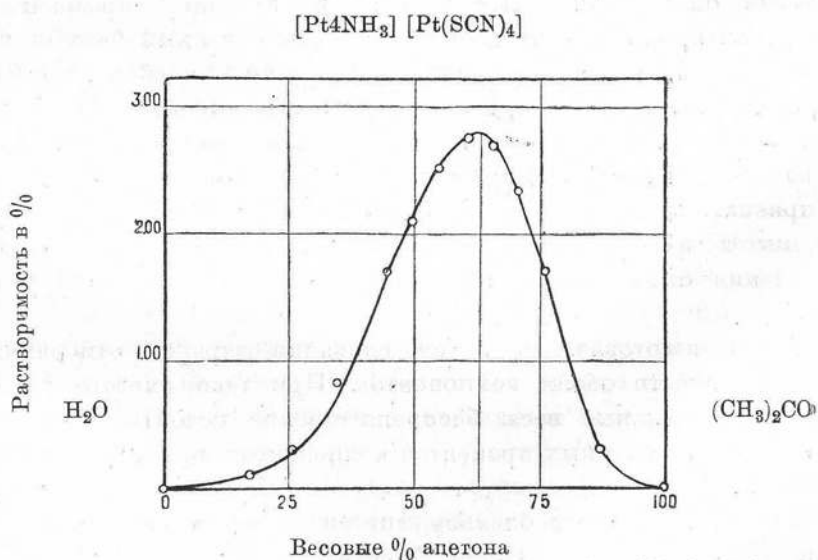
Были получены следующие результаты, сопоставленные в нижеприведенных таблицах и кривых (см. след. стр).

¹ А. А. Гринберг, loc. cit.

Таблица I

Система: вода-ацетон-соль. Изотерма 25°

Количество взятой воды в куб. см	Количество взятого аце- тона в куб. см	Весовые % ацетона	Растворимость в весовых %
100	0	0.00	∞ 0.00
80	20	16.52	0.10
60	40	34.55	0.85
50	50	44.19	1.71
45	55	49.18	2.10
40	60	54.29	2.51
35	65	59.53	2.75
30	70	64.89	2.70
25	75	70.38	2.35
20	80	76.01	1.84
10	90	87.70	0.31
0	100	100.00	∞ 0.00



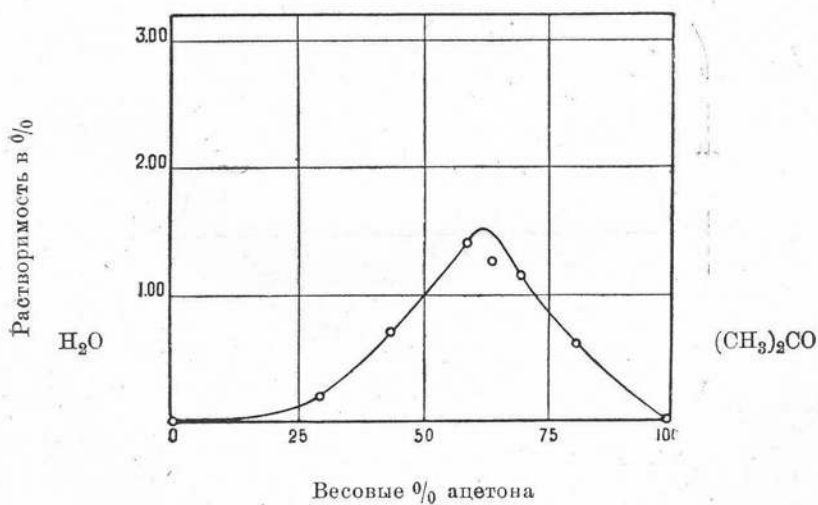
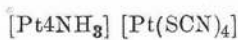
Фиг. 1. Система: вода-ацетон-соль. Изотерма 25°.

Максимум растворимости лежит при 61.7 вес. % ацетона (67 куб. см ацетона и 33 куб. см воды, что соответствует соединению $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Таблица 2

Система: вода-ацетон-соль. Изотерма 0°

Количество взятой воды в куб. см	Количество взятого ацетона в куб. см	Весовые % ацетона	Растворимость в весовых %
100	0	0.00	∞ 0.00
65	35	29.90	0.21
50	50	44.19	0.70
35	65	59.53	1.40
30	70	64.89	1.24
25	75	70.38	1.14
15	85	81.58	0.60
0	100	100.00	∞ 0.00



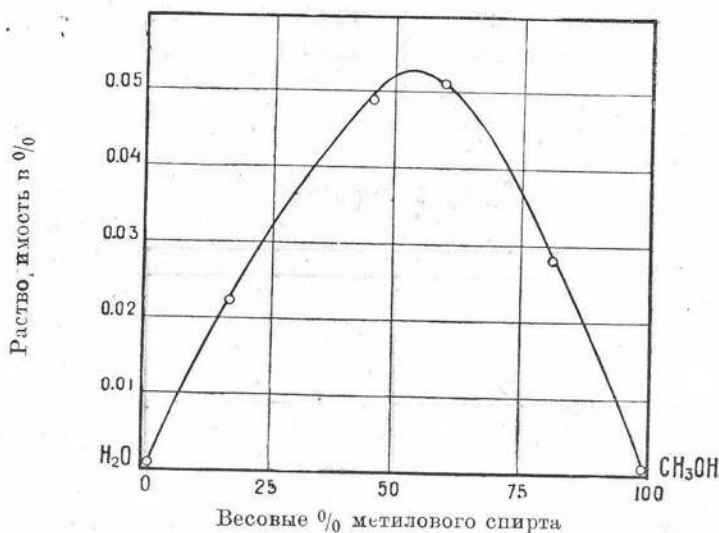
Фиг. 2. Система: вода-ацетон-соль. Изотерма 0°.

Максимум практически не смещен.

Таблица 3

Система: вода-метилловый спирт-соль. Изотерма 25°

Количество взятой воды в куб. см	Количество взятого спирта в куб. см	Весовые % спирта	Растворимость в весовых %
100	0	0.00	0.000
80	20	16.49	0.022
50	50	44.18	0.049
35	65	59.46	0.051
25	75	70.82	0.084
15	85	81.74	0.028
0	100	100.00	0.000

[Pt4NH₃] [Pt (SCN)₄]

Фиг. 3. Система: вода-метилловый спирт-соль. Изотерма 25°

Максимум близок к соотношению, отвечающему соединению $4\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Самый факт растворения вещества в смеси двух растворителей, в отдельности неспособных его растворять при той же температуре, можно было бы прежде всего попытаться объяснить с точки зрения образования в смеси данных растворителей нового химического соединения — нового растворителя. Если бы, действительно, ацетон с водой или метилловый спирт с водой давали бы определенные гидраты, то на-

блюдаемый нами факт был бы столь же естественен, как например растворимость NaCl в воде и нерастворимость его в водороде и в кислороде. В подобном случае можно было бы воспользоваться изучением растворимости третьего компонента в смеси двух жидкостей, как своеобразным методом физико-химического анализа.¹ Возникает, однако, вопрос, есть ли у нас данные для подобного объяснения и способно ли оно охватить все имеющиеся в нашем распоряжении данные?

Нам нужно объяснить следующие факты:

1) Растворение солей типа $[\text{Pt}4\text{NH}_3]$ $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ при обыкновенной температуре в смесях: вода-ацетон и вода-метанол.

2) Растворение $[\text{Pt}4\text{NH}_3]$ $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ в кипящей воде.

3) Наличие на полученных нами кривых максимумов, отвечающих определенным соединениям CH_3COCH_3 , $2\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CH}_3\text{OH}$, $4\text{H}_2\text{O}$.

Начнем с последнего пункта. Можно было бы думать, что наличие максимумов говорит в пользу предположения об образовании в данных системах соединений, играющих роль нового растворителя.

Однако, такое предположение не находит достаточной опоры в результатах физико-химических исследований данных пар растворителей, произведенных другими методами. Так например, на диаграмме внутреннего трения системы вода-метилловый спирт обнаруживаются максимумы, отвечающие молекулярному соотношению компонентов.

Максимум, полученный по нашему методу, не находит аналогии на других диаграммах „состав-свойство“.

Точно таково же положение и в случае пары вода-ацетон. На диаграмме внутреннего трения этой системы, правда, есть максимум, но положение его не соответствует найденному нами. Диаграмма диэлектрической постоянной смеси вода-ацетон представляется в виде прямой линии без каких бы то ни было особенных точек.

Точно так же, диаграмма упругости пара этой системы не дает указаний на существование дигидрата состава $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Кроме того, пока еще остается спорным вопрос о толковании максимумов на диаграммах внутреннего трения такого типа, как в системах вода-ацетон и вода-метилловый спирт. Если диаграмма внутреннего трения такого типа, как в системе анилин-горчичное масло, изученной Н. С. Курнаковым, или в системе вода-бромаль (Н. Н. Ефремов) не оставляют сомнения в сингулярном характере максимума, то в отношении интересующих нас систем, вопрос остается пока не разрешенным, хотя наблюдаемый при смешении воды с ацетоном или метилловым спиртом значительный тепловой эффект и сжатие говорят в пользу химического реагирования компонентов. Реагирование это, состоит во взаимодействии ассоциированных частиц обеих жидкостей, причем образуются смешанные продукты ассоциации молекул воды с молекулами ацетона или метанола.

¹ Ср. Н. И. Степанов, ДРАН-А, 1925, 97.

Наконец, объяснение факта растворения с помощью представления об образовании нового соединения плохо вяжется с данными Ганча, относящимися к системе метиловый спирт-бензол и оставляет совершенно непонятным и требующим дополнительного объяснения факт растворимости нашего комплекса в кипящей воде. Поэтому, нам кажется более правдоподобным другое объяснение, затрагивающее к тому же вопрос о механизме растворимости вообще.

С современной точки зрения растворение обусловлено взаимодействием растворенного вещества и растворителя. Если растворяемое вещество имеет относительно сложный состав, т. е. если оно содержит группы различной химической природы, то совершенно естественно думать, что отдельные составные части обладают различной способностью к сольватации. При этом, одни содержащиеся в соединении группы могут легче сольватироваться одним растворителем, а иные — другим. Переведение вещества в раствор может произойти в том случае, если энергия сольватации будет превышать энергию кристаллической решетки. Можно вполне представить себе такое положение, при котором сумма парциальных энергий сольватации отдельных компонентов данного соединения каким-нибудь одним индивидуальным растворителем будет недостаточна для преодоления энергии решетки, между тем как кооперация двух растворителей может привести к цели. К тому же, поскольку дело идет о сольватации, значительную роль должно играть молекулярное состояние растворителя. Кажется логичным, что ассоциированный растворитель будет более слабым сольвататором, нежели деполимеризованный, разбитый на более активные мономерные молекулы.

Это обстоятельство, несомненно, должно играть роль в объяснении температурного коэффициента растворимости солей в воде, и в частности нашей соли.

Мы сначала старались усмотреть в деполимеризации воды общую причину растворения соли $[\text{Pt}4\text{NH}_3][\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ как в кипящей воде, так и в смеси воды с другими растворителями. Однако, следующий опыт показал, что дело здесь не только в изменении молекулярного состояния воды: сравнение окрасок насыщенного при кипении водного раствора и насыщенного при 25° водно-ацетонового (при оптимальном соотношении растворителей) показало, что растворимость во втором случае больше так что отсюда следовало сделать вывод, что количество мономерных молекул воды в водно-ацетоновой смеси при 25° больше, чем в чистой воде при 100° . Это означало бы сильное изменение константы равновесия системы $(\text{H}_2\text{O})_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ под влиянием прибавления ацетона или метилового спирта, что, крайне мало вероятно.

Совершенно очевидно, что в явлении повышения растворимости принимает участие и прибавляемый растворитель, как таковой. Только с этой точки зрения становятся понятными и данные Ганча и Розенблатта, касающиеся такой пары растворителей как метиловый

спирт - бензол, из которых последний является неассоциированной жидкостью.

Конкретно, мы представляем себе процессы в следующем виде:

а) растворение $[\text{Pt}4\text{NH}_3] [\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ в кипящей воде объясняется комбинированным воздействием увеличения степени деполимеризации воды и увеличения амплитуды колебаний составных частей решетки, связь которых друг с другом ослабляется при повышении температуры;

б) растворение $[\text{Pt}4\text{NH}_3] [\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ в водном ацетоне и в водном метиловом спирту объясняется тем, что одна составная часть соединения (вероятно ион $[\text{Pt}4\text{NH}_3]^{++}$) преимущественно гидратируется, между тем как другая (вероятнее всего группы SCN) преимущественно ацетонируется, причем суммарная энергия сольватации оказывается больше энергии решетки соли.

То обстоятельство, что находящиеся в комплексе группы SCN химически-ненасыщены и способны к проявлению химического сродства, с несомненностью доказано одним из нас ранее на примере образования из цис-диаммин-роданида $[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{SCN})_2]$ и AgNO_3 соединения



Предположение о том, что ацетонируются скорее всего ионы SCN основано на том, что изомерные роданиды состава $\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{SCN})_2$ растворимы в чистом ацетоне значительно лучше чем в воде, а также на аналогичном поведении многих других роданидов.

Точно так же с этой точки зрения растворение $[\text{Pt}4\text{Py}] \text{Cl}_2$ в смеси метилового спирта с бензолом объясняется тем, что бензол сольватирует химически-родственные группы пиридина, а метиловый спирт — ионы хлора.

Химикам уже давно известно, что „*Similia similibus solvuntur*“, т. е. что подобное растворяется в подобном же. С точки зрения современных воззрений это представление можно несколько уточнить.

Несомненно, что в основе растворения лежит взаимодействие растворимого вещества с растворителем. Для понимания же механизма процесса исключительно важную роль играет достаточно отчетливое представление как о природе растворяемого вещества, так и о природе растворителя. Поскольку дело касается типичных гетерополярных соединений, построенных уже в твердом состоянии из ионов, взаимодействие между растворителем и растворяемым веществом должно определяться, главным образом, электрическими свойствами растворителя, в частности его дипольной природой. С этой точки зрения понятно, что наиболее типичные соли растворяются лучше всего в воде, обладающей большим

¹ Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 6, 1928, 158.

дипольным моментом, значительной поляризуемостью и большой диэлектрической постоянной. Но если растворяемое вещество не чисто гетерополярно, то здесь играют роль, главным образом, не электрические, но химические свойства, которые, будучи также электрическими по своей природе, тем не менее не поддаются интерпретации с точки зрения классической электростатики.

Уже неоднократно указывалось (Эфраим и др.), что способность растворяться должна быть связана со способностью смешиваться. Между тем, известно, что именно близость химической природы очень часто обуславливает способность данной пары тел к взаимному растворению.

Так, вообще говоря, металлы растворяются в расплавленных металлах, сера в сульфидах, углеводороды в углеводородах же и т. д. Такая родственная близость обуславливает способность пиридина смешиваться с бензолом, и, повидимому, в этом же лежит причина растворяющего действия бензола на $[\text{Pt}4\text{Py}]\text{Cl}_2$, взвешенный в метиловом спирту. Однако, поскольку соединение содержит еще другие составные части, неспособные сольватироваться данным растворителем, растворения может не наступить. Выдвигаемое нами представление о растворимости, как о результате интегральной сольватации отдельных составных частей молекулы, имеет много общего с ныне общепринятым представлением Лангмюира относительно того, что в молекулах жирных кислот карбоксильная группа обладает сродством к воде, а углеводородный радикал таковым не обладает, результатом чего является определенная ориентация молекул жирных кислот на поверхности воды.

Весьма вероятно, что подобное „расчленение“ сложной молекулы на отдельные компоненты, несомненно сохраняющие и в соединении часть своей химической индивидуальности, сможет впоследствии сыграть роль для осмысленного подыскания растворителя или смеси растворителей, т. е. для решения вопроса о рациональном выборе растворителя. Само собой разумеется, что высказанная нами гипотеза нуждается, еще в дальнейшей экспериментальной проверке. В первую очередь намечено изучение тройной системы $[\text{Pt}4\text{NH}_3][\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ -ацетон-вода по методу упругости пара.

Надо надеяться, что эти дальнейшие исследования смогут пролить свет на пока еще неясный вопрос о рациональности полученных нами максимумов. Для случая вода-ацетон максимум довольно точно соответствует составу дигидрата-ацетона, но значение этого совпадения пока еще не может быть надлежащим образом освещено. Н. И. Степанов¹ произвел исследование по вопросу о теоретическом нахождении формы изотермы растворимости третьего тела в смеси двух жидких компонентов и нашел, что в точке образования соединения растворимость должна

¹ Н. И. Степанов. ДРАН-А, 1825, 97.

быть минимальной. Эти теоретические выводы были подтверждены Н. И. Степановым и С. В. Липиным¹ при изучении растворимости нафталина в системе анилин-горчичное масло.

Однако, наш случай сильно отличается от случая Н. И. Степанова и С. В. Липина, так как: 1) нафталин растворяется в каждом из компонентов в отдельности, 2) оба растворителя неассоциированы и 3) кривая характеризуется минимумом. По мнению Н. И. Степанова, наличие на полученных нами кривых максимумов свидетельствует об отсутствии образования в рассматриваемых системах определенных соединений между жидкими компонентами.

(Поступило в Редакцию 1 февраля 1933 г.).

¹ Н. И. Степанов и С. В. Липин, ДРАН-А, 1925, 101.