АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ

ИЗБРАННЫЕ СОЧИНЕНИЯ

под редакцией

акад. А. Н. БАХА, проф. Б. Н. ВЫРОПАЕВА,
поч. акад. И. А. КАБЛУКОВА, акад. Н. И. БУХАРИНА,
акад. Н. С. КУРНАКОВА, проф. В. Е. ТИЩЕНКО

Т. III

19 34

ОНТИ — ГОСХИМТЕХИЗДАТ
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

X — 11, 5, 4

Напечатано по распоряжению Академии Наук СССР.

Непременный секретарь академии *В. Волгин.*

ИССЛЕДОВАНИЕ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ПО УДЕЛЬНОМУ ВЕСУ

1887

Это одно из наиболее трудных
чтений мне (изготовлений) но оно
довольно [illegible]. Чтение от-
чаяния радостно мало, если можно
тоже сказать, не растворить. Мои
[illegible] [illegible] [illegible] [illegible]
[illegible] [illegible] теперь [illegible]
между этими [illegible] и [illegible]
[illegible]. Рад, что успел [illegible]
[illegible] сказать довольно [illegible]. И
рад, что посвятил [illegible], по-
торой [illegible] [illegible].

Д. Менделеев

1887 Это одно из исследований наиболее труда стоившее мне, но оно довольно канительно. Из него отчасти родились люди, если можно так сказать, на растворы. Мои мысли с молоду были там же, где тут и где теперь. Грани нет между этими явлениями и чисто химическими. Рад, что успел их тут сказать довольно чотко. И рад, что посвятил матери, которой всем обязан.

Д. Менделеев

Настоящий текст, относящийся к последним годам жизни Д. И. Менделеева, найден в архивах Д. И. и любезно предоставлен Издательству Э. Х. Фрицманом. Расшифровка текста произведена А. И. Горбовым при участии И. Д. Менделеева и М. Н. Младенцева.

Памяти матери,
Марии Димитриевны Менделеевой

Это исследование посвящается памяти матери ее последышем. Она могла его взростить только своим трудом, ведя заводское дело; воспитывала примером, исправляла любовью и, чтобы отдать науке, вывезла из Сибири, тратя последние средства и силы. Умирая завещала: избегать латынского самообольщения, настаивать в труде, а не в словах, и терпеливо искать божескую или научную правду, ибо понимала, сколь часто диалектика обманывает, сколь многое еще должно узнать и как при помощи науки без насилия, любовно, но твердо, устраняются предрассудки, неправда и ошибки, а достигаются: охрана добытой истины, свобода дальнейшего развития, общее благо и внутреннее благополучие. Заветы матери считает священными

Д. МЕНДЕЛЕЕВ

Окт. 1887

ОТ ИЗДАТЕЛЬСТВА

В связи с исполнившимся в 1934 г. столетием со дня рождения Д. И. Менделеева Академия наук СССР совместно с Ленинградским Отделением Химико-Технического Издательства приступила к изданию избранных работ Менделеева.

Для подготовки и выпуска издания создана редакционная комиссия в составе:

акад. А. Н. Баха,
проф. Б. Н. Выропаева (отв. редактор),
поч. акад. И. А. Каблукова,
акад. Н. И. Бухарина,
акад. Н. С. Курнакова,
проф. В. Е. Тищенко.

Избранные работы Д. И. Менделеева предполагается выпустить в течение 1934—36 гг. в 10-ти томах, объемом в 30—40 листов каждый, со следующим содержанием:

I том — Первые научные работы.
II том — Периодическая система.
III том — Исследование водных растворов по удельному весу.
IV том — Растворы.
V том — Газы. Метеорология. Сопротивление жидкостей. Воздухоплавание. Метрология.
VI том — Химико-технологические работы (нефть, каменный уголь, топливо, железо, порох и др.) Сельское хозяйство.
VII—VIII томы — Социально-экономические работы.
IX том — Основы химии.
X том — Общий критико-биографический очерк. Библиография. Указатели.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие IX

Глава I. **Понятия, положенные в основу исследования** 1

§ 1—3. Понятие о растворах и об изменении их уд. веса

§ 4—10. Из истории растворов: исследования Мишеля и Крафта, Кремерса; модуль растворов, объемно-химические исследования, сжатие и расширение; необходимость признания химизма растворов.

§ 11—15. Поправки уд. веса на взвешивание в воздухе, на температуру воды и на температуру раствора; выражение и определение состава растворов.

Глава II. **Растворы поваренной соли** 54

§ 16—20. Расширение по Кремерсу, Герлаху, Сорби, Нейману, Мариньяку, Николю и Оствальду. Вывод.

§ 21—26. Удельный вес: Кремерс, Бейльштейн, Шифф, Герлах, Мариньяк, Томсен, Николь, Бендер, Кольрауш и Гротриан, Педж и Кейтлей, Андрее, Оствальд и Розетти. Вывод.

§ 27—29. Параболические и гиперболические выражения уд. веса по частичному составу. [1]

§ 30. Таблица процентного содержания по удельному весу.

Глава III. **Растворы серной кислоты H_2SO_4** 113

§ 31—38. Сведения о расширении растворов H_2SO_4.

§ 39—51. Сведения об удельных весах.

§ 52—61. Испытание логарифмической (Юр) зависимости, наибольшее сжатие, объем 100 частиц раствора, испытание гиперболической зависимости и гипотезы Томсена, термохимические данные, наибольшее развитие тепла и температуры при образовании, сличение растворов H_2SO_4 и NaCl.

§ 62—66. Регулирование опытных данных. Нахождение производной ds/dp. Производная эта представляет ряд прямых. Параболы уд. веса при 0°/4°. [2]

§ 67—69. Разрывы сплошности. Гипотеза растворов.

§ 70. Таблица удельных весов.

Глава IV. **Растворы спирта C_2H_6O** 248

§ 71—77. Определения Гильнина, Гей-Люссака, Дринкуотера, Фоунса, Баумхауэра, Менделеева, Рекнагеля, Дюпре и Педжа, Сквибб.

§ 78—87. Исследование парабол $s = C + Ap + Bp^2$ уд. веса и производных ds/dp. Степень точности в определении коэффициентов.

§ 88—90. Влияние температуры на коэффициенты парабол. Опыт замораживания тригидрата. Таблица уд. веса.

Глава V. **Растворы щелочей** 311

§ 91—93. Аммиак NH_3.

§ 94—97. Нелетучие щелочи: NHO, KHO, LiHO, BaH_2O_2. Объемные изменения.

[1] **Параболические выражения по процентному составу §§ 66 и 116.**

[2] **Для 15°/4° параболы даны в § 142 а.**

Глава VI. **Растворы минеральных кислот** 334
§ 98—102. Галоидные кислоты HCl, HBr, HJ.
§ 103—107. Азотная кислота HNO_3 и ее аналоги: H_3PO_4, H_3AsO_4, HJO_3, HJO_4.
§ 108—109. Растворы, отвечающие ангидридам: сернистому SO_2, хромовому CrO_3 и вольфрамовому WO_3.
§ 110—112. Растворы газов: CO_2, H_2, N_2, CO, O_2 и воздуха.

Глава VII. **Растворы галоидных солей** 384
§ 113—116. LiCl, $BeCl_2$, NH_4Cl, NaCl.
§ 117—122. $MgCl_2$, $AlCl_3$, KCl, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$.
§ 123—127. $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $HgCl_2$, $SnCl_2$, $SnCl_4$, $MnCl_2$, F_2Cl_6, $CoCl_2$.
§ 128. Удельный вес частичных растворов хлористых металлов $+ 200H_2O$ и $+ 30H_2O$.
§ 129—138. Бромистые, иодистые, фтористые и синеродистые металлы, $K_4Fe(CN)_6$, $K_3Fe(CN)_3$.

Глава VIII. **Растворы кислородных солей** 452
§ 139—156. Соли Li, Be, NH_4, Na, Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Sr, Ba, Cd, Pb.

Глава IX. **Растворы органических соединений** 492
§ 157—160. Метиловый CH_4O и др. одноатомные спирты.
§ 161. Глицерин $C_3H_8O_3$.
§ 162—164. Кристаллический сахар $C_{12}H_{22}O_{11}$, глюкоза $C_6H_{12}O_6$, камедь $C_6H_{10}O_5$ и их аналоги.
§ 165—166. Органические кислоты, особенно уксусная $C_2H_4O_2$ и др.
§ 167. Азотистые соединения, белок.

Указатель 464

ПРЕДИСЛОВИЕ

Растворы составляют еще не решенную важную задачу естествознания, потому что, будучи химическими соединениями, они не подчиняются законам атомизма или кратных отношений и не представляют таких скачков и разрывов, какими своеобразно отличаются определенные химические соединения. Оттого, прилагая и развивая атомическое учение, в химии или молча пропускают растворы, или говорят о них, как о механическом смешении разнородных частиц, подобном скоплению однородных частиц в однородные тела. В том и другом случае ничего в растворах не предвидят, их изучают, но ими не обладают, хотя пользуются на каждом шагу.

Уже более двадцати лет предмет этот меня глубоко занимает, и во мне растет убеждение, что для понимания растворов следует преимущественно и точно изучить их удельный вес, как наиболее легко измеряемое, механическое свойство, притом именно со стороны дифференциальной, т. е. следует изучить изменение удельного веса с переменою содержания. Заметив ныне, при таком способе исследования растворов, «особые точки», разрывы и влияние произведения масс, характерные для определенных атомных соединений, я укрепил в себе представление о природе растворов, сводящее их к обычным случаям химического взаимодействия и к определенным, атомным соединениям, подобным — быть может тождественным — с соединениями, содержащими кристаллизационную воду, и в этом вижу главный вывод моего исследования. Но до теории растворов еще далеко. Надобно испытывать разные гипотезы, и моя есть одна из возможных, кажущаяся ныне для меня наиболее способною удовлетворить существующему запасу данных. Отлагать ее изложение до выработки чего-либо более уверенного я считал себя не в праве, потому что решение точное и несомненное может доставить только совокупный труд многих, под влиянием более или менее развитых гипотез, из которых должна выработаться теория растворов. Она предскажет их свойства.

Плотность растворов не в первый раз выступает здесь как метод изучения природы растворов. Лангберг, Копп, Кремерс, Томсен, Бертело и многие другие обрабатывали уже этот предмет, но мне кажется, что здесь в первый раз является та особая точка зрения, с которой представляются мне изменения удельного веса с переменою состава. Этим объясняются как недостатки моего труда, так и та медленность, с которой он подвигался вперед, хотя я отказался пока от личной разработки опытной стороны предмета, чтобы иметь бóльшую свободу выбора и суждения. Читатели увидят в изложении, особенно в трех пер-

вых главах, как мои усилия тесно связаны с тем, что до сих пор сделано, а теперь я постараюсь в немногих словах передать мое представление о растворах и те приемы, при помощи которых я старался облегчить будущим исследователям путь к пользованию удельными весами растворов как для их теории, так и для практического применения. Если мои взгляды окажутся неверными, то быть может мои численные выводы, относящиеся к растворам, ранее меня изученным, но не обобщенным, помогут найти вернейшие воззрения и позволят избегнуть ошибочных, столь легко возникающих при первом приступе к растворам, как предмету поныне темному и по своей сложности чрезвычайно трудному.

Взаимодействие веществ определяется силами, свойственными малейшим их частям, т. е. теми движениями, в которых находятся атомы элементов — внутри частиц и самые частицы, вещество образующие. Оно кажется мертвенно неподвижным лишь потому, что законы, управляющие движением частиц и атомов, ограничивают область возможных перемещений, как законы движения небесных светил сдерживают их системы. Так планеты со спутниками и солнцем составляют одно неизменно целое, внутри которого однако происходят разнообразнейшие движения. Совокупность миров или млечный путь, как совокупность частиц, только кажутся совершенно недвижными. Закономерное движение частей в целом, на вид недвижном и мертвом, составляет частный случай подвижного равновесия. Весь мир находится в этом состоянии подвижного равновесия.

Массы разнородных тел, приведенные в прикосновение друг к другу, могут в своих системах или частицах остаться неизменными или же дать новые системы или частицы. В последнем случае совершается акт химического изменения, происходят новые частицы, иные подвижные равновесия. Такое же изменение в подвижном равновесии может совершиться без воздействия посторонних тел, чаще всего от перемены температуры, потому что тепло, изменяя запас живой силы движения, может служить к нарушению прежнего подвижного равновесия и к тому, что наступят условия образования иных систем или переустройства начального расположения частей. В этом причина и диссоциации. Даже само химическое воздействие разнородных тел, как показывает опыт, наступает только при известном температурном состоянии веществ. А потому химические изменения, а между ними и соединения, зависят на столько же от природы атомов, на сколько и от температуры. Оттого-то диссоциация, как показал с самого начала Генрих Сен-Клер Девилль, представляет столь много сходства с испарением.

Как существуют жидкости различной степени летучести или газы различной температуры сжижения, так должно ждать и сложных химических соединений с разнообразнейшими температурами начала диссоциации. Кремнезем или известь до сих пор никто не наблюдал в состоянии диссоциации вероятно потому только, что начало ее для этих тел лежит выше доступных опыту температур. Вода диссоциирует уже при 800°, четыреххлористая же сера и масса других тел—при температурах ниже 0°. Таковы, вероятнее всего, и все те определенные

сложные тела, которые образуются при химическом воздействии, называемом растворением.

Диссоциация может совершаться при всех состояниях вещества. Лучше всего она видна и изучается, когда хотя одно из входящих или образующихся тел газообразно. Но, конечно, диссоциация может происходить даже и в твердых телах, тем более в жидкостях, то есть в том случае, когда начальная и окончательная системы остаются в твердом или жидком виде. Как же иначе объяснить хотя бы закаливание или отпускание стали? Ибо несомненно, что химическое распределение при этом меняется, а твердое состояние сохраняется. В твердых телах, а тем более в жидкостях должно признать — даже по опыту — подвижность частей того же рода, как в газах, где самостоятельное движение частей легко доказывается нагляднейшим образом. Растворы представляют жидкие диссоциационные системы, образованные частицами растворителя, растворенного тела и тех определенных нестойких, но экзотермических соединений, которые между ними происходят, одного или нескольких, смотря по природе составляющих начал.

Сложное тело при температурах ниже начала диссоциации остается химически неизменным, но при температурах высших, т. е. при температурах диссоциации, сложное тело не только распадается на свои составные начала, но и образуется из них. Это значит, что тогда между числом частиц свободных и частиц согласно движущихся или соединенных наступает подвижное равновесие. Его надо представить изменяющимся с температурою и относительною массою так, что при повышении температуры число свободных частиц составных начал увеличивается, а при понижении уменьшается до того, что при низшем пределе диссоциации все могущие соединяться частицы образуют сложное тело. При данной же температуре, если она выше диссоциационной — начальной, некоторое число частиц сложного тела будет разложено, другая часть останется в соединении. Получится значит ассоциация различных частиц: AB, A и B. Если изойдем из A и B или из AB, — относительное количество частиц AB и A и B будет то же. Но оно может изменяться, если, взяв бóльшее число A, не увеличим B, потому что прибавленные частицы A, не находящие соответственной массы частиц B, будут изменять запас живой силы, частоту сближения с B и следовательно относительное количество AB, т. е. не разложенных или согласно движущихся частиц сложного тела AB. Таким и представляется мне раствор. В нем ассоциированы частицы растворителя и его непрочного, диссоциированного соединения с растворенным телом, а потому — и частицы этого последнего. При обыкновенной температуре эти соединения происходят, при ней и разрушаются. Частицы растворителя, в этот момент находящиеся в соединении, в следующий момент могут сделаться свободными, чтобы опять вступить в согласное движение с частицами растворенного. Остаются еще многие неясные пункты, но больше со стороны теории жидкого состояния вещества. Химическая сторона растворения рисуется отчетливо и требует следствий, напр.: 1) изменение плотности должно быть пропорционально произведению масс, т. е. должно выражаться параболическими функциями

между определенными соединениями, в растворах образующимися, и 2) при низких температурах растворы будут распадаться на определенные соединения. Оба эти следствия могут подвергаться опытной проверке. Проверку первого выполняет предлагаемое исследование, исследования же второго рода я постараюсь выполнить, когда заготовлю необходимые для того средства и если будет на то фактическая возможность.

Представление о растворах, как о продуктах диссоциации определенных химических соединений, давно развивалось в моей голове, но оно вступило в новую фазу, когда я стал обрабатывать материал, собранный мною для установки твердых данных об отношении между составом растворов и их удельным весом. Этот материал пришлось прежде всего разобрать систематически, а именно сделать данные разных исследователей взаимно сравнимыми, чтобы достичь вернейшего вывода. Для этого *все удельные веса приведены к взвешиванию в пустоте, отнесены к воде при наибольшей плотности*, т. е. при 4° Ц, и сличены при одинаковом составе. Сперва (глава II, растворы NaCl) я хотел принять температуру 20° Ц за нормальную для изучения уд. веса растворов, т. е. хотел приводить к 20°/4°, потом (глава III, растворы H_2SO_4) принял за нормальную температуру 0° (приводил к 0°/4°), как такую, расчет от которой наиболее прост для перехода к другим температурам, но наконец остановился на температуре в 15°, как такой, около которой существует наибольшее число данных. Поэтому все данные, [1] начиная от IV главы (растворы спирта), приведены к 15°/4°. Так как везде, где мне были известны данные для расширения растворов, они мною приведены и обработаны, то имеется возможность, исходя из данных для 15°/4°, узнать уд. вес при других температурах. Приведение существующих наблюдений в сравнимый и однообразный вид, вместе с определением температурных влияний (способы описаны в первых главах), составило главную причину продолжительности работы, потому что потребовало утомительных, а иногда и сложных расчетов, которые в большинстве случаев пришлось проверять, чтобы не было арифметических погрешностей. Пришлось многие расчеты вновь переделывать, потому что сперва я выражал состав химическими формулами, а потом процентами. При всем внимании к делу я едва ли избег погрешностей счета, но больше всего я остерегался впасть в погрешность методов и соображений. Их выработка, замена одних другими, испытание того, что считал наиболее подходящим, — заняли так же много времени, как и расчеты для приведения к одним единицам, к одной температуре и к одинаковому составу. Читатель увидит, сравнивая главы II, III и IV, что, напр., для выражения расширения растворов я последовательно изменял приемы и остановился на том, который считаю наиболее простым и наглядным. В этом отношении полезно упомянуть еще и о том, что, приступая в 1883 г. к исследованию, я предполагал подробно обсудить существующие данные для расширения

[1] Для растворов NaCl вновь все данные перечислены в § 116 при 15°/4°, а для серной кислоты в § 142а, так что теперь все растворы сведены к 15°/4°.

водных растворов и установить эмпирические законы. Попытки к этому можно заметить по тому развитию, какое дано этому предмету во II главе. Но затем задачу эту я счел надобным оставить, не только в виду недостатка точных данных для широких пределов температур, но особенно потому, что главный интерес исследования — отношение между составом и уд. весом растворов — поглотил все мое внимание. Приступая к своему труду, я предполагал свести все данные к вероятнейшим эмпирическим выводам, но не считал возможным ныне вдаваться в теоретическую сторону предмета. Мне желательно было, во-первых, дать практике достовернейшие числа для пользования при определении состава по удельному весу, во-вторых, собрать в одно целое весь сколько-либо выдерживающий критику материал, касающийся уд. веса растворов, — чтобы это свойство, лучше, скорее и точнее всяких других определяемое, легло в основание при проверке гипотез растворов, как обычнейших химических явлений, не поддававшихся химическим обобщениям. И старался не жалеть труда для приведения в стройную систему существующего запаса данных — лишь бы получились числа, на которые можно было бы опираться. Для приведения в стройную систему сведений об уд. весе растворов данного тела, при изменении его содержания, я воспользовался (гл. II) гиперболической зависимостью между уд. весом и частичным составом. Масса растворов (более 50 солей) была уже разочтена мною по этому способу, уже мне казалось, что можно подметить известную правильность, когда я приступил к растворам серной кислоты и спирта, где оказалось невозможным достичь с гиперболической зависимостью даже эмпирической простоты, не говоря уже о внутреннем смысле дела. Тогда-то замечены были мною два обстоятельства, заставившие весь труд начать снова и сведшие мои намерения к другому концу. Во-первых, я заметил «особые точки», выдающиеся при изучении других свойств — как в изменении расширения, так и в изменении плотностей, и они оказались столь близкими к определенным соединениям, что невольно требовалась гипотеза, столь часто однако отвергавшаяся, — о совпадении их с определенными соединениями между водой и растворенным телом. Во-вторых, расследуя производные ds/dp или приращения удельного веса (s) при возрастании процентного содержания (p) растворенного тела, мне бросилась в глаза изломанность кривых, эти производные выражающих, и я опять невольно прибег к гипотезе о том, что места перелома совпадают с определенными соединениями между водой и растворенным телом. Оказались и разрывы сплошности, т. е. скачки, которыми химизм так резко отличается — со времени Дальтона. Тогда теоретическая близость растворов со слабейшими, но строго определенными соединениями поглотила все мое внимание и заставила придать всему труду совершенно иной характер, чем предположенный сначала. Теоретическая сторона растворения, занимавшая меня еще в 60-х годах, когда я для нее определял удельные веса растворов спирта, служа основным мотивом начатого исследования, все время была у меня в виду, а при изучении растворов серной кислоты и спирта попытки разного рода, отчасти изложенные в III главе, оказались

разрешающимися той гипотезой о природе растворов, которая выставлена выше и развита в различных частях исследований. Существование «особых точек» в свойствах растворов, совпадение их с определенными соединениями, если не всегда, то во многих случаях, и применимость гипотезы о прямолинейности производных ds/dp — были теми поворотными пунктами, около которых изменились мои предначертания, относившиеся к концепции этого исследования. Хотел труд свой сделать лишь сборником проверенного материала для суждения о зависимости уд. веса растворов от состава, а теперь мое исследование выступает как попытка осветить гипотетическим воззрением всю совокупность данных о растворах. Предмет остался тот же, но прием получился иной, в растворах стал искать и видеть «особые точки», определенные соединения, прямолинейность производных, разрывы сплошности, условия подвижного химического равновесия или ассоциацию и диссоциацию. Знаю, что вместо уверенности и законченности, какую получило бы мое исследование, если бы оно ограничилось аналитической или практической стороной предмета, теперь оно стало полно предположений, нуждающихся еще в дальнейшей проверке, а поэтому не имеет облика законченности, но не решаюсь его оставить в портфеле, передаю в том виде, в каком дело развивалось у меня самого. Пусть выступит оно уже теперь в виде последовательного развития мысли, без облика законченности, пусть вызовет сопротивление, противореча по виду обычным учениям о растворах как физико-механических аггрегатах,[1] все же лично меня предмет этот долго занимал, и найденное разрешение во мне покончило сомнения. Теперь мне ясно и уже несомненно, что растворы управляются обычными законами химического воздействия, что в них сокрыты те же определенные соединения, которыми так сильна химия, что здесь, несмотря на кажущуюся последовательность изменения свойств, существуют свои скачки, свои разрывы сплошности, и что впереди химия растворов произведет свое влияние не только на понимание сплавов, изоморфов и тому подобных так называемых неопределенных соединений, но и на понимание обычнейших явлений химической природы, а особенно процессов, совершающихся всегда почти при помощи растворов, в организмах. Словом, не считая свой труд созревшим, свою мысль о природе растворов как продуктов дис-

[1] В действительности же проводимые мною гипотезы суть только новые формы развития давно принятой мысли, потому что самое представление об атомах уже по существу своему все химическое сводит на механическое. И в этом величайшее значение атомизма, так как наука, по своей природе, все вновь узнаваемое должна сводить к ранее постигнутому. Математика развивалась ранее механики, астрономии, физики, а потому эти последние сводятся на математику, а сущность астрономических, физических и химических учений выражается в представлениях механического свойства, потому что по простоте начал и очевидности явлений механика развивалась ранее других опытных знаний. Астрономия старше физики и химии, и вот наши представления об атомах и частицах суть ничто иное, как перифраз астрономических представлений о звездах, солнцах, планетах, спутниках и кометах. В науке, как в жизни — царствует строгая историческая последовательность движения. По ней физиология и биология, как оно и есть, должны свои учения сводить к физике и химии. Должно этого ожидать — по духу истории человеческой мысли.

социации сознаю в себе уже настолько укрепленной, что решаюсь ее отдать в этом труде на общее суждение. В наиболее резкой форме моя мысль станет, думаю, ясною, если скажу, что кислород, соединяясь с водородом, дает очень стойкую в диссоциационном отношении воду, соединяясь же с водой, хотя не прямо, а косвенно, — дает нестойкую перекись водорода. И ничто не заставляет отказать кислороду в способности давать с водой еще иное соединение, гораздо менее стойкое, чем перекись водорода, но способное прямо происходить из воды и кислорода, а признав эту возможность и почти полное распадение этого воображаемого соединения при обыкновенных температурах, мы поймем растворы кислорода в воде, как случай распадения нестойкого химического соединения. Если раствор кислорода в воде не тождествен с раствором перекиси водорода, то ведь мы знаем и множество других случаев, когда два тела, соединяясь взаимно, дают разные продукты, или от того, что соединяются в разных пропорциях, или от изомерии, а здесь даже по термическим свойствам ясно, что мы имеем дело с разными телами: перекись водорода — тело эндотермическое, а растворы, повидимому все, происходя, выделяют тепло, если принять во внимание скрытую теплоту перемены состояния. Не в таком крайнем примере, как этот, должно искать индукцию и проверку мысли, а в обычных, хорошо изученных растворах; и если для них изменение плотностей удается выразить иными, чем мои, гипотезами и с точностью еще большей, — я оставлю свои предположения, следуя примеру естествоиспытателей, признававших доказанное противниками и тем доказавших, что они искали истины, а не самообмана. Но одних соображений для этого мало, необходимы новые измерения и новые расчеты уд. весов.

Мне бы хотелось теперь многое переделать в первых трех главах моего труда,[1] но я их оставляю в первоначальном виде, как свидетельство о тех мыслях, исходя из которых я мог дойти до тех заключений, какие составляют сущность исследования. Химизм растворов, диссоциационные в них явления и их отношение к определенным соединениям с водой — всегда казались мне теми сторонами предмета, которые обыкновенно упускаются из вида, а между тем дают путь к пониманию растворов. С этими понятиями я уже приступил к исследованию. В те три или четыре года, в которые продолжалась предпринятая работа, во мне созрели вместо неопределенных ожиданий или предчувствий — совершенно конкретные образы и формы. Внимательный читатель найдет отражение этой перемены в моем труде, так как первые две главы, написанные в 1884 г. и публикованные в «Вестнике Промышленности», совершенно ясно показывают первоначальный план моего

[1] Но и теперь, когда я признаю прямолинейность производных ds/dp между определенными соединениями, предполагаемыми мною в растворах, я, как прежде, отрицаю всякую возможность выразить параболами зависимость уд.веса от частичного состава (n) или всю совокупность данных о растворах, например, спирта в воде, как этого хотел достичь Гуго Шифф. Он был фактически недалек от истины, но природу растворов понимал только по обычному физико-механическому представлению, а потому его труды (§ 22) имели лишь очень слабое влияние на историю растворов.

исследования, а последние главы, написанные в 1887 г., выражают современное мое отношение к предмету. Но хотя новые интересы оторвали мое внимание от начальной цели, они ее не устранили, они, как я думаю, достижение ее облегчили и сделали, надеюсь, более вероятными те эмпирические выводы, каких хотел я с самого начала достичь своим исследованием. В главе IV — о растворах спирта — это станет ясным: удельные веса при $15^\circ/4^\circ$ и их температурные изменения оказались управляемыми, в сущности, одним и тем же общим началом, а потому эмпирический вывод (или уд. веса при данном содержании спирта) теперь стал более достоверным, чем мог быть при одном, так сказать, алгебрически строгом, но сухом отношении к запасу опытных данных. Притом и это алгебрическое отношение к опытным данным не может, как известно, обойтись без сокрытых гипотез, например, без гипотезы о мере и природе погрешностей, свойственных отдельным числам опыта. Вводя новые гипотезы, я стараюсь ясно выделять эмпирически достоверное от гипотетически вероятного, проверенное и утвержденное от наблюденного отрывочно и ходячего, повторенно высказываемого, но не опирающегося строго на действительность, а потому, строго говоря, начальная цель — дать в руки исследователей сличимый и вероятнейший материал — не утрачена, но теперь выводы этого рода стали средством, а не целью. Целью теперь стало — уяснение природы растворов при помощи достоверных сведений об удельном весе растворов.

Ни одно из статических или динамических, интегральных или дифференциальных свойств (§ 1, 67) растворов неизвестно в наше время с такой степенью точности, как удельные веса, и можно думать, что такое же отношение сохранится еще долго впредь, потому что по мере усовершенствования способов наблюдения диффузии, насыщения, гальванопроводности, упругости, показателя преломления, вращательной способности, теплоты образования и т. п. отношений растворов — станут совершенствоваться и способы определения удельного веса. А так как растворы все же близки по слабости действующих в них сродств к механическому смешению, то лишь через точнейшее наблюдение свойств можно надеяться постичь их природу, ибо иначе, при возможности грубых опытных погрешностей, нельзя будет отличить эти последние от погрешностей мышления, приложенного к пониманию природы растворов, чему доказательство видим в истории сведений о зависимости уд. веса растворов от их состава (гл. III). Поэтому я особенно настаиваю на примере растворов спирта, подтверждающем принятые мною гипотезы, так как между всеми растворами они изучены наиболее точно и многократно, как того требовала практически важная алькоголометрия. Если бы мое исследование назначалось исключительно для развития гипотезы растворов, оно должно было бы ограничиваться лишь немногими примерами хорошо изученных растворов. Но я рассматриваю даже такие растворы, как $CuCl_2$, $AlCl_3$, Fe_2Cl_6, CrO_3 и т. п., хотя в точности их удельного веса ныне не может быть никакой уверенности, и, конечно, для гипотезы о растворах эти случаи не могут ныне иметь значения. Но там, где точность определений

увеличилась или чрез удобство получения определенных растворов (напр., при $BaCl_2$, KNO_3), или чрез число тщательных наблюдений (напр., для слабых растворов серной кислоты), применимость гипотез, положенных в основу моего исследования, возрастала. Это много помогло укреплению убеждения во мне самом.

Исследования удельных весов растворов могут быть много более точными чем ныне, и если мой труд возбудит появление таких определений, придав им не один практический, но и теоретический интерес, то уже этим одним вознаградится. А так как дело изучения уд. веса растворов в сущности очень простое и легко доступно, хотя и требует много времени и труда, то вводя в это дело теоретический интерес, я имел между прочим в виду призвать к нему те молодые силы, которые часто жалуются ныне на недостаток научных дел, легко выполнимых и могущих внести хоть малый, но прочный вклад в научную сокровищницу — без больших материальных пожертвований. Новая область дел с растворами ясна. Точных данных очевидно мало. И пусть новые точнейшие и обширнейшие приложатся к современным, здесь, в этом исследовании собранным, и пусть над материалом более совершенным, чем ныне доступный, совершенствуется понятие растворов. Ныне возможно, например, для глицерина довольствоваться двумя параболами, чтобы знать плотность всяких растворов глицерина и признавать лишь одно определенное соединение $C_3H_8O_3 3H_2O$. Быть может это зависит только от недостаточной отчетливости данных и от слабости сил, действующих между водой и глицерином. Ныне можно признать разрывы сплошности не только, напр., при переходе от дымящей серной кислоты к водной, содержащей более воды, чем H_2SO_4, но можно видеть разрывы и при двугидрате H_4SO_5 и при тригидрате H_6SO_6, а может быть — здесь нет уже разрывов. Даже в самом понятии о прямолинейности производных можно представить, при усовершенствовании методов изучения, такие же изменения, каким подвергается множество законов природы. Так закон Бойль-Мариотта, при усовершенствовании способов наблюдения сжимаемости газов, должен представляться состоящим из быстро сходящейся строки, первый член которой открыт и выражен законом Бойль-Мариотта, второй—опытами над отступлениями от него и выражен лучше всего Ван-дер-Вальсом. Нельзя думать, что дальнейшее изучение не заставит принять еще дальнейшие члены того же ряда, хоть и другого порядка. Мне кажется, что то же должно случиться с растворами. Ныне запас данных ограничивается точностью до $\pm$ 0,0002 в уд. весе в самом лучшем случае, а часто погрешность во много раз больше, и при точнейших методах предстоит, без всякого сомнения, усовершенствовать и воззрение на растворы. Механическое представление о них есть первое, грубейшее, приближение; ныне, как стараюсь доказать, им ограничиться нельзя, необходимо принять химическое воздействие и определенные соединения, но они еще не изучены, они еще суть только «мнимые», и когда их реализуют, [1] изучат и увеличат точность наблюдений, без сомнения,

[1] Быть может некоторые из определенных соединений, отвечающих растворам, совершенно нельзя будет уединить.

многое придется усовершенствовать в самом понятии о природе растворов и о тех причинах, от которых зависят «особые точки» растворов, прямолинейность производных (и в ней быть может окажутся свои особые пертурбации) ds/dp и разрывы их сплошности, но я верю в то, что удельный вес растворов, как и другие их свойства, все более и более, при дальнейшем изучении предмета, станут искоренять убеждение о механической простоте растворения и все определеннее и яснее, реальнее и несомненнее станут убеждать в существовании чистого химизма при акте растворения. Изучение реакций растворов равной концентрации, исследование влияния низкой температуры на растворы, разработка сведений о сплавах и т. п. быть может внесут в этот предмет новый свет еще в большей мере и скорее, чем точнейшее изучение статических свойств растворов.

Сводя итог узнанного о растворах, я вижу ясно, сколь многое еще предстоит разрешить и сколь не полны еще наши гипотезы, ныне возможные, об разных сторонах растворения. А растворы и их образование играют роль первостепенную не только в природе, называемой мертвой, но и в организмах, а также и в технике, они же существуют в стекле и сплавах — когда они жидки, их уяснение должно многое сделать ясным. Но пусть гипотезы, сейчас существующие, или те, которые предлагаются в этом исследовании, окажутся недостаточными, все же их роль существенна, как возбудителей пытливости, как стимулов дальнейшего опытного изучения и более совершенных и действительности отвечающих попыток мысли. Самому мне уже не сделать многого из того, что хотелось бы выполнить, и если я упоминаю о том, что желаю собрать возможно точный материал об удельных весах слабейших растворов да изучить влияние холода на растворы, то делаю это преимущественно для того, во-первых, чтобы демонстрировать—как необходимы новые наблюдения для утверждения выводов, ныне кажущихся вероятнейшими. Таков путь всего естествознания, которое вероятное пытает следствиями и только после многообразной проверки признает сперва достоверным и лишь потом несомненным, уверенность в котором простирается до всех отдаленнейших следствий и до применения к другим областям. Во-вторых, желание высказать свои предположения об новых, дальнейших опытах определяется во мне научным обычаем, основанием которому служит то соображение, что при продолжительном изучении предмета — становится очевидным недостающее, и если самому не придется его выполнить, упоминание о нем может помочь пытливости других, более свободных, новых сил. Лично закреплять за собой право упоминаемых мною новых исследований я вовсе не желаю, хотя и такой прием применяется в современной научной литературе. Быть может, иные дела и отношения — или заставят действовать или увлекут меня в другие области. Притом существующее положение и года мои не позволяют уже надеяться на возможность долго оставаться в той близости к лаборатории И. С.-Петербургского Университета, которая облегчает научную пытливость. Совет этого Университета два года тому назад дал мне возможность, ассигновав средства, издать этот труд; его поддержке моих слабых усилий стать в уровень научной

современности я обязан и во всю мою более чем тридцатилетнюю деятельность в среде Университета, а потому я считаю долгом выразить здесь глубокую благодарность Императорскому С.-Петербургскому Университету, ассоциация сил которого давала мне долю своей силы. Научный труд безграничен, никогда не закончится, всегда возбуждает, а жизнь оставляет, так или иначе, но часто — за штатом, лишает свободы выбора, ограничивает и требует непреклонно и решительно кончать незаконченное, даже переходить от одного привычного и любезного к другому, быть может неприветливому, а во всяком случае еще незнаемому. Это потому, что в мире всюду рядом живут стремления к ассоциации и диссоциации и все, с виду неподвижное или нестройное, составляет лишь формы царствующего везде подвижного равновесия.

Д. Менделеев

Октябрь, 1887.

ГЛАВА I

ПОНЯТИЯ, ПОЛОЖЕННЫЕ В ОСНОВУ ИССЛЕДОВАНИЯ

§ 1. Растворами называют однородные жидкости, содержащие разнородные вещества, и в числе их жидкость (называемую растворителем), которой можно прибавить беспредельно много — без нарушения однородности, естественно наступающей в силу того рода химического взаимодействия, которое определяет образование растворов, как особого вида неопределенных химических соединений.

Подобным образом должно определять растворы в настоящее время, когда их природа, несмотря на массу имеющихся исследований, еще все-таки недостаточно ясна. В самом деле, однородные парообразные смеси или однородные твердые тела — никто не называет растворами. И если раствор переходит в пар или твердое состояние — его уже не считают раствором. Эта возможность перемены состояний, свойственная некоторым растворам, служит указателем тесной связи, существующей между растворами и определенными химическими соединениями. Так, водные растворы соляной кислоты состава от $HCl\,6H^2O$ до $HCl\,8H^2O$ перегоняются при постоянной температуре, высшей, чем температура кипения воды. Так, раствор поваренной соли состава $NaCl\,10H^2O$ при холоде —23° целиком кристаллизуется. Неоднородная эмульсия, например, масла в миндальном молоке, — раствором не называется, хотя составляет механический прототип раствора. Раз достигнутая, быстро ли — искусственным взбалтыванием, или медленно — постепенным проникновением (диффузиею), однородность растворов не нарушается действием тяжести или ей подобных механических сил, как нарушается однородность эмульсии. [1] Если эмульсия или

[1] Действием центробежной силы или просто отстаиванием — масло из эмульсии выделяется, а из раствора — нет. Мысль, которую высказывали не раз — отделять составные начала нефти действием центробежной машины, на основании неравенства их плотностей, — может явиться только при незнакомстве с силами диффузии, действующими в растворах и их однородность производящими. Мера этих сил, а потому и скорость естественного проникновения — весьма различны в разных растворах, но при всей малости этих сил они, как молекулярные силы, успешно борются и побеждают механические силы, а раз одержав над ними верх — уже более не сравнимы с ними, потому что в них действует хотя малая сила, но на неизмеримо малом расстоянии, а потому растворы поддаются только действию других молекулярных же сил. Опыт это все подтверждает не только вообще, но и в частности по отношению к нефти. Для убеждения в этом я делал однородные смеси из керосина и тяжелого нефтяного масла, и они не показывали следов разделения при долговременном покое (см. Журн. Русск. Физико-хим. Общества 1881—1883 г.)

однообразная смесь всяких паров и газов служат механическим первообразом растворов, то в то же время они составляют механический тип и всяких химических соединений, потому что и эти происходят под влиянием внутренних сил, влекущих неоднородные тела к взаимному проникновению. Если не всякие два тела действуют химически друг на друга, то ведь и не всякие же два тела, из которых одно есть жидкость, образуют раствор и даже не всякие две жидкости друг с другом дают эмульсию. А если всякие два газа смешиваются более или менее скоро между собой, образуя однородную массу, то это зависит лишь от того, что частицы газов, значительно друг от друга удаленные, свободно движутся под влиянием того запаса живой силы, который они при своем образовании поглотили в виде тепла. У жидкостей частицы сближены, их взаимное притяжение (сцепление, капиллярные силы) чрез то наступило, а внутреннее движение ослабло и ограничилось, так как и запас живой силы стал менее, чем у газов. Проникновение одних частиц в среду других, при растворении происходящее, определяется таким образом в жидкостях лишь разностью сил, действующих между разнородными и однородными частицами, и может совершаться лишь при существовании особой силы химической природы, влекущей разнородное к образованию однородного. Вся разность между настоящими типическими растворами и настоящими типическими определенными соединениями состоит, как можно думать, только в том, что первые происходят от движения, свойственного частицам, массу тел образующим, или оттого, что, во-первых, действуют силы, целым частицам свойственные, воде, например, и соли, а во-вторых, взаимодействие частиц определяется силами, свойственными атомам, частицы образующим, например, водороду и кислороду воды с одной стороны, а с другой—металлу и галоиду соли. Иначе сказать, вторые совершаются на счет движения, свойственного атомам, внутри частиц. Но, во-первых, атомные силы определяют частичные, во-вторых, взаимодействие атомов не может наступить без сближения частиц, в третьих, степень сближения и согласного движения сблизившихся частиц и атомов, или напряжение силы, сближение производящей, может быть весьма разной меры, а потому между настоящими определенными соединениями, например, перекисью водорода, содержащей кислород и воду, и настоящими, типическими растворами, напр., раствором кислорода в воде, нельзя вообще означить резкой границы, хотя в типических примерах разность очевидна. Соединения с кристаллизационной водой, напр. $Na^2SO^4 1OH^2O$, составляют настоящие переходы. А потому слабая серная кислота, с одной стороны, есть SO^3, в воде растворенная, с другой — раствор H^2SO^4 в воде, с третьей — раствор $H^2SO^4H^2O$ в воде и т. д. Решать так или иначе в этом и массе таких же других примеров — можно только относительно, т. е. так или иначе выражая качество, меру силы действующей, но не абсолютно, как долго и давно напрасно пытались.

Изучение растворов может производиться не только с чисто динамической стороны, относящейся к их образованию (диффузия, теплота образования, электрическая полярность, насыщение и т.п.) и распа-

дению (упругость пара, изменение растворимости с температурой и давлением, выделение воды в виде льда, образование криогидратов, пересыщенные растворы и т. п.), но также и со стороны статической, т. е. изучение может относиться к готовым растворам, свойства которых находятся несомненно не только во взаимной зависимости, но и в связи со свойствами составных частей и с условиями, в которых наблюдения производятся. Так, напр., водяные растворы обладают показателем преломления, вращательною оптическою способностью, цветом и суммою других свойств, изменяющихся с содержанием воды и с качеством растворенного в ней вещества. Только из совокупности сведений, относящихся к динамике и статике растворов, можно надеяться извлечь истинное понятие о природе происходящего здесь рода химических соединений, до сих пор не поддающегося пытливости химиков, особенно потому вероятно, что на растворы долго смотрели как на аггрегаты или механическое сопоставление (юкстапозицию) тех определенных химических соединений, которые привлекали особое внимание, в силу их простого понимания — по смыслу атомического учения. Его и его следствий сперва вовсе не умели приложить к растворам, оттого их выделили не только из числа атомных соединений, но даже из круга таких *молекулярных соединений*, которые признавали ради существовавших в известную эпоху понятий о неподвижном равновесии атомов в частице. Химическими соединениями признавали, а иные и ныне признают, лишь такие тела, которые прямо подчиняются атомному составу, формулою выражаемому. Ныне, когда стали известны понятия о диссоциации и подвижном химическом равновесии, не может подлежать сомнению, что два тела A и B могут или дать неизменяющееся тело AB, если оно будет охлаждено до температуры низшей, чем начальная температура диссоциации, и низшей, чем та, при которой A соединяется с B, или же, если температура тел A и B или тела AB будет выше, чем указанная, часть тел A и B не соединится, а другая даст AB, и получится равновесная система, в которой пропорция происходящего AB к свободным A и B будет изменяться, смотря по отношению масс взятых тел, так что при всякой пропорции A к B будет некоторое их количество в соединении AB. Так при температуре 1000° только часть водорода соединяется с частью кислорода, каково бы ни было между ними отношение по массе, и образовавшийся водяной пар, вместе с оставшимся водородом и кислородом, дает однородную массу, в которой господствует подвижное равновесие видимым образом. Так как по основным свойствам своим газовое и жидкое состояние вещества подчиняются общему одному закону, который Ван-дер-Вальс облек в стройную теорию, а опытный путь изучения жидкостей раньше того выразил в понятии о температуре абсолютного кипения (=критической температуре=температуре, при которой сцепление исчезает), то при температурах, высших чем диссоционная, в жидкостях должно ждать таких же точно отношений между A и B, как для водорода и кислорода при 1000°. Диссоционные же температуры отличаются тем, что при них соединение AB может происходить и может разрушаться на составные A и B. Растворы при обыкновенных температурах происходят, при них

же и могут разрушаться. А при некоторых низших они дают определенные соединения, как показано мною для раствора поваренной соли, дающей $NaCl\ 10H^2O$ при $-23°$, и как выражено затем Гутри в понятии о криогидратах. Как соединения, определяемые сравнительно слабыми химическими силами, вещества, дающие растворы, диссоциируют даже при обыкновенных температурах. А как жидкости, т. е. как формы вещества, промежуточные между твердыми и газообразными веществами, растворы изменяются, выделяя составные свои начала или в газ, или в твердое состояние, или в отделяющуюся другую жидкость, обыкновенно составляющую новый раствор. Хотя теория жидкостей все же и ныне не столь выработана, как теория газов, однако несомненно, что и в жидкостях существует внутреннее движение, столь явное для газов, и движение это, конечно, состоит не только в движении частиц, но и в движении атомов, частицы образующих. А если так, то тела A и B, давая раствор, вероятно образуют системы не только AB, A и B, но, сверх того, и системы A^nB^m, меняющиеся при изменении температуры и состава раствора, т. е. пропорции A к B. Тем более, что ныне стала очевидною возможность (быть может, необходимость) множества определенных соединений между веществами, обладающими слабым взаимным сродством, а ранее того в сплавах, в изоморфных смесях, в кремнеземистых соединениях природы можно было видеть подобный же случай появления в твердом виде то нескольких самостоятельных определенных соединений, то массы неопределенного состава. Великая трудность изучения природы растворов определяется, при допущении вышеуказанных соображений, именно тем, что при изменении последовательном температуры и весового отношения A к B должны последовательно изменяться отношения между количествами свободных A и B и соединенных в AB или в A^nB^m. Только подробным и точным изучением можно надеяться достичь здесь хотя некоторого начального уяснения, ныне еще недостающего.

§ 2. Полагая сказанное достаточным для того, чтобы ясно показать ту точку зрения, исходя из которой приступаю ныне вновь к изучению растворов, тем более, что изложение частностей даст много поводов возвратиться к тому же предмету, считаю затем необходимым очертить план и приемы предлагаемого исследования о зависимости удельного веса растворов от их состава. Имея основную цель — собрать и обработать запас данных, относящихся к познанию этой статической зависимости, мое исследование не ограничивается одной покорной доверчивостью к так называемым фактам, [1] а стремится, во-первых,

[1] Самое слово — факт, по своему значению и смыслу буквальному и отдаленному, ново. Латиняне и греки не поняли бы его, хотя оно латинского словопроизводства. Только после конца средних веков, как говорили мне, на мои вопросы отвечая, филологи, смысл слов factum est стал двояким — то делом рук человеческих, то чем-то абсолютным, вне человека существующим. Сперва же понимали только в первом смысле. Ныне понимают факт только во втором смысле, и фактам покоряются. Между тем, всякий факт — дело людского восприятия, а следовательно и людских ошибок в том или другом смысле. Естествоиспытателю это должно быть ясно. В грубом примере это понятно из того, что «факт» ежедневного движения солнца не подлежит сомнению. А между тем солнце относительно не-

их привести на службу человеческим потребностям в деле лабораторной и заводской деятельности, во-вторых, если не одолеть их, подведя под законы, — это еще не под силу нашему времени, — то, по крайней мере, подготовить орудия для того, чтобы победа действительного знания над фактом по возможности приблизилась, в третьих же, мое исследование стремится отыскать в массе «фактов» те наблюдения, с которыми стоит считаться, т. е. оно относится к ним с требованиями об их достоверности. Ведя к этому дело, можно надеяться отличить кажущееся от того, что есть, или приближаться к истине, покорность которой обязательна. Сверх того, необходимо сказать, что предлагаемое исследование ограничивается простейшим случаем растворов, а именно тем, когда раствор образован лишь двумя веществами, из которых одно, по крайней мере, есть жидкость, называемая растворителем. Растворы, содержащие три (или более) тела, например, растворы эфира в водном спирте или растворы иодистого калия в растворах воды и спирта, не входят в область моих исследований. Для такого случая и нет еще достаточного материала, чтобы его обсудить и с ним стать в уровень. [1] Что без достаточного фактического материала и без его предварительной разработки невозможно правильное понимание предмета — тому доказательство видно во всех частях естествознания, даже в знаменитом труде Ньютона «Philosophiae naturalis principia mathematica», составляющем основу всего современного положительного знания. В этом труде, давшем вечные начала всемирного тяготения, согласные как с запасом до того бывших знаний о движении небесных светил, обработанных Кеплером, и о падении тел, изученном Галилеем и его противниками и последователями, так и со всеми последующими наблюдениями, открытиями и опытами, сюда относящимися, в этом самом труде Ньютон дает начала сопротивления среды, и здесь, без достаточного фактического материала, мысль величайшего ученого мало что дала нового, уперлась в выводы, которые затем опытами не подтвердились. Мысль совсем свободна и как таковая, оставленная себе самой, ничего не может произвести, потому что душе науки, т. е. ее законам, гипотезам и теориям нужно свое тело, чтобы вышел организм науки. Одни мертвые факты, как и одни умозрения — науки еще не составляют, а потому в своем исследовании, которому я старался придать научный характер, в частном примере растворов и в частном случае рассмотрения зависимости их удельного веса от их

движно. Вращается только ежедневно человек около оси своей земли по окружности сложившихся понятий, лишь изредка и понемногу проникая во внутреннее существо дела.

[1] Однако, я вижу ясно, что многие вопросы о растворах решаются проще всего и явственнее изучением именно таких сложных растворов. Так, например, при смешении растворов двух солей, содержащих один и тот же галоид или один и тот же металл, когда нет права признавать явления двойного разложения, все-таки объемы меняются, конечно, в силу того, что отношение воды к растворенным телам не одинаково. Такие факты можно найти в исследованиях Оствальда и Николя, о работах которых далее будет не раз упоминаться. Николь (J. of the Chemical Society, March 1883) сделал очевидным, что сокращение, происходящее при смешении растворов NaCl и KCl, определяется различием в отношении этих солей к воде.

состава я, исходя из фактов, обращаюсь, где считаю возможным, к разбору сущности дела, стараюсь оживить эту массу данных обобщениями и гипотезами. Но до теории дела, я думаю, еще далеко, еще надо пробовать гипотезы, а потому фактическая сторона дела, т. е. методы и результаты измерений, — должны еще преобладать в изложении, чему я и старался следовать. Составив себе некоторые представления о растворах, отчасти выше выраженные, я однако не считал и не считаю их законченными, а потому стараюсь смотреть на частности с различных, мне кажущихся возможными, точек зрения, потому что я пережил уже самообольщение и ищу истину на ее единственном пути — а именно в соединении простой правды с разумным пониманием действительности, исторически укрепленным в виде уже добытых понятий. Мои воззрения поэтому не более как попытки попасть на верный путь, которого не знаем.

§ 3. Удельный вес или вес кубической меры раствора, говоря вообще, меняется с составом раствора, т. е. при различном количественном содержании тел, раствор образующих, и с переменой качества раствора, т. е. тел, из которых раствор получен.

Удельный же вес растворов, как и всяких жидкостей, определяется с простотой и легкостью, [1] сравнительно скоро и точно, несравненно скорее и точнее, чем для газов и твердых тел, а потому по удельному весу растворов, зная качество веществ, их образующих, можно судить о количестве, или зная количество — о качестве, хотя последнее и труднее и реже надобно в заводской и лабораторной практике, а потому первой задачи нашего исследования и не составляет, хотя косвенно и представляет главный интерес химического свойства.

Перемена удельного веса раствора с составом происходит не только от того, что качество и количество составляющих меняется, но и потому, что при растворении действует сила, заставляющая материю сокращаться или расширяться в объеме, а потому и меняющая плотность растворов. Если бы плотность растворов зависела лишь от качества и количества веществ, образующих раствор, то уд. вес всяких растворов можно было бы знать по свойству и количеству веществ, его образующих, [2] но в действительности на удельный вес раствора влияют

[1] Обыкновенно для этого служат ареометры или волчки (гидрометры), но гораздо надежнее (ибо легче проверить самому все — при помощи одной воды) и точнее те гидростатические весы, которые ныне находятся всюду в продаже. Особенно могу рекомендовать, по долгому личному опыту, весы Вестфаля. На заводах и в лабораториях они необходимы и при правильном пользовании дают легко уд. вес с точностью ± 0,0002. Их должно иметь, по крайней мере, для проверки ареометров. В системе Вестфаля возможны еще дальнейшие улучшения, и я считаю не излишним обратить на этот предмет внимание фабрикантов, снабжающих заводы и лаборатории измерительными приборами.

[2] Если P весовых частей вещества, которого удельн. вес S_1, растворяясь в Q вес. частей жидкости, уд. веса S_2, образовали бы раствор без сжатия, то его уд. вес x был бы определяем из равенства объемов: $\frac{P}{S_1} + \frac{Q}{S_2} = \frac{P+Q}{x}$, откуда: $x = \frac{P+Q}{PS_1 + QS_2}$, потому что частное из веса на удельный вес выражает объем. В действительности уд. вес раствора обыкновенно более x, потому что есть сжатие.

не только: 1) относительный состав или содержание двух веществ, образующих раствор, 2) удельный вес вещества, в растворе находящегося, 3) удельный вес растворяющей жидкости, но также 4) и взаимодействие веществ, раствор производящих, что и выражается в сжатии и происходит от химизма растворов. Поэтому изучение зависимости уд. веса растворов от их состава в сущности сводится на изучение влияния четвертого из упомянутых факторов. Его влияние и самое существование должно быть ясно с самого начала, а потому заслуживает объяснения. Что касается до влияния первых трех факторов, то оно, будучи механического свойства, столь явно само по себе, что может быть ясно из следующих трех положений, справедливых однако лишь в отвлечении, но в действительности видоизменяемых под влиянием четвертого фактора: 1) чем значительнее содержание растворенного тела, тем больше уд. вес раствора отступает от уд. веса растворителя, напр., при 10% спирта уд. вес 15° S = 0,9831, при 20% S = 0,9708 и т. д. до 0,7937 при 100% или для самого спирта; 2) чем тяжелее растворимое вещество, тем, при прочих равных условиях, уд. вес раствора более, напр., для 10-процентных водяных растворов при 15° плотности близки: HCl — к d = 1,048, для NaCl—к d = 1,073, для $MgCl^2$ — к d = 1,086, для $ZnCl^2$ — к d = 1,091, а эти вещества в отдельности имеют уд. веса действительно возрастающие в том же порядке, как и уд. веса равнопроцентных растворов; 3) чем тяжелее растворитель, тем тяжелее и раствор, при прочих равных условиях, что не требует даже и примеров для ясности, потому именно, что слабые растворы представляют плотность, близкую к плотности растворяющей жидкости. Влияние же четвертого фактора или химизма может однако извращать все отношения, вытекающие из влияния трех первых факторов. Так, прибавление малого количества воды к крепкой, нормальной серной кислоте H^2SO^4, имеющей при 15° уд. вес 1,837, делает ее не более легкою, а более тяжелою, так что при содержании 98% нормального гидрата происходит раствор, имеющий уд. вес 1,841 при 15°. Что здесь все дело в химическом отношении воды к серной кислоте, то это очевидно из того обстоятельства, показанного Мариньяком, что, нагревая нормальную кислоту H^2SO^4 или сгущая слабые растворы ее, всегда получают в остатке именно не H^2SO^4, а то прочнейшее ее соединение с водой, которое содержит около 98% H^2SO^4. При дальнейшем разбавлении, влияние воды высказывается в понижении удельного веса, но эта вода и выделяется из раствора испарением. Точно так же при смешении уксусной кислоты, которая имеет уд. вес 1,047 с водой, хотя последняя легче, удельный вес раствора растет, а не падает, и при том это продолжается до тех пор, пока (при 20°) получится раствор уд. веса около 1,068, содержащий $C^2H^4O^2H^2O$, т. е. 76,9% $C^2H^4O^2$ и 23,1 воды. И здесь, если не с такой же уверенностью, то по крайней мере с большой вероятностью можно видеть влияние химизма, не только потому, что здесь частица растворена в частице, но еще и потому, что такое именно соединение можно ждать по смыслу химических представлений, стоящих очень твердо на почве фактов. Известно, что в углеводородах можно замещать водород как хлором Cl, так и водным остат-

ком OH. Оба они эквивалентны водороду и с ним соединенные дают хлористый водород HCl и воду HOH. Исходя из этана C^2H^6, через замену в нем одного водорода водным остатком, получим C^2H^5OH, двумя $C^2H^4(OH)^2$, тремя $C^2H^3(OH)^3$ и т. д. до замены всех водородов $C^2(OH)^6$. Первое из этих тел есть обыкновенный или этиловый спирт, второе гликоль или этиленовый спирт, третье есть ничто иное, как выше указанное соединение воды с уксусной кислотой, потому что $C^2H^3(OH)^3 = C^2H^4O^2 + H^2O$. А о том, что это объяснение согласно не только с химическими воззрениями, но и с фактами, судить можно из того, что последний продукт замещения $C^2(OH)^6$ есть не воображаемое какое-либо вещество, а действительное кристаллическое соединение щавелевой кислоты с водой: $C^2H^2O^4 + 2H^2O = C^2(OH)^6$. В рассмотренных примерах химизм видоизменил — то, на первый раз кажущееся непреложным, правило, которое и было бы непреложно, если бы растворы были механическим аггрегатом, а не химическими ассоциациями, что с прибылью или убылью тяжелейшей составной части раствора прибывает или убывает плотность, а теперь покажем, что и второе правило видоизменяется химизмом растворов очень ясно и часто. По этому правилу тяжелейшая соль, образуя с водой, напр., 10-процентный раствор, дает ему бо́льшую плотность, чем более легкая соль. Но нашатырь NH^4Cl в полтора раза тяжелее воды, хлористый же водород легче воды (при 0° жидкий HCl 0,908, при 22°7 0,808 по опред. Андзелля), между тем 10% раствор нашатыря имеет при 15° плотность 1,031, меньшую чем 10% раствор хлористого водорода, плотность которого = 1,048. И здесь химизм понятен, потому что вода, как известно, отчасти разлагает нашатырь, делает его раствор легким, отчасти смесью растворов HCl и NH^3, а с хлористым водородом вода соединяется. Не останавливаясь над этим примером долее, приведем другой пример, еще более ясный. Известно, что $CaCl^2$ $ZnCl^2$ в безводном состоянии поглощают влагу, т. е. химическое сродство к воде выказывают явное, а плотностью обладают $CaCl^2 = 2{,}2$ и $ZnCl^2 = 2{,}7$ меньшею, чем, напр., азотносвинцовая соль $Pb(NO^3)^2 = 4{,}4$ или иодистый калий KJ, которого плотность в безводном состоянии = 3,1, а между тем, именно в силу химизма, 10-процентные растворы первых двух солей имеют не меньшую, а даже бо́льшую плотность (1,087 и 1,091), чем вторых (1,087 и 1,078).

Хотя, строго говоря, достаточно указанных примеров, чтобы ясно видеть влияние химизма на образование растворов и, в частности, на их удельные веса, но мы постараемся еще обставить этот предмет примерами, взятыми из истории предмета и из опыта, именно потому, что и до сих пор еще распространено мнение, отрицающее полный химизм растворов и видящее в них результат механически-физического проникновения или смешения частиц без химического воздействия. Ограничиваясь областью удельных весов растворов, мы вовсе не касаемся здесь суммы доказательств, подтверждающих нашу основную мысль из других сведений о растворах, особенно из их динамики. Приводя же доказательства, касающиеся уд. веса раствора, мы имеем в виду: во-первых, указать на то, что самая статика раство-

ров дает указание на их химизм, и, во-вторых, мы желаем дать читателю в руки материал, который ему необходим для понимания целей и приемов всего нашего исследования.

§ 4. Мишель и Крафт в 1854 г. в Annales de chimie et de physique, 3 série, v. 41, p. 471, исследуя, ради дела практического приложения удельных весов растворов к определению их состава, до 24 тел в их водных растворах, нашли, что «плотность растворов пропорциональна количеству соли, в них содержащейся». Это значит, что, взяв объем раствора, имеющего при 15° плотность 1,100 по отношению к воде, т. е. прибавив к нему равный ему объем воды — всегда получим раствор плотности 1,050 и в первом будет вдвое более соли, чем во втором, если количество соли, содержащейся в растворе, измерять[1] весом соли, содержащейся в данном объеме, например, в том, который занимает 1000 весовых частей воды, как это и принято у Мишеля и Крафта. Назовем через q это количество соли в 1000 об. Вывод авторов можно выразить так:[2] $D = D_0 + kq$, где D есть плотность раствора, D_0 плотность воды, принятая равной при 15° единице, след. $D = 1 + kq$. Так, по наблюдению авторов, для поваренной соли, когда $q = 263{,}157$, т. е., когда такой объем раствора, который вмещает 1000 граммов воды при 15°, содержит 263,157 *г* воды, тогда $D = 1{,}171169$, а когда $q = 318{,}479$, тогда $D = 1{,}207148$. Отсюда находим для поваренной соли из первого данного

$$k = \frac{0{,}171169}{263{,}157} = 0{,}00065044,$$

а из второго:

$$k = \frac{0{,}207148}{318{,}479} = 0{,}00065043.$$

Не только для поваренной соли, но и для всех остальных тел, авторы привели только данные для двух растворов, один из которых есть насыщенный при 15°, и всегда k получается совершенно одно и то же для обоих растворов данного вещества, напр., для KCl $k = 0{,}0005860$, для K^2CrO^4 $k = 0{,}0007632$ и т. д. Это тождество говорит не за правило Мишеля и Крафта, а против него, потому что, невозможное в деле опыта, оно показывает только, что авторы, сделав одно полное наблюдение, для другого определяли плотность и по ней уже рассчитывали содержание соли.[3] В этом легко

[1] Как это и делают авторы. Этот способ означения состава растворов мы называем и 14-м параграфе объемно-весовым.

[2] Это так вот почему. Собственно закон Мишеля и Крафта, если он согласен с природой дела, должно формулировать не так, как они его выражают (La densité de dissolution est proportionelle à la quantité de sel qu'elle contient), потому что буквально из их выражения следует, что при отсутствии соли в растворе плотность была бы = 0, а потому они очевидно хотели сказать, и это согласно с их таблицей фактов, что «приращение плотности» пропорционально приращению содержания соли, т. е. $dD = k \cdot dq$, откуда через интегрирование $D = D_0 + kq$, потому что при $q = 0$ $D = D_0$ или плотности воды.

[3] У авторов нет указания на то, из опыта или из расчета взяты цифры таблицы, но из совокупности их данных вытекает, что один ряд взят из опыта, другой из расчета.

убедиться, сличая наблюдения их, напр., с данными Герлаха, которые мы будем затем все разбирать. Они также даны для 15° и отнесены к воде при 15°, но выражены процентами p. А чтобы перейти от q к p, надо только припомнить, что 1000 D есть вес того объема, в котором содержится q частей соли в данных Мишеля и Крафта. Следовательно $q : 1000D = p : 100$, откуда $q = 10pD$. Подставляя это значение q в предшествующее выражение, имеем $D = 1 + 10kDp$, откуда $D = \frac{1}{1 - 10kp}$ и $k = \frac{D - 1}{10\,Dp}$. В прилагаемой таблице взяты данные Герлаха для p и D 15°/15° и потом разочтено значение k.

p =	5	10	15	20	25%
D =	1,03624	1,07335	1,11146	1,15107	1,19228
k =	0,0006995	0,0006834	0,0006685	0,0006562	0,0006451

Из этих чисел видно, во-первых, что k не остается постоянною величиною, как утверждают Мишель и Крафт, а уменьшается по мере возрастания крепости раствора; во-вторых, что величина k, полученная авторами при $q = 263{,}1$ или $p = 22{,}47\%$, очень близка к величине k из данных Герлаха — при том же содержании соли, а потому второе данное М. и К. не есть результат опыта, а только расчета, основанного на определении плотности насыщенного раствора NaCl. То же самое получается, сличая и все другие числа Мишеля и Крафта, относящиеся к другим растворам. Итак, эти авторы утверждали то, что с опытом не согласно. А утверждаемое ими в сущности показывало бы отсутствие сжатия при образовании и разбавлении растворов. В самом деле, если возьмем жидкость удельного веса D_1 (напр., спирт или серную кислоту), то по правилу авторов очевидно, что для ее водяных растворов k можно было бы определить из равенства $D_1 = 1 + 1000D_1$, потому что q для отдельно взятой жидкости $= 1000\ D_1$, а потому $1000k = 1 - 1/D_1$ и следовательно $D = \frac{1}{1 - \frac{p}{100}\left(1 - \frac{1}{D_1}\right)}$. До растворения объем жидкости $\frac{p}{D_1}$, а объем воды $= 100 - p$ (если $D_0 = 1$), а после растворения объем 100 весовых частей раствора $= \frac{100}{D}$, т. е. $= 100 - p + \frac{p}{D_1}$ или равен объему до растворения. Авторы, очевидно, не видели этого следствия своего основного положения, потому что они же во второй части своей работы исследовали то сокращение или увеличение объемов, которое происходит при растворении солей, взятых в твердом виде, да и должны были знать давно хорошо обследованный факт изменения объемов при растворении жидкостей. Из правила, принятого Мишелем и Крафтом, следует также, что при разбавлении водой крепкого раствора вовсе не происходит сжатия. Это опять не верно и опять есть только следствие того механического воззрения на растворы, которое когда-то господствовало в науке. Что это в самом деле было так, то можно видеть еще в обширной работе Лангберга,

относящейся к 1843 году (Poggendorff's Annalen, t. 60, стр. 56). На основании английских определений Юра (Ure) и Перкса (Parkes) плотностей растворов серной кислоты, Лангберг старается отыскать состав такого раствора серной кислоты, который при разбавлении водой не давал бы сжатия. Этого он, конечно, не нашел, но самый вопрос исследователя характеризует взгляды времени, еще и ныне не исчезнувшие. [1] А надо, приступая к делу, именно освоиться с химизмом растворов, расстаться с тем механическим о них представлением, по которому растворы можно смешивать без нарушения объемов. Заслуга Лангберга состоит в том, что он ясно поставил вопрос и верно его решил, показав, что начиная от самой крепкой и кончая самой слабой серной кислотой, всегда при смешении с водой происходит сокращение, что даже слабейшие растворы нельзя рассматривать, как механическую смесь некоторой более крепкой серной кислоты с водой. Очевидно, что Мишель и Крафт даже не подозревали, что вопрос, ими поднятый, уже ранее их решен был ясно и иначе, чем они считали возможным решить. Но их исследование имеет свое историческое значение, хотя отрицательное.

§ 5. Работа Мишеля и Крафта возбудила опровержение со стороны Кремерса, многочисленные и точные работы которого мы часто должны будем рассматривать. Они по отношению к плотностям растворов начались именно с опровержения Мишеля и Крафта в Poggendorff's Annalen 1855, т. 95 стр. 110 — 130. Прямыми опытами, легко воспроизводимыми, Кремерс ясно поставил дело. Он брал сосуды с узким горлом, снабженным делениями. Сперва наливал крепкий раствор какой-либо соли, потом поверх него воду до черты. Затем смесь взбалтывалась, доводилась до начальной температуры, и объем всегда оказывался меньшим, чем до взбалтывания. Таким образом, при разбавле-

[1] В доказательство приведу тут ряд опытов, который в 1883 г. сделан был Николем (Philosophical Magazine 1883, February, p. 97 и Berichte d. deutsch. chem. Gesel. 1883, p. 2165). Николь, приготовив «приблизительно» такие растворы, которые содержали на частицу соли сто частиц воды, определил их плотность (при 20°, вода $20^{\circ} = 1$), смешивал с равным объемом воды, вновь определял плотность, вновь примешивал равный объем воды, и доходил до того, что объем по смешении не изменялся: «bis keine weitere Volum-Veränderung die Verdünnung begleitete»—как он сам выражается. И он доходил до такого разжижения, напр., у KCl после двукратного разбавления. Первоначальный раствор имел плотность 1,02542, после первого разбавления 1,01283, после второго 1,00641, т. е. как раз произошел без сжатия. Это, конечно, зависело только от недостаточной точности определения. Что ее не было в работах Николя, то это видно из того, что в V таблице он (опять при 20°) берет раствор KCl «приближенного» состава KCl + 100 H^2O плотности 1,02569, разбавляя равным объемом воды, получает раствор уд. веса 1,01301. Здесь увеличение плотности $2 \cdot 1{,}01301 - (1 + 1{,}02569) = 0{,}00033$, а при вышеприведенном первом разбавлении только 0,00022. Несомненно, что ошибка в уд. весе могла достигать до + 0,0001, а тогда при котором-нибудь разбавлении водой, конечно, может оказаться, что предел изменения объемов достигнут — однако не в действительности, а только в точности наблюдения. В самой постановке вопроса Николя кроется уже зачаток механического, а потому ошибочного представления о явлениях, совершающихся при растворении, хотя он признает их химизм и из современных деятелей в области изучения растворов выдается ясностию воззрений и отличными качествами наблюдений.

нии водой, всякие растворы изменяют объем. Следовательно зависимость ни D, ни $\frac{1}{D}$, т. е. объемов от состава, не выражается прямою, а образует кривые линии, определенного изгиба. Кремерс затем (Pogg. Ann. т. 96 — 39, т. 98 — 58, т. 99 — 25, т. 100 — 394, т. 105 — 360, т. 103 — 57. т. 104 — 133, т. 108 — 115 и т. 111 — 60) изучает при разных температурах растворы хлористых, бромистых и иодистых металлов по триадам, а именно по трем: a) Li, Na, K, b)Mg, Zn, Cd и c) Ca, Sr, Ba, сводит все на эквиваленты и показывает, как кривые объемов и температурных изменений растворов зависят от состава и эквивалентного веса растворенных солей, т. е. от химизма растворов. Изучая удельные веса, он постоянно от них переходит к объемам, а объемы выражает обыкновенно так: если на 10000 весовых частей воды содержится эквивалентный вес соли (считая H = 1) или некоторое число n_1 эквивалентов соли, то 10000 объемов [1] воды при 19°5, дают такой-то объем раствора. Напр., когда для поваренной соли $n_1 = 60$, то ее объем = 11270 (см. Pogg. Ann. 1858, т. 104, стр. 136). Это значит, что в растворе на 10000 весовых частей воды содержится 60 · (23 + + 35,5) = 3510 весовых частей соли, то-есть 25,98%. Так как объем одной весовой части воды при 19°,5 Кремерс принял за 1, то из предшествующего данного следует, что 10000 объемов или 10000 весовых частей воды содержат в растворе 3510 весовых частей соли, т. е. в сумме 13510 весовых частей раствора занимают объем = 11 270, следовательно уд. вес раствора при 19°,5, относя к воде при 19°,5, будет 13510/11270 = = 1,1987 при 25,98% соли. Условность и почти туманная отвлеченность способов выражения, трудность изложения и запутанность выводов сделали то, что масса работ Кремерса почти бесследно пропадает до сих пор для науки, а между тем работы этого ученого яснее всяких других показали зависимость объемов, а потому и плотностей растворов, от химического состава. Притом только две из трех триад Кремерса совершенно естественны: Ca, Sr, Ba и Mg, Zn, Cd, третья же Li, Na, K условна, потому что в периодической системе элементов, ясно выражающей их аналогии, Li относится к типическим, Na к нечетным, а K к четным рядам, а потому и должно ждать в двух естественных триадах такого изменения свойств с возрастанием атомного веса, какого не будет в триаде Li, Na, K. Приводимая таблица для 27 солей составляет результат работ Кремерса и содержит значение объемов, в том смысле, как объяснено выше, при содержании n_1 *эквивалентов* солей в растворе, величины же эквивалентов вытекают из формул каждой соли. [2] Таблица эта взята из анналов Поггендорфа 1858 г., т. 104, стр. 136.

Числа этой таблицы (стр. 13) ясно показывают химизм растворов. Так в естественных триадах с возрастанием атомного веса, при том же числе эквивалентов, растет и объем. Это видно, сравнивая соответственные соединения хлора, брома и иода, Mg, Zn и Cd или Ca, Sr и Ba.

[1] Кремерс делает расчет на 100 об. воды, но для избежания дробей и для согласования с весом я перевел объемы на 10000.

[2] Кремерс принимал H = 1; Cl = 35,5; Br = 80; I = 127,1; Li = 6,5; Na = = 23; K = 39,2; Ca = 20; Sr = 43,8; Ba = 68,5.

Объемы растворов, содержащих на 10 000 г воды n_1 граммовых эквивалентов соли, при 19,°5, если объем воды при 19,°5 = 10 000. Вывод Кремерса из его определений

n′	Li Cl	Na Cl	K Cl	Li Br	Na Br	K Br	Li J	Na J	K J
10	10180	10180	10290	10276	10250	10364	10364	10366	10464
20	10376	10380	10596	10558	10522	10750	10724	10736	10944
30	10580	10590	10910	10842	10800	11142	11086	11110	11426
40	10786	10808	11234	11128	11086	11540	11448	11490	11916
50	10994	11036	11568	11416	11378	11942	11812	11880	12416
60	11204	11270		11704	11674		12176	12272	12918
70	11416	11510		11992	11974		12540	12664	13420
80	11628			12280	12280		12900	13058	13924
90	11840			12570			13260	13452	
100	12052			12860			13620	13848	

	Mg Cl	Zn Cl	Cd Cl	Mg Br	Zn Br	Cd Br	Mg J	Zn J	Cd J
10	10088	10096	10146	10172	10140	10222	10258	10268	10334
20	10196	10228	10316	10362	10328	10474	10532	10570	10680
30	10316	10392	10492	10558	10552	10730	10892	10886	11028
40	10442	10580	10678	10764	10804	10992	11102	11242	11382
50	10572	10776	10870	10980	11064	11256	11396	11606	11740
60	10710	10974	11064	11198	11326	11522	11694	11978	12102
70	10856	11174	11262	11420	11590	11790	11996	12356	
80	11008	11376	11466	11646	11856		12310	12736	
90	11162	11580		11876	12126			13116	
100	11318	11788			12398			13496	

	Ca Cl	Sr Cl	Ba Cl	Ca Br	Sr Br	Ba Br	Ca J	Sr J	Ba J
10	10108	10114	10142	10180	10194	10246	10286	10292	10320
20	10238	10248	10304	10378	10400	10510	10588	10604	10658
30	10380	10398	10478	10584	10618	10780	10894	10922	11000
40	10528	10554	10658	10796	10848	11062	11204	11248	11346
50	10684	10722		11018	11082	11352	11526	11582	11696
60	10846	10892		11244	11320	11646	11854	11920	12054
70	11014	11064		11474	11562	11944	12184	12260	12420
80	11186			11710			12520	12606	
90	11364			11952				12958	
100	11548			12200					

Если этого нет в триаде Li, Na и K (напр., при n′ = 50, объем NaBr меньше чем LiBr и KBr, хотя пай Na больше Li, но меньше K), то этому причину надо искать, как указано выше, только в том, что эта триада искусственна и периодической системой не оправдывается. Выражая состав раствора эквивалентами, заметив правильность отношений объемов к весу эквивалентов, показав, что масса воды также влияет на объем раствора, [1] как влияет масса и вообще на химические отношения тел, Кремерс явился основателем всего учения о химизме растворов. Поэтому я и остановился на его работах в самом начале исследования. Это тем справедливее, что Кремерсу наука обязана массой драгоценных данных об удельных весах и расширениях многих растворов. И если работы Кремерса мало цитируются, то это зависит от того, что в них не легко разобраться, и они пересыпаны, если можно так сказать, множеством напрасных и прямо к делу не относящихся мелочей, за которыми не видно основной темы исследования. Так, напр., Кремерс очень долго останавливался на сравнении действительных свойств растворов с вычисленными по свойствам твердой соли и воды. Это он делает сообразно влиянию на него статей Коппа и тем только затемняет результат, потому уже, что в растворе нельзя же подозревать присутствия твердой соли, а свойства солей расплавленных или жидких в большинстве случаев вовсе неизвестны для температур наблюдения.

§ 6. Важнейший шаг, сделанный Кремерсом в истории предмета, состоит, по моему мнению, в том, что он первый стал обрабатывать растворы со стороны чисто химической и крепость растворов поэтому выразил не весовыми частями содержащейся соли, а относительными химическими количествами, т. е. сличал не такие растворы, в которых на данную массу воды содержатся определенные массы разных солей, а такие, в которых число химических эквивалентов одинаково. Для изучения химизма, конечно, надо употребить химические единицы. В то время когда Кремерс действовал, т. е. в 50-х годах, понятие о частице было еще смутно, и это было одной из причин того, что результаты работ Кремерса не отвечали массе усилий, примененных им к делу изучения химизма растворов. Многие из исследователей, зная или иногда не зная работ Кремерса, только повторяли его приемы и выводы в иной форме. Особенно это относится до Герлаха, Фавра и Вальсона и др. Так, Вальсон сперва (1871, Comptes rendus de l'Acad., т. 73, стр. 441

[1] Если на 10000 ч. воды содержится n′ экв. соли и объем = v, и если к этому раствору прибавить x 10000 об. воды, то весь объем без сокращения был бы $v + x\,10000$ и содержал бы 10000 $(x + 1)$ объемов воды, а потому без сжатия объем был бы на 10000 воды $= \frac{v + x\,10000}{(x + 1)}$ и содержание соли в нем было бы $= \frac{n'}{x + 1}$. Но при этом содержании объем оказывается всегда меньше, что указывает влияние массы воды. Так, при $n' = 60$, для NaCl $v = 11270$; если $x = 1$, т. е. если к такому раствору прибавить столько воды, сколько в нем было, то вычисленный объем будет $21270/2 = 10635$, а содержание соли будет $r = 30$. В действительности при $r = 30$ по таблице $v = 10590$, т. е. произошло сжатие.

и 1376) один, а потом (1873, C. R., т. 77, стр. 802 и 1874 C. R. т. 79, стр. 968, 1036) вместе с Фавром исследует эквивалентные растворы солей, т. е. такие, где на 1000 *г* воды содержится выраженное эквивалентами в граммах количество соли, и находит во-первых приращение объема (совершенно как Кремерс за 15 лет перед тем), во-вторых — изменение плотности, а законность видит в том, что для элементов (металлов и галоидов простых или сложных) соли получаются постоянные разности, если сравнивать растворы, содержащие два разных элемента. Вальсон, а за ним недавно (Wiedeman's Annalen 1883, т. 20, стр. 560) и Бендер избрали нашатырь для сравнений. Если дан, по Вальсону, раствор, содержащий на 1000 *г* воды эквивалент нашатыря (NH^4Cl) или 53,5 *г*, то его плотность при 15° по отношению к воде 15° = 1,015, а плотность таких же одноэквивалентных растворов солей K будет на 0,030 — 0,0284, для Na на 0,025, $^1/_2$ Ca на 0,026, $^1/_2$ Mg на 0,020 и т. д. более, чем раствора нашатыря, так что, например, при содержании на 1000 *г* воды 74,5 *г* KCl, плотность 15°/15° = 1,015 + + 0,030 = 1,045. Числа, умноженные на 1000 и прибавляемые к плотности одноэквивалентного раствора NH^4Cl для получения плотности такого же одноэквивалентного раствора другого металла, Вальсон назвал модулями. Так, модуль калия = 28,4, Na = 25, $^1/_2$ Ca = 26, $^1/_2$ Mg = = 20, $^1/_2$ Sr = 55, $^1/_2$ Ba = 73, $^1/_2$ Mn = 37, $^1/_2$ Fe = 37, $^1/_2$ Zn = 41, $^1/_2$Cu = 42, $^1/_2$ Cd=61, $^1/_2$ Pb = 103, Ag = 105, $^1/_6$ Al = 19. Точно так же по отношению к хлору даются модули галоидов: Br = 34, J =64, $^1/_2$ SO_4 = = 20, NO^3 = 15, $^1/_2$ CO^3 = 14. Вальсон считает, что при крепких растворах правило модулей оказывается неверным, а Бендер проводит ту мысль, что правило модулей и для крепких, т. е. многоэквивалентных растворов, столь же приближенно верно, как и для одноэквивалентных. Только Бендер иначе считает, чем Вальсон, эквивалентность растворов. По Вальсону, если эквивалент соли = E, то в r - эквивалентном растворе содержится rE граммов соли на 1000 *г* воды, а Бендер считает за r-эквивалентный раствор такой, в котором на 1000 *см³ раствора* (а не воды) содержится rE граммов соли. Он относит уд. веса уже не к воде в 15°, а к воде при 4°. Одноэквивалентный раствор нашатыря имеет у него плотность при 15° 1,0157. Если через S_r означим уд. вес такого раствора нашатыря, который содержит в литре r эквивалентов, то по модулярному правилу Бендера раствор соли MG будет иметь плотность = S_r + r(M + G), где под знаками M и G надо подставить модули металла и галоида. По опытам и расчетам Бендера, эти модули, умноженные на 1000, равны для 15° : K = 28,9; Na = = 23,8; Li = 7,8; $^1/_2$ Ba = 73,5; $^1/_2$ Sr = 50,0; $^1/_2$ Mg = 21,0; $^1/_2$ Mn = = 35,6; $^1/_2$ Zn = 41,0; $^1/_2$ Pb = 108,7; $^1/_2$ Cu = 43,7; Cl = 0; Br = = 37,3; NO^3 = 16,3, $^1/_2$ SO^4 = 20,6; а плотности нашатырно о раствора при r эквивалентов в литре = 1,000594 + 0,015407$_1$ r — — 0,000199 r^2.

Правило модулей Вальсона и Бендера прежде всего показывает, что Кремерс нашел в этих исследователях своих последователей. В самом деле, авторы, как и Кремерс, выражают состав растворов эквивалентами. Это уже само по себе имеет значение, показывая,

что идея химизма растворов прививается. Потом ясно, что правило модулей есть ничто иное, как вариант на тему Коппа, за которым шел и Кремерс. Копп укоренил в науке понятие равноостаточности. Он искал, например, как меняется темп. кипения или объем при замене метила этилом, и утверждал, что равные разности в составе определяют если не тождественные, то близкие разности и в свойствах. Модуль есть ничто иное, как остаток от вычитания плотностей при одинаковых разностях состава, при замене, напр., аммония калием. Понятие равноостаточности оказалось далеко не точным ни в отношении к температурам кипения, ни в отношении к удельным объемам. Оно недостаточно и для плотностей растворов, и у Бендера имеется на то доказательство. При содержании r эквивалентов соли, он выразил плотность при 15° следующим образом, с точностью $\pm$ 0,0002, на основании своих же наблюдений, напр., для

хлористого бария $0{,}999200 + 0{,}091200\,r - 0{,}000900\,r^2$
хлористого лития $1{,}001492 + 0{,}022238\,r - 0{,}000060\,r^2$.

Если бы правило модулей было верно, то разность этих выражений была бы пропорциональна r, а она равна $^1/_2$ Ba — Li = $-0{,}002292 + 0{,}068962\ r - 0{,}000840\ r^2$. При делении на r должен получиться модуль или постоянное число, а в действительности тогда получается при r = 1 число + 0,0659, при r = 2 число + 0,0661, при r = 3 число 0,0657. Следовательно, если принять модули Бендера 0,0735 для бария и 0,0078 для лития, то есть их разность 0,0657, при 3 эквивалентах разности опыта и расчета не будет, а при r = 2 она будет в удельном весе 0,0008, т. е. достигнет величины, далеко превышающей погрешность опыта, сколько-либо хорошо веденного. Не будучи точным законом, а лишь первым приближением к закону, правило модулей, как и всякие правила равноостаточности, имеет достоинство простоты и потому важно в истории предмета, как средство для распространения во всеобщее сведение понятия о химизме растворов. Уже одно то обстоятельство, что правило модулей найдено было Вальсоном для растворов, содержащих эквиваленты солей на равные веса воды, а распространено Бендером для растворов, содержащих эквиваленты солей на литр, — указывает, что абсолютной справедливости оно не имеет, [1] а назначается только для первоначального знакомства с соляными растворами, почему и изложено нами в этом вступлении. Оно имеет еще другой смысл в истории предмета. До него, включая и Кремерса, правильностей в растворах искали, изучая объемы, а оно прямо обратилось к изучению удельных весов, что затем выполняет особенно Гросганс и что, по моему мнению, естественнее и более обещает успеха. Но прежде чем идти далее, покажем еще при помощи объемов некоторые стороны химизма растворов. Для этого остановимся сперва на так называемых объемно-химических исследованиях (Volum-chemische Untersuchungen).

[1] Так как оба способа выражения дают весьма различный состав раствору при одинаковой его эквивалентности (§ 14).

§ 7. Уже Кремерс (Pogg. Ann. 1856, т. 98, стр. 37 — 58) ясно высказал и применил путь исследования удельных весов растворов для решения чисто химических вопросов о взаимодействии солей. Вслед за ним Герлах (Spec. Gew. d. Salzlösungen. Freiberg, 1859, стр. 73) также делает несколько замечаний о расширении, отвечающем насыщению кислот основаниями. Но яснее всего это сделано Реньолем (J. Regnauld, L'Institut, 1865, стр. 111 и C. R, т. 63, стр. 1124). Он брал эквивалентные растворы щелочей и кислот и нашел, что всегда, когда едкое кали, едкий натр или другая им подобная щелочь насыщается кислотою — происходит расширение; если же взять раствор аммиака — всегда сжатие. Полнейшие же объемно-химические исследования даны Томсеном и особенно Оствальдом в Дерпте (Pogg. Ann. 1876, Ergänzungsband VIII, стр. 154 и Journal für praktische Chemie 1877, т. 16, стр. 385; 1878, т. 18, стр. 328 и 1880, т. 22, стр. 305). Этот последний показал над массой исследованных им растворов щелочей, кислот и солей, что те небольшие изменения объемов, которые происходят при насыщении растворенных кислот основаниями, дают возможность судить об относительном сродстве кислот и оснований. По сущности своей исследования эти прямо не касаются предмета нашего изложения, а потому над ними не станем много останавливаться; они важны для нас прямым указанием на то, что по малому изменению объемов, в растворах происходящему, есть возможность судить о химизме, действующем при растворении. А это нам и надо демонстрировать с разных сторон.

Одно только обстоятельство в объемно-химических исследованиях заслуживает еще особого разъяснения. Это именно — расширение, происходящее при насыщении, например, едкого натра кислотами: соляной, азотной, серной и др. Откуда оно происходит, так как на основании общераспространенных понятий должно было бы ждать, пожалуй, обратного, т. е. сжатия? Для разъяснения спора возьмем от Томсена данные (для 18°) об объеме слабых растворов серной кислоты и едкого натра. $SO^3 + 100H^2O$ имеет уд. вес 1,0355, а пайный вес, составу этого раствора отвечающий = 1880, а потому объем = = 1880/1,0355 = 1815,5. Точно так же по опыту объем $NaHO + 50H^2O$ = 896,4. Для реакции насыщения должно взять один раз — указанный раствор серной кислоты и два раза — приведенное количество раствора едкого натра, т. е. объем до реакции будет 1815,5 + 2 · 896,4 = 3608,3. После реакции произойдет $Na^2SO^4 + 202H^2O$, а такому раствору свойствен объем 3633,4, а потому, когда происходит раствор соли, столь разбавленный водою, расширение при насыщении едкого натра серной кислотой = 25,1 $см^3$ на граммовую частицу Na^2SO^4. Но такой же разбавленный раствор можно получить, взяв разбавленный раствор $NaHO + 100H_2O$ (об. = 1795,9) и насыщая его крепкой серной кислотой H^2SO^4 (уд. вес = 1,8341 18°/4° или 18°/18° = = 1,8364 по Мариньяку, а потому объем = 53,4), тогда объем до смешения будет 2 · 1795,9 + 53,4 = 3645,2, а после него будет $Na^2SO^4 + 202H^2O$ = 3631,3. Оказывается опять расширение, но уже только равное 6,1 $см^3$, т. е. в четыре раза меньшее. Если взять слабую серную

кислоту $SO^3 + 200H^2O$, объем которой по Томсену = 3615,4 и для насыщения употребить куски едкого натра (уд. вес 2,13, объем NaHO = = 18,7), то объем до смешения будет $2 \cdot 18,7 = 3615,4 = 3652,8$, а после него 3633,4, а потому произойдет при насыщении уже сжатие. [1] Для дальнейшего разъяснения возьмем еще крепкие растворы, тем более, что в последнем из рассмотренных случаев есть перемена состояния едкого натра из твердого вида в жидкий. Раствору $SO^3 + 50H^2O$ отвечает объем, все по Томсену, 916,6; $2NaHO + 15H^2O$ — объем 278,4; сумма действующих объемов = 1195,0, а происходящий объем $Na^2SO^4 + 66H^2O$ равен 1209,5, т. е. происходит расширение, равное 14,5 *см*³. Оно опять отвечает частице происшедшей Na_2SO_4. С увеличением крепости происходящего раствора, значит, расширение уменьшается, как уменьшается оно и с неравномерностью крепости щелочи и кислоты, всегда на одну частицу образующейся соли. Ясно, что расширение зависит не от образования соли, не от самого процесса насыщения, а от отношения воды к кислоте, щелочи и соли. Не говоря уже о том, что, взяв безводную окись натрия Na^2O (об. = 22, потому что уд. вес = 2,8) и серный ангидрид SO^3 (объем = 41, потому что уд. вес = 1,9), получится при образовании Na^2SO^4 (об. = 53,6, потому что уд. вес = 2,65) большое сжатие (из 63 об. только 54); взяв даже водную нормальную серную кислоту H^2SO^4 (об. = 53,3) и едкий натр 2NaHO (об. = 37,4), получим небольшое сжатие, потому что из 90,7 об. получим (для $2H^2O + Na^2SO^4$) $2 \cdot 18 + 53,6 = 89,6$ об., хотя при этом (как и в растворах) происходит в химическом смысле не соединение, а лишь замещение, так как из 3 частиц ($H^2SO^4 + 2NaHO$) происходят также три частицы ($Na^2SO^4 + 2H^2O$), реакции же замещения, говоря вообще, совершаются почти без изменения объема. Из всего этого ясно следует, что не самое насыщение есть причина замечаемого расширения, а вода и ее химические отношения в растворах. Это станет очевидным, если взглянуть на дело с той стороны, что до насыщения отделить воду от серной кислоты и от едкого натра трудно, можно только при значительном повышении температуры выше 300°, да и то не всю, останется гидратная вода, — а от сернонатровой соли можно выделить всю воду легко даже ниже 100°. Значит, в деле участвовала вода в ином химическом состоянии, чем получается она после насыщения. При насыщении, так сказать, освободилась вода, бывшая связанною значительным химическим притяжением с серной кислотой и едким натром. А разложение сопровождается, как я давно уже показывал на примерах, увеличением объема, поэтому только при насыщении водных растворов происходит расширение. [2] Разобрав только один пример объемно-химических исследований, я не думаю окончательно выяснять всех замеченных здесь отношений, а желаю только над частностию развить знакомство с химизмом рас-

---

[1] За его величину нельзя ручаться, по несовершенству данных.

[2] Сущность объяснений, данных Мюллер-Ерцбахом (Lieb. Ann. 1883, т. 221, стр. 425) для расширения при нейтрализации, сходна с вышеизложенным, хотя ограничивается более тесным рядом данных.

творов. К тому же разряду понятий относятся добытые уже сведения о растворении водных и безводных солей.

§ 8. Уже Плейфер и Джоуль в 40-х годах показали большое различие в сжатии при растворении водных и безводных солей. Они даже утверждали, что объем, занимаемый в растворе солью, содержащею кристаллизационную воду, равен объему кристаллизационной воды, т. е. сама соль объема не занимает. Персо в 1865 г. (Comptes Rendus, т. LX, стр. 1014, 1339) показывает, что при растворении безводных солей, способных соединяться с кристаллизационной водой, напр., $SrCl_2$, Na^2CO^3, $CuSO^4$, Na^2SO^4, происходит значительное сжатие, а при растворении тех же солей, соединенных уже с кристаллизационной водой, — сжатия не замечается (почти). Однако Линдиг (Pogg. Ann. 1860, т. 128, стр. 157) показал, что образование каждого кристалла глауберовой соли сопровождается увеличением объема, т. е. растворение — сжатием. Предмет уяснился, можно сказать, окончательно, когда Фавр и Вальсон (C. R. 1874, т. 79, стр. 968 и 1036) исследовали растворы солей, содержащих кристалл. воду, и показали прямым опытом и удельными весами растворов и самых солей, что при растворении солей, уже содержащих кристалл. воду, происходит малое сжатие, сравнительно с растворением тех же солей безводных. Когда на литр воды взять (эквивалент) 98,2 $см^3$ крист. соды ($^1/_2$ $Na^2CO^310H^2O$), то после растворения прибывает объем на 91 $см^3$, т. е. сжатие равно всего только 7 $см^3$. Если же растворить в литре воды 22 $см^3$ безводной соды ($^1/_2Na^2CO^3$), то объем воды прибывает всего на 1 $см^3$, т. е. сжатие — 21 $см^3$ на литр воды. Не увеличивая числа примеров, заметим только, что этот род исследований ясно указывает на растворение, как явление совершенно того же порядка, как и соединение с кристаллизационной водой, потому что оно, как давно известно, сопровождается сжатием. А так как при нем несомненно участвуют явные химические силы, то они же действуют и при растворении. Иногда делают, однако, совершенно иной вывод. Говорят, что сперва происходит химическое соединение, такое же как с кристаллизационной водой, а потом механическое растворение. Но ничто такой взгляд не оправдывает в его подлинном смысле, потому что при растворении веществ, содержащих кристаллизационную воду, все-таки сжатие происходит. Надо и можно только допустить, что соединения с водой, хотя бы солей, бывают различной меры прочности и напряжения силы. Это совершенно подобно тому, например, что сера с хлором дает SCl^2, но стремится дать, и на холоду дает, легко разлагающееся дальнейшее соединение SCl^4. Из того, что оно мало прочно, не следует вовсе, что в нем содержится только SCl^2, что сера не даст высшего хлористого соединения, потому что и двухлористая сера сама разлагается, образуя однохлористую серу. Так как я не считаю в настоящее время уместным и правильно поставленным вопрос о состоянии тел в растворе, [1] то поэтому

[1] Неуместно ставить такой вопрос о растворах, не ставя его для других случаев химического соединения. Отчего же не спросить, находится ли в пятихлористом фосфоре треххлористый, или в спирте эфир, или этилен или этан? Унитарная химия научила обходить такие вопросы, доходя до подробностей строения. Надо прямы-

и не вхожу в дальнейшее обсуждение этой стороны предмета, тем более, что в некоторых примерах (HCl, H^2SO^4, NaHO и др.) будет необходимо коснуться этого предмета впоследствии. Сам я из всей совокупности сведений о растворах извлек то убеждение, что связь растворителя и растворенного тела вполне химической природы, но так как в химических связях есть степени по напряжению силы, действующей между связываемыми частями, то и в растворах действующая сила, связь производящая, бывает различного напряжения. Для убеждения в этом мне кажутся особенно важными те факты, которые касаются растворов, наиболее богатых водою. Если в крепких растворах, как в соединениях, подобных соединениям с кристаллизационной водой, допустить действие химических сил, а при дальнейшем разбавлении считать уже наступление одних физико-механических сил, тогда слабые растворы должны были бы представлять наименее самостоятельности, наибольшее подобие с механическими смесями. В действительности же наблюдается противное этому. Так, при образовании слабых растворов едкого натра и соды сокращение до того велико, что раствор занимает объем меньший, чем вода, в нем содержащаяся. Когда 3600 объемов воды растворяют столько безводной соды, что происходит

кать унитарную мысль прилагать и к толкованию растворов. Не всякий начальный вопрос достоин разъяснения и возможен для разъяснения, есть вопросы и в науке, не стоящие разъяснения и невозможные для него. Надо искать в окружающем тех сторон, которые, подчиняясь анализу, способны вести к синтезу, иначе будет бесплодная трата времени и силы. Считая таким вопрос о состоянии части воды в растворе в истинно химическом соединении (каково соединение с кристаллизационной водой), а другой — в каком-то ином, я стараюсь его обходить во всем дальнейшем изложении, и свое решение освещаю вопросами: где и какова граница того, что считают истинными химическими соединениями? Не так же ли этот вопрос стоит в истории химии, как вопрос о различии атомных соединений от молекулярных? Да и что за следствия ожидаются от решения вопроса в утвердительном смысле? А что именно так смотрят многие еще ныне на дело растворов, достаточно цитировать слова Бертело (Mécanique chimique II, p. 161): Chaque dissolution est réellement formée par le mélange d'une partie du dissolvant libre avec une partie du corps dissous, combinée au dissolvant, suivant la loi des proportions définies». Он, как и Томсен, потому и разыскивает, со сколькими паями воды HCl соединена, образуя раствор. Надо только продолжать рассуждение в ту же сторону, в которую уже пошли, чтобы дойти до того, что вся вода раствора соединена с растворенным телом. Но соединения бывают и разной степени прочности и разной изомерности, разного строения, как и разных элементов, а потому, отрицая случай механического смешения в образовании растворов, не только не следует отказываться от мысли—определять химическое строение растворов, а напротив,—необходимо именно искать его. Когда эти мысли пройдут в общем сознании, только тогда, по моему мнению, начнется эпоха правильной разработки сведений о растворах; они просветлят взгляд на обычные химические соединения, происходящие под влиянием сил более значительных. Мое мнение, в § 1 отчасти высказанное, состоит в том, что в растворах должно признать подвижное равновесие составных его начал, а потому я никак не могу, например, допустить мысль о том, что во всяких растворах соляной кислоты в воде содержится некоторое одно ее определенное соединение $HClnH^2O$, механически смешанное с водой. Это механическое смешение данного $HClnH^2O$ с водой само есть раствор этого тела в воде, и дело понимания растворов не подвигается вперед, если мы растворение HCl переводим только на растворение определенного соединения $HClnH^2O$. Мой взгляд на растворы динамический, и я не согласен с господствующим статическим воззрением.

раствор $Na^2CO^3 + 200H_2O$, получатся только 3596 объемов. Сода не только не увеличила объем воды, взойдя в нее, распределившись в ней, — она даже сблизила частицы воды. Это совершенно подобно тому, что 24 объема металлического натрия, поглотив кислород до образования Na^2O, дают только 22 объема, и то же количество натрия дает всего 18,7 объемов NaHO. Если понятно, почему малое количество воды, прибавленной к серной кислоте, особенно сильно притягивается ею, сжимается до того, что увеличивает ее плотность, то мне кажется также должно быть понятно, почему малое количество серной кислоты, прибавленной в воде, наиболее сильно ею притягивается, изменяется. Если это упустить из виду, надо подчинить растворяющую силу воды такой же силе серной кислоты, не видеть того, что акт растворения есть акт взаимности, обоюдной склонности, общего тяготения. В слабейших растворах наиболее мало выказываются свойства механической силы, наиболее резко выступает химизм, уподобление растворенного растворителю. Так, сравнительно легкий хлористый литий, прибавленный в количестве одного процента к воде, увеличивает ее плотность на 0,006, а слишком вдвое более тяжелая азотно-свинцовая соль — только на 0,008. Если же взять 35-процентный раствор первой соли, то увеличение содержания на 1% влечет возрастание плотности на 0,007; а у азотно-свинцовой соли на 0,015, т. е. именно слишком вдвое. Химизм раствора, значит, яснее сказался в слабейшем растворе, чем в крепком. А потому, если признать химические силы в крепких растворах действующими,—в слабых их также должно признать, чтобы оставаться логически последовательным, а в крепких растворах — невозможно не допустить действия явных химических сил, подобных тем, которые влекут к соединению с кристаллизационною водой, или к образованию двойных солей и т. п.

§ 9. Прежде чем итти далее и оторваться от вопроса о химизме растворов, считаю необходимым остановить еще внимание читателя на том, что обычные растворы, подвергаемые обсуждению и изучению и действующие в природе на заводах и в лабораториях — суть водяные, нами изучаемые. А вода во всех отношениях жидкость особых свойств в химическом и физическом смысле. Ее частица легка, т. е. ее плотность пара меньше, чем у всех других жидкостей: ее сцепление частей велико, сравнительно с другими жидкостями, ее расширение от тепла совершенно исключительно; ее теплоемкость сравнительно огромна, как и ее скрытое тепло; она химически очень прочна; она вступает и в соединения, и в двойные разложения с такой массою тел, как ничто другое; она истинный тип массы тел — словом она жидкость исключительная. А потому естественно спросить: наблюдаемое над водными растворами может ли быть обобщаемо на все растворы? Жаль, конечно, что относящихся сюда наблюдений мало, но все же те, которые имеются, говорят утвердительно. Бюсси и Бюинье в 1865 г. (Annales de chimie et de phys. 4 сер. IV, стр. 1) прямыми наблюдениями показали, что спирт и эфир при взаимном растворении дают сокращение, а именно при смешении 2 паев эфира с 1 паем спирта сокращение на 100 взятых объемов равно 0,84 объемам; при других отношениях оно меньше, напр., когда взят

пай эфира и 2 пая спирта, сокращение = 0,74 об. на 100. [1] При растворении эфира в сернистом углероде сокращение также ясно наблюдается, хотя в 4 раза менее предшествующего. При смешении хлороформа и спирта, хотя наблюдается, смотря по пропорции, то охлаждение, то нагревание, также всегда замечаем сокращение. Но при смешении спирта с сернистым углеродом наблюдается расширение, достигающее до 1% (при растворе, содержащем 2 пая спирта и $3CS^2$), а также и охлаждение.

Из этого следует, во-первых, что действительно, в обычных случаях, водные растворы дают гораздо более явные признаки химического действия, так что сжатие часто доходит до 5, даже 10%. С другой стороны, оказывается возможность, хотя и редкая, расширения при образовании растворов, а если так, то возможны случаи и неизменности объема при растворении или разбавлении растворов.

Эти последние случаи действительно могут быть и в водяных растворах, подобно тому как при химических соединениях в тесном смысле давно известны подобные явления. Но расширение при растворении или разбавлении так же редко, как сокращение объема при нагревании. Также точно, хотя вообще образование сложного тела из составных начал сопровождается выделением тепла, но есть ряд тел, образующихся с поглощением тепла, напр., CS^2 из угля и серы. Все это от того, что всякий из этих процессов сложен, и мы наблюдаем только алгебраическую сумму влияний, из которых одни положительны, другие отрицательны. Для убеждения в том, что при растворении в воде происходит иногда расширение, не станем указывать на давно известный пример нашатыря, [2] потому что тело это твердое и, переходя в раствор, должно изменить состояние, а потому и объем, а возьмем другой, также давно цитируемый, пример аммиачного раствора. Если крепкий раствор едкого аммиака смешивать с водой, происходит сжатие, но более слабые растворы, разбавляемые водой, дают, говорят, расширение. Томсен дает (18°/18°) объем 582,1 для $NH^4OH + 30H^2O$ (уд. вес 0,9878). Смешивая с 20 частицами воды, занимающими объем 20 · 18 (потому что вода при 18° принята за единицу плотности, а частичный вес ее = 18), получим для $NH^4OH + 50H^2O$ объем 914,9 (уд. вес 0,9927), тогда как сумма объемов до смешения была 582,1 + + 360 = 942,1. Происходит, повидимому, малое сжатие, равное 0,2 *см*³ на 942,1 *см*³ или около 0,02% первоначального объема. При смешении $NH^4OH + 30H^2O$ с $70H^2O$ сжатие на 1842,1 об. равно 0,9, т. е. около 0,05%, потому что объем происходящего раствора $NH^4OH + 100H^2O$ = = 1881,2. Расширение, значит, если и есть, — невелико, но судя по многим определениям (Юра, Мейснера, Герлаха и др.), оно заметно. Известно также, что слабый спирт, смешиваясь с водой, дает расшире-

[1] Не был ли их эфир влажен? Если так, что легко может быть, потому что влажность и спирт трудно удаляются из эфира, тогда с сухим эфиром, вероятно, сокращение будет меньше.

[2] Еще Юр в 20-х годах считал это фактом известным; о нем затем не раз говорили, как о новом. См. Schweiger's Jahrbuch d. Chemie und Physik, 1821, т. 32, стр. 456.

ние (Рудберг). Для растворов иодной кислоты, Томсен (Thermochem. Unters. II, стр. 429; Berl. Ber. 1874, стр. 71) принимает отсутствие и сжатия и расширения; [1] начиная от раствора $JHO^4 + 22H^2O$, с которого начаты им определения, прибавление воды не сопровождается изменением объема в пределах точности наблюдения, так что растворы, содержащие сверх того еще nH^2O, увеличиваются в объеме ровно на n18, т. е. на столько, сколько прибавляется воды.

В доказательство того, что иные, кроме водяных, растворы имеют в сущности такое же химическое строение, как и водяные, считаю полезным указать на то, что при изучении явлений понижения температуры образования льда Рауль показал, что всякие другие растворители (уксусная и муравьиная кислоты, бензол, бромистый этилен и др.), способные кристаллизоваться из слабых растворов, дают явления совершенно того же порядка, как и вода (Ann. de Chimie et de Physique, 6 serie, 1884, т. 2, стр. 66), что указывает ясно однообразность отношения растворенных тел к воде и другим растворителям. Только мера понижения температуры плавления—различна, а порядок явления сохраняется. В дальнейшем изложении я ограничиваюсь водяными растворами, но из сказанного следует, что выведенное для них, в существеннейших чертах, должно повторяться и во всяких других растворах, а по основной моей мысли то же должно встречаться и во всех случаях химического взаимодействия, в иной мере, но в том же существе.

Считаю не излишним упомянуть затем, что образование сплавов с их характерными свойствами, а иногда и с совершенно ясно выраженными признаками определенных соединений, во всех отношениях подобно образованию растворов, тем более, что большинство сплавов сперва и представляет жидкий металлический раствор. А в сплавах ясно, что иные совершаются со сжатием, другие с расширением. Так, например, из работы Кальверта и Джонсона над сплавами (Philosophical Magazine 1859, т. 18, стр. 354) известно, что сплав SnCu, содержащий 35 ч. меди и 65 ч. олова, имеет уд. вес 7,99, вместо 7,80, какой следовало бы иметь, судя по количеству и плотности меди и олова. Сплав 89 ч. меди и 11% олова вместо 8,615 имеет плотность 8,825. Сплавы меди с цинком, цинка с оловом и др. также образуются со сжатием. Расширение происходит при образовании сплавов ртути с оловом, висмута со ртутью, висмута с сурьмою, олова со свинцом, и др. Например, сплав Sn^2Pb (46,8% свинца) имеет уд. вес 8,774, а если бы образовался без расширения, то должен был бы иметь уд. вес 9,232.

§ 10. Итак, хотя растворы постепенно изменяют свой удельный вес, сообразно с последовательным изменением состава, и этим представляют как бы признаки механических смесей, тем не менее не только однородность растворов, насыщение и разнообразие растворимости, не только переходы растворов в определенные химические соединения, не только новые свойства, проявляющиеся в растворах противу первоначально

---

[1] По важности этого примера для теории растворов, определения Томсена заслуживают особо тщательной проверки.

взятых для того тел, [1] но даже и удельный вес растворов показывает, что они суть химические соединения, определяемые силами, свойственными малейшим отдельностям — частицам и атомам — тел, раствор образующих.

Химизм растворов составляет причину того, что раствор каждой отдельной пары веществ (напр., воды и определенной соли) необходимо изучать отдельно, опытным образом, для того, чтобы по плотности судить о составе — пока не найдутся общие законы, управляющие изменением удельного веса растворов, и не дадут возможности по составу наперед предугадать удельный вес растворов. Эти законы очевидно и несомненно будут носить характер законов химико-механических, потому что растворы составляют ступень перехода от явлений чисто-химических к явно-механическим. Расчистить путь в этом отношении — собранием и обработкою в науке материала, разбросанного в летописях науки, составляет одну из целей предлагаемого труда. Цель эта, однако, так отдаленна и настолько отвлеченна, что не могла бы одна дать силы на затрату массы труда и времени, которые потребны для того, чтобы ее достигнуть, тем более, что употребляя только часть их на новую опытную разработку одного из множества частных вопросов, относящихся до растворов, можно надеяться достичь большого интереса, дав свой вклад в хранилище опытных знаний. Но у меня есть другая живая цель: известно всякому, что удельными весами растворов на каждом шагу пользуются в лабораториях, на заводах и вообще в промышленности. И мне желательно собрать, вычистить и заострить орудие для этой потребности.

Количественное определение состава, даже при помощи таких облегчающих средств, каковы титрование и колориметрия (анализ по цветовому оттенку), сложнее, продолжительнее, а иногда и сомнительнее, чем определение состава по удельному весу, конечно не во всех, но во множестве случаев. Зная, по возможности точно, зависимость уд. веса от состава, можно затем с легкостью в соответственных случаях делать количественное определение состава с большою точностью, в несколько минут времени. Если это суждение каждый раз будет иметь предел в степени точности определения удельного веса, то тем более оно определится степенью точности сведений о зависимости состава от удельного веса. Поэтому ближайшая цель моя состоит в собрании и обработке достоверных сведений об этом предмете, тем более, что те, которые доныне находятся в обращении, часто должны были бы давно замениться лучшими, и без разработки всех частностей выбора часто сделать невозможно. Это ясно из примера многих новых физико-химических исследований растворов (над электропроводностью, сцеплением, вязкостью, показателем преломления и т. п.), при которых

[1] Укажем для примера на то, что крепкая соляная кислота разлагает сернистую сурьму, образуя сероводород, а в присутствии слабой соляной кислоты сероводород осаждает сернистую сурьму. Бертело показал, что грань крепости лежит около состава $HCl + 6H^2O$. Растворы более крепкие, кроме того, способны выделять NaCl из раствора, а слабейшие не имеют этого свойства (Comptes Rendus 1873, т. 76, стр. 744).

требовалось знать и крепость раствора и его плотность — исследователям (напр., Кольраушу, Квинке, Ленцу, Гладстону, Канонникову и многим другим) приходилось самим производить эту побочную работу. Благодаря этому, однако, запас данных накопился, но все еще очень часто нет уверенности в числах.

В некоторых случаях, напр., при определении содержания спирта или глицерина в их смесях с водой, никакой другой прием не дает столь общедоступного, точного и быстрого средства для суждения о составе, как определение удельного веса. В определении сахаров, кислот, солей и щелочей удельные веса их растворов часто сокращают время, необходимое для анализа. В будущем, когда сведения сделаются точными, можно будет сократить даже и обычные приемы весового анализа, переводя отделенное вещество в раствор и определяя количество растворенного вещества — удельным весом. Это может дать вес отделенного вещества с большой точностью и притом очень скоро. И хотя анализ по удельному весу растворов предполагает отсутствие третьего, постороннего вещества (в растворе соли другой соли), но при разработке предмета, надо думать, найдутся приемы обойти эту невыгоду. Подвергая вещество, в растворе содержащееся, определенному химическому изменению и определяя изменение удельного веса, этому соответствующее, можно надеяться в некоторых случаях получить сведение о содержании измененного или не изменившегося вещества в присутствии третьего тела. Так Шансель, заметив перемену в объеме сахарного раствора при его инверсии от действия серной кислоты, предложил этот способ, как сахарометрический. Во многих случаях о чистоте и ценности продажного вещества можно судить, растворив навеску его в отвешенном количестве воды и определяя удельный вес полученного раствора. Такова, например, патока. Даже о действительной крепости серной кислоты наилучше можно судить, доведя ее прибавлением определенного количества воды (для этого взвесить надо сперва определяемую серную кислоту, а потом полученный из нее раствор, а не прибавляемую воду, потому что часть ее при смешении испарится) до такого разведения, при котором наиболее изменяется удельный вес с составом. Вывод, полученный при этом, будет во много раз точнее прямого определения удельного веса, потому что удельный вес крепкой серной кислоты меняется мало от прибавки воды, а при известном разведении гораздо более. Подобные приемы, вместе с выработкой средств для точного и скорого определения удельного веса, еще недостаточно распространены во всеобщем сведении, а потому в соответственных местах своего изложения я не премину указывать на частных примерах их значение и пополнять пробелы в исследованиях, а через то надеюсь содействовать еще более широкому и точнейшему чем ныне применению способа определения удельных весов растворов к быстрому суждению о их составе. Далее будет очевидно, что имеющийся ныне запас точных данных о зависимости удельного веса от состава растворов очень часто или страдает неполнотою, или лишен возможной точности, или даже не существует в тех случаях, в которых именно для заводской и лабораторной практики его необходимо иметь, а потому, сводя в одно

целое весь материал, оказавшийся в научных летописях, мне доступных, я надеюсь вызвать новые дополнения этого рода наблюдений и через то помочь расширению рассматриваемой области в практическом применении к анализу. Сам я, при ограниченности времени и средств, могу только в немногих случаях содействовать этому желаемому нарастанию точного основного материала, потому что, как ни кажутся на первый раз просты исследования этого рода, в действительности они не только очень продолжительны, но и сверх того представляют иногда неожиданные трудности в получении действительно чистых веществ, необходимых для основных определений, и в определении истинного состава, что я испытал уже, занимаясь исследованием растворов спирта в воде, как о том можно судить по подробному описанию этого исследования в сочинении «*О соединении спирта с водою*» (СПБ. 1865). Предлагаемое исследование, в сущности, есть продолжение упомянутой моей работы. Она, будучи мотивирована задачами чисто теоретического свойства (разысканием состава спирта, представляющего наибольшее сжатие), как оказывается в результате протекших уже 20 лет, послужила и прямой практике дела, потому что сперва в Голландии, а потом в Германии [1] и отчасти в Австрии результаты этой моей работы приняты в основание алькоголометрии, дающей для виноделия, винокурения и акцизного дела единственную возможность количественных технических расчетов. Тогда, как и теперь, я уверен в том, что не только нет розни, а есть полная гармония единства между теми требованиями, которые предъявляет интерес чисто научный, теоретически абстрактный, и теми, с которыми относится к делу та заводская, торговая и вообще промышленная деятельность, которую одну иным хочется считать живою практикою. Уже выше в немногих вступительных словах, а в конце исследования подробнее, над совокупностью данных, я стараюсь разобрать, сколько позволяют мои силы, те чисто химические интересы, которые имеются в точных сведениях о соотношении состава растворов с их удельным весом. Теперь же считаю необходимым остановить внимание на том, что цель опытного, наивозможно точного и общего изучения предмета рассматриваемой зависимости не может быть достигнута без обобщения собранных сведений, по тому уже одному с самого начала, что надо иметь весы для определения степени доверия к наблюдениям данного ряда — иначе, т. е. без этих весов обобщения, на одни слепые данные опыта положиться нельзя, что становится ясным, когда имеются два или несколько несогласных рядов опытных данных относительно одного и того же раствора. Так, даже для такого тела, как серная кислота, и даже между лучшими наблюдениями в некоторых процентных отношениях есть еще большие опытные разноречия, напр., для кислоты, содержащей 17,88%

[1] По отношению к Германии я узнал об этом только недавно из: Physikalisch-chemische Tabellen von Landolt und Börnstein (Berlin 1883), где на стр. 150 прямо сказано, что Проверочная германская Комиссия (Kaiserliche Normal Eichungs-Kommission) принятые ею для спиртомерных таблиц данные обосновала на моих выводах. Здесь не мешает упомянуть о том, что у нас действует и до сих пор прежде бывшая в немецком употреблении система уже устарелых данных Траллеса.

H^2SO^4 (такой раствор отвечает формуле $H^2SO^4\ 25H^2O$), удельный вес при 0° по данным Бино есть 1,1376, а по данным Мариньяка 1,1337, а такая разность удельных весов соответствует примерно полупроценту серной кислоты или около сороковой доли ее содержания. Для серной кислоты значительной крепости, именно той, которая больше всего требуется в заводском деле и в торговле, разноречия показаний составляют целые проценты и даже более, как увидим, разбирая данные, сюда относящиеся. В менее же изученных растворах иногда встречаются случаи разноречий еще гораздо более крупных. Так, данные Франца для растворов треххлористого железа совершенно разноречат с данными Шульта для того же раствора. Уд. вес 1,55 отвечает по Францу почти 55%, а по Шульту менее чем 50%. Судя по данным Кеммерера, раствор удельного веса 1,052 содержит 10% иодноватого ангидрида, а по данным Томсена только 5,8%. Конечно, нередко можно сделать выбор между данными, судя по описанию приемов и исследования или прямо по известности — заведомо точного — имени наблюдателя. Но такой выбор иногда далеко не ответит действительности. При близости данных, т. е. когда они расходятся только в пределах возможных ошибок наблюдения, а также при отсутствии критериев для выбора, приходится довериться среднему результату, но он не дает уверенности и всегда вводит сомнение. Таким и оставалось бы дело опытных знаний, если бы их сведения не освещались теоретическими построениями, цель которых в конце концов состоит всегда в том, чтобы, исходя из немногих основных положений, предугадать частности действительности. Даже первое, так сказать геометрическое, отношение к предмету наблюдений дает уже указания драгоценного свойства. Пусть известен ряд удельных весов растворов, последовательно изменяющихся по составу. Природа растворов такова, что при последовательности изменения в составе будет существовать непременно и постепенность в изменении удельного веса, такая постепенность, что малое приращение количества растворителя или растворенного тела будет производить малое, но определенное изменение удельного веса. А такого рода явления всегда могут быть выражены графически сплошной кривой линией, постепенно меняющей свой изгиб, или побег, т. е. наклонение к осям, по которым отмечается состав или удельный вес, и такие кривые с известною степенью приближения всегда могут быть выражены алгебраически. Следовательно, если графически изобразить полученный ряд данных, отложив по одной оси состав, выраженный тем или другим способом, процентами или числом частиц, а по другой оси удельные веса, то данные наблюдения выразятся стройною кривою, внешний вид и свойства которой одни уже могут много дать для суждения о достоинстве наблюдений, потому что при плохих наблюдениях получится ломанная линия, явно указывающая на существование погрешностей в определении той или другой переменной — состава или удельного веса — или обеих. Для примера можно привести сравнение наблюдений Кеммерера (Poggendorff's Annalen 1869, т. 138, стр. 402) и Томсена (Berichte d. deutschen chemischen Ges. 1874, стр. 71) над раствором иодноватого ангидрида J^2O^5 в воде. Наблюдения Том-

сена выражаются равномерно идущею кривой; а данные Кеммерера ломанной линией, почему уже можно заключить, с некоторой вероятностью, о том, что данные Томсена собраны тщательнее, что согласно и с той заслуженною научною славой, которою пользуется имя этого датского химика. Но графическое изображение данных, весьма пригодное для кабинета, где нет надобности ограничиваться размерами сетки для нанесения точек наблюдения, тогда только и может служить на пользу точности сравнений, когда производится в больших размерах. А это вовсе неудобно для печати. И затем, каковы бы ни были размеры сетки, графическое изображение данных не может превзойти известной степени отчетливости и представляет многие другие затруднения, которые не считаю надобным здесь особо рассматривать. Оно полезно, как помощь, наглядность. Стройность линий, выражающих ход естественных явлений, измеримых в двух своих переменных, может быть сделана очевидною алгебрически, по расчету, из данных вытекающему. Как делать его в применении к выражению зависимости плотностей растворов от их состава, брать ли за одну переменную удельные веса или объемы, а за другую процентный или химический, частичный состав, словом — как интерполировать данные опытов, нами разбираемых, я считаю удобнее всего рассматривать над частными примерами, для чего и выбираю растворы двух тел, едва ли не более всех изученных — это растворы поваренной соли и серной кислоты (главы II и III).

Кроме оценки способов наблюдения и геометрических построений их результатов, мерилом для убеждения в правильности данных измерения плотностей служат затем химические аналогии, исходящие из сведений о превращениях тел и об их других свойствах. И эта сторона предмета, равно как и изложение попыток отыскать естественные законы, управляющие отношением удельных весов растворов, должны быть излагаемы при разборе частностей, потому что там видна степень пригодности их к делу действительного знания предмета.

Поэтому главное внимание наше сосредоточено в предлагаемом исследовании на частностях, касающихся растворов исследованных по сих пор тел. Посвящая две главы двум названным типическим примерам растворов (поваренная соль избрана как представитель твердых тел, ограниченной растворимости, а серная кислота служит типом жидкостей, во всех пропорциях растворяющихся в воде), затем я рассматриваю данные, относящиеся примерно к растворам 200 различных тел.

Но прежде чем приступить к этому разбору частностей, необходимо сказать о тех двух переменных: удельном весе и составе, — которых зависимость станем рассматривать, — все то, от чего зависит определенность их выражения. Для ясности и краткости изложения описательной части исследования нельзя избежать этого, иначе могли бы оставаться недоразумения, или пришлось бы делать в изложении отступления, затемняющие его ход. Эти общие заметки, касающиеся удельных весов и состава растворов, изложены вслед за сим в пяти параграфах. Их назначение состоит однако не в том одном, чтобы облегчить дальнейшее изложение, но также в том, чтобы будущим исследо-

вателям, особенно начинающим, облегчить возможность содействовать своими трудами накоплению опытного материала, касающегося до удельных весов растворов. Эти новые труды нужны не только для техники и анализа, но и для разработки еще неясного вопроса о природе растворов. Этот вопрос теперь на череду в науке, и не будет неуместным выразить здесь желание, чтобы русские свежие силы почаще посвящали свой труды этой части химии. Абашев, Алексеев, Канонников, Коновалов и некоторые другие русские ученые уже внесли свои труды в эту часть химии, ныне занимающую уже многих ученых Европы.

§ 11. *Поправка удельного веса на взвешивание в воздухе.* Если плотность d раствора определена взвешиванием сосуда с раствором и с водой, без определения давления и темп. воздуха, в котором производились взвешивания, то все же можно сделать весьма близкую к действительности[1] поправку, требующуюся для взвешивания в пустоте, потому что в обычных условиях (в комнате при температуре от 10° до 20° и при давлениях от 730 до 770 *мм*), вес одной куб. меры воздуха близок к 0,0012,[2] если вес той же кубической меры воды = 1, а гири (латунные) имеют уд. вес около 8 и не более 9, в среднем 8,5. Назовем через P вес данного объема раствора, а через p вес такого же объема воды. Объем вытесненного при взвешивании жидкостей воздуха весит поэтому около p. 0,0012, но гири при взвешивании раствора теряют в весе P. 0,0012/8,5 = P. 0,00014, а при взвешивании воды p. 0,00014; вес же воздуха, вытесненного гирями, действует в иную сторону сравнительно с весом воздуха, вытесненного жидкостями, потому что гири лежат на одной, а жидкости на другой чашке весов. Поэтому истинный вес (в пустоте) раствора будет P + p · 0,0012 — P · 0,00014. А так как d или неисправленный уд. вес раствора = P/p, то вместо p можно поставить P/d, а потому вес раствора в пустоте равен

$$P \cdot \left(0{,}99986 + \frac{0{,}0012}{d}\right).$$

Точно также вес воды в пустоте оказывается близким к p + + p · 0,0012 — p · 0,00014 или к p · 1,00106. Искомый же уд. вес в пустоте, т. е. исправленный на взвешивание в воздухе, равен весу раствора в пустоте, деленному на вес воды в пустоте. Это частное будет содержать лишь d, т. е. уд. вес без поправки,[3] а потому, зная его, найдем истинный вес, а именно он равен:

$$d \cdot \frac{0{,}99086 + \frac{0{,}0012}{d}}{1{,}00106} = d\,0{,}99880 + 0{,}00120 = d + 0{,}0012\,(1 - d).$$

[1] Точная поправка требует знания при каждом взвешивании барометрической высоты, температуры и влажности воздуха весов, истинного объема сосуда и плотности гирь. Необходимые сведения найдутся в курсах физики и в моих сочинениях: «О соединении спирта с водой», «Об упругости газов», «О барометр. нивеллировании».

[2] При указанных пределах температуры и давления (также влажности) этот вес может меняться от 0,00115 до 0,00126.

[3] Это произойдет, строго говоря, лишь тогда, когда P и p получены при одинаковом весе воздуха. Если этого нет, если, например, вес воды p определен при

На основании этого выражения составлена прилагаемая таблица, в которой три столбца: первый есть d или плотность в воздухе, во втором дана та поправка, которую должно придать (тогда при ней знак +) к d или отнять (тогда при ней знак —) от d, чтобы получить удельный вес в пустоте; в третьем же столбце дан исправленный уд. вес, т. е. отнесенный к пустоте.

Плотность в воздухе	Поправка	Уд. вес в пустоте	Плотность в воздухе	Поправка	Уд. вес в пустоте
0,7000	+ 0,00036	0,7004	**1,6000**	— 0,00072	1,5993
0,8000	+ 0,00024	0,8002	**1,7000**	— 0,00084	1,6992
0,9000	+ 0,00012	0,9001	**1,8000**	— 0,00096	1,7990
1,0000	0	1,0000	**1,9000**	— 0,00108	1,8989
1,1000	— 0,00012	1,0999	**2,0000**	— 0,00120	1,9988
1,2000	— 0,00024	1,1998	**2,5000**	— 0,00180	2,4982
1,3000	— 0,00036	1,2996	**3,0000**	— 0,00240	3,9976
1,4000	— 0,00048	1,3995	**3,5000**	— 0,00300	3,4970
1,5000	— 0,00060	1,4994	**4,0000**	— 0,00360	3,9964

Очевидно, что при определении уд. веса с точностью до 4-й десятичной *всегда* должно делать рассматриваемую поправку, но когда довольствуются тремя десятичными знаками и имеют дело с растворами, мало отличающимися от воды, тогда можно ею пренебречь. Если же требуется иметь погрешность не более 0,00005, необходимо всякое взвешивание исправлять на вес вытесненного воздуха, как описано в моем сочинении «О соединении спирта с водой» 1867. Для еще большей точности в определении удельных весов необходимы приемы точнейших физических определений, особенно если плотность значительно отличается от 1. Но и при этих приемах едва ли ныне возможно доводить абсолютную точность до миллионных долей плотности, потому что в большинстве случаев уд. вес изменяется уже в миллионных долях при изменении температуры на сотые доли градуса, а установка точности термометра и постоянства температур с великим трудом

сухом и холодном воздухе, когда вес его близок к 0,00125, а вес раствора P определен при теплом и влажном воздухе, когда вес его близок к 0,00115, то поправка их взвешивания будет иная. Если уд. вес без поправки = 1,5, то в упомянутых условиях с поправкой он будет = 1,49948; если же при определении P вес воздуха будет 0,00125, а при p 0,00115, то поправленный уд. вес будет = 1,49931. Если же вес воздуха при определении P и p будет один и тот же, то исправленный вес будет при 0,00115 равен 1,49942, а при 0,00125 станет = 1,49937, т. е. будет таким, как дано в нижеприводимой таблице. Отсюда вытекают два очевидных вывода. Во-первых, при определении удельных весов следует вес воды и раствора наблюдать друг за другом непосредственно, т. е. по возможности при одной и той же плотности воздуха, если желательно прямой результат взвешиваний возможно точно исправлять по отношению к пустоте. Во-вторых, очевидно, что при ином приеме могут всегда вкрасться погрешности, от одного взвешивания в воздухе зависящие и доходящие до четвертой десятичной (как видно из сравнения 1,49948 с 1,49931), т. е. пятая десятичная будет не надежна, если нет постоянной точной поправки на пустоту. От того одного все данные разных исследователей никоим образом не могут представлять точности в пятой десятичной, и так как они произведены в разнообразнейших условиях, то можно всегда ожидать разности даже в 4-й десятичной, уже от одного приведения к пустоте.

достигается в абсолютной мере до сотых долей градуса. Кроме того, есть и много других причин, не допускающих достижения указанной точности, например, чувствительность весов, выверка гирь, гигроскопичность поверхности сосудов, неравенство состава воздуха (особенно влаги) в весах и в окружающем воздухе и т. п. Но в некоторых исключительных условиях определение относительной плотности может быть доводимо до миллионных долей. Таков, например, случай слабых растворов, как я предполагаю показать в исследовании этого предмета, если буду иметь возможность и, главное, время для его выполнения.

Если удельный вес раствора определяется гидростатическим взвешиванием, то, называя через p_0 вес поплавка в воздухе, через p_1 вес его в воде и через p_2 вес его в растворе, удельный вес, без поправки на пустоту, будет:

$$d = \frac{p_0 - p_2}{p_0 - p_1}.$$

Истинный же уд. вес, отнесенный к пустоте, будет так же отличаться от этого d, как и в случае взвешивания сосуда с водой и с раствором. [1]

Когда при определении удельного веса употребляется способ флаконов, и когда противовесом служит запаянный сосуд, равный по объему и весу флакону для вмещения раствора и воды, тогда обыкновенно считают, что нет поправки на вес вытесненного жидкостью воздуха, [2] но это не верно в абсолютном смысле и условно. В первом отношении потому, что гири все-таки вытесняют воздух, а его вес переменен при разных атмосферных условиях. Пусть вес воды будет 10 *г*, при условии, когда вес воздуха = 0,00123 (напр., при давлении 765 *мм* и при темп. + 14°), а вес раствора 16 *г* (напр., серная кислота), при условии, когда вес воздуха около 0,00115 (при давлении около 735 *мм*, при температуре около 23°). Тогда можно считать уд. вес за 1,60000, а между тем он будет (если гири имеют уд. вес = 8) $\frac{15,9908}{9,9892} = 1,60081$. Упоминаю об этом именно потому, что при поправке на пустоту очень часто забывают про то, что гири так же вытесняют воздух, как и взвешиваемый предмет. Но кроме этой абсолютной неверности, при способе тарирования запаянным сосудом, часто делают другую условную ошибку, а именно при установке самой тары. Способ верен только тогда (при постоянном

[1] Упоминая об этом обстоятельстве потому, что иногда предмет этот, по существу чрезвычайно простой, неверно рассматривается. Так, Б. Франц в 1872 г. (Journal für praktische Chemie, herausgeg. v. Kolbe, т. 5, стр. 274), определяя удельные веса растворов 21-й соли, пользовался то способом взвешивания литровых колб (способ флаконов), то способом гидростатического взвешивания, и пишет, что в одном случае поправка на пустоту требует отнятия, а в другом—придачи веса вытесненного воздуха, что может повести к значительным неверностям, если так именно и делал Франц, а его выражение не состоит в случайной обмолвке; судить же с точностью о том, как он делал в действительности поправку на пустоту — нельзя, потому что в его статье нет подлинных чисел взвешивания, а даны прямо уже разочтенные удельные веса.

[2] Так поступал, например, г. Оствальд, в своих обширных и во многих отношениях замечательных объемно-химических исследованиях. См. Journal für pract. Chemie 1877, т. 16, стр. 385.

весе воздуха), когда при тарировании сосуд (флакон), долженствующий вмещать жидкость, был абсолютно пуст, т. е. не содержал воздуха. Если же этого нет, как это обыкновенно и бывает, то удельный вес должно все-таки исправить на вес воздуха, измещаемого жидкостью, как в обычных условиях.

Числа, приводимые для удельного веса растворов, во всех отношениях становятся наименее надежными, когда получаются при помощи ареометров или волчков, какой бы системы они ни были. Это не потому только, что на них отсчет производится по шкале, заготовленной фабрикантом и могущей содержать погрешности, а потому: 1) что система ареометров еще и поныне недостаточно выработана;[1] она столь условна, что при переходе от одного фабриканта к другому уже часто встречаются значительные разницы в делениях ареометров,[2] особенно вследствие разнообразия исходных условных температур и всяких на них поправок; 2) самый отсчет на ареометрах производится или по верхнему краю мениска (например, в отличных ареометрах Бодена в Париже), или по нижней плоскости мениска, при чем легко вкрадываются и практические погрешности (от установки глаза выше или ниже уровня жидкости), и 3) капиллярное притяжение (производящее мениск или изменение уровня жидкости около стержня ареометра) изменяет показание ареометров при переходе от одного раствора к другому, так что ареометр, верный для раствора сахара, будет не вполне верен для серной кислоты, глицерина или растворов солей. Сверх того, самая чувствительность ареометров, практически удобных (т. е. таких, у которых погружаемая часть не велика, а стержень с делениями не особенно тонок), не позволяет достигать с ними возможной точности определения удельных весов. Поправки на взвешивание в воздухе и температуру здесь очень условны, а потому для точных определений ареометрические показания не пригодны, и в дальнейшем изложении ими мы, говоря вообще, не пользуемся, да их и нет уже за последние годы исследований об отношениях состава к удельному весу.

Из вышесказанного не должно выводить, что в практике, особенно заводской и лабораторной, ареометр есть прибор непригодный. Нет,— он очень удобен и практически важен, только для каждого инструмента должно произвести особую выверку именно в том роде жидкостей, для каких ареометр будет употребляться. Так, во всех государствах особые проверочные комиссии выверяют спиртомеры, назначаемые для определения содержания спирта, в его смесях с водой.

§ 12. ***Поправка удельного веса на температуру воды.*** В науке общепринято относить удельные веса всяких тел, при всяких температурах, к воде, имеющей наибольшую плотность, т. е. к воде при температуре

---

[1] Так, например, уд. вес, означаемый на ареометрах, должен был бы включать уже поправку на взвешивание в воздухе, а этого не делается.

[2] Так, например, одни производят деления ареометра Боме, исходя из правила, данного Боме (10° означается там, докуда погружается ареометр в растворе, содержащем 10% соли); другие исходят из крепкой серной кислоты, считая ее в 66° Б.

4° Ц. Тогда удельный вес показывает, что данный объем тела, например, раствора, весит во столько-то раз более, чем такой же объем воды при 4°. Выгода такого условия не только состоит в том, что всякому становится понятным, без особого обозначения, какое именно вещество принято за единицу удельных весов, но особенно в том, что та же система признана за исходную для рационального отношения нормальных мер и весов в общераспространенной десятичной, метрической системе мер, потому что по ней 1 $м^3$ воды при 4° означает вес тонны (в пустоте) или 1000 *кг* или миллиона *г*, а куб. дециметр (1 $дм = {}^1/_{10}$ *м*) или литр такой воды весит в пустоте 1 *кг* или 1000 *г*; 1 $см^3$ — 1 *г*; 1 $мм^3$ — 1 *мг*. Эта система веса применяется потому, что она десятичная и при ней легко перейти от линейных размеров к весу.

Поэтому в дальнейшем исследовании все уд. веса перечисляются по отношению к воде при 4° и к взвешиванию в пустоте. Именно они означаются далее через s или S, в отличие от плотностей d, отнесенных к тем или другим температурам воды. А для того, чтобы в этом отношении не было сомнения, где нужно, при числе удельного веса ставится дробь, числитель которой означает температуру жидкости, а знаменатель — температуру воды, принятой за единицу в данном случае. Так, число 1,3836 · 17°,5/17°,5 показывает, что уд. вес дан при 17°.5, по воде при 17°,5; по отношению к воде при 4° этот самый уд. вес будет 1,3818 · 17°,5/4°. По той именно причине, что многие исследователи не дают достаточных указаний в этом отношении, их числами нельзя пользоваться, их нельзя считать ни верными, ни ошибочными — они просто недостаточны. Так, например, Квинке в Poggendorff's Annalen 1877, т. 160 (стр. 337), описывая свои замечательные исследования о сцеплении соляных растворов, приводит много данных об отношении состава растворов к их удельному весу, но не дает при этом ни температуры растворов, ни температуры воды, к которой отнесены его показания, а потому весь собранный им запас чисел не может служить для цели нашего исследования.

Хотя многие исследователи, например, Мариньяк, Ф. Кольрауш и др., относят уд. веса к воде в 4°, но все же большинство исследователей растворов относят уд. веса к воде при избранной ими температуре. Так, Герлах относит к воде при 15°, Кремерс к воде при 19°,5, Баллинг и Брикс дают уд. веса сахарных растворов по отношению к воде при 14° Р = 17°,5 и эта температура в сахарометрии стала нормальной, как в алькоголометрии температура воды при 60°Ф = 15°,55, благодаря тому, что Гильпин свои определения смесей спирта с водой относит к этой температуре и т. д. Это разнообразие норм не позволяет делать сличений и сопоставлений и не раз приводило к недоразумениям. В нашем исследовании все данные уд. весов приводятся к взвешиванию в пустоте и относятся к воде при 4°.

Для того, чтобы иметь возможность перейти к искомому S от плотности d, отнесенной к воде при t°, необходимо знать изменение удельного веса самой воды с переменою ее температуры. Руководясь лучшими из имеющихся наблюдений, приводим таблицу, в которой t

означает температуру, s — уд. вес воды (вес куб. сантиметра), а $\frac{ds}{dt}$ выражает приращение удельного веса на 1°. [1]

t = — 5°	s = 0,09929	$\frac{ds}{dt}$ =	+ 0,000161
0°	0,99987		+ 0,000065
+ 4°	1,00000		0
6°	0,99997		+ 0,000030
10°	0,99974		— 0,000085
t = 12°	s = 0,99954	$\frac{ds}{dt}$ =	— 0,000112
14°	0,99929		— 0,000135
16°	0,99900		— 0,000160
18°	0,99865		— 0,000185
20°	0,99826		— 0,000207
t = 25°	s = 0,99714	$\frac{ds}{dt}$ =	— 0,00026
t = 30°	s = 0,99577	$\frac{ds}{dt}$ =	— 0,00030
35°	0,99418		— 0,00032
40°	0,99236		— 0,00036
45°	0,99036		— 0,00042
50°	0,98817		— 0,00045
t = 60°	s = 0,98334	$\frac{ds}{dt}$ =	— 0,00052
70°	0,97785		— 0,00058
80°	0,97192		— 0,00060
90°	0,96552		— 0,00066
100°	0,95854		— 0,00071
t = 110°	s = 0,9514		—

Если дана плотность раствора d по отношению к воде, имеющей температуру t, и ее уд. вес s, то удельный вес S того же раствора, т. е. его плотность по отношению к воде при 4° найдется очевидно из пропорции d : 1 = S : s; отсюда S = d.s. Для сокращения расчетов даны две таблицы. Одна (I) составлена для тех целых десятков градусов, для которых в дальнейшем исследовании ведется весь расчет удельных весов растворов; а другая (II) для температур, заключающихся между 10° и 20°, в среде которых многие исследователи принимали плотность воды = 1. Так как, судя по всей совокупности возможных ошибок опыта, обычная точность удельных весов растворов ограничивается четырьмя десятичными знаками и только с этим числом десятичных даются все дальнейшие выводы, то поправка дана лишь с пятью десятичными. Для удобства же типографского набора таблицы и ее употребления, все поправки даны после умножения на 10000, т. е. единицы

[1] Достойно внимания, что очень сложное явление расширения воды, служившее предметом громадной массы исследований, представляется в наиболее простом виде при рассмотрении именно производных от s по t. Это ясно из прилагаемого сопоставления, где в 1-й строке даны t, а во второй — частные от деления про-

их отвечают 4-й десятичной в d, а пятая отделена запятой. Так, если дана поправка — 22,6 для d = 1,3, то это значит, что от наблюденного d надо отнять 0,00226, чтобы получить S, следовательно он равен в нашем случае 1,3 — 0,00226 = 1,29774. Очевидно, что для промежуточных значений t и d, в таблицах не показанных, поправка найдется по пропорциональности, подобно тому как это делается во всяких таблицах с двумя входами.[1]

Итак в таблицах I и II дается поправка П наблюденной плотности d, отнесенной к воде, взятой при t° (поэтому d надо означить d.T t, где T есть темп. раствора), для получения удельного веса S (поэтому S надо означить S.T/4°, где T опять темп. раствора), отнесенного к воде при наибольшей плотности. S = d + поправка, данная в таблице для четвертой десятичной. Если поправку назовем П, то

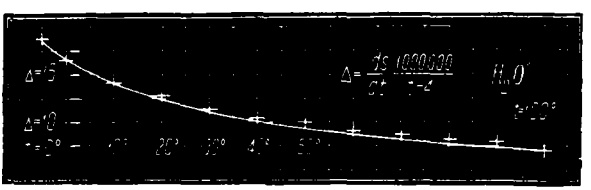
$$S = d + \frac{П}{10\,000}\,.^{2}$$

Стоящий при П знак — (минус) показывает, что поправка для приведения плотности по отношению к воде при 4° всегда отрицательна, т. е. ее численное значение отнимается от d для получения S.

изводной ds/dt на (t — 4). Для удобства печати эти отрицательные частные даны без знака, умножены на миллион и означены через Δ.

t =	—5°	0°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Δ =	18	16,5	14,3	13,4	12,7	11,9	11,5	10,6	9,8	9,3	8,8	8,2	7,6	7,3

Правильность в ходе расширения воды и степень точности отдельных наблюдений при помощи подобного приема (и чертежа) становятся очевидными. Найдя



Изменение с температурою воды (нанесенною на абсциссы) частного ds/dt (t—4), выраженного ординатами.

зависимость Δ от t, через интегрирование ее выражения, легко получить значения s при разных t. Но и до сих пор данные для воды, особенно для температур выше 30°, представляют разноречия и неточности даже в 5-й десятичной, что зависит, по моему мнению (см. мое сочинение «Об упругости газов» 1875, т. I, стр. 60) преимущественно от того, что температуры определялись то воздушными, то ртутными термометрами; различие же первых от вторых (при совершенной калибрации) может достигать, как известно, до 0°,2, а это должно влиять на точность пятой десятичной. Особенно сомнительны кажутся мне данные от 35° до 60°, но, конечно, лишь в пятой десятичной.

[1] См. табл. на стр. 36—37 *(Прим. ред.)*.

[2] Так как S = ds и так как S = d + поправка, то поправка П = d .10000. (s — 1) = — d 10000 (1 — s), где s берется из предшествующей таблицы.

I		t = 0°	t = 10°	t = 20°	t = 30°
d = 0,7	П =	— 0,9	— 1,8	— 12.2	— 29,6
d = 0,8		— 1,0	— 2,1	— 13,9	— 33,8
d = 0,9		— 1,2	— 2,3	— 15,7	— 38,1
d = 1,0		— 1,3	— 2,6	— 17,4	— 42,3
d = 1,1	П =	— 1,4	— 2,9	— 19,1	— 46,5
d = 1,2		— 1,6	— 3,1	— 20,9	— 50,8
d = 1,3		— 1,7	— 3,4	— 22,6	— 55,0
d = 1,4		— 1,8	— 3,6	— 24,4	— 59,2
d = 1,5		— 2,0	— 3,9	— 26,1	— 63,5
d = 1,6	П =	— 2,1	— 4,2	— 27,8	— 67,7
d = 1,7		— 2,2	— 4,4	— 29,6	— 71,9
d = 1,8		— 2,3	— 4,7	— 31,3	— 76,1
d = 1,9		— 2,5	— 4,9	— 33,1	— 80,4
d = 2,0		— 2,6	— 5,2	— 34,8	— 84,6

II		t = 12°	t = 14°	t = 15° [1]	t = 15°,55 = 60° Ф [2]
d = 0,7	П =	— 3,2	— 5,0	— 6,0	— 6,6
d = 0,8		— 3,7	— 5,7	— 6,8	— 7,5
d = 0,9		— 4,1	— 6,4	— 7,7	— 8,5
d = 1,0		— 4.6	— 7,1	— 8,5	— 9,4
d = 1,1	П =	— 5,1	— 7,8	— 9,4	— 10,3
d = 1,2		— 5,5	— 8,5	— 10,2	— 11,3
d = 1,3		— 6,0	— 9,2	— 11,1	— 12,2
d = 1,4		— 6,4	— 9,9	— 11,9	— 13,2
d = 1,5		— 6,9	— 10,7	— 12,8	— 14,1
d = 1,6	П =	— 7,4	— 11,4	— 13,6	— 15,0
d = 1,7		— 7,8	— 12,1	— 14,5	— 16,0
d = 1,8		— 8,3	— 12,8	— 15,3	— 16,9
d = 1,9		— 8,7	— 13,5	— 16,2	— 17,9
d = 2,0		— 9,2	— 14,2	— 17,0	— 18,8

Для уяснения таблиц привожу примеры:

1) Для 10% раствора поваренной соли, при температуре 20°, Шифф (Liebig's Ann. 1859, т. 110, стр. 76) дает d = 1,0705. Для такого же раствора Герлах (Specifische Gewichte d. gebr. Salzlösungen 1859, стр. 119), также для 20°, дает d = 1,07175. Чтобы сделать сличение возможным, должно знать, что Шифф не исправлял d на взвешивание в воздухе

[1] Мишель и Крафт, Герлах и многие другие исследователи во всех своих определениях приняли за единицу удельных весов именно воду при 15° Ц.

[2] Гильпин и многие англичане принимают воду при 60° Ф за единицу.

t = 40°	t = 60°	t = 80°	t = 100°
— 53,5	— 116,6	— 196,6	— 290.2
— 61,1	— 133,3	— 224,6	— 331,7
— 68,8	— 149,9	— 252,7	— 373,1
— 76,4	— 166,6	— 280,8	— 414,6
— 84,0	— 183,3	— 308,9	— 456,1
— 91,7	— 199,9	— 337,0	— 497,5
— 99,3	— 216,6	— 365,0	— 539,0
— 107.0	— 233,2	— 393,1	— 580,4
— 114,6	— 249,9	— 421,2	— 621,9
— 122,2	— 266,6	— 449,3	— 663,4
— 129,9	— 283,2	— 477,4	— 704,8
— 137,5	— 299.9	— 505,4	— 746,3
— 145,2	— 316,5	— 533,5	— 787,7
— 152,8	— 333,2	— 561,6	— 829,2

t = 16°	t = 17°,5 = 14°P [3]	t = 18°	t = 19°,5 [4]
— 7,0	— 8,8	— 9,5	— 11,5
— 8,0	— 10,1	— 10,8	— 13,1
— 9,0	— 11,3	— 12,2	— 14,8
— 10,0	— 12,6	— 13,5	— 16,4
— 11,0	— 13,9	— 14,9	— 18,0
— 12,0	— 15,1	— 16,2	— 19,7
— 13,0	— 16,4	— 17,6	— 21,3
— 14,0	— 17,6	— 18,9	— 23,0
— 15,0	— 18,9	— 20,3	— 24,6
— 16,0	— 20,2	— 21,6	— 26,2
— 17,0	— 21,4	— 23,0	— 27,9
— 18,0	— 22,7	— 24,3	— 29,5
— 19,0	— 23,9	— 25,7	— 31,2
— 20,0	— 25,2	— 27,0	— 32,8

и отнес свои данные для поваренной соли к воде при 20°. Поправки: для пустоты = — 0,00008, а для перехода к воде 4° = — 0,00186. Следовательно, исправленное данное Шиффа есть 10%S.20°/4° = = 1,06856. Герлах на взвешивание в воздухе поправку сделал, но принимал воду при 15° за 1, а потому его исправленное данное будет 10%NaCl · S · 20°/4° = 1,07084. Следовательно, показания этих иссле-

[3] В сахарометрии, вслед за Баллингом, считают воду при 14° Р за единицу.
[4] В ряду своих исследований Кремерс именно постоянно принимал воду при 19°,5 Ц за единицу. Оттого для этой температуры и даны числа поправок.

дователей разнятся на 0,00228. Мы увидим далее, какую степень доверия должно дать каждому из этих показаний.

2) 1000 *см*³ воды при 15° какой дадут объем раствора едкого натра, содержащего 10,879% окиси натрия, если Тюннерман для раствора едкого натра, содержащего 10,879% окиси натрия, дает $d15°/15° = 1{,}1630$? Поправка на взвешивание в воздухе = —0,00019, а на отношение к воде 4°=—0,00099, а потому $S \cdot 15/4° = 1{,}16180$, тысяча *см*³ воды при 15° весят 999,15 *г*, а 1000 *см*³ вышеуказанного раствора едкого натра весят 1161,8 *г*, заключая 100 — 10,879 или 89,121% воды, т. е. в 1000 *см*³ раствора воды содержится по весу 1161,8 · 89,121/100, что равно 1035,41 *г*. Следовательно, если 1035,41 *г* воды дают 1000 *см*³ раствора, то 999,15 *г* (или 1000 *см*³) воды дадут по пропорции 964,98 *см*³. Следовательно, при растворении 10% окиси натрия, в воде происходит такое сжатие, что раствор занимает меньший объем, чем вода, взятая для него, а именно из 1000 об. воды получается только около 965 об. раствора.

3) Герлах, принимая воду при 15° за 1, дает (вышеуказанное сочинение, стр. 124) для 10-процентного раствора соды уд. вес при 0° = 1,11074, при 60° = 1,08407, при 100° = 1,05906, — каковы будут уд. веса при тех же температурах, считая при них воду за 1? По таблице II находим сперва удельные веса в отношении к воде при 4°. Они будут: $0°/4° = 1{,}10979$; $60°/4° = 1{,}08314$ и $100°/4° = 1{,}05816$. Затем по таблице I, только с переменой знака из — в + (потому что вопрос состоит именно в отнесении плотности к воде при той же температуре 0°, 60° и 100°, исходя из уд. веса по воде при 4°), находим, что плотности десятипроцентного раствора соды будут при $0°/0° = 1{,}1099$, при $60°/60° = 1{,}1012$ и при $100°/100° = 1{,}1020$. То есть, сперва относительная плотность раствора падает с повышением температуры, а потом растет, т. е. расширение при низких температурах у раствора более, чем у воды, а потом обратно, у раствора менее, чем у воды. Зависит это общее явление от того, как увидим далее, что растворы расширяются вообще равномернее, чем вода.

§ 13. *О температуре растворов.* Если желательно получить точное понятие о связи состава с удельным весом, необходимо принять строго во внимание температуру раствора, тем более, что растворы иначе расширяются чем вода, и для разных растворенных тел, для разных крепостей и для разных температур—определитель (как и коэффициент) расширения изменяется. Достаточно того примера, который приведен перед этим, чтобы убедиться в настоятельной необходимости точного температурного определения при обсуждении вопроса о связи уд. веса с составом. Чтобы показать ясно, как мало еще распространены необходимые в этом отношении соображения, приведу пример знаменитейшего из современных исследователей растворов — Томсена. В своем капитальнейшем труде «Thermochemische Untersuchungen» 1882, т. I, стр. 46 — 58, Томсен приводит ряд наблюдений над уд. весами растворов, и их, подобно Мариньяку, очень изящно сопоставляет с данными для теплоемкостей растворов, при чем удельные веса даются с 4-мя десятичными и делаются выводы относительно ма

лых изменений объемов, а между тем относительно влияния температуры у Томсена дано всего только одно общее показание, что уд. веса даны при температуре около («von etwa») 18° (стр. 46). Между тем для серной кислоты, уд. веса около 1,4, с которой и начинается таблица Томсена, на каждый градус температуры плотность меняется около на 0,0008, так что надо соблюдать и иметь непременно точное указание десятых долей градуса, чтобы пользоваться четвертою десятичною цифрою в удельном весе. Изучив обширную литературу вопроса о плотностях растворов, я думаю, что после определения состава, один из главнейших пунктов разноречий в существующих показаниях происходит именно от того, что мало обращается до сих пор внимания на температуру растворов, тем более, что довольно распространено мнение о близости между расширением воды и не очень крепких растворов. Это мнение опровергается исследованиями, и в предлагаемом труде содержится свод данных, сюда относящихся. Собрание их и служило ближайшим поводом ко всему моему исследованию, а они интересовали меня особенно потому, что через обсуждение расширяемости растворов, я думаю, может уясниться давний и важный вопрос всего естествознания, касающийся расширения воды, столь исключительного во многих отношениях. Приемы, которые применены были мною к обсуждению расширения жидкостей (Ж. Русск. Физико-Хим. Общества 1884, стр. 1), приложены далее и к исследованию расширения растворов. Сущность дела сводится к тому, что в отличие от обычного приема, по которому рассматривается изменение объема с температурою dv/dt, я считаю наиболее удобным и полезным [1] рассматривать dS/dt, т. е. изменение удельного веса с температурой (которое означаю далее постоянно буквою K), потому именно, что для массы жидкостей приращению температур dt пропорциональна убыль dS удельных весов, то есть

$$K = \frac{dS}{dt} = -S_0 k,$$

где k есть *определитель* (модуль) *расширения*, S_0 уд. вес раствора при 0°. Величины K и k для множества определенных жидкостей,

[1] Что подобное рассмотрение расширения жидкостей отвечает их природе, тому доказательством служит не только масса лучших наблюдений над нормальным расширением (под влиянием одних внутренних сил, жидкостям свойственных) множества разнороднейших жидкостей, но особенно следующие обстоятельства: 1) Торпе и Рюккер (Journ. of the chemical Society 1884, стр. 135) вслед за тем, как я опубликовал свою статью о расширении жидкостей, применили вышеуказанное выражение к определению температуры абсолютного кипения жидкостей, и нашли возможно полное согласие расчета с опытами, тем более поразительное и неожиданное, что их вывод представляет эксполирование за пределы тех температур, при которых определяется постоянство k, а сверх того еще и потому, что я в своей статье признаю выражение $S = S_0 + Kt$ лишь за первое приближение к общему закону расширения жидкостей; 2) Д. П. Коновалов (Ж. Русск. Физ.-Хим. Общ. 1886, вып. 8, стр. 398) показал, что из теории Ван-дер-Вальса для жидкостей выводится именно то самое, что выражено в предшествующих формулах, тогда как для газов вытекает закон Гей-Люссака; 3) К. Д. Краевич в ноябрьском (1886 г.) заседании Физического Общества сообщил, что рассматриваемое выражение расширения жидкостей удовлетворяет требованиям теории теплоты.

как показывает наблюдение (см. вышеуказанную мою статью 1884 г.), почти постоянны с переменой температур, но меняются от одной жидкости к другой. Для воды же и растворов K и k не только меняются с составом, но и с температурой. Если K и k постоянны и если объем при 0° = 1, а при t означим через v, то очевидно, что

$$S = S_0(1 - kt) = S_0 + Kt$$

$$v = \frac{1}{1 - kt} \text{ или } \frac{1}{v} = 1 - kt, \text{ или } v = (1 - kt)^{-1}$$

Отнюдь не считая эти выражения за абсолютно точные, подобно тому, как законы Гей-Люссака и Мариотта для газов не абсолютно точны, я желаю подойти, при помощи растворов, к пониманию причины изменения величины k для воды с переменой t, а потому и весь запас данных для расширения растворов обработал в смысле вышеуказанных понятий. Практически это сводится к очень простым приемам. Если k для данной жидкости переменно, то его можно признать постоянным лишь в небольшом пределе изменения температур от t_1 до t_2. Следовательно, если даны удельные веса S_1 и S_2 при t_1 и t_2, то получим значение определителя k в этом пределе температуры из двух равенств

$$S_1 = S_0(1 - kt_1) \text{ и } S_2 = S_0(1 - kt_2).$$

Через деление они дают

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{1 - kt_1}{1 - kt_2},$$

а отсюда находим k. Точно так же, если даны при t_1 и t_2 объемы v_1 и v_2, найдется k из двух равенств

$$\frac{1}{v_1} = 1 - kt_1 \text{ и } \frac{1}{v_2} = 1 - kt_2.$$

$$k = \frac{S_1 - S_2}{S_1t_2 - S_2t_1} = \frac{v_1 - v_2}{v_1t_1 - v_2t_2}$$

Очевидно, что для воды и водных растворов, для коих k оказывается переменным с температурой, этот переменный определитель расширения надо находить из разностей удельного веса при двух возможно близких температурах, а полученное k относить к средней между ними температуре. Для примера беру серную кислоту. Копп в 1855 г. (Liebig's Annalen, т. 93, стр. 157) так определил расширение серной кислоты, содержащей некоторое количество воды:

t =	0°	20°	40°	60°	80°	100°	120°	140°
v =	1,0000	1,0123	1,0244	1,0364	1,0484	1,0605	1,0729	1,0857
S =	1,7550	1,7337	1,7133	1,6934	1,6742	1,6550	1,6358	1,6165

Из этих данных по I определяются значения k:

	t =	10°	30°	50°	70°	90°	110°	130°
10000	k =	6,1	5,8	5,7	5,5	5,5	5,5	5,5

Очевидно, что величина определителя расширения сперва быстро уменьшается, а потом доходит до постоянства.

Дробь же S_0k или K дает ничто иное, как изменение удельного веса на один градус при температуре средней между t_1 и t_2, т. е. показывает изменение удельного веса при повышении температуры на 1°. А эта величина практически нужна для того, чтобы перейти от удельного веса при данной температуре к удельному весу при другой температуре. Для сличения данных, разными наблюдателями полученных, их очевидно необходимо отнести к одной и той же температуре. Температурами для сличения мы избираем следующие восемь: 0°, 10°, 20°, 30°, 40°, 60°, 80°, 100° Цельзия, считая по ртутному термометру. Хотя, строго говоря, надобно было бы принять воздушный термометр за норму, но мы этого не делаем по той причине, что все почти наблюдатели растворов руководились до сих пор именно ртутными термометрами, а не воздушными; переход же от точных (исправленных) термометрических показаний ртутного термометра к показаниям воздушного нельзя считать для всех случаев одинаковым. Если бы оболочка термометра расширялась совершенно равномерно, то поправка показаний ртутного термометра при 50° достигла бы +0,3, но так как коэффициент расширения стекла меняется с температурой, то поправка изменяется по роду стекла. Судя по наблюдениям Грунмаха (1881) для тюрингенского стекла, весьма часто применяемого для термометров, поправка при 50° очень мала и отрицательна, а именно = — 0°,05; при 25° она = = — 0°,12, т. е. величина поправки вообще мала. Поэтому то и можно, пока нет точнейших наблюдений, руководиться указаниями ртутного термометра. Однако, термометры должны быть тщательно калиброваны, их постоянные точки определены, после нагревания должны быть, для определения низких температур, оставлены некоторое время без употребления, показания должно исправлять на темп. шкалы и т. п.,—чтобы показания шкалы имели истинное значение в десятых и сотых градуса; а, главное, ванна, температуру которой показывает термометр, должно достаточно долго сохранять постоянную температуру, чтобы сосуд с раствором принял температуру, указываемую термометром. Все это не всегда в надлежащей мере соблюдается исследователями растворов, а без особых, очень тщательно выполняемых условий, обычное наблюдение ведет в температуре к погрешности, достигающей до десятых долей градуса. А так как при обыкновенной температуре, чаще всего служащей для определения удельных весов, даже слабые растворы на каждый градус меняют свой удельный вес на 0,0003, даже сама вода при 20° на 0,0002, то уже по этой одной причине в обычных условиях удельные веса содержат погрешности в пятой десятичной, если есть погрешность в десятых долях градуса. При температурах же высших, когда ванну очень трудно держать при постоянной температуре, надо ждать погрешностей и в четвертой десятичной, уже от одной установки температуры. Только в этих пределах поныне и можно говорить о постоянстве или переменах расширения растворов. Это особенно относится к таким определениям, как Кремерса, Герлаха, Франца и многих других, которые, избрав

одну определенную температуру за нормальную, все свои определения производили всегда при ней. Хотя в этом приеме есть свои выгоды, но всякому, кто имел случай работать с ваннами постоянной температуры, известно, что желаемую температуру удержать в ванне на долгое время чрезвычайно трудно даже тогда, когда она близка к комнатной температуре, потому что уже самое приближение наблюдателя оказывает ясное в сотых долях градуса влияние даже при очень большой ванне.

Итак, для приведения в систему сведений об удельных весах растворов, необходимо прежде всего изучить их температурные изменения. Их мы станем находить, определяя для данной t изменение удельного веса dS/dt, если есть ряд определений, если же известны немногие наблюдения, то по формуле

$$\frac{S_1 - S_2}{t_1 - t_2} = K \qquad II$$

т. е. прямо в конечных разностях станем определять величину изменения удельного веса dS/dt, относя получаемый коэффициент K к средней температуре $(t_1 + t_2)/2$. Последнее тем возможнее и законнее, чем ближе t_1 к t_2 и чем постояннее определитель расширения k в формуле $S = S_0(1 - kt)$. В этом отношении надо заметить, во-первых, что при нашем обозначении dS/dt или K отвечают — kS_0, а, во-вторых, что во всех известных мне случаях растворы, начиная от воды и доходя до насыщения, дают тем более постоянный коэффициент k или K, чем они более богаты растворенным веществом.

Для воды k (по I) и K (по II) меняются очень сильно с температурою,[1] а именно для воды:

	$t = 0°$	$t = 20°$	$t = 40°$	$t = 60°$	$t = 80°$	$t = 100°$
10000 K =	+ 0,7	— 2,0	— 3,8	— 5,1	— 6,1	— 7,0

Для 10%-го раствора поваренной соли изменение уже гораздо меньше, а именно при тех же температурах оно около (по Герлаху):

10000 K =	— 2	— 3,5	— 4,5	— 5,7	— 6,0	— 6,8

Для 20%-го раствора изменения еще меньше, а именно около:

10000 K =	— 3,5	— 4,5	— 5,2	— 5,7	— 5,8	— 6,0

Изучение зависимости K и k от состава растворов составляет одну из целей предпринятого мною исследования, тем более что расширением растворов до сих пор мало занимались ученые, а потому данные этого рода будут систематически разбираться при описании отдельных растворов. В главе 2, о растворах поваренной соли, я подробнее остановлюсь над способами определения из опытных данных численных величин: K (коэффициент изменения уд. веса) и k (определитель расширения). Очевидно из предшествующего, что если K отрицательная

[1] Так как удельный вес воды близок к 1, то для нее k и K почти не отличаются величиною, хотя разнятся знаком.

величина (потому что удельный вес с *возрастанием* температуры *уменьшается*, как обыкновенно и бывает), то k есть величина положительная, ибо $K = -kS_0$.

§ 14. *Выражение состава растворов* бывает весовое или объемное. Последнее, применяемое почти исключительно только в алькоголометрии, настолько условно, так зависит от принятой за норму температуры, столь мало пригодно к делу даже в практике, [1] ради которой оно и придумано, что на нем мы не станем долее останавливаться и его не будем нигде применять. Однако следует указать, что в истории растворов объемные отношения имеют большое значение, потому что исследователи предмета часто обрабатывали его со стороны именно объемных отношений, хотя и не выражали состава растворов объемами. Изучали, например, сжатие, происходящее при растворении или при смешении растворов, отношение объема раствора к объему воды, в нем содержащейся, и т. п. Должно заметить, что всякие объемные величины легко получаются при знании удельного веса, потому что он есть ничто иное, как вес одной кубической меры раствора, а именно S есть вес куб. сантиметра в граммах, или вес литра в килограммах, или куб. метра в тоннах. А потому вес, деленный на удельный вес, прямо дает объем, так что для объемных соображений или выводов нет нужды в объемном выражении состава. Но так как в некоторых исследованиях, напр., при изучении электропроводности растворов, где по сущности дела надо знать количество растворенного вещества, содержащегося в данном объеме, и так как в некоторых родах техники, напр., в сахарном производстве, имеют дело с постоянными объемами растворов и желательно знать весовое в них содержание растворенного тела, то очень часто состав растворов выражают весом тела, содержащимся в данном объеме раствора. Это есть смешанная — *объемно-весовая система* (см. § 4). Так, напр., 10-процентным раствором сахара называют такой, в 100 *см*³ которого содержится при 17°,5 10 *г* сахара. Это есть полное выражение состава; в нем есть свои достоинства и много удобства, но у него есть очевидное неудобство, потому что при другой, кроме нормальной, температуре состав одного и того же раствора будет разный, так как вес растворенного тела будет тот же, а объем раствора с нагреванием изменится. Этого недостатка не имеют чисто весовые способы выражения состава растворов. Притом, зная процентное p по весу содержания вещества в растворе и удельный вес S раствора, весьма легко узнать q, или сколько в 100 объемах содержится весовых частей растворенного вещества, потому что $p : 100 = q : S \cdot 100$, а потому $q = p \cdot S$. Следовательно и наоборот: если дан *объемно-весовой процент* q, легко получить весовой p, деля на уд. вес, так как $p = q/S$. Так, напр., если в 100 *см*³ при 17,5° содержится

[1] Это особенно ясно из примера хотя бы серной кислоты, состав смесей которой никто не думает даже выразить объемными процентами. Они имели еще некоторое значение тогда, когда переход от веса к объему требовал долгого и сбивчивого расчета, но ныне, при помощи метрической десятичной системы, все расчеты этого рода производятся столь удобно, что объемные проценты держатся только благодаря обычаю и вероятно в будущем совершенно выведутся.

$q = 22{,}0433$ *г* гидрата глюкозы (как, напр., в исследовании Толленса 1876) и он при 17°,5 имеет $S = 1{,}07482$, то следовательно в этом растворе по весу содержится $p = 20{,}509$ процентов гидрата глюкозы.

Чаще всего употребляется выражение состава *процентами* по весу. Его мы станем означать через p или %. Очевидно, что если в растворе p весовых частей вещества, то воды по весу $100 - p$. Должно заметить, что нередко процент относится к водному веществу. Тогда мы его означаем p'. Чтобы перейти от p' к p, надо знать содержание воды в водном веществе. Пусть в нем по анализу или по формуле содержится П процентов безводного вещества. Следовательно, в нем $100 - П$ воды. Следовательно, в p' частях будет безводного вещества p'П/100 и p'(100 — П)/100 воды. В растворе $100 - p'$ воды, следовательно все ее количество будет p'(100 — П)/100 + 100 — p' воды на p'П/100 безводного вещества.

Процентное выражение состава мы будем далее применять очень часто, хотя за ним скрывается всякое рациональное отношение состава растворов, подобно тому, как при выражении процентами состава определенных химических соединений нельзя видеть законов, управляющих их образованием. В этом отношении лучше две следующие системы, а всего лучше те, которые мы называем далее химическими.

Состав растворов часто выражают, означая количество растворенного вещества на 100 частей (лучше же на 1 часть, но это не применяется) воды. Этот способ выражения мы станем называть *крепостью* или *концентрацией* растворов и означим через c. Очевидно, что $c : 100 = p : 100 - p$, т. е. $c = \frac{100\,p}{100 - p}$ и обратно $p = \frac{100\,c}{100 + c}$.

Выгоды этого рода обозначения для сличения растворов очевидны, но и у него есть свои важные недостатки. Во-первых, c делается очень большим при очень крепких растворах. Так, 60%-раствор сахара представляет крепость $c = 150$, а для 80% $c = 400$. При таких больших цифрах теряется удобство сразу охватить относительный состав раствора. Притом, когда растворимость беспредельна, при $p = 100$, $c = \infty$ или крепость теряет соизмеримость, растворенное вещество из ряда растворов выделяется. Во-вторых, при рассматриваемом способе выражения состава, вода или другой растворитель смешиваются между собой и, так сказать, исчезают из ряда; для них $c = 0$, а между тем, очевидно, что смысл растворов и можно видеть только, охватив в рассмотрении как растворитель, так и растворенное вещество. Они же здесь приобретают смысл пределов, реальность которых иногда исчезает от первого взгляда. Пусть, напр., выражены свойства серной кислоты ее крепостью при содержании 100 ч. воды. Очевидно, что свойства воды будут выражены не тем, что для нее $c = 0$, а тем, что она взята в количестве 100 частей по весу. Сущность дела здесь в том, что, означив крепость c раствора, мы должны еще помнить и иметь в виду — количество воды, к которому c относится.

По этой причине мы избегаем выражения состава растворов их концентрацией. Эти же замечания относятся и к выражению *жид-*

кости или *разведенности* aq растворов, т. е. к тому, сравнительно редко применяемому, способу выражения их состава, когда означают количество воды aq, содержащееся в растворе на одну весовую часть соли или другого растворенного вещества. Очевидно, что $aq : 1 = 100 - p : p = 100 : c$. Откуда $aq = \frac{100 - p}{p} = 100/c$. Выражение это применяется преимущественно только при насыщенных растворах. Говорят, например, что при 20° насыщенный раствор сернонатровой соли содержит 9,17 воды, это значит, что на одну часть соли при этой температуре нельзя взять менее 9,17 ч. воды. Этот способ выражения мы вовсе не применяем далее.

Так как растворы суть химические соединения, определяемые силами, действующими между растворителем и растворенным телом, и так как, при действии химических сил, частичные веса действующих веществ играют явную роль, то за самое рациональное выражение состава растворов должно считать представление их состава химическими формулами или частичными количествами действующих веществ. Главная выгода такого обозначения состоит в том, что оно ясно указывает на природу сил, при растворении действующих. Поэтому обсуждение сущности всяких вопросов, касающихся до растворов, должно быть ведено при выражении их состава химическими формулами. Для тех, кто привык с ними обращаться, выражения этого рода будут нагляднее и понятнее всяких других. Их преимущество затем будет состоять в том, что при них растворитель и растворенное тело, так сказать, уравновешены в своих правах, в своем участии в растворе, что не соответственно другим способам выражения состава, например, концентрация выражает лишь количество растворенного тела, вода же только подразумевается в постоянном количестве. Поэтому при обсуждении явлений, замечаемых в растворах, мы будем выражать их состав химическими формулами, но затем от них будем переходить к процентам, потому что в практике, на пользу которой также назначено служить наше исследование, процентное выражение состава наиболее употребимо как ясное и согласное с теми процентными привычками, которые в ней господствуют, как исторические следствия хода всей образованности.

"Прежде чем говорить о переходе от одной системы выражения к другой, считаю необходимым подкрепить вышеуказанную уверенность в необходимости выражения состава растворов химическими формулами. Здесь сперва необходимо указать на то, что такой способ выражения состава растворов не есть новаторство: лучшие новейшие исследователи растворов держатся этого обычая уже довольно давно. Так, Мариньяк, Бертело и Томсен, исследуя теплоемкость, плотность, количество тепла, при образовании растворов отделяющегося или поглощающегося, и другие свойства растворов, постоянно состав их выражают формулами, напр., для серной кислоты все растворы выражают, при переменном m, так: $H^2SO^4 + mH^2O$, или для соли $NaCl + mH^2O$ и т. д. Этим способом они достигли до некоторых очевидных выгод и новых выводов, которые едва ли бы могли заметить, если бы выражали

состав процентами, крепостью или т. п. Еще раньше того Юр, Рудберг, Копп, Грем и др. показали, что некоторые характеристические явления в растворах отвечают определенному, химически простому или частичному составу. Таково, например, наибольшее сжатие, при образовании растворов происходящее. Так, для спирта с водой оно отвечает составу $C^2H^6O + 3H^2O$. Мои исследования над этим предметом сделали этот вывод, сперва бывший еще очень сомнительным, весьма вероятным, если не окончательно установленным, так как они показали, что наибольшее сжатие при температурах от 0° до 30° действительно отвечает, в пределе возможных погрешностей опыта, именно составу 1 частицы спирта + 3 частицы воды. [1]

Кремерс, исследования которого над плотностями растворов мы уже упоминали и станем очень часто встречать, тогда заметил связь между объемами растворов и содержанием разных в них солей, когда выразил это содержание эквивалентными количествами, которые составляют первый шаг для перехода к частичным количествам. Ф. Кольрауш и Р. Э. Ленц, исследуя электропроводность растворов, нашли примечательные отношения именно только тогда, когда стали сличать эквивалентные растворы разных солей, т. е. такие, для которых в данных объемах раствора находятся эквиваленты солей, химическими формулами выражаемых. То же должно сказать об исследованиях Рюдорфа, де Коппе и Рауля над температурами кристаллизации льда из водяных растворов и над массою других наблюдений, касающихся растворов. Простота и уяснение выводов наступают тогда, когда к растворам применяются химические веса воды или другого растворителя и того вещества, которое в них растворяется. Если возьмем растворы газов в воде, то видим то же самое. Сперва преобладает чисто механический взгляд на эти растворы, затем, сначала робко, а потом все чаще и чаще выступает на них химическое воззрение. Так, те растворы хлористо-, бромисто- и иодисто-водородного газов

[1] Менделеев. О соединении спирта с водой. 1865 г., стр. 93—95. Считаю не излишним обратить здесь внимание на то, что наибольшее сжатие серной кислоты приписывается также составу $SO^3 + 3H^2O$, содержащему три воды, и действительно лежит около него. Наибольшее сжатие в растворах уксусной кислоты отвечает составу $C^2H^4O^2 + H^2O$, также отвечающему эмпирически содержанию $3H_2O$. В этих наиболее известных случаях быть может есть свой особый смысл, потому что, с другой стороны, многое заставляет думать, что частица воды при низких температурах сложна, содержит, напр., 3 $H^2O = H^6O^3$. Но эти вопросы ныне, за недостатком как полных фактов, так и надлежащих теоретических обобщений, еще относятся к числу текущих вопросов, в решении которых растворы должны играть видную роль. Даже вопрос о полном совпадении наибольшего сжатия с определенностью состава в смысле химических формул я считаю еще не окончательно выясненным. Быть может, что наибольшее сжатие лежит только близ такого состава и немного меняет свое место при изменении температуры, подобно тому, как состав постоянно кипящих растворов HCl, HJ, HNO^3 и т. п. только лежит близ определенного, подчиняясь изменениям, подобно диссоционным, каких легко и ждать для столь непрочных соединений, какие надо признать в растворах. Основное теоретическое затруднение при рассмотрении растворов состоит, по моему мнению, в том именно, что понятие о весе частицы твердых и жидких тел в настоящее время не выработано, основано преимущественно лишь на знании парообразной частицы, а растворы именно не парообразные тела, а жидкости.

в воде, которые перегоняются выше 100°, именно около 108 — 110°, разбираются как обычные растворы, потом как определенные химические соединения, и, наконец, как таковые в состоянии диссоциации, несмотря на то, что многие исследователи и до сих пор отвергают такую природу этих растворов. Но достаточно было примера нормальной серной кислоты H^2SO^4, которую никто же не станет выделять из ряда истинных химических соединений, чтобы убедиться в том, что неполное постоянство состава дистиллатов соляной или азотной кислоты не может служить опровержением существования в растворе определенных соединений с водой, потому что и нормальная серная кислота не дает ни в дестиллате, ни в остатке определенного соединения, так как при том разлагается, как показал Мариньяк. Д. П. Коновалов, продолжая и развивая наблюдения Реньо над упругостью паров растворов, объясняет фактически причину разнообразия явлений, при перегонке растворов происходящих, тем изменением в упругости паров, которое наступает при растворении. Если аммиачные растворы нагреванием и перегонкой всегда разлагаются, то это еще вовсе не значит, что в них не происходит вовсе химического процесса соединения воды с аммиаком. То, что по смыслу всего учения об аммиачных солях, как о солях металла аммония, должно ждать соединения $(NH^4)OH$, аналогического KOH,—явно говорит уже противное. Доказательством того, что аммиачные растворы имеют пределом настоящее химическое соединение $NH^3H^2O = NH^4OH$, служит то обстоятельство, на которое я давно указываю, что при низких температурах аммиак растворяется в пропорции, требуемой формулой, т. е. примерно на 18 ч. воды 17 аммиака. Соединение это во много раз менее прочно, чем NH^4Cl или H^2SO^4, но химическая природа соединения в этих случаях та же. Несколько лет назад сему, исследования Вроблевского ясно показали, над примером раствора углекислого газа в воде, что для получения в подобных случаях соединения в отдельном виде, нужна именно низкая температура, а достигая ее, можно получить определенный кристаллический гидрат углекислоты CO^28H^2O, хотя жидкая CO^2 даже не растворяет воды. Все это я могу здесь указать только вскользь, но считаю необходимым это сделать, ради убеждения в законности применения химических формул к рассмотрению растворов. Ближе же всего тесная связь их с определенными химическими соединениями, например, с соединениями солей с кристаллизационною водой — а их-то должно выражать химическими формулами — видна из того, что такие определенные химические соединения с водою общеизвестны в твердом виде, а если мы их представим в жидком состоянии— это и будут растворы. Когда квасцы при нагревании, как говорят, плавятся в своей кристаллизационной воде — они дают раствор. Когда глауберова соль $Na^2SO^410H^2O$, или кристаллизованная сода $Na^2CO^310H^2O$ плавятся при температуре около 35°, — получается раствор, который однако разлагается тотчас же, образуя раствор (пересыщенный) и твердую соль, но ведь немало есть и обычных других, бесспорно химических соединений, которые при тех или других температурах разлагаются так или иначе. Когда крепкий раствор

поваренной соли охладить до — 23°, то он застывает весь, образуя, как показали мои исследования в 1868 г. (Журн. Русск. Химич. Общ. за 1868 г.), подтвердившиеся Гутри (1874), вещество состава $NaCl\,10H^2O$, способное являться и в твердом, и в жидком виде. Неужели для твердого состояния его можно искать формулу и определенность химического состава, а для жидкого не следует? А в жидком виде — это ничто иное, как раствор соли в воде. Я не хочу этим сказать, что при обыкновенной температуре и в разбавленном виде раствор этот тоже содержит $NaCl\,10H^2O$, а только выставляю на вид факты, тесно связующие настоящие растворы с настоящими определенными химическими соединениями. Сумма этих фактов такова, что можно ясно видеть эту связь и в формулах, применяемых к растворам, ее ясно выставлять. При этом, однако, не должно забывать, что растворы суть неопределенные химические соединения, а потому закон кратности здесь не применим, и частичные количества веществ здесь будут поэтому входить не только целыми, но и дробными величинами.

Возьмем же наиболее общий случай: P весовых частей твердого или жидкого вещества (напр., соли), которого частичный вес есть M, образуют раствор с Q весовых частей жидкости, которой частичный вес назовем M_1. Как же выразить состав такого раствора? Очевидно, что надобно для выражения состава формулой, что-либо еще обусловить [1] или узнать, напр., сколько n частиц растворенного тела приходится на 1 или на 100, или на какое-либо другое количество растворяющей жидкости, напр., воды, или узнать, сколько m частиц этой последней приходится на 1 частицу растворенного вещества, или же узнать, какое процентное число r частиц первого тела будет на 100 — r частиц второго вещества. Такие условия необходимы ради того, чтобы всякие сличения свойств растворов были удобны и не требовали новых расчетов.

Чтобы узнать число n частиц растворенного тела на 100 частиц растворителя, должно составить пропорцию, смысл которой ясен:

$$nM : 100\,M_1 = P : Q,$$

откуда

$$n = \frac{100 M_1 P}{M \cdot Q}.$$

Тогда формула раствора в воде ($M_1 = H^2O = 18$) будет $100\,H^2O + nM$, где под M подразумевается частичная формула растворенного вещества. Так как

$$p : 100 - p = P : Q,$$

то

$$n = \frac{100\,M_1}{M} \cdot \frac{p}{100 - p}$$

---

[1] В настоящих, определенных химических соединениях этим добавочным условием служит или целость числа паев (здесь же входят и дроби), или плотность пара, или т. п. ограничения.

и наоборот, по формуле легко расчесть процент

$$p = \frac{100nM}{100M_1 + nM}.$$

Если же требуется узнать m, или число частиц растворителя (воды) на 1 частицу соли, то по пропорции

$$M : mM_1 = P : Q$$

находим

$$m = \frac{MQ}{M_1P},$$

а также

$$m = \frac{M}{M_1} \cdot \frac{100 - p}{p},$$

а обратно:

$$p = \frac{100M}{M + mM_1}.$$

Этот последний способ выражения состава растворов употребляют Мариньяк, Томсен и др. Он был бы самым рациональным, если бы не представлял того неудобства, что все крепкие растворы выражаются дробным m. Так, напр., состав $H^2SO^4 + mH^2O$ при m от 0 до 1 включает все растворы серной кислоты от 100% до 84,48%, а в их исследовании заключается не только технический, но и большой теоретический интерес, как увидим далее. Поэтому, в некоторых случаях может быть удобнее выражать состав через r, или процентным количеством частиц. Тогда состав раствора, при переменном r, выразится так:

$$rM : (100 - r)\,M_1.$$

Очевидно, что тогда

$$rM : (100 - r)\,M_1 = P : Q,$$

а потому

$$r = \frac{100M_1P}{M_1P + MQ}.$$

Кроме этих употребляются еще два способа выражения состава растворов при помощи частичного веса, но не растворителя, а только растворенного тела. Первый из них, применявшийся Кремерсом и Герлахом, сводится к тому, что определяется n′ число частиц или эквивалентов растворенного тела (которого вес частицы или эквивалента = M′), приходящееся на 10000 весовых частей воды. Очевидно, что этот способ выражения тождествен по существу с тем, при котором определяется n число частиц на 100 частиц воды, только вместо $100M_1$ берется постоянное 10000, следовательно, так как для воды вес частицы $M_1 = 18$,

$$n' = n\,\frac{10000}{1800} = \frac{n}{0{,}18} \quad \text{или} \quad 100n = 18n'.$$

Фавр и Вальсон употребляют такой же способ выражения, но не на 10000 частей воды, а на 1000 частей; у них $n = 1{,}8n'$.

Все это разнообразие приемов выражения необходимо узнать, чтобы разобраться в запасе исследований, собранных разными наблюдателями, и я думаю, что это разнообразие и скрытая за ним трата времени к изучению его служат одной из причин того, что до сих пор еще малое число ученых знакомо с вопросами, касающимися химизма растворов.

Мне остается упомянуть еще об одном способе выражения состава растворов. Его применял Ф. Кольрауш, а за ним Бендер и многие другие, и я думаю, что этот способ имеет некоторые шансы на то, чтобы распространяться в общем употреблении при рассмотрении химизма растворов.

Этот способ отвечает объемно-весовому проценту и может быть назван *объемно-частичным* способом выражения состава. Определяется при нем число частиц q′ в некотором определенном объеме v раствора, конечно при некоторой определенной температуре t, а потому при q′ должна стоять t, ему отвечающая. Так как 1 объем, напр., 1 *см*³ раствора весит S (уд. вес) *г*, то v объемов весят vS *г*, и в этом весовом количестве раствора содержится q′ частиц растворенного тела, т. е. по весу q′M *г*, а потому состав раствора будет q′M вещества в $vS - Mq'$ *г* воды. Очевидно, что $q'M : vS - Mq' = P : Q = p : 100 - p$, а потому если v, как общепринято, принимаем за 1000 *см*³, то

$$q' = \frac{1000SP}{QM + MP} = \frac{10Sp}{M}.$$

Практически берут навеску вещества в числе граммов, равном одному или q′ раз взятому частичному весу, растворяют в малом количестве воды и прибавляют затем ее столько, чтобы вышел при нормальной температуре литр. Зависимость от температуры делает этот способ неопределенным, но он имеет очевидные достоинства. Так при его применении, мне кажется, легче всего видеть и быть может ответить на тот коренной вопрос растворов, который до настоящего времени еще не затронут, а именно: как относятся между собой приращение удельного веса и приращение числа частиц, т. е. $\frac{dS}{dn}$ при различных веществах, взятых как растворимое и растворитель, и при разных концентрациях. Я оттого так долго и остановился на способах выражения состава растворов, оттого существует столь много этих способов, что в сложном деле химического изучения растворов — самый способ выражения состава имеет громадное значение в ходе рассуждений, до растворов относящихся, и пока дело не уяснилось в своем основном начале, нельзя предпочесть один из способов другому. Отдавая предпочтение — придется уже считать нечто решенным, а строго говоря по отношению к растворам можно считать решенным только одно положение: растворы суть химические соединения, хотя есть еще немало ученых, и в этом сомневающихся. Делая же свод добытых сведений, не один простой сбор их в общую массу, а их разбор по общему плану, с желанием через то содействовать дальнейшему движению

сведений, — приходится волей или неволей на чем-либо остановиться. По этой причине я останавливаюсь между химическими способами выражения состава растворов на таком приеме, при котором состав выражается весь и вполне формулою. Когда я пишу для раствора формулу $100H^2O + 3NaCl$ или $NaCl + 25H^2O$ или другую какую, где вес воды и соли ясен,—я достигаю очевидности, и в то же время формула постоянно напоминает о химизме раствора. Употребляя, напр., объемно-молекулярный способ выражения, должно подчинить его усложняющим условиям температуры и постоянного объема, к которому он отнесен, чего нет при выражении состава формулами.

§ 15. *Об определении состава.* Для знания зависимости удельного веса растворов от состава необходимы первоначальные определения, в которых состав раствора был бы известен так же хорошо, как и удельный вес. Если последний сравнительно легко определять с точностью до четвертой десятичной, т. е. с погрешностью в десятитысячных долях, то очевидно, что должно определить состав с точностью того же порядка, иначе вся точность в определении уд. веса будет бесполезна. Говоря определеннее, ошибка в проценте должна быть не более частного от возможной ошибки в удельном весе на величину приращения уд. веса, отвечающую одному проценту. Например, для серной кислоты от 60 до 75% содержания H^2SO^4 каждому проценту отвечает изменение уд. веса около 0,0119, и при 90% около 0,0040, а потому, если удельные веса определяются с точностью до 0,0003, в проценте серной кислоты не должно содержаться большей ошибки, чем $0,0003/0,0119 = 0,025\%$ при содержании 60—75% H^2SO^4, а при 90% не более 0,075%.

Если принять, что в уд. весе погрешность может достигать при обычных приемах до $\pm 0,0002$, то процентное содержание следует определять с точностью в сотых долях процента, потому что dS/dp (изменение уд. веса при перемене содержания на 1%) для большинства солей и кислот менее 0,01, даже для такой тяжелой соли, как азотносвинцовая не более 0,015 в самых крепких растворах, а обыкновенно более 0,002, чему соответствуют допустимые погрешности состава от 0,02 до 0,10%. Не только прямая навеска соли и воды, но и химический анализ в большинстве случаев для солей, кислот и щелочей, но не для органических безразличных веществ—могут дать эту степень точности, хотя только при хорошо обдуманных и проверенных приемах анализа. Очевидно, что только тогда будет уместно и целесообразно увеличение степени точности в определении удельных весов, когда и степень точности анализа может быть во столько же раз увеличена. При современном состоянии дела можно считать за крайний возможный предел точности в лабораторном определении удельных весов 0,00002, а потому степень точности анализа тогда следует доводить до 0,002—0,01%. При такой степени точности, сотые доли градуса в температуре раствора и воды должны быть определяемы с уверенностью. Таких нормальных определений для самых обычных растворов поныне еще нет: либо в удельном весе, либо в составе встречаются обыкновенно несрав-

ненно большие погрешности не только у прежних, но и у современных исследователей.

Определение состава растворов производится исследователями [1] по двум способам или их соединением. Это способы синтеза и анализа. Первый состоит в том, что берется тело известного состава и определенный вес его смешивается с взвешенным количеством растворителя. [2] После перемешивания получается раствор, состав которого будет известен. Способ синтеза может доставить точнейшие данные относительно состава, если есть полное убеждение в составе первоначального вещества, как это и бывает во многих случаях при солях. Синтез становится неизбежным при изучении растворов глицерина, сахара, спиртов и т. п. веществ, которых прямое аналитическое определение сопряжено с большими неточностями, а исходный продукт можно все-таки получить в чистом виде. Синтетический способ можно рекомендовать, как общий прием для получения слабых растворов из крепкого раствора известного состава, но необходимо принять особые предосторожности для полного смешения и позаботиться о том, чтобы при этом не утратилась [3] или не избегла бы от смешения [4] часть воды, или часть вещества. Лучше для этого брать, если можно, много вещества. При синтетическом способе в большинстве случаев поправок на взвешивание в воздухе не делается, и они почти излишни при обычных степенях точности, но неизбежны при точных определениях. Возьмем P *г* соли, имеющей удельный вес S_1, и Q *г* воды. Без поправки

$$p = \frac{100\,P}{P + Q}.$$

С поправкой на взвешивание в воздухе (§ 11), после надлежащих сокращений получим, считая вес воздуха = 0,0012:

$$p_1 = p - 0{,}0012\,p\,\frac{S_1 - 1}{S_1}\,\frac{100 - p}{100}.$$

Положим, что взвешивается такая тяжелая соль, что ее $S_1 = 5$, тогда поправка все-таки (в обычном случае, более легкой соли, поправка очевидно будет меньше) будет при $p = 50\%$ (при всяком другом p поправка будет меньше) не более—0,048, следовательно она мала для обычной точности, но ощутима для точнейших определений. Вообще синтетический способ должно считать надежнейшим и при правильном пользовании весами — точнейшим, когда исходные вещества чисты. Сравнительно грубые весы, во всякой исправной лабо-

---

[1] Я не рассматриваю вовсе объемного синтетического способа определения состава растворов, потому что он очень мало надежен и ныне поэтому не применяется. Только Дикло (Annales de ch. et phys. 1878, т. 13, стр. 76) еще недавно пользовался им.

[2] Замечу однако, что лучше взвешивать одно тело, а затем полученный из него раствор. Тогда вес другого тела (напр. воды) найдется по разности.

[3] Напр., через испарение.

[4] Напр., от того, что при взбалтывании часть жидкости попадет между пробкой и стенками горлышка того сосуда, в котором производится смешение.

ратории находящиеся, дают, при 100 граммах нагрузки, погрешность не более миллиграмма, да в исправных гирях наберется погрешности не более того же, а потому при взвешивании трудно сделать ошибку более как в одну пятидесятитысячную, а потому, допустив в P ошибку с + (плюсом), а в P + Q с — (минусом) (это наибольшая возможная) — все же синтетический способ дает ошибку в проценте не более 1/25000, т. е. вообще не более 0,004%.

Аналитические способы всякого рода, начиная с простого выпаривания раствора (в сущности того же синтеза), до анализа осаждением или титрованием, дадут гораздо большую погрешность. Выпаривание, осаждение, промывание, сушение, установка титра, отсчет объемов, самый расчет анализов по пайным отношениям влекут за собой несравненно большие ошибки. А потому из аналитических способов должно избирать такие, которые сопряжены с наименьшею ошибкой. За такие должно считать прежде всего те, при которых избегается всякий расчет по паям. Если же приходится вести определение титрованием, то расход титрованной жидкости и ее титр следует определять весом, а не объемом, потому что это гораздо точнее. Израсходовав такое-то число граммов титрованной жидкости, килограмм которой содержит столько-то деятельного начала или дает окончательную реакцию (индикацию) при таком-то количестве вещества, — можно вести титрованный анализ с точностью гораздо большей, чем при употреблении бюреток, пипеток и т. п., потому что показания этих приборов и менее чувствительны, чем весовые, и зависят от температуры. [1]

Хотя аналитический прием определения состава вообще менее надежен и точен, чем синтез, тем не менее без него во множестве случаев нельзя обойтись, потому что исходное вещество иногда нельзя получить в чистом виде, пригодном к взвешиванию. Таковы, напр., случаи определения состава водяных растворов азотной и соляной кислот, аммиака, многих солей, при полном высушивании изменяющихся, легко окисляющихся тел и т. п. Но приготовив крепкий раствор вещества, прокипятив его (если возможно — для удаления воздуха) и анализировав остальные, более слабые растворы, необходимые для исследования, следует приготовлять — исходя из крепкого и анализированного — синтетически, чтобы затем не сделать новых ошибок анализа.

[1] Во множестве случаев (напр., при взвешивании $BaSO^4$, AgCl, железа) при анализе необходимо не забывать делать поправку на взвешивание в воздухе.

ГЛАВА II

РАСТВОРЫ ПОВАРЕННОЙ СОЛИ

§ 16. Так как в природе и множестве практических деятельностей растворы обыкновенной соли не только часто встречаются, но и различаются по содержанию, которое часто необходимо знать, то немудрено, что они были почти первыми, над которыми определялась зависимость плотности от состава. Ни для этих, ни для других растворов нет пользы приводить первые сведения, потому что они обыкновенно обставлены не ясно и во многих отношениях сомнительны. Достойны внимания и обработки только те данные, где все влияния описаны или несомненно приняты во внимание. Чтобы их сличить между собой рассмотрим сведения, имеющиеся о расширении растворов поваренной соли по системе, данной в § 13.

Первые обстоятельные сведения о расширении растворов поваренной соли собраны Кремерсом в Poggendorff's Annalen 1857, т. 100, стр. 401, 403, 409. Даны c, т. е. концентрации (вес соли на 100 веса воды) растворов и объемы, при 0°, 40°, 60°, 80° и 100°, *считая объем при 19°,5 за единицу*, удельный же вес прямо не наблюдался. Кроме того, есть одно позднейшее наблюдение (Pogg. Ann. 1861, т. 114, стр. 41) объема при 0° для раствора, у которого плотность $19°,5/(19°,5 = 1.1759$ и $c = 30,4$.

Приводим сперва подлинные числа наблюдений [1] Кремерса.

	$t = 0°$	$t = 40°$	$t = 60°$	$t = 80°$	$t = 100°$
$c = 4.7$	0,99639	1,00710	1,01646	1,02809	1,04179
10,0	0,99475	1,00790	1,01748	1,02889	1,04209
15,4	0,99371	1,00840	1,01817	1,02945	1,04217
20,5	—	1,00878	1,01860	1,02971	1,04214
26,3	—	1,00910	1,01898	1,02993	1,04201
30,4	0,99211	—	—	—	—
31,4	—	1,00928	1,01919	1,03006	1,04190

Так как здесь даны объемы V при разных температурах, то должно находить определитель расширения k по уравнению.

$$k = \frac{V_1 - V_2}{V_1 t_1 - V_2 t_2}.$$

[1] Считаю совершенно необходимым приводить все капитальнейшие данные без поправок, в подлиннике, потому что это дает в руки читателя основной материал нашего исследования, тем более, что при всем старании во всякие расчеты могут вкрасться ошибки, зависящие просто от неизбежных погрешностей счета.

Например, для $c = 30{,}4$, полагая $V_2 = 1$, $t_2 = 19°{,}5$, $V_1 = 0{,}99211$, $t_1 = 0$, найдем для средней температуры 9°,75 значение $k = -0{,}00789/-19{,}5 = 0{,}000405$. Не следует дать большего числа десятичных знаков не только потому, что точность в наблюдении объемов и температур не позволяет этого сделать, но и потому, что для дальнейшего применения большей точности не требуется. Для $c = 15{,}4$ получим при 9°,75 $k = 0{,}000323$, а при 29°,76 $k = 0{,}000403$, для 50° $k = 0{,}000471$; для 70° находим $k = 0{,}000530$ и для 90° $k = 0{,}000582$. Следовательно, определитель расширения здесь быстро растет с температурой, а для параллелизма результатов нам должно знать его для 20, 40 и т. д. градусов, следовательно полученные значения k должно интерполировать. Можно думать, что от того получатся новые ошибки. Поэтому для достоверности выводов избираем иной, более точный путь, чтобы по нему убедиться в возможности более прямого пути. Точный путь состоит в определении расширения по удельным весам и в нахождении $\frac{dS}{dt}$. Хотя Кремерс не наблюдал, определяя расширение, удельные веса, но ранее (1855 г.) он уже определил зависимость между c и d, дав для пяти концентраций плотности при 19°,5/19°,5. Эти наблюдения мы далее станем разбирать, а теперь только определим, на основании вышеприведенных данных, значения V_0/V_t. Эти величины будут находиться между собой в отношениях S_t/S_0 и следовательно дадут возможность узнать изменения удельных весов с температурой, деленные на S_0, т. е. на уд. вес при 0°. а тогда получится возможность определить K/S_0, а так как $K = -S_0 k$, то отсюда, зная S_0, найдем k. Но для трех концентраций $c = 20{,}5$, 26,3 и 31,4 Кремерс не сделал наблюдений при 0°. Их можно воспроизвести интерполированием по остальным данным для 0° и пользуясь тем, что для $c = 0$, т. е. для воды, объем при $0° = 0{,}99849$, считая объем при 19°,5 = 1 (см. выше). Данные опытов мы выразим, вычитая из объема воды объем раствора V_0 и деля полученную разность на соответственное значение c. Числа эти, ради их малости, умножаем на 10000 и обозначим для краткости через A_c. По условию

$$A_c = \frac{10000}{c}(0.99849 - V_0)$$

$c =$	4,7	10,0	15,4	30,4
$A_c =$	4,47	3,74	3,10	2,10

Пользуясь первым и двумя последними числами, находим, что

$$A_c = 5{,}24 - 0{,}176\,c + 0{,}0024\,c^2.$$

Справедливость этой интерполяционной формулы в пределах точностей наблюдения, дающих ошибки даже в десятитысячных долях объема, видна из того, что для пропущенной концентрации $c = 10$, интерполяционная формула дает $A_c = 3{,}72$, что согласно с опытом в пределе неизбежных ошибок. Следовательно, написанное уравне-

ние может дать верное A_c для трех вышеупомянутых крепостей. Для $c = 20{,}5$; 26,3 и 31,4 наша формула дает $A_c = 2{,}64$, 2,27 и 2,07, а потому для указанных концентраций получаются $V_0 = 0{,}99849 - \frac{cA_c}{10000} =$ $= 0{,}99308$, 0,99252 и 0,99199. Прежде чем идти далее, обращу внимание на то, что предшествующий расчет уже ясно показывает, что наибольшее отступление в расширении растворов от воды совершается при малых концентрациях. Это согласно с тем, что мы узнаем и во множестве других случаев для расширения и для самих плотностей.

В прилагаемой далее таблице даны значения V_0/V_t или S_t/S_0 (очевидно для 0° = 1) для 20°, 40°, 60°, 80° и 100°. Первое из этих чисел найдено из числа, получающегося для 19,5 (деля 1 на V_0), исправив его на изменение, соответствующее приращению температуры на 0°,5. Кроме того, в этой таблице даны проценты p, разочтенные по концентрациям c (§ 14).

		$t = 20°$	$t = 40°$	$t = 60°$	$t = 80°$	$t = 100°$
$p =$	**4,5**	$\frac{S_t}{S_0} =$ 0,99626	0,98937	0,98026	0,96916	0,95643
	9,1	0,99460	0,98696	0,97766	0,96682	0,95453
	13,3	0,99353	0,98514	0,97598	0,96527	0,95350
	17,0	0,99289	0,98444	0,97496	0,96443	0,95292
	20,8	0,99232	0,98357	0,97403	0,96368	0,95250
	23,3	0,99190	—	—	—	—
	23,9	0,99178	0,98287	0,97331	0,96304	0,95210

Присовокупляем данные для воды (§ 12), когда $p = 0$.

$p = 0$ $\quad \frac{S_t}{S_0} = 0{,}99839,\ 0{,}99249,\ 0{,}98347,\ 0{,}97205,\ 0{,}95866.$

Теперь, чтобы узнать $dS/S_0\,dt$, надо найти зависимость полученных чисел от температуры. Но так как, по условию, при 0° наши частные = 1, то вместо того, чтобы обсуждать их, получим сперва вспомогательные величины Y, определяющиеся условным равенством:

$$Y = \frac{1 - \frac{S_t}{S_0}}{\frac{t}{20}}\,10000.$$

Следующая таблица дает эти значения для различных p и t:

		$t = 20°$	$t = 40°$	$t = 60°$	$t = 80°$	$t = 100°$
$p =$	**0**	$Y =$ 16,1	37,55	55,10	69,87	82,68
	4,5	37,4	53,15	65,80	77,10	87,14
	9,1	54,0	65,20	74,47	82,95	90,94
	13,3	64,7	72,80	80,07	86,82	93,00
	17,0	71,1	77,80	83,47	88,92	94,16
	20,8	76,8	82,15	86,57	90,80	95,00
	23,3	81,0	—	—	—	—
	23,9	82,2	85,65	88,97	92,40	95,80

Если бы расширение воды и водяных растворов совершалось, как для многих других жидкостей, по равенству:

$$S_t = S_0(1 - kt),$$

то Y было бы равно постоянному числу 200000 k, т. е. оно было бы независимо от температуры. Но у воды Y весьма сильно возрастает с температурой, а потому влияние воды сказывается и на соляных растворах, и у них Y растет с температурою. Но по мере обогащения раствора солью это изменение все уменьшается, и Y, следовательно и k, приближается к постоянству, так что раствор, содержащий около 24%, расширяется уже много равномернее, чем вода, но в то же время и значительнее, чем она. Однако, ближайшее суждение о расширении соленой воды еще нельзя сделать по сравнению величин Y, потому что они представляют суммарное расширение от 0° до t°, а для сравнения необходимо знать определитель расширения или изменение уд. веса, каждой температуре отвечающее. Эти же величины нужны для цели изучения и для сравнения удельных весов. Если бы k было постоянно, то S_0k была бы разность двух удельных весов, отвечающих двум температурам, отличающимся на 1°, но так как k непостоянно, то k, найденное по Y, не дает этой разности, другими словами, Y не пропорционально искомой $\frac{dS}{dt}$. Для того, чтобы извлечь эту величину из собранных данных, надо знать, какую функцию S образует от t, и тогда производная от нее даст искомое изменение удельного веса при всякой температуре. Но для этого, очевидно, надо знать и для воды эту функцию. А до сих пор все многочисленные попытки выразить ее сколько-либо точно во всем пространстве от 0° до 100° были, как известно, напрасны, и я не хочу здесь вдаваться в этот сложный вопрос, обходя его тем, что для воды и слабых растворов нахожу функцию изменения уд. веса по частям, именно: от 0° до 40° или 60° и от 60° до 100° (они означены далее а и б), для крепких же растворов, начиная с 17%, можно разыскивать и все расширение от 0 до 100°, потому что здесь уже равномерности больше. Для воды, приняв во внимание плотность при 4°, 20° и 40°, находим:

$$Y = -12{,}916 + 1{,}64\,t - 0{,}00946\,t^2.$$

Подставляя значение Y и взяв производную, имеем для воды от 0° до 40°:

а . . . . . $\frac{dS}{dt} = \frac{S_0}{10000}(0{,}6458 - 0{,}164\,t + 0{,}001419\,t^2).$

Отсюда при 0° множитель в скобках = + 0,65, при 20° = — 2,07, при 40° = — 3,64. Точно так же для воды от 60° до 100° находим:

б . . . . . $\frac{dS}{dt} = \frac{S_0}{10000}(0{,}049 - 0{,}10815\,t + 0{,}0003675\,t^2).$

При высших температурах вода расширяется уже довольно правильно, как видно из того, что последнее равенство дает для 40° число — 3,69, очень близкое к действительному. Для раствора, содержащего 4,5% соли, от 0° до 60°:

$$\text{а} \ldots\ldots \frac{dS}{dt} = \frac{S_0}{10\,000}(0{,}925 - 0{,}1022\,t + 0{,}000585\,t^2).$$

Это уравнение дает между прочим возможность определить, что наибольшая плотность такого соляного раствора лежит гораздо ниже 0°.[1] Это согласно с тем известным фактом, что наибольшая плотность для соляного раствора, содержащего только 2% NaCl, лежит уже ниже 0°, как увидим далее. Для того же 4,5%-го раствора при 60 — 100° находим, по значениям Y:

$$\text{б} \ldots\ldots \frac{dS}{dt} = \frac{S_0}{10\,000}(-1{,}217 - 0{,}07855\,t + 0{,}0002364\,t^2).$$

Для 60° получается по этой формуле — 5,08, а по предшествующей — 4,95, берется среднее — 5,01, потому что в сущности точность опыта и расчета не превосходит десятых долей для 10000 dS/S_0dt.

Для 9,1% от 0° до 60° выводится:

$$\text{а} \ldots\ldots \frac{dS}{dt}\cdot\frac{10000}{S_0} = -2{,}044 - 0{,}0746\,t + 0{,}00036\,t^2.$$

От 60° до 100° для той же крепости раствора:

$$\text{б} \ldots\ldots \frac{dS}{dt}\cdot\frac{10000}{S_0} = -2{,}305 - 0{,}0509\,t + 0{,}000092\,t^2.$$

Для $p = 13{,}3$ от 0° до 60° выводится из данных:

$$\text{а} \ldots\ldots \frac{dS}{dt}\cdot\frac{10000}{S_0} = -2{,}788 - 0{,}04674\,t + 0{,}000156\,t^2.$$

Так как $dS/dt = -S_0k$, то величины $k = -dS/S_0dt$, определяемые из объемов, как это мы делали выше (стр. 55), должны быть, после умножения на 10000, близки к получаемым по более точному способу. Это в самом деле так. Например, из объемных данных мы нашли выше для 9°,75 k 10000 = 3,23, а формула дает также 3,23, при 50°, по объемам 4,71, а по формуле 4,74 и т. д. Точность же в определении k не может превосходить первой десятичной в 10000 k. В самом деле, судя по лучшим определениям расширений, оказывается, что обычные способы дают погрешность в объеме по крайней мере $\pm$ 0,0001, а если так, то в разности объемов, какая в сущности имеется в k, можно ждать погрешности $\pm$ 0,0002. Для полу-

[1] Доверять его значению не следует, потому что вне пределов применение интерполяционной формулы всегда сомнительно. Формула же дает его при — 8°.3.

чения k, разность объемов следует делить на разность температур. Полагая даже, что они определены без ошибок, при разности $t_1 - t_2 = 20°$, очевидно, что в k может быть погрешность, доходящая по крайней мере до $\pm 0{,}00001$, а в 10000 k до $\pm 0{,}1$. А потому уже для 13% можно с уверенностью определить k по объемам или еще лучше и проще по таблице, дающей $\frac{S_t}{S_0}$, потому что тогда конечная разность $\frac{S_1 - S_2}{t_2 - t_1}$ очень близка к k, отвечающему средней температуре. Так для $c = 15{,}4$ или $p = 13{,}3\, S_t/S_0$ при $40° = 0{,}98544$, при $60° = 0{,}97598$, при $80° = 0{,}96527$, а потому для $50°$ $k = \frac{0{,}98544 - 0{,}97598}{60 - 40} = 0{,}000473$, для $70° = 0{,}005355$, а потому для средней температуры 60° 10000 k = 5,04, а формула для dS/dt дает его 5,03. Из этого следует, что, если при воде и самых слабых растворах простейшие способы нахождения определителя расширения k еще несколько сомнительны по точности, то они не подлежат никакому сомнению, когда концентрация достигает уже величины около 10%. А для крепких растворов это можно доказать не только испытанием различных путей нахождения k, но и прямо из равенства, выражающего зависимость dS/dt от t. В самом деле, в пределе возможной точности опыта, для раствора 23,9% значения Y могут быть вполне хорошо выражены равенством:

$$Y = 78{,}8 + 0{,}17\, t.$$

	20°	40°	60°	80°	100°
Y по опыту. .	82,20	85,65	88,97	92,40	95,80
Y по формуле	82,20	85,60	89,00	92,40	95,80

А потому тогда:

$$\frac{dS}{dt} \cdot \frac{10000}{S_0} = -3{,}94 - 0{,}017\, t \text{ или вообще } \frac{dS}{dt} \cdot \frac{10000}{S_0} = (a + bt).$$

Интегрируя, отсюда получаем, приняв во внимание, что при $t = 0$. $S = S_0$:

$$\left(\frac{S}{S_0} - 1\right) 10000 = \left(at + \frac{1}{2}\, bt^2\right).$$

Взяв отсюда значения S_1 и S_2 при t_1 и t_2, для $(t_1 + t_2)/2$, получаем:

$$k = \frac{S_1 - S_2}{t_1 - t_2} = -\frac{S_0}{10000}\, [a + b\,(t_1 + t_2)/2],$$

т. е. вычисленное так значение k совершенно тождественно с $dS/S_0\, dt$ и относится к средней температуре.

Из всего сказанного следует, что для воды и очень слабых растворов значение k, так как оно очень сильно меняется с темпера-

турой, следует определять, при значительных расстояниях, данных в опыте температур t_1 и t_2, при помощи уравнения

$$S = S_0 (1 + at + bt^2 + \ldots),$$

или ему подобного. Производная dS/dt, деленная на S_0, с противным знаком, дает k.

Но для растворов сколько-либо крепких, когда расширение становится более равномерным, можно довольствоваться и следующими приближенными значениями, если даже t_1 отличается от t_2 на 20°:

$$k = \frac{V_2 - V_1}{t_2 V_2 - t_1 V_1}, \quad \text{или} \quad k = \frac{S_1 - S_2}{S_1 t_2 - S_2 t_1},$$

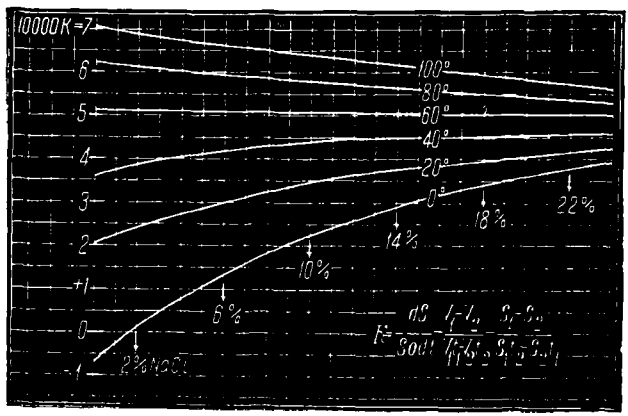
или еще проще $k = \frac{S_1 - S_2}{t_2 - t_1} \frac{1}{S_0}$. Во всяком случае знак у k и у dS/dt иной: если у первого, как обыкновенно, плюс, то у производной dS/dt будет минус.

§ 17. На основании предшествующего рассмотрения опытных данных Кремерса теперь мы можем дать таблицу значений k, переменных по p и по t. Приводятся именно k 10000, потому что в удельных весах обыкновенно с некоторой уверенностью можно говорить только о десятитысячных долях, а в k уже есть погрешность в стотысячных, так что нет надобности более как в одной цифре после запятой.

			0°	20°	40°	60°	80°	100°
p = 0	10000	k =	− 0,65	+ 2,07	3,64	5,11	6,25	7,09
4,5			+ 0,92	2,73	4,08	5,01	5,99	6,7
9,1			2,04	3,39	4,45	5,12	5,79	6,47
13,3			2,79	3,66	4,51	5,03	5,62	6,22
17,0			3.29	3,89	4,48	5,00	5,51	6,01
20,8			3,65	4,11	4,57	4,97	5,38	5,78
23,3			3,88	4,22	—	—	—	—
23,9			3,94	4,28	4,62	4,96	5,30	5,64

Поучительность этого вывода заставляет на нем остановиться. Для ясности данные таблицы нанесены на чертеж, где линиями соединены точки, отвечающие определенной одной температуре, k отложены по ординатам, а проценты по абсциссам. Одного взгляда на числа таблицы и на чертеж достаточно, чтобы видеть: 1) что определитель расширения растворов менее изменчив с температурою, чем у воды, и 2) что он при температурах ниже 60° больше у растворов, чем у воды, а выше 60° наоборот, водяной определитель превосходит соляной. Уже Кремерс заметил, что, считая при каждой температуре объем воды за 100, объем растворов достигает наибольшего значения при некоторой определенной температуре независимо от крепости растворов. Переходную температуру мы назовем «характерной». Так, для NaCl, по Кремерсу, она равна +57°, для KCl 50°, для LiCl 30°, для $CaCl^2$ 48—50°, для $SrCl^2$ 50°, для $BaCl^2$ 55°, для LiBr 37°, для NaBr

64°, для KBr 57—54°, для $CaBr^2$ 52°, для $SrBr^2$ 50—55°, для $BaBr^2$ 59°, для LiJ 54—52°, для NaJ 80—74°, для KJ 70—64°, для CaJ^2 62—57°, для SrJ^2 66—59°, для BaJ^2 70—65, для Na_2SO^4 50°, для K^2SO^4 50°, для $LiNO^3$ 65°, для $NaNO^3$ 84—79°, для KNO^3 78°, для H^2SO^4 60—70°. Указав этот факт, Кремерс не входит в его дальнейшее рассмотрение. Постоянство характерной температуры при разных концентрациях остается и после де Геена необъясненным, хотя де Геен и выразил в надлежащей форме то, что заметил уже Кремерс, повидимому, не зная об открытии этого последнего. Так можно судить из того, что в своем труде: Essai de Physique comparée, par M. P. De Heen, Bruxelles, 1883, стр. 76, де Геен цитирует только Герлаха (Memoires couronnées de l'Académie de Belgique, т. XXXI), а о Кремерсе не упоминает,



Изменение определителя расширения раствора NaCl с процентным содержанием соли и с температурой, по данным Кремерса.

хотя Кремерс работал раньше Герлаха. Де Геен поставил следующие два положения: 1) при растворении тел в воде коэффициент расширения повышается до известной температуры, после которой наступает обратное явление, т. е. коэфф. расширения растворов при высших температурах менее коэфф. расширения воды; 2) температура, при которой коэфф. расширения растворов и воды приравниваются, не зависит от концентрации, а только от природы растворенного вещества. [1] Де Геен таким образом сводит дело на сравнение расширяемости воды и растворов. Это ясно выражает факт, но смысл его все же остается темным. Мне кажется, что вышеприведенная таблица дает естественное объяснение явлению. Линии чертежа, повидимости, должны где-то сойтись, именно вне области наблюдений Кремерса и даже вне возможности наблюдения, далеко за насыщением, т. е. при содержании

[1] Де Геен дает для раствора NaCl характерную температуру 55—50°, как такую, при которой коэфф. расширения растворов сравнивается с водой. Для KCl = = 50°, LiCl = 30°, K^2SO^4 = 60°, $CaCl^2$ = 45°, $BaCl^2$ = 50° и т. д. Его числа иногда тождественны с данными Кремерса, иногда немного отличаются.

более 30% соли. В воображаемой точке схождения линий, очевидно, k будет постоянной, перестанет изменяться с температурой. Легко видеть, что тогда 10000 k будет у такого раствора близко к 5,0. Представим себе, для простоты понимания, что определенное расширение раствора есть сумма определенного расширения воды и этого воображаемого раствора, у которого 10000 k = 5. Очевидно, что прибавка к воде соляного раствора будет делать следующее: при всех температурах, при которых у воды 10000 k менее 5, раствор будет расширяться более, чем вода, а при всех температурах, при которых у воды 10000 k больше 5,, прибавка соли будет уменьшать определитель расширения. У воды же 10000 k быстро растет от — 0,65 при 0°, или от k = 0 при 4°, до + 7 при 100° и при этом росте, именно около 60°, у воды 10000 k становится равно 5. Следовательно, какова бы ни была концентрация раствора, около 60° всегда расширяемость будет одна и та же, потому что и вода, и воображаемый раствор, с нею смешиваемый, представляют тогда одну и ту же величину k; при низших же температурах с концентрацией будет расти определитель расширения, а при высших температурах, с ростом концентрации, он будет уменьшаться. Сущность явления становится понятной, и наше объяснение дает следующее следствие: определитель расширения воды, отвечающий «характерной» температуре, есть тот, к которому при всяких температурах стремится приблизиться определитель расширения раствора по мере возрастания концентрации. Так, напр., если дано было бы тело, для растворов которого характерная температура t_1= 30° (например, LiCl), то растворы этого тела должны стремиться при возрастании крепости к тому, чтобы для них k было постоянным и равным 0,0003, потому что таков k при 30° для воды. Подтверждение этого следствия найдем в следующей главе.

Обратимся однако к знакомству с другими наблюдениями над расширением растворов поваренной соли, чтобы через то дополнить и проверить наблюдения Кремерса.

§ 18. Герлах, бывши химиком в Кельне при заводе минеральных вод, в 1859 г., т. е. спустя несколько лет после Кремерса, опубликовал большую работу свою над соляными растворами: Specifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen (Freiberg, 1859) и в ней дал следующие наблюдения над расширением растворов поваренной соли, считая объем при 0° = 10000.[1]

Данные Герлаха, не имея за собой достоинства новизны, не представляют и признаков особо большой точности, а потому мы ими не станем пользоваться. Незначительная степень точности наблюдений выступает ясно, если выразить кривыми определители расширения. Однако в общих чертах характер расширения с изменением процентного состава выходит тот же, как у Кремерса. Не будь его определений, данные Герлаха могли бы послужить к тем же выводам, какие дают исследования Кремерса.

---

[1] См. табл. на след. стр. (*Прим. ред.*).

p = 5%		p = 10%		p = 15%	
t	v	t	v	t	v
18°,1	10035	15°,6	10042	15°,3	10050,5
30,4	10071	23,7	10068,6	23,5	10075,2
33,7	10078,5	28,1	10082	34,2	10020[1]
43,5	10120	55,2	10201,5	43,1	10162,5
50,0	10150,2	58,4	10221,6	52,6	10208,2
55,8	10181,5	99,4	10465	56,9	10233
81,4	10340,5	100,0	10467	84,0	10390,5
83,0	10348,2			87,0	10402,2
84,3	10356			99,4	10472
100,0	10451			100,0	10481

p = 20%		p = 25%	
t	v	t	v
15°,0	10052	17°,8	10071,0
25,7	10098,5	22,8	10088,2
35,6	10139,5	29,6	10122
53,5	10226,5	34,0	10140
82,6	10386,5	50,5	10220
95,0	10450	71,5	10333
99,1	10476,2	99,1	10483,7
100,0	10482		

Отсюда находим по известным уже нам способам (§ 16):

		0°	20°	40°	60°	80°	100°
p = 5	10000 k =	0,6	2,7	3,9	5,3	5,9	6,0
10		2,5	3,1	4,2	5,4	5,5	6,0
15		2,7	3,6	4,5	5,1	5,3	5,5
20		3,4	4,0	4,4	5,1	5,0	5,1
25		3,6	4,3	4,6	4,9	5,0	5,0

Сорби в том же 1859 г. (Philosophical Magazine, t. 18, p. 81) сравнивал расширение воды и крепких соляных растворов до 200° (в запаянных трубках). При температурах от обыкновенной до 180° расширение воды довольно хорошо (точность до $\pm 0{,}0002$) выражается по данным Сорби равенством:

$$v = 0{,}9977 + 0{,}000123\ t + 0{,}00000330\ t^2.$$

Так как по нему при 150° v = 1,0937, а при 160° v = 1, 1042, то отсюда при 155° для воды 10000 k = 8,2, т. е. и за пределом 100° определитель расширения воды все еще растет, что согласно и с данными, полученными мною, Гирном, Ватерстоном и пр. Расширение

[1] Здесь и в двух следующих данных взято среднее из двух наблюдений, потому что температуры различаются менее чем на 2° друг от друга. Это же сделано в некоторых других случаях. Но для 100° я оставил отдельные наблюдения без комбинации их с соседними наблюдениями.

раствора поваренной соли, содержащего 25%, Сорби выразил равенством:

$$v = 1 + 0{,}000397\,t + 0{,}00000127\,t^2.$$

А отсюда, так как

$$k = -\frac{dS}{S_0\,dt},$$

а

$$S = \frac{S_0}{v},$$

следовательно

$$\frac{dS}{S_0\,dt} = \frac{1}{v^2} \cdot \frac{dv}{dt},$$

то есть

$$k = \frac{1}{v^2} \cdot \frac{dv}{dt},$$ [1]

имеем:

		0°	20°	40°	60°	80°	100°
p = 25	10000 k =	3,97	4,37	4,76	5.11	5,45	5,70

Сличая с числами § 16, легко видеть, что определения Сорби очень близки к данным Кремерса.

К. фон Нейман, исследуя вопрос о температуре (t_m) наибольшей плотности морской воды (C. von Neumann. Über Maximum d. Dichtigkeit beim Meerwasser. München, 1861 стр. 33), исследовал расширение трех слабых растворов поваренной соли при температурах близких к 0°. Из его данных для нашей цели мы можем извлечь только следующие числа: [2]

p = 1,032	t_m = + 2,11	S_0 0°/4° = 1,0095
p = 2,010	+ 0,27	1,0135
p = 3,001	+ 2,10	1,0228

Принимая во внимание, что при p = 0 значение t_m = 4°,0, можно приближенно вывести, что $t_m = 4{,}0 - 1{,}8\,p - 0{,}04\,p^2$, откуда следует, что при p, близком к 2,1%, наибольшая плотность раствора лежит при 0°. Это довольно далеко от известных данных Депре. Он дает температуру t_m наибольшей плотности при содержании:

12,36 г	соли	на	997,45 г	воды,	t_m =	+ 1°,19,	p =	1,224
24 60	»	»	»	—	»	»	— 1,69	2,415
37,04	»	»	»	—	»	»	— 4,75	3,581
74,08	»	»	»	—	»	»	—16,01	6,913

[1] Из того, что $V = V_0\,(1 - kt)^{-1}$ прямо выводится это следствие.

[2] Числа же Неймана, касающиеся объемов, возбуждают разного рода сомнения и вопросы, в рассмотрение которых я здесь не считаю нужным входить. Приводя удельные веса растворов, Нейман не указывает, при какой температуре их определял, но, судя по другим частям его работы, можно думать, что определение дано при 0° и отнесено к воде при 4°.

Откуда следует, что $t_m = 0°$ при $p = 1{,}7\%$, а не при 2,1%, как у Неймана. О малой достоверности чисел этого последнего можно сделать заключение еще следующим способом. Если наибольшая плотность лежит при 0°, то очевидно, что при этой температуре производная $dS/dt = 0$, следовательно и $k = 0$. А потому кривая, отвечающая 0°, должна пересекать линию $k = 0$ при $p = 2{,}1$, если верны данные Неймана. Судя же по данным Кремерса (§ 17) можно думать, что пересечение происходит при p, близком именно к 1,7%, как видно по чер ежу. Однако, так как линия, отвечающая 0°, как крайнему пункту наблюдений, по данным Кремерса, не может быть определена с положительностью, то мы считаем необходимым решить разноречие выводов Кремерса и Неймана, особенно потому, что, будь этот последний прав, все направление кривой (изотермы), отвечающей 0°, должно быть иным, чем выходит из данных Кремерса. На помощь делу являются во всех отношениях лучше, чем у Неймана, обставленные наблюдения Розетти над температурой наибольшей плотности слабых растворов поваренной соли и данные Рюдорфа и де Коппе над явлениями, происходящими при охлаждении растворов поваренной соли. [1] Рюдорф (1861—187) показал, что когда на 100 *г* во ы в растворе содержится с *г* NaCl, тог а образование льда происходит при температуре — 0,6 с градусов, [2] а де Коппе выч ел, что понижение температуры наибольшей плотности почти в 4 раза превосходит понижение в температуре сбразования ль а, т. е. близко к —2,4 с. Отсюда наибольшая плотность отвечает 0° для раствора, у которого $c = \frac{4}{2{,}4}$ или $p = 1{,}64\%$. Отсюда же сле ует, что около —1°,3 для раствора, содержащего около 2% NaCl, будут совпадать температуры как образования льда, так и наибольшей плотности. Розетти дает:

$p = 0$	0,5	1	2	3	4
$t_m = 4°{,}0$	3°,0	1°,8	0°,6	3°,2	5°,6

[1] Я касаюсь здесь только вскользь этих явлений, но считаю, что после работ Рюдорфа, де Коппе и Рауля их интерес для теории растворов есть один из важнейших. Особенно поучительны два обстоятельства. Во-первых, явная связь между t_m и составом раствора, а также между температурой образования льда и частичным весом растворенного вещества (и даже растворителя). Во-вторых, поучительна очевидная возможность разложения раствора с выделением льда — охлаждением. А она явно отвечает выделению соли при охлаждении раствора, насыщенного при высшей температуре. Это уравнивает отношение к раствору растворенного тела и растворителя, заставляет искать (и в успехе нельзя сомневаться) в явлениях насыщения связь с составом и частичным весом и позволяет прилагать ко всем явлениям «разложения растворов» одни общие начала, как это и делает, идя за Гульдбергом и Ваге, Коновалов (см. Журнал Ф.-Химич. Общ. 1884, 1-й и 2-й выпуски). Вообще явления, происходящие при охлаждении и нагревании растворов, должны много уяснить в сложном вопросе о растворах, особенно в связи с изучением влияния теплоты на диссоциацию и на расширение.

[2] То же понижение темп. образования льда для растворов NaCl дает ныне Рауль.

Отсюда выводим, что $t = 0°$ при 1,7% NaCl. Таким образом все лучшие данные заставляют считать выводы фон-Неймана неверными, а косвенное следствие из данных Кремерса справедливым.

§ 19. Мариньяк, единовременно с исследованием теплоемкости растворов, изучал также и их удельный вес при разных температурах. Его данные (Archive des sciences physiques et naturelles 1870, Decembre) выражены им самим в параболических равенствах, в которых S есть удельный вес при температуре t, относя к воде при 4°. Эти равенства даны для пяти растворов поваренной соли, имеющих состав $NaCl + mH^2O$. Наблюдения ведены от 0° до 30°, следовательно и формулы могут быть применяемы лишь в этом пределе. Точность в S, по словам самого Мариньяка, не превосходит $\pm 0{,}0002$, но точность в определении относительного расширения доходит до 5-й десятичной, а потому значения 10000 k могут быть даны с тремя десятичными, хотя во второй может быть ошибка. Самые формулы отвечают наблюдениям в среднем до $\pm 0{,}00002$.

m = 12,5	S = 1,16188	— 0,0004223 t	— 0,000001272 t^2
25	1,08867	— 0 0002818 t	— 0,00000 2418 t^2
50	1 04683	— 0 0001535 t	— 0,000003842 t^2
100	1,02389	— 0 0000635 t	— 0 000004868 t^2
200	1,01211	— 0,0000254 t	— 0,000005139 t^2

Так как $S = S_0 - at - bt^2$, то коэфф. изменения уд. веса при t°: $k = dS/dt = -a - 2bt$, а определитель расширения при t:

$$k = -dS/S_0 dt = a/S_0 + 2\ b\ t/S°.$$

А потому по данным Мариньяка (вычисляя по m значения p и n по § 14):

				0°	10°	20°	30°
p = 20 64;	m = 12,5;	n = 8;	10 000 k =	3,635	3,854	4,073	4,292
11,50	25	4		2,558	3,032	3,476	3,921
6.10	50	2		1,466	2,200	2,934	3,668
3,15	100	1		0,620	1,561	2,512	3,462
1,11	200	0,5		[1]	1,266	2,282	3,291

Числа эти очень сходны с выводом из данных Кремерса, так что оба друг друга подкрепляют, но в числах Мариньяка можно ждать еще меньшую погрешность, чем у Кремерса. Конечно уверенность эта не относится до 0°.

Николь в статье «The Nature of Solution» (Philos. Magaz. 1883 Febr., p. 99; Berl. Berichte, XVI, S. 2166) и в статье «The molecular volumes of Salt Solution» (Philos. Magaz. 1883 August, p. 109) дает несколько определений плотностей растворов NaCl при 20° и 40° и в послед-

[1] Для слабых растворов около 0° формулы Мариньяка, как он сам видел, не применимы, потому что не дают наибольшей плотности; потому мы для 0° и 1% k не даем.

ней статье (стр. 128) ясно сказано, что вода при этих температурах взята за 1. Поэтому беру данные только из этой последней. Состав растворов выражен формулой 100 H_2O + n$NaCl$;

при n = 5	d 20°/20° = 1,10292;	d 40°/40° =	1,10032
» n = 2,5	1,05426		1,05270
» n = 2	1,04396		1,04266
» n = 1	1,02259		1,02190

Чтобы узнать k (§ 16), приводим эти данные к воде при 4° (§ 12): [1]

n = 5	S 20°/4° =	1,10100		
2,5		1,05228		
2		1,04215		
1		1,02082		
	S 40°/4° =	1,09192	10000 k при 30° =	4,09
		1,04467		3,59
		1,03465		3,57
		1,01392		3,36

Сравнение этих чисел с данными других наблюдателей показывает их уклонение, но незначительное. Так, напр., судя по данным Маринья-ка, для n = 2,5 должно ждать около 10000 k = 3,7, а здесь 3,6; для n = 1 у Мариньяка для 30° имеем 3,46, а здесь 3,36. Но так как числа Николя обнимают малый предел температур, то они, служа для под-тверждения других наблюдений, не вносят чего-либо нового, а потому далее нами и не применяются.

Нам остается упомянуть еще о наблюдениях Оствальда (Journal für practische Chemie 1877, Bd. 16, S. 385) над расширением раствора $NaCl$, содержащего 2,925%. Считая объем при 0 = 1, он дал для этого раствора следующие объемы:

$$20° = 1{,}003136; \quad 40° = 1{,}009824; \quad 60° = 1{,}0192208.$$

Отсюда по § 16, а затем по интерполяции имеем:

		10°	20°	30°	40°	50°	60°
p = 2,92	10000 k =	1,56	2,43	3,29	3,95	4,52	5,1

Так как числа эти близки к достоверным другим наблюдениям, то их мы примем в расчет в окончательном выводе о расширении растворов поваренной соли.

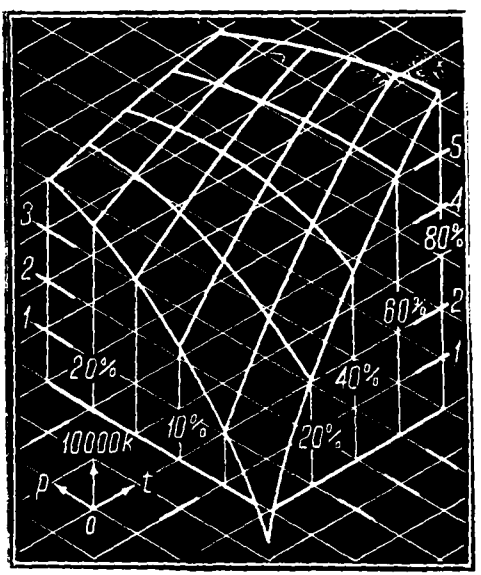
[1] Поправка на взвешивание в пустоте повидимому (?) сделана автором.

§ 20. Расширение растворов данного вещества определяется поверхностью, выражающею значения k, изменяющиеся по двум переменным: температуре и составу. [1]

Для ближайшей нашей цели нам необходимо теперь свести в одно целое все достоверные наблюдения, выразив состав растворов каким-либо определенным способом. Для этого мы избираем способ выражения $NaCl + mH^2O$, именно потому, что он дает возможность видеть наглядно, куда стремится определитель расширения при малом m. Приводимая таблица составляет результат расчета, произведенного интерполированием, по данным Кремерса, Сорби, Оствальда и Мариньяка. Все значения 10000 k даны с двумя десятичными, хотя в большинстве чисел, вероятно, содержится погрешность в первой десятичной. Числам всех упомянутых наблюдателей дан одинаковый вес, когда приходится брать средний результат. Только числам Мариньяка дан двойной вес, потому что они по полноте и тщательности заслуживают наибольшего доверия.

---

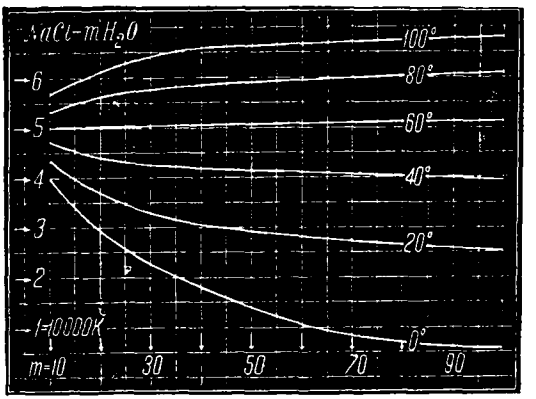
[1] Чтобы получить наглядное представление о форме упомянутой поверхности, я привожу чертеж, на котором она изображена в изометрической проекции. Эта последняя, будучи разработана сперва Редером, а потом Курдюмовым (Труды Института инженеров Путей Сообщения 1885), как средство для выражения проектов сооружений, представляет то свойство, что все три измерения в ней видимы и имеют равные величины, как стороны равностороннего треугольника с углами в 60°. В недавнее время Клейбер предложил выражать в изометрической проекции результаты наблюдений, относящихся к явлениям, представляющим три переменные величины. На чертеже отложены от нулевой точки (расположенной на чертеже внизу около середины) температуры по осям, идущим вправо, проценты состава по осям, направленным влево, а значения определителя расширения по вертикальным линиям. Вершины этих ординат образуют поверхность, которая означена линиями ее пересечения с плоскостями, соответствующими 20°, 40°, 60° и 80°, а также 5%, 10%, 20% и 25%. Чертеж дает наглядное понятие о поверхности, но так как я не могу предполагать в читателях навыка к обращению с изометрической проекцией, то в дальнейшем изложении к ней и не прибегаю, тем более, что при изготовлении чертежей этого рода и при пользовании ими встречаются немаловажные затруднения.



Изометрическая проекция поверхности определителя расширения k при перемене p процентного содержания NaCl и температуры.

n	m		0°	20°	40°	60°	80°	100°	p
10	10	10000 k =	3 97	4,31	4,70	5,04	5,37	5,67	24 53
8	12,5		3,63	4,08	4,56	4 98	5,41	5 84	20,64
4	25		2,56	3 48	4,40	5 08	5,70	6 30	11 50
2	50		1.42	2,95	4,17	5,06	5,90	6,61	6 10
1	100		+ 0,57	2 50	3 94	5,08	6,03	6,80	3.15
0	∞		— 0,65	2,07	3,64	5,11	6,25	7,09	0

Эти числа нанесены на чертеж, при чем значения k суть ординаты, а m абсциссы, линии суть изотермические. Не вдаваясь в их ближайшее изучение, мы ограничиваемся двумя указаниями.



Изменение определителя расширения с переменою состава растворов (выраженного через m) и их температуры, по совокупности всех данных.

Во-первых, спределим характерную температуру t_1. Для этой цели надо найти, при какой температуре k для воды равно k для разных растворов. Так как t_1, очевидно, близка к 60°, то по данным для 40° 60° и 80° находим зависимость k от t:

для воды:	10000 k =	— 0,29 + 2,295 t/20 — 0,165 $(t/20)^2$
при m = 50	10000 k =	+ 2,24 + 1 015 t/20 — 0 025 $(t/20)^2$
25	10000 k =	2 85 + 0 830 t/20 — 0 030 $(t/20)^2$
10	10000 k =	3,99 + 0,365 t/20 — 0,005 $(t/20)^2$

Так как при t_1 величина k_1 для воды и раствора одна и та же, то находим:

Из первого и второго уравнений:	$t_1 = 57°,8$;	$10000\,k_1 = 4,97$
» » третьего »	$t_1 = 59°,1$;	$10000\,k_1 = 5\,05$
» » четвертого »	$t_1 = 58°,6$;	$10000\,k_1 = 5,02$

Эти различия в t_1 находятся в пределе возможных погрешностей опыта, потому что соответственные разности в 10000 k не более 0,08.

а потому в пределе достигнутой точности характерную температуру должно считать близкой к 58°,5. При этой температуре определитель расширения $k_1 = 0{,}000501$.

Во-вторых, заметим, что изотермы все имеют гиперболический вид, если состав выражать по m, т. е. по числу паев воды, соединенных с NaCl. Асимптотою служит значение k для воды, когда m равно бесконечности. Означая эту величину через h, при постоянной температуре t можно в первом приближении выразить изменение k по m равенством вида: $k - h = 1/(A + Bm)$, где A и B суть два постоянных. Так для $t = 0°$, когда $h = -0{,}65$, значение A близко к $+0{,}148$, $B = +0{,}0067$:

	m =	10	12,5	25	50	100
По опыту	10000 k =	3,97	3,63	2,56	1,42	0,57
По формуле		4,00	3,67	2,51	1,42	0,57

Разности между наблюдением и гиперболической гипотезой очевидно находятся в пределе погрешностей опыта. Для 100°, когда $h = 7{,}09$,

$$10000\,(k-h) = -\frac{1}{1{,}406 + 0{,}0342\,m}.$$

Отступления гипотезы от наблюдения и в этом случае менее возможных погрешностей опыта.

Известно, что количество тепла, выделяющегося при растворении, а также, как увидим далее, и отношение удельного веса растворов к составу очень близко отвечают гиперболической зависимости (Ланг-берг, Томсен, Бертело, Гросганс и др.), а потому я считал необходимым указать здесь, что и определитель расширения растворов NaCl приближенно отвечает той же зависимости.

Для пользования полученными выводами, относящимися к определителю расширения k, может быть полезно перейти к объемам, помимо знания удельного веса. Это легко сделать, исходя или из того, что $kV^2 = dV/dt$ (§ 18), или, еще нагляднее, из того, что $kS_0 = -dS/dt$. Пусть, в данном пределе температур, $k = a + 2bt + 3ct^2$, по интегрированию, очевидно, что S или уд. вес при $t = S_0\,(1 - at - bt^2 - ct^3)$, а так как $V : V_0 = S_0 : S$, то $S/S_0 = V_t = V_0(1 - at - bt^2 - ct^3)$. Так составлена нижеприведенная таблица, показывающая расширение растворов поваренной соли, принимая объем при $0° = 10000$. Так как в данных для t выше 40° можно предполагать бо́льшую погрешность, чем для низших температур, да и практически есть интерес преимущественно для этих последних, то изменение объема с температурой дано только до 40°.

m	∞	100	50	25	12,5	10
n	0	1	2	4	9	10
p	0	3,15	6,10	11,50	20,64	24,53
0°	V=10000	10000	10000	10000	10000	10000
10°	10001,3	10011	10018	10028	10038	10041
20°	10016,1	10032	10044	10061	10078	10084
40°	10075,6	10097	10117	10141	10167	10177

Для основной цели этого исследования важна лишь правильность зависимости определителя расширения от температуры и состава, потому что она даст возможность затем по данному составу находить значения k, необходимые при изучении удельных весов растворов поваренной соли. К этому предмету теперь перейдем. Состав мы будем выражать $100\ H^2O + nNaCl$, потому что переход от него к $NaCl + mH^2O$ очень прост, $m = 100/n$, и получается выгода в выражении состава слабых растворов, потому что тогда m очень велики, а n малы. Что же касается до определенной, так сказать, нормальной температуры, то за нее следовало бы избирать характерную температуру $t_1 = 58°,5$, потому что около нее расширение у всех растворов NaCl и у воды одно и то же. Однако, этого делать не следует, потому что большинство исследователей работало при обыкновенной температуре, и в принципе особенно важны данные для обычных температур ниже 40°. По той же причине неудобно избрать за норму даже температуру 20° Ц = 16° Р, приведя определения, сделанные при разных температурах, все к 20° и относя к воде при 4°, лучше иметь данные для разных температур, но мы делаем это лишь в конце, а здесь все удельные веса даны при 20°/4°; они обозначены далее через s и *напечатаны курсивом*.

§ 21. Кремерс в анналах Поггендорфа 1855 (т. 95, стр. 120) дает уд. веса пяти растворов, при 19°,5/19°,5, выражая состав концентрацией c (граммы соли на 100 *г* воды), а затем в 1861 г. (т. 114, стр. 41) дает еще одно данное (c — 30,4). По исправлении на взвешивание в пустоте, его данные суть:

c =	6,84	13,98	21,26	29,25	30,40	36,11
d 19°, 5/19°,5 =	1,0459,4	1,0894	1,1301,4	1,1710	1,1759	1,2034.

А относя к воде при наибольшей плотности (§ 12):

S 19°,5/4° =	1,0442	1,0876	1,1283	1,1691	1,1740	1,2014.

На основании данных о расширении, поправка этих уд. весов для приведения к 20° составляет: [1]

dS/dt (20°—19°,5) =	— 0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003

а потому при 20° уд. вес:

S 20°/4° =	*1,0441*	*1,0874*	*1,1281*	*1,1689*	*1,1738*	*1,2011.*

Кремерс сам (Pogg. Ann., т. 95, стр. 111) говорит о том, что в его определениях может быть погрешность в 4-й десятичной цифре, но что она едва ли доходит до ±0,001, а потому все указанные поправки, как очень малые и основанные на точных данных, не могут влиять на степень точности результата, т. е. исправленные данные наверное в среднем не дальше от истины, чем сами определения Кремерса. Вышеуказанные 6 концентраций отвечают (так как NaCl = 58,5, H^2O = 18, n = c·0,3077):

n =	2,105	4,302	6,541	9,000	9,354	11,111,

[1] Поправка здесь так мала, что я над другими примерами (Бейльштейна или Герлаха) рассмотрю способ ее нахождения.

откуда находим, допуская гиперболическую зависимость s от n и считая для воды, когда n = 0, s = *0,9983*:

$$s = 0{,}9983 + \frac{n}{4{,}41 + 0{,}95\,n}.$$

Это выражение нам нужно только для того, чтобы по найденным s перейти к близким другим значениям s для соседних n, для чего нужно знать производную ds/dn; она, очевидно, имеет следующее значение:

$$\frac{ds}{dn} = \frac{44{,}1}{(44{,}1 + 0{,}95\,n)^2}.$$

Так, напр., при n = 2, производная = 0,02084. Это значит, что удельный вес раствора 100 H O + 2N Cl, при возрастании или уменьшении на некоторую долю пая NaCl, увеличивается или уменьшается на такую же долю 0,02084. У Кремерса дан s для n = 2,105, следовательно для перехода к n = 2 должно отнять от уд. веса 0,02084 · 0,105,[1] а потому, при n = 2 уд. вес s = *1,0441 — 0,0022 = 1,0419*. Так, из данных Кремерса находим:

n =	2	4	6	9	11	
s =	*1,0419*	*1,0816*	*1,1186*	*1,1685*	*1,1994*	± *0,0004*[2]

Для удобства сравнений, на прилагаемой диаграмме нанесены по одной оси величины n, а по другой $n(s - s_0)$, где s_0 есть уд. вес воды при 20°, $s_0 = 0{,}9983$. Если гиперболическое выражение справедливо, то это частное должно выражаться прямолинейно. Численные его величины по данным Кремерса суть:

$$\frac{n}{s - s_0} = 45{,}87 \quad 48{,}02 \quad 49{,}83 \quad 52{,}88 \quad 54{,}70 \pm \frac{0{,}02}{s - s_0}.$$

Приняв $n/(s - s_0) = 43{,}99 + 0{,}98\,n$, получим по расчету:

45,95 47,91 49,87 52,81 54,77.

Близость этого выражения к наблюдениям становится очевидной из сличения рассчитанных уд. весов:

1,0420 1,0818 1,1186 1,1687 1,1992

с наблюденными, потому что их разность не превосходит +0,0002. Поэтому мы имеем полное право воспользоваться гиперболической формулой для возможности перехода от уд. веса при некотором n к уд. весу при другом близком составе. Для этого определим уже

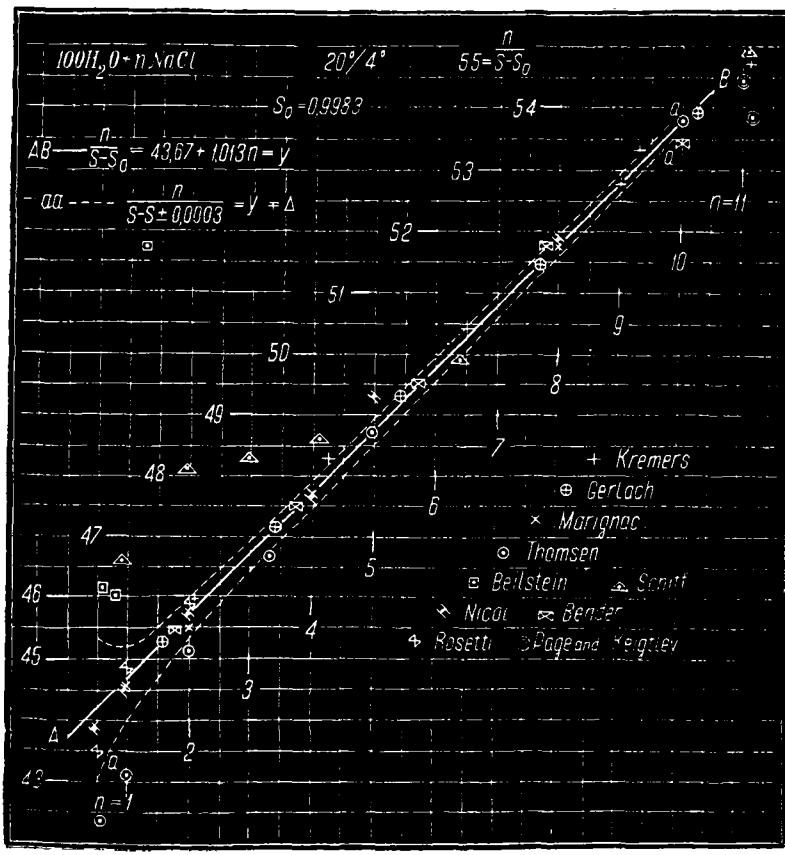
[1] Собственно должно бы взять производную, отвечающую среднему n, а именно 2,0525, но она (= 0,02080) так мало отличается от производной для n = 2, что, взяв ее, не получим чувствительной неверности.

[2] Для n = 9 прямо дано у Кремерса 1,1689, а из данного для n = 9,354 находим 1,1681, так что, действительно, как думает Кремерс, разность не превзошла 0,001, но составляет несколько единиц в 4-й десятичной.

точнее, чем прежде, производную s по n. Из найденного выражения: $s = s_0 + n\,(43.99 + 0{,}98\,n)$ находим, что

$$\frac{ds}{dn} = \frac{43{,}99}{(43{,}99 + 0{,}98\,n)^2} = \frac{1}{43{,}99\ (1 + 0{,}0223\,n^2)} =$$

$$= 0{,}02273 - 0{,}00101\,n + 0{,}0000339\,n^2.$$



Совокупность наблюдений над изменением уд. веса растворов NaCl при изменении состава, выраженного через n. Ординатами служат величины $n/(s - s_0)$. Прямая AB удовлетворяет средним числам наблюдений в пределе возможных погрешностей. Кривые *aa* и *aa* отвечают погрешности $\pm$ 0,0003 уд. веса.

Оно дает следующие величины, ds/dn, приращения уд. веса с возрастанием числа паев n NaCl на 100 H^2O, при 20°/4°:

n = 0	ds/dn = 0,0227	n = 6	ds/dn = 0,0177
n = 1	0,0218	n = 7	0,0170
n = 2	0,0208	n = 8	0,0164
n = 3	0,0200	n = 9	0,0158
n = 4	0,0192	n = 10	0,0152
n = 5	0,0184	n = 11	0,0146

Эта таблица значительно облегчает все дальнейшие сличения и показывает ясно, что первые паи соли, прибавляемой к воде, наиболее увеличивают ее уд. вес, так что прибавка данной малой массы соли к раствору, уже почти насыщенному, увеличивает удельный вес в полтора (слишком) раза меньше, чем прибавка той же массы соли в воде. Это явление не единичное, а общее, и принадлежит к числу тех, которые должны быть положены в основание при толковании растворов.

§ 22. В 1865 г. Ф. Ф. Бейльштейн (Liebig's Annalen, т. 99, 188), по поводу определения диффузии, дает три данных для плотности растворов поваренной соли. Данные его выражены концентрацией c, и уд. веса даны при 6°, относя, по всей вероятности (в мемуаре не означено), к воде при той же температуре; о поправке на взвешивание в воздухе не говорится, а потому мы даем d без поправок и s с поправками:

c = 1,8884	n = 0,5810	d 6°/6° = 1,0132	s 6°/4° = 1,0131
2,6306	0,8094	1,0184	1,0183
4,0000	1,2308	1,0250	1,0250

Чтобы узнать уд. вес при 20°, воспользуемся вышеприведенною (§ 20) таблицей объемов. Сперва извлекаем из нее отношение объемов при 6° и 20°, для n = 0, n = 1 и n = 2, считая, как дано в таблице объемов, объем при 0° = 10000.

	n = 0	n = 1	n = 2
Объем при 6° =	9999	10006	10010
» 20° =	10016	10032	10044
Отношение =	1,0017	1,0026	1,0034

А отсюда находим, что при n = 0,58 отношение объемов = 1,0022, при n = 0,81 оно = 1,0024 и при n = 1,23 оно = 1,0028. Деля на эти числа s, получим уд. вес при 20°:

	n = 0,581.	n = 0,809	n = 1,231
s 20°/4° =	1,0109	1,0159	1,0221
n/(s — s_0) =	46,1	46,0	51,7

Отсюда (§ 21) получаем по данному n = 0,809, что при n = 1 s = 1,0159 + 0,191·0,0218 = *1,0201*, а по данному для n = 1,231 имеем для n = 1, 20°/4° s = 1,0221 — 0,231 · 0,0216 = *1,0171*, среднее = = *1,0186*, а по данным Кремерса должно ждать при n = 1 s = 1,0205, а потому из указанного разноречия, достигающего 0,0024 в величине

удельного веса, следует или сомневаться в верности чисел Бейльштейна, или в приложимости гиперболической формулы к слабым растворам, или, наконец, усомниться в числах Кремерса. Мы останавливаемся, ради примера, на упомянутом сомнении потому, что подобные сомнения представляются на каждом шагу при исследовании зависимости уд. веса от состава, а почтенные имена обоих наблюдателей, Кремерса и Бейльштейна, не дают возможности прямо предпочесть числа одного наблюдателя числам другого. Применяем прежде всего основной способ испытания достоинства наблюдений, а именно их стройность, которая, как выше указано, у Кремерса оказалась ясною из сличения чисел между собой. Если взять неисправленные числа Бейльштейна, то для:

$$c = 1{,}8884 \quad 2{,}6306 \quad 4{,}0$$

получаем

$$(d - 1)/c = 0{,}00699 \quad 0{,}00700 \quad 0{,}00625.$$

Следовательно, для чисел Бейльштейна не видно общей однообразной правильности, а это возбуждает сомнение в их верности. Оно не уменьшается при сличении для данных Ф. Ф. Бейльштейна значений $n/(s - s_0)$, выше сего приведенных. Они нанесены на диаграмму § 21 и очевидно из нее, что различие наблюдений Кремерса и Бейльштейна относится к числу таких, для которых следует ясно установить, у которого из наблюдателей вкрались ошибки. Так как у каждого наблюдателя может войти систематическая погрешность в ряд его чисел, напр., от неточности разновес, или термометра, или весов, или от анализа и т. п., то одна правильность в изменении ряда цифр не может служить критерием в их верности, а потому числа Кремерса, до их проверки другими способами, должны считаться еще не окончательными. Если же окажется, что у других наблюдателей отрывочные или систематические определения, произведенные в условиях, обещающих точность, согласны с Кремерсовыми, тогда только на них можно будет полагаться, тем более, что они обнимают собою почти всю шкалу растворимости поваренной соли. Так как эта глава назначается преимущественно для ознакомления с источниками и обработкой сырых данных наблюдений, то в ней и будут критически разобраны все, сколько-либо достоверные наблюдения над растворами поваренной соли, чтобы дать указание на то, какими способами мы извлекали из массы встречающихся наблюдений такие, которые достойны считаться наиболее вероятными и на которые потом можно опираться в исследовании. Поэтому мы еще возратимся к числам Бейльштейна.

Гуго Шифф в 1858—1860 годах поместил в «Анналах» Либиха (т. 107, стр. 293, т. 108, 326, т. 109, 325, т. 110, 67, т. 113, 183, 340) ряд статей, касающихся зависимости между составом и уд. весом растворов многих веществ и между прочим поваренной соли, для которой (как и для многих других) сам он сделал новые определения. Цель Шиффа — определить по уд. весу растворов уд. вес растворенной соли — плохо достижима для солей, именно потому, что в растворе, конечно, соль содержится в жидком уже виде, а ее обыкновенный вид

в отдельности, при обыкновенной температуре — твердый, следовательно в большинстве случаев нельзя проверить расчета с действительностью. Возможна проверка разве для солей, которых соединения с кристаллизационной водою легкоплавки. Приемы исследования Шиффа не отвечают правильным требованиям. Он прямо данные опыта, выразив состав процентами, p, интерполирует по параболической формуле ($d = 1 + ap + bp^2 + cp^3$), считая уд. вес воды = 1, довольствуясь даже для такого раствора, как спирт в воде, иногда двумя членами ($d = 1 - 0{,}00128\,p - 0{,}0000076\,p^2$), тогда как мои исследования («О соединении спирта с водою» 1865, стр. 114) над тем же предметом показывают, что не только члены до p^3, но даже до p^7 не выражают отношения состава к удельному весу сколько-либо удовлетворительно точно. Эти недостатки исследования Шиффа ясно видны в примере поваренной соли, потому что для ее растворов он дает три раза параболические формулы. В первой своей статье (том 107, стр. 305) Шифф выражает, на основании наблюдений Кремерса, плотность растворов поваренной соли так:

$$d = 1 + 0{,}00703\,p + 0{,}000018\,p^2 + 0{,}00000231\,p^3.$$

откуда выходит, что при $p = 100$, т. е. для самой соли, $d = 2{,}114$. Произведя сам новые определения, Шифф дает (т. 108, стр. 341) выражению вид:

$$d = 1 + 0{,}006533\,p + 0{,}00005785\,p^2 - 0{,}00000060073\,p^3,$$

откуда выходит, что при $p = 100$, $d = 1{,}6245$. В томе 113, стр. 185 дается еще третья формула:

$$d = 1 + 0{,}006716\,p + 0{,}00003609\,p^2,$$

откуда, при $p = 100$, $d = 2{,}0325$. В самых принципах исследования Шиффа очевидно имеется погрешность. Она состоит в том, что соль, напр. NaCl, растворяется только до насыщения, напр. до 30% и если даже в достаточной, по роду погрешностей, точности параболическое уравнение удовлетворяет опытным данным, все-таки его нельзя употреблять вне пределов опыта, т. е. для эксполирования, особенно столь далекого, как при переходе от 30% к 100%, пока не известно, что закон естественный в самом деле отвечает параболе. А это именно и делает Шифф. Впрочем, в самом эксполировании видно стремление Шиффа отыскать естественный закон, убеждение в котором может составиться через эксполирование, т. е. через вывод следствия, в пространстве вне пределов наблюдения. В параболическом выражении однако нет никаких признаков простого естественного закона зависимости d от p. В самом деле, если допустим гиперболическую зависимость d от n, а она, как мы это видели выше, близка к действительности, то можно показать, что параболическое выражение зависимости d от p будет высшего порядка, даже в пределе точности удельного веса $\pm 0{,}001$ (какой довольствуется Шифф в своем исследовании). Если $\frac{n}{s - s_0} = 43{,}99 + 0{,}98\,n$ (§ 21),

или общее $= 100\,A + Bn$, то, так как $n = 100/m$ (обозначения те же, как в § 14), $\frac{1}{s - s_0} = Am + B$ или в частности $= 0{,}4399 + 0{,}98$, а так как (§ 14) $n = \frac{p}{100 - p}\frac{1800}{M}$, где M есть частичный вес NaCl $= 58{,}5$, то получаем:

$$\frac{p}{s - s_0} = A\frac{M}{18}100 + \left(B - A\frac{M}{18}\right)p = 142{,}97 - 0{,}45p,$$

$$\text{или } \frac{p}{s - s_0} = a + bp,$$

где a и b суть два постоянных. Если мы определим отсюда s и разложим полученное выражение в строку по степеням p/a (строка будет сходящаяся, потому что p/a меньше единицы), то получим:

$$s = s_0 + \frac{p}{a} - b\left(\frac{p}{a}\right)^2 + b^2\left(\frac{p}{a}\right)^3 - b^3\left(\frac{p}{a}\right)^4 + \cdots$$

Так как $b = -0{,}45$ и $a = 142{,}97$, то член, содержащий p^3, даже при $p = 25\%$, будет не более, как 0,00098. Следовательно, если довольствоваться точностью $\pm 0{,}001$, надо применить гиперболическое выражение с двумя постоянными, или параболическое с тремя. Но мы видели, что гиперболическое выражение (второго порядка) с двумя постоянными отвечает наблюдению даже с точностью $\pm 0{,}0002$, а для выражения с этой степенью точности надо параболическое выражение уже четвертого или пятого порядка, т. е. с 5-ю или 6-ю постоянными. Отсюда логически верно заключать, что гиперболическое выражение проще и ближе к естественности, чем параболическое, и первое скорее допускает эксполирование, чем второе. Но как бы ни были пригодны гиперболическая или параболическая формулы для интерполирования, это не даст еще права применять их для эксполирования, потому что оно возможно только тогда, когда есть убеждение с разных сторон в том, что мы имеем дело не с простым применением геометрических начал к делу изучения природы, не с одним расчетом, а с действительным законом природы, точным, хотя бы только в первом приближении, каковы, напр., законы Гей-Люссака, Мариотта, Ома и др. Вот этого-то убеждения Шифф вовсе не искал, а потому погрешал принципиально. Неправильно ставя свою задачу, немудрено, что Шифф не мог притти к убедительным выводам.

Ради решения своей задачи Шифф произвел много новых определений уд. веса растворов. Состав их он находил сперва для крепкого раствора, затем его разбавлял определенными количествами воды и, когда доходил до известного разжижения, вновь анализировал раствор и таким образом для каждого раствора имел двоякий (конечно очень близкий друг к другу) состав: один, судя по анализу крепчайшего, другой — слабейшего раствора. Шифф, а за ним и мы даем, не входя в рассмотрение аналитических приемов, средний состав. Данные Шиффа (Liebig's Annalen, т. 108, стр. 341) приводим сперва (d) без всяких поправок (по отношению к пустоте и к воде при 4°), а потом исправленные (s) во всех отношениях, затем дан состав, выраженный в n, т. е. числом паев NaCl на 100 H^2O.

p 26,46	d $\frac{20°}{20°}$ 1,2021	n 11,071	s $\frac{20°}{4°}$ *1,1998*	$\frac{n}{s-s_0}$ 54,9
17,64	1,1599	**6 469**	*1,1278*	49,9
11 76	1,0847	**4 101**	*1,0827*	48,6
8,82	1,0617	**2 976**	*1,0598*	48,3
5,88	1,0402	**1 922**	*1,0383*	48,1
2,94	1,0201	**0,932**	*1,0183*	46,6

Последний столбец дает числа, которые нанесены на диаграмме § 21 вместе с данными других наблюдателей. Неправильности в ходе наблюдений по чертежу становятся очевидными. Для сравнения однако рассчитываем еще и удельные веса для целых n близких к наблюденным:

n =	**11**	**6**	**4**	**3**	**2**	**1**
s $\frac{20°}{4}$ =	*1,1988*	*1,1196*	*1,0808*	*1,0603*	*1,0399*	*1,0198*
	+ 0,0004	— 0,0010	+ 0,0010		+ 0,0021	

В последней строке указана разность данных Кремерса-Шиффа. Разность чисел для крепких растворов отвечает еще сумме наибольших возможных погрешностей обоих наблюдателей, но для n = 2 разность чересчур велика. Для слабых растворов числа Шиффа близки к данным Бейльштейна.

§ 23. В упоминавшемся не раз (§ 19) сочинении Герлаха (1859) приведены следующие данные прямых определений, сделанных для растворов, содержащих *ровно* 5, 10, 15, 20 и 25% NaCl. Уд. веса d даны для 15°, относя к воде тоже при 15°. Они затем исправлены на взвешивание в воздухе и отнесены к 20°/4°.

p **5**	d15°/15° 1,03624	n **1 619**	S 15°/4° 1.03536	s 20°/4° *1,0341*
10	1,07335	**3 419**	1 07244	*1,0708*
15	1,11146	**5,429**	1.11051	*1,1085*
20	1,15107	**7 692**	1,15009	*1,1478*
25	1,19228	**10,256**	1,19107	*1,1885*

В последнем столбце даны удельные веса только с 4 десятичными, потому что в верности и даже в надежности 5-й десятичной нет никакой уверенности по роду исследования, как видел сам Герлах (стр. 2 его сочинения). Цифры 5-го столбца получены из цифр предшествующего столбца через вычитание 5 k S_0, потому что разница температур = =5°, а на 1° удельный вес изменяется на k S_0. Что касается k, то оно должно быть взято при 17°,5, потому что это есть средняя температура между 15 и 20°, и потому из k для 0° и k для 20°, определяемых по таблице значений k (§ 20), находится k для 17°,5. Так находим, что при n = 10 искомое 10000 k = 4,3; для n = 8 (m = 12,5), k = = 4,0; для n = 4, k = 3,3; для n = 2, k = 2,7; для n = 1, k = 2,2; для n = 0, k = 1,7, все при 17°,5. А отсюда легко найти k, отвечающее n Герлаха. Так, напр., для n=1,6, 10000 k = 2,5, следовательно поправка = 5·0,00025·1,03 = 0,00129, а потому, если при 15° уд.

вес = 1,03536, то при 20° он = 1,03407. Найдя s, теперь легко уже по значению ds/dn определить, по данным Герлаха:

n =	2	3	5	8	10
$s20°/4° =$	*1,0421*	*1,0625*	*1,1007*	*1,1529*	*1,1846*
$n/(s - s_0) =$	45,66	46,73	48,83	51,75	53,67

Цифры последней строки, нанесенные на диаграмме § 21 (стр. 73), показывают большую стройность чисел Герлаха и их чрезвычайную близость к выводу из данных Кремерса. Но заметим, что числа этого последнего даны за несколько лет ранее, чем числа Герлаха, что Герлах, не описывая, как этого достигал, составлял растворы определенного процентного состава 5%, 10% и т. д., а при этом легче могут вкрасться некоторые погрешности, каких нет повода ждать у Кремерса.

Рассматривая расширение (§ 19), мы уже привели результаты, полученные Мариньяком в 1870 году для растворов поваренной соли, а потому здесь даем прямо уд. веса при 20°, исправленные самим автором во всех отношениях:

m =	12,5	25	50	100	200
n =	8	4	2	1	0,5
$s20°/4° =$	*1,15292*	*1,08207*	*1,04227*	*1,02069*	*1,00965*

Как и другие, данные эти нанесены на диаграмму в виде:

$n/(s - s_0) =$	51,73	47,73	45,44	44,58	43,90.

Для крепких растворов числа Кремерса и Герлаха сходятся в пределе возможных погрешностей с данными Мариньяка. В слабых же растворах замечается опять, хотя малая, но постоянная разность, однако совершенно в иную сторону, чем у Бейльштейна или Шиффа. Так, для n = 1 из данных Кремерса надо ждать s = 1,0205, по Бейльштейну в среднем 1,0186, по Шиффу 1,0198, а по Мариньяку 1,0207. Вся обстановка определений Мариньяка заставляет доверять его числам в большей мере, чем данным Бейльштейна или Шиффа, и только одно обстоятельство возбуждает некоторое сомнение: Мариньяк составлял растворы, содержащие определенные количества паев NaCl и H^2O, а это сопряжено с возможностью погрешности в составе. То же замечается у Томсена, Бендера и Николя, доставивших ряд определений, подобных Мариньяку.

Томсен единовременно с Мариньяком в 1870 г. (см. Berl. Ber. и Pogg. Ann. 1871, Bd. 142) исследовал теплоемкость и плотность многих растворов и между ними NaCl. Его данные, взятые из его Thermochemische Untersuchungen (1882), т. 1, стр. 48, даны для температуры («около», как он сам говорит, стр. 46) 18° и отнесены к воде 18°, на воздушное взвешивание, по всей вероятности, не исправлены. Состав выражен формулой $NaCl + mH^2O$. Сырые числа даны в 1-м и 2-м столбцах, в следующих исправлены по отношению к 20°/4°.

m = 10	18°/18°	1,1872	n = 10	s20°/4° = 1,1844
20		1,1033	5	1,1009
30		1,0719	3,33	1,0697
50		1,0444	2	1,0426
100		1,0234	1	1,0215
200		1,0118	0,5	1,0101

Поэтому имеем из данных Томсена:

n =	0,5	1	2	3	5	10
s20°/4 =	*1,0101*	*1,0215*	*1,0426*	*1,0631*	*1,1009*	*1,1844*

Данные Томсена для малых концентраций не только выше Кремерса, но выше чем у Мариньяка, так что по отношению к этим числам наблюдения Томсена еще более увеличивают сомнение, а не уменьшают его.

§ 24. Николь в 1881—83 гг. дал в Proceedings of the Royal Society of Edinburgh (1881—82, p. 823), в Journal of the Chemical Society (1883, March) и в Philosophical Magazine (1883, August, p. 122 и 129) ряд определений плотностей растворов NaCl. Они внесены в двух первых столбцах, а в следующих приведены к 20°/4°, считая (как надо думать), что поправка на взвешивание в воздухе сделана уже самим автором:

p = 20,95	d 20°/20°	1,15711	n = 8,15	s 20°/4° *1,1551*
14,44		1,10664	5,19	*1,1047*
7,40		1,05339	2,46	*1,0516*

n = 1	d 20°/20°		1,02238
5		(2)	1,1[illegible]277
0,5		(5)	1,01145
1		(3)	1,02255
2		(3)	1,043[illegible]3
4		(6)	1,08408
5			1,1[illegible]276
5			1,10292
2,5			1,05426
2			1,04396
1			1,02259

Взято среднее из них и получено:

n =		s 20°/4	
	0,5		*1,0097*
	1		*1,0208*
	2		*1,0421*
	2,5		*1,0524*
	4		*1,0822*
	5		*1,1008*

В последнем столбце даны средние, исправленные s, принимая во внимание число наблюдений, данное в скобках перед удельным весом, если он сам есть среднее из нескольких данных. В выводе удельные веса даны с 4 десятичными, потому что в 4-й уже есть погрешность,

как видно из данных разновременных определений. Приводя первые три данные на основании ds/dn, к n = 8, 5 и 2 и приняв опять во внимание число наблюдений, имеем из данных Николя:

n =	0,5	1	2	4	5	8
s 20°/4° =	*1,0097*	*1,0208*	*1,0421*	*1,0822*	*1,1008*	*1,1526*
$n/(s - s_0)$ =	43,87	44.44	45,66	47,68	49,27	51,85

Из сравнения по диаграмме § 21 очевидно, что наблюдения Николя дали числа очень близкие к Кремерсу, Герлаху и Мариньяку.

Бендер в Wiedemann's Annalen 1883 г. (т. 20, стр. 560) дает для 15°/4° удельные веса растворов NaCl и выражает состав числом q′ граммовых частиц, содержащихся в литре, т. е. в 1000 s *г* раствора. Бендер дает числа, исправленные во всех отношениях, для 15° (они приведены в двух первых столбцах), из них он выводит зависимость S от q′, а именно:

$$S\ 15°/4° = 1{,}001020 + 0{,}039651\ q' - 0{,}000429\ q'^3.$$

Это выражение, очевидно, неудовлетворительно во всех отношениях, потому что при q′ = 0, т. е. для воды S 15°/4° = 0,99915, а не 1,00102, как дает равенство.

q′ =	S 15°/4° =	n =	s 20°/4° =
1	1,0401	**1,834**	*1,0387*
2	1,0788	**3,743**	*1,0771*
3	1,1164	**5,739**	*1,1143*
4	1,1522	**7,841**	*1,1499*
5	1,1888	**10,041**	*1,1862*

Для получения n из q′ по § 14 имеем n = q′ 30,77/ (17,094 S — q′). По этим данным Бендера, пользуясь значениями ds/dn (§ 21), получаем:

n =	**2**	**4**	**6**	**8**	**10**
s 20°/4° =	*1,0422*	*1,0821*	*1,1189*	*1,1525*	*1,1856*
$n/(s - s_0)$ =	45,67	47,73	49,75	51,88	**53,34**

Для малых концентраций числа Бендера очень сходны (см. диаграмму § 21) с числами Мариньяка; с числами Николя также сходство разительно, а потому числа этих последних приобретают особое значение.

Из систематических данных о плотностях растворов NaCl разных крепостей нам остается еще сказать о наблюдениях Ф. Кольрауша и Гротриана (F. Kohlrausch und O. Grotrian, Poggendorff's Annalen 1875, т. 154, стр. 215). Они составляют начало длинного ряда исследований этих ученых касательно электропроводности растворов, при чем надо было знать плотность растворов и их составов. [1] Состав выражен процентами, а уд. веса исправлены во всех отношениях, т. е. на отношение к пустоте и к воде при 4°, но даны при разных температурах, которые и обозначены при удельном весе. По этим данным рассчитываем n и s по способам, выше сего упомянутым.

[1] Анализирован один крепкий раствор, прочие синтезом.

p = 4,97	t = 17°,3	St/4° = 1,0345	n = **1,609**	s 20°/4° = *1,0338*
9,81	16,2	1,0699	**3,347**	*1,0687*
15,00	16,9	1,1091	**5,428**	*1,0979*
19,80	16,9	1,1466	**7,674**	*1,1452*
23,86	17,5	1,1792	**9,637**	*1,1779*

Отсюда, по данным Кольрауша и Гротриана, находим:

n = **2**	**3**	**5**	**8**	**10**
s 20°/4° = 1,0419	1,0618	1,0901	1,1506	1,1835

Отступления от согласных между собой данных Кремерса, Мариньяка и Николя здесь так значительны, что надо подозревать какую-либо неверность в анализе, без чего нельзя объяснить, напр., то, что здесь для n = 8 получено 1,1506, тогда как Мариньяк, Николь, Герлах и Бендер дают 1,1526—1,1529. На основании этого разбираемые данные далее я считаю невозможным принимать в соображение при выводе вероятнейших плотностей. При этом считаю уместным поставить на вид, что исследования Кольрауша и Гротриана, как и Бейльштейна, имея предметом другие свойства растворов, нуждались в плотностях и составе только как в побочных данных, а потому если бы существовали достоверные выводы, какие мне и желательно доставить, они, по всей вероятности, и не были бы сделаны. Доныне разбор данных и выбор из них достоверных требуют столько труда и времени, что выгоднее сделать новые наблюдения. Но, вводя новые ряды чисел, подобные, как бы случайные, наблюдения не только не дают ничего нового, а лишь запутывают отыскание действительности. До тех пор, пока из массы наблюдений не будут исключены ясною критическою оценкою невыгодные к выводу данные, нельзя надеяться добраться до действительности, и я, разбирая подробно пример поваренной соли, имею целью именно показать, чем приходилось мне руководствоваться, устраняя одни и оставляя другие данные.

§ 25. Предшествующие данные показывают, что при средних концентрациях лучшие наблюдатели весьма согласны между собой, а именно редко разноречия превышают в удельном весе возможную погрешность ±0,0003. Но этого, как мы видели, нельзя сказать о растворах малой и наибольшей крепости, а потому я остановлюсь теперь на тех данных, которые даны другими наблюдателями именно для таких концентраций, хотя бы это и были отрывочные наблюдения.

Педж и Кейтлей (D. Page and A. D. Keightley) в 1872 г. сообщили в журнале Лондонского Химического Общества (Journ. of the Chemical Society, p. 566—570) свои наблюдения над насыщенными растворами нескольких солей, встречающихся на заводе, переделывающем чилийскую селитру $NaNO^3$ в обыкновенную KNO^3. Они заметили, что, насыщая при 15°,6 воду поваренной солью, получается раствор, содержащий на 100 воды 35,76 NaCl и имеющий плотность при 15°,6/15,°6 от 1,20419 до 1,20403, в среднем 1,20411. Если же воду насыщать при 100° поваренной солью, то после охлаждения до 15°,6 получается раствор, содержащий 36,26 NaCl на 100 воды и имеющий плотность в сред-

нем 1,20920 при 15°,6/15°,6. Не останавливаясь на самом по себе наблюдении Педжа и Кейтлея,[1] возьмем их числа для нашей цели. Они дают, предполагая, что поправка на пустоту не была сделана:

c = 35,76	d 15°,6/15°,6 = 1,20411	n = **11,003**	s 20°/4° = 1,20040
36,26	1,20920	**11,157**	1,20548

Отсюда, пользуясь (§ 21) значениями ds/dn, имеем для n = 11 из первого данного уд. вес 1,20036, из второго 1,20319. Но последнее, отвечая ненадежному и невыясненному отношению, не заслуживает пока особого внимания, первое же число, хотя и меньше второго, все же гораздо больше числа Кремерса 1,1994. Герлах для насыщенного раствора дает при 15°/15° плотность 1,20433 и выводит содержание p = 26,395, а потому c = 35,86. Мишель и Крафт (§ 4) дают для насыщенного раствора плотность при 15°/15° = 1,20715. Отсюда видно, что вопрос об уд. весе насыщенного раствора остается, до новых определений, не решенным, а потому данное для n = 11 должно считать не установленным с достаточной прочностью.

За последнее время Андрее в Journal f. pract. Chemie 1884 г. (Bd. 30, p. 205) вновь исследовал насыщенные растворы поваренной соли. Средний вывод его определений ниже сего приведен; но я над ним не считаю надобным останавливаться, особенно потому, что исследование явлений насыщения не входит в предмет этого исследования,[2] а также по той причине, что в определении удельного веса я не нашел достаточно полных указаний условий опыта. Из данных Андрее следует однако, что при 20° насыщенный раствор содержал 26,37% соли (n = 11,02; m = 9,07; c = 35,83) и имел уд. вес при 20°/4° = 1,2003 а по Герлаху при 15° p = 26,395, и уд. вес этого раствора, насыщенного при 15°, при 20°/4° = 1,20433 — 0,00102—0,00213 = 1,2012, что довольно далеко от данного Андрее, а потому его числа не устраняют разноречий.

Темпер. насыщения t	Уд. вес при t/4° (Андрее)	На 58,51 ч. соли воды:	Темпер. насыщения t	Уд. вес при t/4° (Андрее)	На 58,51 ч. соли воды
15°	1,20251	163,62	50°	1,18753	159,56
20	1,20034	163,32	60	1,18333	157,88
30	1,19602	162.39	70	1,17918	155,98
40	1,19176	161,09	80	1,17506	153,98

Фавр и Вальсон (Comptes rendus 1873, т. 77, стр. 802 и 907) произвели и целый ряд определений для соляных растворов, составленных из 1000 *г* воды и граммового эквивалента солей. Так, для раствора, содержащего 58,5 *г* NaCl на 1000 *г* воды, они дают плотность 1,0396. Температура не указана, но так как для других хлористых металлов

[1] Разница, быть может, зависит от содержания посторонних солей или воздуха и CO^2 в обыкновенной воде, предполагая, что они удалены при 100°. Гораздо вероятнее однако, что здесь имеется явление временного перенасыщения раствора.

[2] Заслуживая, конечно, большего внимания для теории растворов.

она дана в 15°, то можно думать, что и данная плотность относится к 15°/15°. Предполагая далее (опять нет указания), что на взвешивание в воздухе поправка не сделана, получается уд. вес при 20°/4° = = 1,0373, а n = 1,800, откуда при n = 2 получается 20°/4° = 1,0415. Число это, будучи ниже чисел Кремерса, Герлаха, Мариньяка, Томсена, Николя и Бендера, все же выше числа, данного Шиффом, а потому ничего не прибавляет к разъяснению сомнений, касающихся слабых растворов поваренной соли, тем более, что условия опыта не достаточно указаны.

Оствальд, ныне профессор Рижского технологического института, в Poggendorff's Annalen 1876, Ergänzungsband VIII, S. 154, описывает, что имел раствор едкого натра состава $Na^2O + 102{,}5H^2O$. В 1000 объемах или 1040, 51 *г* этого раствора содержалось, судя по формуле, столько металлического натрия, что из него получается 63,872 *г* NaCl. Затем Оствальд приготовил такой раствор HCl, который насыщал в точности равный объем упомянутого раствора едкого натра и имел плотность 1,01653. Следовательно 1000 об. соляной кислоты весили 1016,53 *г*, а после смешения равных объемов получилось 2057,04 *г* раствора поваренной соли, содержащего, очевидно, столько же натрия, сколько было во взятом едком натре, т. е. 63,872 *г* NaCl, а потому состав полученного раствора был $NaCl + 101{,}4H^2O$, а удельный вес раствора, по определению Оствальда, был при 20°/20° = = 1,01931, что дает, считая, что поправки на взвешивание в воздухе не было, s 20°/4° = *1,0752*, при n = 100/101,4 = 0,986. Эти числа дают s 20°/4° = *1,0778* при n = 1. Этот удельный вес настолько ниже, чем у Мариньяка, Томсена, Николя и даже Шиффа, что в сложных определениях Оствальда должно предполагать где-либо довольно значительную погрешность или неполную чистоту едкого натра. Допустив даже, как кажется на первый раз, что состав полученного раствора был $NaCl + 102{,}5\ H^2O$, получим, при n=1, s 20°/4°=1,0181— все же чересчур низкий удельный вес.

Продолжая в 1877 г. свои объемно-химические исследования, Оствальд в Journal für practische Chemie, т. 16, стр. 385 дает объем одной весовой части раствора NaCl, или 1/d = 0,979553 или d 20°/20° = = 1,02087, когда в 100 *г* раствора содержится полчастицы или 29,25 *г* NaCl. Этот состав отвечает n = 0,933, а указанный удельный вес, исправленный уже на пустоту, дает s 20°/4° = 1,0191, а потому для n = 1 это наблюдение Оствальда дает число s 20°/4° = *1,0206* — уже близкое к данным других лучших наблюдателей, а потому его мы примем при выводе во внимание.

Тот же Оствальд в 1878 г. вновь исследовал объемные изменения, отвечающие насыщению кислот щелочами (J. f. pr. Ch., т. 18, стр. 328). Раствор едкого натра содержал граммовую частицу в 1000 *г* раствора, т. е. 4% NaHO и имел d 20°/20° = 1/0,956632 = 1,04533. Раствор HCl содержал также граммовую частицу на 1000 *г* или 3,65%, а его плотность была при 20°/20° = 1/0,982405 = 1,01791. Для насыщения 100 *г* раствора едкого натра очевидно пошло 100 *г* раствора соляной кислоты и получился раствор, содержащий 2,925% NaCl,

n = 0,933, а плотность при 20°/20° = 1/0,979137 = 1,02131 или s 20°/4° = = *1,0.954*. Отсюда, при n = 1, s 20°/4° = *1,0210*. Среднее из двух последних определений Оствальда дает s 20°/4° = *1,0208*, при n = 1, что почти тождественно с данными Мариньяка и Николя.

Из достоверных наблюдений над слабыми растворами поваренной соли нам остается сказать еще о данных Розетти,[1] которые суть:

p =	0,5	1	2	3	4	6
d 0°/0° =	1,003925	1,007634	1,015366	1,023530	1,030669	1,045975

Вероятно автор сделал уже поправку на взвешивание в воздухе, а потому делаем сперва перевод на отношение к воде при наибольшей плотности, а состав выражаем в числе паев n NaCl на 100 H^2O:

n =	0,155	0,311	0,628	0,952	1,282	1,964
S 0°/4° =	1,00380	1,00750	1,01524	1,02340	1,03054	1,04584
n/(S — S_0) =	39,4	40,7	40,9	40,4	41,8	42,7

Для удельных весов даем только 5 цифр, потому что и в 5-й вероятно уже есть погрешность, а величины последней строки получены, считая удельный вес воды при 0° S = 0,99987. Приведенные числа содержат некоторые неправильности, которые сглаживаются, допустив, что

$$n/(S - S_0) = 39{,}5 + 1{,}6\,n \quad \ldots\ldots\ldots \qquad (a)$$

Вычисляя по этой формуле удельные веса, получаем наибольшее уклонение для n = 0,952, потому что вычисленное по (a) значение = = 1,02309, а наблюденное 1,02340. Однако и здесь разность мало превосходит возможную обычную погрешность ±0,0003. Для крайних же значений n отступления ничтожно малы. Так, для n = 1,964 формула (a) дает s = 1,04597, так что разность от опыта не более 0,00013. Для n = 0,155 формула дает s = 1,00377, т. е. отступает от наблюдения только на 0,00003. Следовательно, равенство (a) можно считать выражением данных Розетти для 0°. Из формулы (a) следует, что:

n =	0,5	1	2
S 0°/4° =	1,01228	1,02422	1,04671

Теперь нам должно узнать изменение удельного веса при переходе от 0° к 20° при данных значениях n. Но здесь влияние температуры значительно, а величины k быстро меняются как с t, так и с n, а потому необходимо сделать особый расчет. Для него воспользуемся данными самого Розетти, который показал, что для вышенаписанных концентраций, т. е. для:

n =	0,155	0,311	0,628	0,952	1,282	1,964
t_1 =	+3°,00	+1°,77	—0°,50	—3°,24	—5°,63	—11°,04

[1] По особой случайности приводимые числа взяты мною не прямо из оригинала, как я это делаю всюду, где особо не указываю, а из Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chemie 1877, Bd. I, 1 Abt., S. 426.

где t_1 есть температура наибольшей плотности. Так как при n = 0, т. е. для воды, $t_1 = 4{,}0°$, то

$$(t_1 - 4)/n = -6{,}45 \quad -7{,}17 \quad -7{,}29 \quad -7{,}60 \quad -7{,}51 \quad -7{,}67$$

Эти числа достаточно хорошо выражаются равенством

$$(t_1 - 4)/n = -6{,}9 - 0{,}4\,n \ldots\ldots\ldots \qquad (б)$$

Вычисленные значения очень близки к действительным, даже при n = 0,155, потому что (б) дает $t_1 = +2{,}92$, вместо +3,0, а при n = = 1,964 получается по (б) $t_1 = -11°{,}10$, а наблюдение дает —11°,40. Следовательно, уравнение (б) дает те температуры, соответственные n, при которых определитель расширения = 0, потому что при k = 0 плотность будет наибольшая, так как производная от выражения плотности по t или ds/dt при наибольшей плотности = 0, а так как эта производная = $-s_0\,k$, то тогда и k = 0. Отсюда находим, что k = 0 для

n =	0,5	1	2
при t_1 =	+0°,45	—3°,30	—11°,40

Теперь мы имеем для n = 2 (§ 20):

t =	—11°,04	0°	20°
10000 k =	0°	1,42	2,95

$$10000\,k = 1{,}42 + 0{,}1071\,t - 0{,}001532\,t^2$$

А мы знаем, что $ds/dt = -kS_0$, а s_0 для n = 2 равно 1,04671, следовательно, подставляя и интегрируя, получаем:

$$S = 1{,}04671\left(1 - \frac{1{,}42\,t + 0{,}05355\,t^2 - 0{,}000511\,t^3}{10000}\right)$$

Отсюда при t = 20° значение $s\,20°/4° = 1{,}04192$. Это число тождественно с данными Кремерса и близко к данным Николя, Бендера и Мариньяка. Точно так же имеем для n = 1:

t =	—3°,3	0°	20°
10000 k =	0	0,57	2,50

Откуда: $10000\,k = 0{,}57 + 0{,}162\,t - 0{,}00382\,t^2$

$$S = 1{,}02422\left(1 - \frac{0{,}57\,t + 0{,}081\,t^2 - 0{,}00109\,t^3}{10000}\right)$$

А отсюда для n = 1, при t = 20°, значение $s\ 20°/4° = 1{,}02064$. Данные Мариньяка (§ 19) для m = 200 или n = 0,5 прямо дают разность удельного веса при 0° и 20° = 0,00246, а потому по данным Розетти при n = 0,5 $s\ 20°/4° = 1{,}01228 - 0{,}00246 = 1{,}00982$. Числа

Никсля и Мариньяка весьма близки к этому. Итак данные Розетти сводятся к следующему выводу:

n =	0,5	1	2
$s\,20°/4° =$	*1,0098*	*1,0206*	*1,0419*
$n/(s - s_0) =$	43,48	44,84	45,87

§ 26. Теперь, когда мы познакомились с важнейшими данными для растворов поваренной соли и сделали возможным их сравнение, мы можем приступить к выводу средних из собранных чисел. Прежде всего сопоставим вместе рассмотренные наблюдения, сколько-либо удовлетворительные,[1] относя удельные веса к 20°/4°, а состав выражая формулою $nNaCl + 100\ H^2O$:

n =	0,5	1	2	4	6	8	10	11
Кремерс	—	—	1,0419	1,0816	1,1186	—	—	1,1994
Бейльшт.	**1,0091**	**1,0186**	—	—	—	—	—	—
Шифф	—	**1,0198**	**1,0399**	**1,0808**	**1,1196**	—	—	1,1988
Герлах	—	—	1,0421	—	—	1,1529	1,1846	—
Мариньяк	1,0097	1,0207	1,0423	1,0821	—	1,1529	—	—
Томсен	**1,0101**	**1,0215**	**1,0426**	—	—	—	**1,1844**	—
Николь	1,0097	1,0208	1,0421	1,0822	—	1,1526	—	—
Бендер	—	—	1,0422	1,0821	1,1189	1,1525	1,1856	—
Педж и К.	—	—	—	—	—	—	—	1,2004
Оствальд	—	1,0208	—	—	—	—	—	—
Розетти	1,0098	1,0206	1,0419	—	—	—	—	—

Те из наблюдений, которые, судя по вышеизложенному, оказываются или недостаточно точно описанными, или вообще мало надежными, напечатаны особым шрифтом и не приняты далее для вывода. Сюда относятся числа Бейльштейна, которые ниже всех других, числа Томсена, которые выше других до n = 2, и числа Шиффа для низших n, потому что они вообще идут неправильно и в большинстве случаев ниже прочих. Из остальных чисел, вообще между собой согласных, берем среднее, которое и составляет цель наших розысканий. Среднее брать из таких, как вышеуказанные, наблюдений законно не только потому, что нет особых критериев для предпочтения одних чисел другим, не только потому, что разноречия редко превышают предел возможных ошибок точных наблюдений(а нормальных — еще нет), но и потому, что в среднем сглаживаются особенности отдельных наблюдателей, [2] а также и потому, что цель вывода этих средних состоит в их дальнейшей обработке, которая должна окончательно

[1] Мы не приводим однако таких данных, как фон-Наумана, или Кольрауша и Гротриана, или Мищеля и Крафта и т. п., потому что есть масса наблюдений несомненно лучшего качества.

[2] Так, числа Кремерса ниже чисел Мариньяка.

сгладить индивидуальные неточности отдельных наблюдений. Эти средние суть:

n	s (20°/4°)	n/(s — s_0)	n	s (20°/4°)	n/(s — s_0)
0,5	*1,0097*	43,86	6	*1,1188*	49,79
1	*1,0207*	44,64	8	*1,1527*	51,81
2	*1,0421*	45,66	10	*1,1851*	53,53
4	*1,0820*	47,79	11	*1,1995*	54,72

§ 27. Этот средний результат лучших наблюдений, сделанных до сих пор для растворов поваренной соли, содержит, однако, еще некоторую погрешность в удельном весе. Она, вероятно, не превосходит в среднем ±0,0002, но весьма неодинакова для отдельных чисел, например, для n = 10 и 11 она, конечно, больше, чем для n = 1 или 2. По этой причине способ наименьших квадратов, основанный на том допущении, что вероятные погрешности всех опытных данных одни и те же, здесь мало применим. А между тем, если бы найти общее выражение всем числам в пределе вероятных погрешностей наблюдений, то через то можно было бы сгладить отступления от действительности, еще встречающиеся в средних числах. Легко показать, что параболическое выражение может доставить этот результат только при значительной степени от n. Возьмем для этого уд. веса при равных расстояниях n и выпишем соответственные разности $\Delta_1 \Delta_2$... Если бы, напр., вторые разности были одинаковы, в пределе возможных ошибок ±0,0002, то было бы достаточно 2-й степени n для зависимости s от n, и Δ_2 была бы величиной почти постоянной. Прилагаемое сопоставление показывает, что этого не достигаем даже при Δ_3.

n =	0	2	4	6	8	10
s =	0,9983	1,0421	1,0820	1,1188	1,1527	1,1851
$10000\Delta_1$ =	438	399	368	339	324	
$10000\Delta_2$ =		— 39	— 31	— 29	— 15	
$10000\Delta_3$ =		8	2	14		

Следовательно, только парабола высокого (3-го) порядка может удовлетворить пределу точности наблюдений. Подобное же заключение выведено было мною для спиртовых растворов. Если вместо s возьмем 1/s, т. е. объемы, отвечающие единице веса, то получаем такой же результат. То же самое относится до удельных объемов, т. е. частных из веса, соответствующего формуле, на удельный вес. [1]

[1] Удельные объемы P/s суть:

n =	0	2	4	6	8	10
P/s	1803,1	1839,5	1879,6	1922,6	1967,4	2014,0
Δ_1	36,4	40,1	43,0	44,8	46,6	

Эти первые разности отвечают объему двух частиц соли в растворе, если счесть объем воды неизменным. Отметим повторяющийся факт, для слабых растворов, приближения объема частицы растворенной соли к объему частицы растворяющей

На основании этого очевидно, что параболические выражения не представляют простоты, а потому я не стану применять этих выражений для расчета совокупности данных, полученных для растворов. Проще дело представляется, когда допустим гиперболическую зависимость s от m, при чем асимптотою является уд. вес воды s_0:

$$s = s_0 + \frac{100}{Am + B\,100},$$

потому, что при $m = \infty$ удельный вес становится $= s_0$. Очевидно, что другая асимптота, если A и B положительные, будет отвечать отрицательному m, а именно тому, при котором $Am + 100B = 0$. Если вместо m подставим n (по равенству $n = 100/m$), то гиперболическое выражение примет вид : $s = s_0 + n/(A + Bn)$. У этой гиперболы одна асимптота отвечает $n = \infty$ и имеет ординату $s = s_0 + 1/B$, т. е. уд. вес растворенного в воде тела, а другая асимптота опять соответствует такому, невозможному в действительности, отрицательному значению n (если A и B положительны), при котором $A + Bn = 0$. Для поваренной соли мы испытаем применимость гиперболического выражения и затем остановимся над его значением в истории и теории предмета.

§ 28. Для испытания, гиперболическое выражение удобнее всего представить в виде:

$$n/(s - s_0) = A + Bn,$$

потому что величины $n/(s - s_0)$ найдутся из опыта: они и даны в последнем столбце предшествующей таблицы (§ 26), они должны, если справедливо гиперболическое выражение, представлять прямую линию. Для наглядности в § 21 приведена диаграмма, в которой абсциссы суть n, а ординаты $n/(s - s_0)$. Точки средних данных действительно располагаются почти по прямой и теперь остается убедиться, достаточно ли, в пределах точности опыта, удовлетвориться прямою. Для нахождения постоянных A и B здесь опять не следует применять способ наименьших квадратов, потому что сами s определены не с оди-

---

воды. Данные первые разности нашей таблицы отвечают объему двух частиц соли; а потому при

n	1	3	5	7	9
объем NaCl в растворе	18,2	20,1	21,5	22,4	23,3

Объем частицы воды 18,03, а соли (считая уд. вес 2,16) 27,1. Следовательно объем соли в растворе как бы возрастает по мере концентрации от объема частицы воды до объема в отдельности взятой соли. При взгляде на это, невольно рождается гипотеза о природе растворов, но мы воздерживаемся от нее, считая наиболее важным первоначально собрать и обработать фактический материал. Лишь с его совокупностью, по моему мнению, возможна выработка сколько-либо достоверной гипотезы о растворах, природа которых не может быть понятою с теми статическими представлениями, какие еще господствуют в химии, здесь необходима динамическая гипотеза, подобная прилагаемой для газов, ибо растворенное тело так же рассеяно в растворителе, как газ в пространстве, и для понимания диффузии и насыщения — двух основных качеств растворения — нельзя избежать допущения движения в массе, на вид покоящейся, необходимо признать подвижное равновесие там, где принимают лишь статическое.

наковой точностью, а потому значения $n/(s - s_0)$, при разных n, будут не одинаково точно определены: при малых n и близ насыщения ($n = 11$) с меньшей точностью, чем при средних. Сверх того, слие при $n = 1$ увеличим уд. вес на $+0{,}003$, то для $n/(s - s_0)$ вместо 44,64 получим 44,05, а если при $n = 10$ также удельный вес увеличим на $+0{,}0003$, то вместо 53,53 получим 53,36, т. е. в первом случае изменение $= 0{,}59$, а во втором только 0,17. А потому для получения вероятнейших A и B я поступаю следующим образом. Два крайних данных, для $n = 0{,}5$ и $n = 11$, совершенно исключаются, как мало надежные; остальные шесть определений $n/(s - s_0)$ предшествующей таблицы (§ 26) разделены на две части, по три в каждой и для каждой части найдены среднее значение n и средние $n/(s - s_0)$. Очевидно, что если справедливо прямолинейное выражение, прием будет верен в принципе. Так получено:

$n =$	2,333	8
$n/(s - s_0) =$	46,03	51,71

Эти числа удовлетворяют равенству:

$$n/(s - s_0) = 43{,}69 + 1{,}002\,n.$$

Наибольшее отступление от опыта получаем для $n=10$, потому что тогда по формуле $s = 1{,}1845$, а среднее, полученное из данных Бендера и Герлаха $= 1{,}1851$, но если взять среднее из определений Герлаха и Томсена, то получится именно 1,1845. По этой же формуле для $n=8$ вычисляется уд. вес 1,1530, а он, по всей вероятности, выше действительного, потому что у всех наблюдателей получено меньшее число и весьма невероятно, чтобы все они сделали погрешность в одну сторону. Данное для $n=10$ увеличило вывод для всех n к нему близких, а потому, видя, что оно велико (т. е. число Бендера для $n = 10$ исключается), мы ставим на его место 1,1845 (Томсен, Герлах), и тогда получаем основные данные для

	$n =$	2,333	8
	$n/(s - s_0) =$	46,03	51,77
I	$n/(s - s_0) =$	43,666 + 1,013 n	

n	Уд. вес по опыту	Уд. вес по формуле	Разность / 10000	n	Уд. вес по опыту	Уд. вес по формуле	Разность / 10000
0,5	1,0097	1,0096	+ 1	6	1,1188	1,1188	0
1	1,0207	1,0207	0	8	1,1527	1,1528	— 1
2	1,0421	1,0421	0	10	1,1845	1,1842	+ 3
4	1,0820	1,0821	— 1	11	1,1995	1,1990	+ 5

Для всех данных, кроме двух последних, формула дает удельные веса, наилучшим образом согласные со средним выводом. Только для $n=10$ и $n=11$ получились довольно значительные разности. Для $n=11$ полученное число находится, однако, в пределе чисел, выводимых из

определений Педжа и Кейтлея, Шиффа и Кремерса, но для n = 10 получается число меньшее, чем у Герлаха, Томсена и Бендера. Однако, если из определений Кремерса (§ 21) расчесть уд. вес для n = 10, то получается 1,1842, а потому нельзя из-за довольно разноречивых чисел для n = 10 отрицать применимость найденного равенства к выражению действительности. Во всяком случае числа, полученные по этому равенству, не хуже, а вероятно лучше прямых отдельных и средних данных опыта, особенно при всех n менее 10 и более 1. Притом все числа Мариньяка и Николя оказываются на столько близкими к выводу, что разность нигде не превосходит возможной погрешности $\pm$ 0,0002 в уд. весе, а числам первого можно особо доверять по его приемам наблюдения; числа же второго составляют среднее из нескольких наблюдений.

Поэтому, пока нет новых, лучших наблюдений, не возбуждающих сомнений, особенно же пока данные для очень малых концентраций и для самых крепких растворов не установлены с положительностью, зависимость уд. веса от состава растворов NaCl, *в пределе точности существующих наблюдений*, может быть выражаема гиперболическим равенством. Но спрашивается: какой смысл имеет подобная форма выражения зависимости уд. веса от состава и можно ли считать подобную форму за удовлетворяющую совокупности известных данных для других растворов? Часть этих вопросов мы рассмотрим в следующих главах, а теперь обратим внимание только на некоторые стороны предмета, относящиеся к гиперболическим формулам.

Прежде всего должно заметить, что гиперболическая зависимость может быть ясно открыта (если она отвечает действительности) при всяком способе выражения состава. Например, если выразить состав формулой $NaCl + mH^2O$, то, если $n/(s - s_0) = A + Bn$, получаем:

$$1/(s - s_0) = 0{,}01\ Am + B$$

потому что $n = 100/m$. Значит — выразим ли мы состав при некотором постоянном количестве воды, или при некотором (пайном или каком ином) постоянном количестве растворенного вещества — все равно гиперболическое выражение будет прилагаться. Такое же гиперболическое выражение получается и при выражении состава процентами, потому что $n = \frac{100\,nM}{1800 + nM}$ (§ 14). Так, если для растворов поваренной соли выразить состав процентами, то из I следует:

$$\frac{p}{s - s_0} = \frac{100}{30{,}77}\ 43{,}666 - \left(\frac{A}{30{,}77}\ 1{,}013\right) p = 141{,}91 - 0{,}406\ p,$$

где 30,77 = весу 100 H^2O или 1800, деленному на частичный вес NaCl = 58,5. Это же самое отношение можно выразить равенством:

$$\frac{s - s_0}{p} = \frac{1}{141{,}91} + \frac{0{,}406}{141{,}91}(s - s_0) = 0{,}007047 + 0{,}00286\ (s - s_0).$$

Отсюда находим процент по удельному весу:

$$p = \frac{s - s_0}{0{,}007047 + 0{,}00286\ (s - s_0)}.$$

что и надо знать в практике. Словом, при различных способах выражения состава, гиперболическая зависимость выступает ясно, не происходит усложнений, какие, например, получались бы, если бы зависимость выразить параболически.

Геометрическое удобство гиперболической формулы видно и в том, что если она отвечает безводному веществу, то будет отвечать и любому его соединению с водой, т. е. станет соответствовать и смешениям воды с некоторым определенным раствором. Объясним это на примере из растворов поваренной соли. Для этого изобразим состав растворов $NaCl + mH^2O$, тогда, как мы видели:

$$1/(s—s_0) = 0{,}43666m + 1{,}013.$$

Возьмем теперь за исход растворов $NaCl\ 10H_2O$ и выразим состав растворов $NaCl\ 10H^2O + m_1H^2O$. Очевидно, что $m_1 = m - 10$, а потому удельные веса растворов будут отвечать выражению:

$$1/(s—s_0) = 0{,}43666\ (m_1 + 10) + 1{,}013 = 0{,}43666m_1 + 5{,}380.$$

Следовательно, если гиперболическое выражение прилагается к водному соединению, оно прилагается и к безводному и наоборот. Это дает возможность испытывать его применимость к смесям крепкого спирта с водой по исследованиям Гильпина и Благдена.[1] Уд. веса отнесены к воде при 60° Ф, исходный спирт имел уд. вес 0,8250 при 60°/60° Ф. Когда на 100 весовых частей этого спирта взяты были весовые количества m′ воды, тогда получились следующие плотности d при 60°/60° Ф:

$m' =$	0	25	50	75	100
$d_1 =$	0,82500	0,86918	0,89707	0,91622	0,93002

Сперва исправим эти плотности на взвешивание в воздухе:

d =	0,82521	0,85934	0,89719	0,91632	0,93010

Затем заметим, что $d_0 = 1$, а потому получаем:

$1/(1—d) =$	5,721	7,653,	9,727	11,950	14,306.

Соответственные разности суть:

	1,932	2,074	2,223	2,356.

Они были бы постоянны, если бы 1/(1—d) выражалось и здесь линейной функцией, т. е., если бы была справедлива и здесь гиперболическая зависимость. Но здесь смеси с водой легче воды, а потому $s—s_0$ или d—1 отрицательны, возьмем поэтому другой случай из тех же ра-

[1] Числа помещены в Philos. Trans. 1792, т. LX. XXII и в перепечатке т. XVII, 1809, стр. 263. Они находятся также в моем сочинении «О соединении спирта с водою», стр. 11.

бот Гильпина, когда масса воды постоянна и равна 100, а к ней прибавляется переменное n' количество нормального спирта:

$n' =$	0	25	50	75	100
$d_1 =$	1,00000	0 97409	0,95804	0,94296	0,93002
$d =$	1,00000	0,97412	0,95809	0,94303	0,93010
$1/(1-d) =$	—	38,64	23,86	17,56	14,31
Разности:		—14,78	—6,30	—3,25	
$n'/25\,(1-d) =$	—	38 64	47,72	52,68	57,24
Разности:		9,08	4,96	4,56	

Здесь опять постоянной разности нет, следовательно к соединению спирта с водою гиперболическое выражение не приложимо с достаточной точностью. [1] Мы увидим в следующей главе, что такое же заключение должно сделать и по отношению к соединениям серной кислоты с водою. А потому общего и точного закона для растворов в гиперболическом выражении искать нет основания. Это не более как приближенное или эмпирическое выражение частностей, дающее возможность интерполировать опытные данные и притом лишь при ограниченной как у NaCl растворимости.

Для растворов поваренной соли гиперболическое выражение оказывается удовлетворительным—в пределах точности наблюдений—быть может, только вследствие двух причин, во-первых, потому что растворимость не велика, n не превышает 11, а во-вторых, потому что точность наблюдений близ $n = 0$ и от $n = 10$ до $n = 11$—мала, т. е. можно отступления от наблюдений объяснять неточностью самих наблюдений. *Таким образом хотя я и применяю гиперболическую формулу для выражения зависимости состава растворов NaCl и некоторых других тел к их удельному весу, но не придаю доныне ей какой-либо иной смысл, кроме удобного для расчета первого приближения к действительности.*

Тем не менее остановимся еще над разбором гиперболической зависимости, не только потому, что она удовлетворяет растворам поваренной соли в достаточной мере, но и потому, что она приложима во многих других случаях ограниченной растворимости и эти случаи при современном положении дела выражает в достаточном совершенстве, а потому может служить если не общим законом, то первым к нему приближением со стороны воды или растворителей вообще. [2]

---

[1] Это известно было мне в 1865 г., когда я описывал свои исследования «О соединении спирта с водою». Если через a означить процентное содержание воды и через s_0 уд. вес безводного спирта, то применимость гиперболического выражения можно испытать выражением: $a/(s - s_0) = A + Ba$. Зная, что при 15° (относя к воде при 4°) $s_0 = 0{,}79368$, когда $a = 0$, а сверх того, что для воды ($a = 100$) $s = 0{,}99915$ и для $a = 50\%$, $s = 0{,}9179$, получаем $A = 318{,}3$, $B = 1{,}684$. Поэтому находим, что при $a = 20$ и 80%, $s = 0{,}8505$ и $0{,}9703$ вместо $0{,}8480$ и $0{,}9708$, полученных по опыту. Разность опыта и расчета здесь достигает 0,0025, такой величины, которая, без сомнения превышает во много раз возможные погрешности определений, как увидим в одной из следующих глав, описывая растворы спирта.

[2] Из чисел предшествующего примечания очевидно, что в сторону воды приложимость формулы лучше, чем в сторону безводного спирта.

§ 29. Сущность явлений изменения уд. веса, замечаемых при растворении, сводится на влияние трех аргументов: 1) плотности растворителя s_0 (воды). 2) плотности растворенного тела s_1 (соли) и 3) химического их взаимодействия, а потому, если две первые величины, при данной температуре, постоянны, то, предположив даже, что и мера взаимодействия, при переменном составе, постоянна, все же *наименьшее* количество постоянных для выражения зависимости s от состава — будет три, а именно: 1) s_0, 2) s_1 или плотность растворенного тела и 3) некоторым образом выразившееся влияние химического взаимодействия. Гиперболическое выражение для $100H^2O + nM$, а именно $n/(s—s_0) = A + Bn$, и содержит это наименьшее возможное число постоянных. Первое есть s_0 плотность растворителя. Второе найдется, считая n бесконечностью, потому что тогда состав выразит растворенное тело. Тогда $s_1 = s_0 + 1/B$. То-есть по B определяется s_1. Так, судя по 1. для растворов поваренной соли при 20° B = 1,103, следовательно в них плотность поваренной соли, в жидком виде = 0,9983 + + 1/1,013 = 1,9855. [1] Плотность твердой поваренной соли, по многим данным, равна 2,16, [2] а потому заключение, выведенное из плотностей растворов NaCl, не противоречит действительности, так как в жидком виде NaCl будет иметь меньший уд. вес, чем в твердом. Итак второе постоянное B находится в прямой и простой зависимости от плотности растворенного тела. Третье же постоянное A и должно служить выразителем химизма, существующего между водой и солью, в ней растворенной. Чтобы яснее видеть это, должно найти значение производной от s по n при n=0, потому что тогда масса соли не окажет своего влияния, а химизм, действующий между $100H^2O$ и NaCl, выступит в чистом виде. Так как $ds/dn = A/(A + Bn)$ [2], то при n = 0 эта производная = 1/A. Следовательно между 1/A и выражением химизма $100H^2O$ на n NaCl должна существовать зависимость, не вводящая новых постоянных, иными словами: взаимодействие между водою и поваренною солью при разных относительных количествах постоянно (выражено в A), сколько о том можно судить по удельным весам

---

[1] Приняв такую плотность NaCl в растворе, имеем уд. объем частицы = 29,5, а зная уд. объемы растворов, находим сжатие на 100 объемов происходящего раствора; оно = 1,2% при n = 2; оно = 2,2% при n = 4; оно становится при n = = 6, 8, 10 равным 2,9; 3,6; 4,1%. То есть сжатие растет с концентрацией, но не достигает наибольшей величины при насыщении. То же самое видно и тогда, когда взята будет твердая соль. Кремерс для многих солей это ясно показал.

[2] Давно замеченные в опытах малые разности плотностей таких тел, как NaCl, находятся, вероятно, в зависимости от тех молекулярных давлений, при которых совершается выделение. Сперва Кремерс, а потом Николь утверждают, что плотность меняется по температуре, при которой произошла кристаллизация из раствора. Например, по Николю NaCl, выделившись при обыкновенной температуре, имеет $s_1 = 2,1617$, а при 108° выделенная 2,1549. Николь показал, что для KNO^3 также замечается уменьшение плотности при возвышении температуры, а для Na^2SO^4 — увеличение, и думает, что эти отношения имеют связь с температурным изменением растворимости, потому что у первых двух солей плотность растет с температурой, а у последней, начиная с 35° (когда растворимость начинает убывать), уменьшается. Эти факты заслуживают внимания и проверки, но мы здесь касаемся их только вскользь.

растворов, т. е. все паи NaCl одинаково химически относятся к $100H^2O$.

Этот вывод находит по отношению к растворам поваренной соли одно особое подтверждение. Грасси (Annales de chimie et de phys. 3 sér., т. 31, 1851, стр. 437) определил сжимаемость воды и двух растворов соли при разных температурах. [1]

Коэффициент сжимаемости μ или изменение одного объема от давления одной атмосферы (около 18), по измерению Грасси, равен для воды 0,0000462, для раствора, содержащего 15,32% NaCl, равен 0,0000321, а при 24% NaCl равен 0,0000257. Для 20° величины эти мало изменятся, а потому, не далеко уходя от наблюдения, можно принять для растворов NaCl при 20° сжимаемость: при n = 5 (p = 13,98) μ = = 0,000033, а при n = 10 (p = 24,5) μ = 0,000026. Сжатие же, происходящее при растворении поваренной соли, определится из того, что уд. вес NaCl = 2,16, следовательно уд. объем = 27,1. Удельный объем раствора при n = 5 равен 1901,2, при n = 10 равен 2014,0. Объем же $100H^2O$ = 1803,1. Поэтому на один объем происходящего раствора сжатие будет при n=5 равно 0,0196, а при n=10 равно 0,0298. Если это сжатие разделить на коэффициент сжимаемости μ, то получим давление в атмосферах, отвечающее образованию раствора. Это, конечно, будет величина не прямо, но близко зависящая от того стремления, с которым соль и вода вступают в взаимное соединение, образуя раствор. Для n=5 получается 0,0196/0,000033 = 594 атмосферы. Для n=10 получается 1146 атмосфер. А потому на каждую частицу NaCl, растворяющуюся в $100\ H^2O$, в первом случае приходится 119, а во втором 115 атмосфер, или числа почти одинаковые, что и показывает равенство сил, действующих между водой и солью при растворении на данную массу воды различного количества соли. Это же постоянство химической силы растворения выводится из применимости гиперболической формулы к выражению плотности растворов. Но как гиперболическая формула не может применяться ко всяким растворам, так и сжимаемость не дает одинакового давления при переменном n для всяких растворов. Такова, напр., серная кислота. И можно думать, что там, где применено одно — справедливо и другое, т. е., что оба свойства состоят во взаимной связи. Не от того ли применима гиперболическая формула к растворам NaCl, что сила химизма здесь пропорциональна массе соли?

Чтобы еще далее разъяснить эти отношения, рассмотрим, как изменяются A и B с переменой температуры; потому что тогда и химизм и плотности должны изменяться, что и должно выразиться изменениями A и B. Для этой цели нам надо знать удельные веса при разных температурах, а мы уже знаем изменение k и v (§ 20) с температурою, а потому находим по удельному весу при $20^\circ{,}4$, выражаемому I (§ 28), удельные веса при разных температурах.

[1] Он сделал известным, что коэффициент сжимаемости для всех других жидкостей (в том числе и для растворов) растет с нагреванием, только для воды от 0 до 53° падает. Ныне известно, что затем он растет. Близость этой температуры, при которой сжимаемость воды достигает наименьшей величины, к характерной температуре многих растворов, — вероятно происходит от их взаимной зависимости.

	t = 0°	20°	40°	60°	80°	100
n = 0	0,9999	0,9983	0,9924	0,9833	0,9719	0,9585
2	1,0467	1,0421	1,0346	1,0250	1,0139	1,0008
4	1,0886	1,0821	1,0735	1,0632	1,0513	1,0383
6	1,1269	1,1188	1,1094	1,0986	1,0867	1,0737
8	1,1618	1,1528	1,1428	1,1317	1,1197	1,1066
10	1,1948	1,1842	1,1746	1,1648	1,1550	1,1451
A =	40 56	43 67	45 58	46 51	46 5 ?	?46 5
B =	1,105	1,013	0,940	0,885	0 91?	?0 87
$\frac{1}{A}$ =	0,0247	0,0229	0,0219	0,0215	0,0215	0,0215
s_1 =	1,905	1,986	2,056	2,113	2,071	2,107

Числа этой таблицы, составляя прямой вывод опыта по отношению к удельным весам при разных температурах, представляют неодинаковую достоверность, а именно только для 0°, 20° и 40° можно считать погрешность не более $\pm$ 0,0003, а для высших температур, особенно же для крепких растворов (n = 10) нельзя ручаться даже за верность третьей десятичной. Это сказалось и в том, что гиперболические выражения здесь наименее хорошо прилагаются, особенно для данных при 80°. Ограничиваясь низшими температурами, видно, что A повышается, B понижается с повышением температуры, а потому частное 1/A, до некоторой степени химизм растворов показывающее, падает, а та величина $s_1 = s_0 + 1/B$, которая отвечает плотности растворенного вещества, напротив, с температурой растет. Если первый вывод еще допустим, то второй весьма мало вероятен, а это ведет вновь к сомнению в применимости гиперболической функции к выражению зависимости плотности от состава.

Все это рассмотрение гиперболической зависимости сделано ради того, что исторически [1] она составляет не только первый, но единственный, сколько-либо отвечающий действительности, способ выражения зависимости уд. веса от состава. Если не ошибаюсь, Лангберг в 1849 г. (см. гл. III) первый употребил гиперболическую формулу для выражения сжатия растворов серной кислоты, а затем Томсен, Бертело, Гроссганс и др. ее применяли неоднократно, а Гроссганс, повидимому, считает ее общеприменимой к растворам и в целом ряде статей и брошюр настаивает на согласовании своих воззрений о природе элементов (кратность многих их свойств) с выводами, основанными на гиперболической формуле [2] растворов. Хотя не подлежит сомнению, что абсолютной точности гиперболические формулы не представляют, тем не менее, все же они составляют уже некоторое приближение к истине.

[1] Дальнейшая история взглядов на зависимость уд. веса от состава изложена в следующей главе, потому что над серной кислотой чаще всего применяли воззрения на растворы.

[2] В двух своих сочинениях: Ein neues Gesetz, analog dem Gesetz von Avogadro, von J. A. Groshans, deutsch. F. Roth. Leipzig, 1882 и Ueber wässerige Lösungen... Leipzig, 1884, а также в отдельных статьях (в Berichte d. deutschen chem. Gesell. 1873, т. VI, стр. 1079, Archives néerlandaises, vol. VI et VIII, Wiedemann's

Особенно ясен их смысл в виде производной ds/dn, потому что она, будучи равна A/ (A + Bn²), показывает—сколь быстро уменьшается приращение удельного веса с возрастанием количества растворенного вещества, т. е. что наибольшее приращение отвечает началу растворения, когда n = 0, а это свойство растворов должно считать общим и коренным. С своей стороны я считаю наиболее важным как в теоретическом, так и в практическом смысле, именно приращение уд. веса и объема, по мере изменения состава, потому что это есть элементарное или дифференциальное данное растворов, исходя из которого легко уже перейти к самим удельным весам.

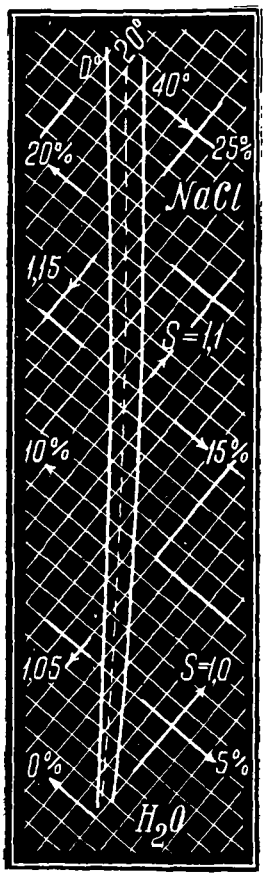
§ 30. Для практического пользования сведениями о зависимости уд. веса от состава и температуры также необходимо знание приращений удельного веса с переменою n и t или величины ds/dn и ds/dt. При этом ограничимся температурами от 0 до 40°, потому что при высших температурах удельные веса недостаточно изучены и в практике нет особенной надобности в их знании. Сперва приводим опытные данные, находимые по § 20 и 26, а потом гиперболические формулы, им отвечающие, а затем и величины приращений (или производных) для 0°, 20° и 40° и для n от 0 до 10.

	0°/4°	20°/4°	40°/4°
n = **0**	S = 0,9999	S = *0,9983*	S = 0,9924
2	1,0467	*1,0421*	1,0345
4	1,0888	*1,0821*	1,0735
6	1,1270	*1,1188*	1,1095
8	1,1618	*1,1528*	1,1431
10	1,1937	*1,1842*	1,1743
$\frac{n}{S - S_0}$ =	40,56 + 1,105 n	43,67 + 1,013 n	45,58 + 0,940 n

n	t = 0°		t = 20°		t = 40°		p
	$\frac{ds}{dn}$	$\frac{ds}{dt}$	$\frac{ds}{dn}$	$\frac{ds}{dt}$	$\frac{ds}{dn}$	$\frac{ds}{dt}$	
0	0,0247 +	0,000065	0,0229 —	0,000207	0,0219 —	0,000364	**0**
2	222 —	0,00015	209 —	31	202 —	44	**6,10**
4	200 —	28	192 —	38	187 —	48	**11,50**
6	182 —	36	176 —	43	174 —	51	**16,32**
8	166 —	42	163 —	47	162 —	52	**20,64**
10	152 —	46	151 —	49	151 —	52	**24,53**

Ann. 1883, Bd. XX, S. 942) Гросганс начинает с выражения плотности формулой: d = 1 + 1/(Ax + B), где x есть количество воды на 1 часть соли, считая плотность воды = 1, а кончает тем, что везде видит кратность главного постоянного, определяющего гиперболические формулы всяких растворов. Заслуга Гросганса, по моему мнению, состоит в том, что он показывает связь, существующую между свойствами растворов и химическим составом растворенного тела, следуя в этом за Кремерсом, но те обобщения, которые делает Гросганс, страдают поспешностью и натяжкой.

Числа этих таблиц, служившие для составления прилагаемой диаграммы, дают возможность узнать плотность и уд. вес растворов NaCl при всяких составе и температуре. Например, найдем, какой уд. вес и какая плотность отвечают тому нормальному раствору, содержащему 10% поваренной соли, который служит для установки ареометра Боме, при 14° P = 17°,5 Ц. Состав p = 10 дает n = 3,419 (пропорция 1800 : n 58,5 = = 90 : 10). Ближайшее n таблицы n = 4, ему отвечают при 20° s = 1,0821 и ds/dn = 0,0192, но для перехода к n = 3,4 надо иметь ds/dn при среднем n = 3,7, а тогда ds/dn = 0,0195, а потому при 20° уд. вес 10% раствора будет 1,0821 —0,581 · 0,195 = 1,0708. Для перехода к 17°,5 следует знать ds/dt при средней промежуточной температуре 18°,75. Для этой температуры ds/dt = 0,00030 при n = 2, а при n = = 4 = 0,00037, следовательно при n = 3,7 ds/dt = —0,00036, а потому для 10% раствора уд. вес при 17°,5 = 1,0708 + 2,5 · 0,00036 = = 1,0717. Это есть уд. вес при 17°,5, относя к воде при 4°. Если же отнести к воде при той же температуре, т. е., если плотность воды при 17°,5 взять за 1, как принимается по Боме, то по § 12 находим, что надо прибавить 0,00140 (точнее 0,01350), что и даст при 17°,5/17°,5 плотность 10%-го раствора 1,0731. [1]



Изменение удельного веса растворов поваренной соли с изменением температуры и процентного содержания.

Надо думать, судя по качеству данных, служащих для вывода, что в числах, получаемых по предшествующим таблицам, ошибка в удельном весе, для данного состава, будет не более ± 0,0002 при n меньшем 8, а при большем все же едва ли превзойдет ± 0,0005. Погрешность ± 0,0002 в уд. весе отвечает не более как ± 0,01 n или ± 0,02%, а потому не только десятые доли процента, но и сотые по уд. весу определяются с такой же точностью, как в химическом анализе. [2] Однако, в практике требуется чаще обратное данному выше в примере, а именно, по удельному весу надо судить о процентном составе, а не наоборот. Для этой цели составлена следующая за сим таблица, где исходом служит уд. вес. (Если дана плотность, то с поправкой по § 12

[1] Герлах в Dingler's Journal, 1870, т. 198, стр. 313 дает то же число.

[2] Для теории растворов современные данные для NaCl страдают неполнотой по отношению к растворам, близким к насыщению, и желательны точнейшим образом проверенные данные для слабейших растворов, чтобы знать ds/dn близ n = 0.

Уд. вес раствора при t°, считая воду 4°=1, в пустоте.	Процентное, по весу, содержание поваренной соли в растворе.			Чтобы получить по уд. в. s плотность d, т. е. отношение веса (в воздухе) данного объема раствора и такого же объема воды должно к s прибавить $\Delta/10000$ или $d = s + \Delta/10000$				
	$t = 0°$	$t = 20°$	$t = 40°$	$t=0°$	$t=10°$	$t=20°$	$t=30°$	$t=40°$
$S\frac{t°}{4°} =$ *1,0000*	**0,01%**	**0,25%**	**1,13%**	$\Delta = 1$	3	7	42	76
1,0100	**1,33**	**1,65**	**2,59**	1	3	17	43	77
1,0200	**2,64**	**3,05**	**4,04**	1	3	18	44	78
1,0300	**3,94**	**4,44**	**5,46**	2	3	18	44	79
1,0400	**5,24**	**5,82**	**6,88**	2	3	18	45	80
$S\frac{t°}{4°} =$ *1,0500*	**6,53%**	**7,18%**	**8,28%**	2	3	19	46	81
1,0600	**7,82**	**8,54**	**9,66**	2	3	19	46	82
1,0700	**9,10**	**9,89**	**11,04**	2	3	19	46	83
1,0800	**10,38**	**11,22**	**12,40**	2	3	20	47	84
1,0900	**11,65**	**12,55**	**13,74**	3	3	20	47	85
$S\frac{t°}{4°} =$ *1,1000*	**12,92%**	**13,86%**	**15,07%**	3	4	20	48	86
1,1100	**14,18**	**15,16**	**16,38**	3	4	21	48	87
1,1200	**15,43**	**16,46**	**17,69**	3	4	21	49	87
1,1300	**16,69**	**17,74**	**18,98**	3	4	21	49	88
1,1400	**17,93**	**19,02**	**20,25**	3	4	21	50	89
$S\frac{t°}{4°} =$ *1,1500*	**19,16%**	**20,28%**	**21,52%**	3	4	22	50	90
1,1600	**20,41**	**21,53**	**22,77**	3	5	22	51	91
1,1700	**21,64**	**22,78**	**24,01**	4	5	22	52	92
1,1800	**22,86**	**24,01**	**25,23**	4	5	22	52	93
1,1900	**24,08**	**25,24**	**26,45**	4	5	23	53	94
$S\frac{t°}{4°} =$ *1,2000*	**25,31%**	**26,46%**	—	**4**	**5**	**23**	**54**	**95**

найдем уд. вес). Он дан здесь от 1 до 1,2 через каждые 0,01, чтобы облегчить пользование и уменьшить расчеты. Для 0°, 20° и 40° даны проценты, отвечающие удельному весу. Остается только указать, как получены проценты по уд. весу. Для примера возьму данные для 20°. Они отвечают равенству I в § 28, по формуле же $100\ H^2O + nNaCl$ следует, что $n = 30,769\ p/(100—p)$. Подставляя это значение в I равенство и решая его по отношению к p, находим для 20°/4°:

$$p = \frac{349{,}38s - 348{,}79}{1{,}4637 + s} = \frac{349{,}38\,(s-1) + 0{,}596}{2{,}4673 + (s-1)}.$$

Кроме процентов, отвечающих удельному весу, в прилагаемой таблице, назначенной для практического применения, даны величины (в десятитысячных), которые должно прибавить к удельному весу, чтобы получить плотность, прямо необходимую в опыте, т. е. такую, которая отнесена к воде при той же температуре и не исправлена по отношению к взвешиванию в воздухе.

Например, пусть будет дано, что при гидростатическом взвешивании в воде потеря веса при 26°,3 равна 10,000 *г*, а в растворе 11,365 *г* при той же температуре, спрашивается, сколько в растворе хлористого натрия? Очевидно, что $d = 1{,}1365$ при 26°,3, относя к воде при 26°,3, а потому уд. вес $s = d—39/10000 = 1{,}1365—0{,}0039 = 1{,}1326$ при 26°,3/4°. Этому удельному весу соответствует, судя по таблице, при 20°, $17{,}74 + 0{,}26 \cdot 1{,}28$ [1] $= 18{,}07\%$, а при 40° 19,31%, откуда по пропорции выводится, что при 26°,3/4° уд. вес 1,1326 отвечает содержанию 18,47% NaCl. Другой пример возьмем из статьи В. Шмидта (Pogg. Annalen 1859, т. 117, стр. 244), заключающей отличные данные для плотностей растворов NaCl, не вошедшие лишь по случайности в наш обзор исследований, сделанных в этом отношении. Он дает, напр., для раствора, содержащего 14,80% при 20°/20° в пустоте $d = 1{,}10944$, а потому при 20°/4° $S = 1{,}1075$. Этому уд. весу по нашей таблице отвечает 14,83%.

[1] Это число отвечает разности процентов при уд. весе 1,13 и 1,14.

ГЛАВА III

РАСТВОРЫ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

§ 31. Кроме спиртовых, ни одни растворы так много не изучались по отношению к уд. весу, как сернокислые, потому что здесь зависимость от состава необходимо знать в технике. Теоретические интересы, касающиеся растворов, также долго сосредоточивались именно около растворов серной кислоты, и поныне они чаще всяких других растворов служат для этой цели. Поэтому мы рассматриваем этот предмет в особой главе, распределяя изучение и выводы как в предшествующей главе, т. е. сначала совокупим сведения о расширении, потом о плотности, а затем сделаем свод тех и других в теоретических и практических выводах.

В Англии, где родилось массовое производство камерной серной кислоты, явилась и первая потребность в изучении ее смешений с водой, и там публикованы первые, достойные внимания, систематические исследования как о плотностях, так и о расширении сернокислых растворов. Перкс (S. Parkes) в своих Chemical essays 1814 (т. II, стр. 461) дает плотности крепкой серной кислоты при температурах 10° Ф—190° Ф, т. е. от — 12,°2 до + 87°,8 Ц.

		среднее			среднее
t = 10°Ф	d = 1,8752		t = 100°Ф	d = 1,8319	
20	1,8668	1,8671	110	1,8273	1,8287
30	1,8593		120	1,8270	
40	1,8527	1.8545	130	1,8278	1.8270
50	1,8514		140	1,8280	
60	1,8468	1,8471	150	1.8253	
70	1,8430		160	1,8244	1,8235
80	1,8381	1,8386	170	1,8225	
90	1,8347		180	1,8235	

Я не нашел у него указаний на поправку относительно расширения сосуда и относительно того, при какой температуре вода принята за единицу. Но так как в другой части своей работы Перкс говорит ясно, что принимал воду при 60° Ф за 1, и так как это было в обычае у английских ученых прежнего времени, то на первый раз я принимаю, что эта единица служила основанием для таблицы Перкса, показывающей изменения плотностей крепкой серной кислоты. Кроме того

делаю поправку на расширение сосуда [1] и на взвешивание в воздухе, предполагая, что они не введены автором. Эти поправки введены в следующую таблицу, тогда как в первой даны прямые результаты Перкса. Из них взяты средние для каждых трех данных, чтобы чрез то урегулировать вывод.

$$t = -6°7\,(20°Ф) \cdot S\,\frac{t°}{4°} = 1{,}8644$$

$$K = -0{,}00101; \quad 10000k = 5{,}4$$

+ 4°,4 (40°Ф)	[2] 1,8532	—0,00079	4,2
15°,6 (60°Ф)	1,8443	—0,00080	4,3
26°,7 (80°Ф)	1,8354	—0,00065	3,5
43°,3 (110°Ф)	1,8246	—0,00015	0,7
60°,0 (140°Ф)	1,8221	—0,00025	1,4
76°,7 (170°Ф)	1,8178		

Достаточно одного взгляда на эти числа, чтобы видеть их невероятность. Значения k и K здесь падают с такой быстротой с повышением температуры, что это природе расширения совершенно не соответствует. Поэтому наша первая гипотеза о числах Перкса очевидно не верна. Если сделать другую гипотезу относительно чисел Перкса, то результат выходит совершенно иным. Допустим, что уд. веса отнесены не к воде при 60°, а к воде при той же температуре, при какой взята кислота. Тогда поправки на расширение сосуда делать не надо, а следует только отнести к воде при 4° и исправить на вес в пустоте.

В следующей таблице это и сделано, а также вычислены K и k.

t = — 6°7	$d\,\frac{t°}{t°}$ = 1,8671	$S\,\frac{t°}{4°}$ = 1,8642	K = —0,00096	
+ 4°,4	1,8545	[3] 1,8535	—0,00096	Среднее: K = —0,00106 10000 k = 5,7
+ 15°,6	1,8471	1,8428	—0,00098	
+ 26°,7	1,8386	1,8319	—0,00123	
+ 43°,3	1,8287	1,8115	—0,00095	
+ 60°,0	1,8270	1,7956	—0,00130	
+ 76°,7	1,8235	1,7738		

Так как здесь получился уже более вероятный вывод, то надо думать что Перкс именно относил удельные веса серной кислоты к воде при

---

[1] Поправка на расширение сосуда сделана при двух предположениях: 1) надо думать, что вес воды, занимающей объем серной кислоты, при всех температурах был принят таким же, как при 15,6° Ц, в действительности же вес воды, имеющей температуру 15,6°, был почти равен $1 + (t - 15°,6)\,\alpha$, где α — есть коэфф. расширения стекла; 2) коэфф. расширения стекла принят $\alpha = 0{,}000027$. Поэтому плотности, данные автором, разделены на $1 + (t - 15°,6)$.

[2] Отсюда $s_\theta = 1{,}8576$ при 0/4°. Это число надо было знать, чтобы из K получить k, потому что $K = -kS_\theta$. Уд. вес при 0° у Перкса больше, чем имеет чистая H^2SO^4 и ее смеси с водою, потому что кислота была нечиста.

[3] Из этого числа получаем для 0/4° $S_\theta = 1{,}8577$. Удельный вес все-таки выше, чем для чистой $H\,SO^4$ или ее первых смесей с водой, а потому надо думать, что кислота Перкса содержала подмеси (окислы азота и свинцовые соли), увеличивающие плотность.

той же температуре. Но так как в значениях K нет правильности, то взято из всех определений среднее. Такие средние K и k оказываются очень близкими к найденным другими наблюдателями. Из этого видно, что старыми наблюдениями, при соответственных приемах поправок, можно пользоваться. Но в этом для серной кислоты нет надобности, потому что не мало данных более совершенных и полных, устраняющих надобность пользоваться отрывочными и недостаточно полными наблюдениями. А потому я ограничусь приведением и разбором лучших наблюдений над расширением серной кислоты. По этой причине не останавливаюсь, например, даже и на данных Бино, относящихся к 1848 г. (§ 42):

$d0°/0° = 1{,}04$	1.07	1,10	1,15	1,20	1,30	1,45	1,70	1,85
$10000\,k = 2$	3	4	5	6	7	8	9	9,6

и на данных Коиба 1872 г. (§ 42), хотя те и другие долго служили в литературе единственными, на которые ссылались, и хотя в общих чертах их выводы согласны с наблюдениями более полными и лучше обставленными.

§ 32. К о п п при своих общеизвестных и многочисленных исследованиях над расширением жидкостей в 1855 г. (Liebig's Annalen, т. 93, стр. 157) дает следующие величины изменения объемов для серной кислоты, которой уд. вес при $0°/4° = 1{,}7550$. По уд. весу в этой кислоте 80,7% H^2SO^4.

t = 0°	$V_t = 10000$	t = 10°	$10000\,k = 6{,}1$
20	10123	30	5,8
40	10244	50	5,7
60	10364	70	5,5
80	10484	90	5,5
100	10605	110	5,5
120	10729	130	5,5
140	10857	150	5,6
160	10991		

Лежат ли в природе дела или происходят только от неточности наблюдений те изменения в величине определителя расширения k, которые видны у Коппа, можно решить только разбором других соответственных наблюдений. Здесь же представляется, что k сперва явно уменьшается с повышением температуры от 0° до 70°, затем становится постоянным. Хотя для ртути также определитель расширения уменьшается, судя по определениям Реньо (см. мою статью Журн. Русск. Физ.-Хим. Общества 1884, стр. 7), но во всех других жидкостях, хорошо изученных, он растет с температурой, а потому наблюдения Коппа требуют подтверждения в этом отношении. Но все же они, как надо думать, судя по массе других, позднее проверенных чисел этого ученого, близки к истине, и в среднем от 0° до 100° они дают $k = 0{,}000564$, т. е. число, очень близкое к выведенному выше от Перкса. А так как здесь взята кислота уд. веса $0°/4° = 1{,}755$, а у Перкса $0°/4° = 1{,}858$, то следует заключить, что прибавка воды мало влияет на

определитель расширения крепкой серной кислоты. С другой стороны, у воды близ 68° определитель расширения также близок к 0,00057, а потому, если между водой и серной кислотой существует в растворе такое же отношение, какое мы видели у растворов NaCl, то характерная температура (§ 17) сернокислых растворов должна лежать близ 68°, если понятие, извлеченное выше из расширения растворов поваренной соли, верно.

§ 33. Наибольший ряд хорошо обставленных и подробно описанных наблюдений над расширением растворов серной кислоты дал К р е м е р с в Poggendorff's Annalen 1861, т. 114, стр. 41—61 и 1863, т. 120, стр. 493. Эта последняя статья исключительно посвящена серной кислоте. И надо только удивляться, что до сих пор редко где цитируются эти наблюдения Кремерса. Между тем, ни один раствор так не обследован никем до сих пор, как растворы серной кислоты в воде Кремерсом. Для 23 растворов он определил расширение, принимая объем при 19,5° за 1 и наблюдая объемы при 0°, 40°, 60°, 80° и 100°. Мы разберем эти основные данные в подробности. Для этого в 1-й таблице даны числа Кремерса, а в следующих—результаты их обработки. По своему обычаю, Кремерс состав растворов выражает концентрацией c, т. е. содержанием числа весовых частей серной кислоты H^2SO^4 на 100 весовых частей воды. Уд. веса исправлены на взвешивание в воздухе.

Данные Кремерса о расширении раств. H_2SO_4. При 19°,5 объем = 1.

c	$d\frac{19°,5}{19°,5}$	t = 0°	t = 40°	t = 60°	t = 80°	t = 100°
8,1	*1,0503*	v_t = 0,99452	1,00838	1,01849	1,03049	1,04409
16,1	*1,0950*	0,99200	1,00985	1,02062	1,03270	1,04602
27,1	*1,1515*	0,98995	1,01120	1,02260	1,03478	1,04765
37,2	*1,1968*	0,98908	1,01182	1,02353	1,03567	1,04828
52,2	*1,2559*	0,98874	1,01201	1,02376	1,03573	1,04801
67,6	*1,3077*	v_t = 0,98889	1,01188	1,02343	1,03519	1,04707
83,0	*1,3534*	0,98900	1,01175	1,02312	1,03466	1,04621
101,4	*1,4007*	0,98905	1,01164	1,02286	1,03422	1,04552
126,7	*1,4557*	0,98904	1,01158	1,02271	1,03397	1,04511
147,1	*1,4957*	0,98895	1,01158	1,02272	1,03390	1,04490
171,1	*1,5341*	v_t = 0,98889	1,01161	1,02273	1,03389	1,04486
207,1	*1,5825*	0,98885	1,01163	1,02276	1,03395	1,04496
250,6	*1,6303*	0,98878	1,01165	1,02288	1,03414	1,04531
316,9	*1,6844*	0,98867	1,01186	1,02330	1,03482	1,04632
358,9	*1,7078*	0,98853	1,01203	1,02362	1,03532	1,04696
405,7	*1,7345*	v_t = 0,98827	1,01225	1,02407	1,03597	1,04772
453,2	*1,7506*	0,98806	1,01243	1,02446	1,03638	1,04829
536,7	*1,7741*	—	1,01265	1,02471	1,03681	1,04879
636,4	*1,7933*	0,98795	1,01250	1,02464	1,03677	1,04858
753,7	*1,8075*	0,98820	1,01234	1,02426	1,03619	1,04795
—	*1,8185*	v_t = 0,98851	1,01201	1,02370	1,03542	1,04698
—	*1,8280*	0,98878	1,01173	1,02309	1,03457	1,04594
1388,0	*1,8352*	0,98905	1,01141	1,02253	1,03367	1,04468

Недостающие концентрации (c = 905 и 1156) и один не наблюденный при 0° объем (0,98792) находим по интерполированию, пользуясь удельными весами. Во 2-й таблице (где и введены три упомянутые числа, разочтенные интерполированием) даны, вместо концентраций, им отвечающие значения m и n в формулах $H^2SO^4 + mH^2O$ и $100H^2O + nH^2SO^4$ (§ 14), — а по плотностям и объемам найдены удельные веса при 0°. Затем приведены величины определителей расширения, разочтенные для промежуточных температур по формуле I (§ 13).

Определитель расширения растворов серной кислоты, на основании данных Кремерса:

m	n	S 0°/4°		10°	30°	50°	70°	90°
67,2	1,49	*1,0544*	10000 k =	2,84	4,05	4,87	5,63	6,16
33,8	2,96	*1,1020*		4,11	4,73	5,17	5,65	6,03
20,1	4 98	*1,1613*		5,16	5,35	5,45	5,66	5,83
14,6	6,83	*1,2080*		5,60	5,64	5,60	5,64	5,74
10,4	9,60	*1,2681*		5,77	5,72	5,61	5,59	5,60
8,05	12,4	*1,3202*	10000 k =	5,70	5,66	5,52	5,45	5,42
6,56	15 2	*1,3662*		5,64	5,60	5,43	5,40	5,29
5,37	18 6	*1,4139*		5,62	5,55	5,37	5,30	5,21
4,30	23,3	*1,4694*		5,62	5,53	5,32	5,27	5,11
3,70	27,0	*1,5100*		5,67	5,53	5,33	5,24	5,08
3,18	31,4	*1,5488*	10000 k =	5,69	5,54	5,32	5,23	5,04
2,63	38 0	*1,5977*		5,72	5,55	5,32	5,24	5,06
2,17	46 1	*1,6461*		5,75	5,56	5,37	5,27	5,12
1,72	58,1	*1,7009*		5,81	5,65	5,47	5,34	5,27
1,52	65,8	*1,7248*		5,88	5,74	5,53	5,47	5,32
1,342	74,5	*1,7522*	10000 k =	6,00	5,84	5,64	5,56	5,37
1,201	83 3	*1,7688*		6,11	5,92	5,74	5,56	5,43
1,014	98,6	*1,7929*		6,18	6,02	5,75	5,64	5,46
0,854	117,1	*1,8122*		6,18	5,98	5,79	5,65	5,39
0,722	138,5	*1,8260*		6,05	5,88	5,69	5,57	5,37
0,602	166	*1,8366*	10000 k =	5,89	5,72	5,58	5,47	5,29
0,471	185	*1,8457*		5,74	5,59	5,43	5,37	5,21
0,320	312	*1,8525*		5,61	5,44	5,32	5,22	5,06

По этим данным рассчитываю затем величины S и k для целых n и m, близких к тем, какие были в наблюдениях Кремерса. При этом надо заметить, что в наблюдениях Кремерса преобладают данные для крепких растворов серной кислоты, а потому с них должно начинать. Кремерс, однако, не имел в руках нормальной кислоты—H^2SO^4.[1] Расчет удельных весов здесь нельзя вести по гиперболической формуле. Если бы она была здесь столь же применима, как для растворов NaCl, то $1/(S—S_0)$ представляли бы прямую линию в зависимости от m, но этого здесь уже нет в той степени приближения, какую видели для поваренной соли, а потому необходимо принять здесь иную зависимость S от m или n. Но, не разыскивая ее, после нескольких попыток

[1] Хотя Мариньяк еще в 1853 г. указал способ ее получения (§ 44).

я решился рассчитать по прямому интерполированию, применяя известный способ Лагранжа для интерполирования неявных функций. Полученный результат дан здесь как для удельных весов S 0°/4°, так и для определителей расширения k.

m =	0,5	1	1,5	2	2,5
n =	**200**	**100**	**66,67**	**50**	**40**
0°/4° S =	*1,8433*	*1,7945*	*1,7298*	*1,6660*	*1,6103*
m =	3	4	5	6	8
n =	**3,33**	**25**	**20**	**16,67**	**12,5**
0°/4° S =	*1,5632*	*1,4888*	*1,4303*	*1,3868*	*1,3220*

		m = 0,5	1	2	4	6	8	10
		n = 200	100	50	25	16,67	12,5	10
t = **10°**	10000	k = 5,80	6,19	5,79	5,65	5,64	5,70	5,78
30°		= 5,59	6,03	5,62	5,52	5,56	5,56	5,76
50°		= 5,44	5,80	5,43	5,33	5,40	5,55	5,64
70°		= 5,36	5,67	5,30	5,25	5,32	5,47	5,62
90°		= 5,20	5,50	5,18	5,12	5,25	5,42	5,56

Главная особенность в явлении расширения крепких растворов серной кислоты состоит, судя по данным Кремерса, в том, что все растворы от самого крепкого $H^2SO^4 + {}^1/_2H^2O$ до $H^2SO^4 + 10H^2O$ расширяются так, что определитель расширения не возрастает с температурой, как это бывает для воды и всех почти других жидкостей, а, напротив того, падает с ростом температуры, и притом это падение в наибольшей мере развито для раствора $H^2SO^5 + H^2O$, того самого, который способен кристаллизоваться в отлично образованных кристаллах и представляет другие признаки резко определенного химического соединения. *Раствору* $H^2SO^4 + H^2O$ *отвечает наибольший определитель расширения*, и притом как более крепкие растворы, так и слабейшие очень значительно отличаются своим расширением от двуводной серной кислоты $H^2SO^4H^2O = H^4SO^5$, так что нет сомнения в том, что замечаемая разность зависит от сущности дела и не происходит от случайных погрешностей определений. Это видно из 1-й таблицы данных Кремерса. В пространстве от c = 453,2 до c = 636,4 должен лежать maximum расширения, как это заметил уже Кремерс. А состав $H^2SO^4 + H^2O$ отвечает c=544,44. Затем для крепких растворов серной кислоты где-то около $H^2SO^4 + 4H_2O$ лежит место относительного minimum модуля расширения. В самом деле, например, при 90° для m = 2 и m = 6 значения k больше, чем для m = 4. Но ни величина этого наименьшего значения, ни его положение не достаточно ясно выражены, чтобы говорить о нем с такой же уверенностью, как о вышеупомянутом наибольшем значении определителя расширения. Притом уд.вес растет с увеличением крепости быстрее, чем здесь уменьшается определитель расширения, а потому рассматриваемый минимум не характерен. С увеличением количества воды m величина определителя расширения приближается к постоянству и, при некотором m, большем чем m=10, надо ждать его постоянства, потому что для воды, как мы знаем, определитель

расширения сильно возрастает с температурой. Это ожидание оправдывается данными Кремерса для слабых растворов серной кислоты. Их гораздо меньше у Кремерса, чем данных для крепких растворов, и для них k меняется очень быстро как с температурой, так и с крепостью, а потому мы делаем выводы из шести первых данных, взятых каждое отдельно, и относим их к целым n в формуле $100H^2O + nH^2SO^4$ от n = 0 до n = 10. Сперва отыскиваем соответственные целым n удельные веса. Данные суть:

n =	1,49	2,96	4.98	6,83	9,60	12,4
$n/(S - S_0)$ =	27,3	29,0	30,8	32,8	35,8	38,7

Числа эти так хорошо подходят к прямой, что их общую совокупность можно выразить:

$$n/(S - S_0) = 25{,}82 + 1{,}0356\ n \qquad (A)$$

Чтобы показать удовлетворительность этой формулы, сопоставляем для всех вышенаписанных n удельные веса S 0°/4°:

по опыту . . .	1,0544	1,1020	1,1613	1,2080	1,2681	1,3202
по формуле	1,0544	1,1024	1,1607	1,2076	1,2683	1,3206

Разность не превосходит допустимой погрешности определений, а потому можно принять гиперболическую зависимость, но из этого вовсе не следует заключать ни о применимости ее ко всем растворам, содержащим воду и серную кислоту, ни о том, что гиперболическая зависимость дает естественное выражение изменению плотностей растворов. Формула (A) дает для самой серной кислоты (n=бесконечности) S=1,9655, а опыт около 1,853, для $H^2SO^4H^2O$ (n = 100, m = 1) формула дает S = 1,7728, а опыт, как видели выше, 1,7945. Следовательно, хотя гиперболическая зависимость и выражает в достаточной степени изменение уд. веса слабых растворов серной кислоты, тем не менее она не есть естественное, полное выражение явления и составляет лишь первое приближение, как то мы вывели уже и в предшествующей главе. Особенно же важно заметить, что применимость гиперболической формулы мы встречаем здесь для слабых растворов, а для поваренной соли мы и знаем только слабые растворы (n не более 11), потому и не мудрено, что там гиперболическая зависимость казалась могущей выразить всю совокупность опытных данных. При этом особенное внимание заслуживает, во-первых, то обстоятельство, что степень сродства NaCl и H^2SO^4 к воде весьма неодинакова, как можно судить не только по количеству тепла, развивающегося при растворении, но и по всей совокупности сведений об обоих растворах, а во-вторых разительно сходство и в явлениях расширения слабых растворов серной кислоты и растворов поваренной соли. Для этих последних мы уже знаем: 1) возрастание k с концентрациею для низких температур; 2) уменьшение k с концентрациею для высших температур; 3) стремление определителя расширения всех растворов с возрастанием n и t к постоянному предельному числу, которое 4) есть определитель расширения воды и растворов при характерной температуре; 5) по-

стоянство характерной температуры для всяких растворов поваренной соли и 6) постоянный рост k с температурою для слабых растворов. Ничего этого не наблюдается для крепких растворов серной кислоты, и все это повторяется для слабых растворов этого вещества, как видно из прилагаемой таблицы, где S даны по (A), а k найдены интерполированием, приняв во внимание данные для воды, т. е. для n=0.

m =		100	50	25	16,67	12,5	10
n =		**1**	**2**	**4**	**6**	**8**	**10**
	S 0°/4° =	*1,0371*	*1,0716*	*1,1334*	*1,1873*	*1,2345*	*1,2763*
t =	**10°**	10000 k =	2,23	3,36	4,75	5,40	5,72	5,76
	30°		3,71	4,32	5,11	5,50	5,73	5,75
	50°		4,70	4,98	5,31	5,54	5,60	5,64
	70°		5,68	5,61	5,65	5,65	5,61	5,57
	90°		6.35	6,17	5,95	5,77	5,68	5,55

По совокупности сведений о наблюдениях Кремерса, при всей их относительной точности, все же в последней десятичной (из приведенных для k) должно ждать погрешность не меньшую ± 0,05, а в некоторых случаях, вероятно, погрешность превышает указанную в несколько раз, так что полная уверенность имеется только в десятитысячных долях k. И если опираться лишь на числа в этом пределе точности, то для слабых растворов серной кислоты, как для растворов поваренной соли, очевидно, по отношению к расширению, следующее:

1) С возрастанием температуры возрастает и определитель расширения, как это свойственно воде и в некоторой (относительно воды гораздо меньшей) мере всем почти другим жидкостям. Но так как для крепкой серной кислоты до n = 10 замечается обратное явление, то упомянутое возрастание k с t уменьшается по мере возрастания n или при убыли воды. Близ n=8, именно в пределе от n=6 до n=10, происходит этот переход возрастания k с t в уменьшение. По данным Кремерса нельзя видеть, отвечает ли этот переход какому-либо определенному раствору (например, $H^2SO^4 + 12H^2O$), или же, как можно думать по данным для n=8, есть растворы, у которых k сперва падает а потом возрастает, или обратно. Необходимы новые наблюдения для того, чтобы решить этот пункт с полной достоверностью.

2) С возрастанием концентрации или величины n у слабых растворов серной кислоты k растет при всех температурах примерно до 70°, и только при высших температурах с возрастанием n величина k уменьшается.

3) Характерная температура для слабых растворов серной кислоты лежит поэтому около 70°, что подтверждает ожидание, которое сделано было выше по исследованиям Коппа (§ 32), а потому этим и утверждается то представление о характерной температуре растворов, которое дано в § 17. Только это понятие теперь надо дополнить в том отношении, что здесь реализовано для растворов состава от $H^2SO^4 + 15H^2O$ до $H^2SO^4 + 10H^2O$ явление постоянства k с температурой и достигнута наибольшая величина k, так как мы выше видели для

крепких растворов, что с возрастанием t определитель расширения не растет, а падает.

4) Тот определитель расширения, к которому стремятся слабые растворы с возрастанием t и n, и тот, который свойственен воде при характерной температуре 68—70°, а именно k близкий к 0,00057—0,00058, не есть наибольший возможный для растворов серной кислоты, потому что высший отвечает $H^2SO^4H^2O$, и он при 10° = 0,00062. Следовательно, неосновательно было бы считать слабые растворы серной кислоты за такие, в которых содержится некоторое одно соединение $H^2SO^4qH^2O$.

Другие выводы и замечания, основанные на изучении расширения растворов серной кислоты, удобнее сделать, сведя в одно все известные в этом отношении лучшие наблюдения, которые должны указать степень доверия к выводам, основанным лишь на числах Кремерса, давшего наибольший фактический материал.

§ 34. Ряд систематических данных о расширении как растворов серной кислоты, так и ее самой, дал Маринъяк в 1870 г. в Женевском Архиве (§§ 19 и 23). Его наблюдения—им самим сведены в следующую таблицу, показывающую удельные веса S при t для растворов состава $H^2SO^4 + mH^2O$.

m = **0**;	S = 1,85289	— 0,0010654 t + 0,000001321 t^2
5	1,42987	— 0,0008201 t + 0.000000739 t^2
10	1,27575	— 0,0007479 t + 0,000000491 t^2
15	1,20381	— 0,0006771 t + 0,000000162 t^2
25	1,13370	— 0,0005254 t — 0,000000691 t^2
m = **50**;	S = 1,07163	— 0,0003034 t — 0,000002636 t^2
100	1,03721	— 0,0001511 t — 0,000004191 t^2
200	1,01919	— 0,0000640 t — 0,000004983 t^2
400	1,01001	— 0,0000380 t — 0,000004912 t^2

Так как k по условию равно $-dS/S_0dt$, то если $S = A + Bt + Ct^2$, то $k = B/S_0 — 2Ct/S_0$, а потому легко найти значения k, что сделано в следующей таблице, где даны k для t от 0° до 30°, потому что Мариньяк далее не наблюдал расширений.

		$S\frac{0°}{4°}$		0°	10°	20°	30°
m = 0	n = ∞	*1,8529*	10000 k =	5,75	5,61	5,46	5,32
5	**20**	*1,4299*		5,73	5,63	5,53	5,42
10	**10**	*1,2757*		5.86	5,78	5,71	5,69
15	**6,67**	*1,2038*		5,62	5,60	5,57	5,54
25	**4**	*1,1337*		4,63	4,76	4,88	5,00
50	n = **2**	*1,0716*	10000 k =	2,83	3,32	3,81	4,31
100	**1**	*1,0372*		1,46	2,26	3,07	3,88
200	**0,5**	*1,0192*		0,63	1,61	2,58	3,56
400	**0,25**	*1,0100*		0,35	1,32	2,29	3,27

Как общая картина расширения, так и отдельные из этих данных подтверждают числа Кремерса и вытекающие из них выводы. Главное отличие видно лишь в том, что данные Мариньяка указывают на уменьшение определителя с возрастанием t даже при m=15, так что только начиная от m=25 несомненно k возрастает при повышении температуры, по исследованиям же Кремерса можно было ждать, что эта перемена совершается ранее, а именно около m = 12 или 15. Но в этих областях расширение так мало изменчиво, что только особо тщательные наблюдения могут решить, где именно происходит упомянутая перемена.

§ 35. Гротриан в Анналах Поггендорфа в 1877 г. (т. CLX, стр. 247), определяя вязкость многих растворов, наблюдал и их плотности и расширения, но не указал, сделана ли поправка на взвешивание в воздухе и отнесены ли удельные веса к воде при 4°, так что можно думать, что за единицу взята вода при той же температуре. Однако в позднейшей своей статье (Wiedemann's Annalen 1879, т. VIII, стр. 539) автор явно говорит о том утвердительно, что дает уд. веса, отнесенные к воде 4° и к пустоте. В этой статье Гротриана процентный состав серной кислоты не определен, а только даны уд. веса S при t°/4° для крепкой серной кислоты пяти концентраций, а именно:

t	S	t	S	t	S	t	S
15°,05	1,5001	14°,73	1,6193	13°,67	1,7558	16°,57	1,7823
26°,85	1,4902	26°,36	1,6087	27°,31	1,7414	27°,97	1,7697
37°,26	1,4815	37°,07	1,5989	36°,45	1,7316	40°,08	1,7570
t = 17°,55;		27°,96;	39°,68;	S = 1,8009;		1,7897;	1,7774

Отсюда выводим, что данным S 0°/4° соответствуют следующие средние коэффициенты изменения уд. веса K и определители расширения k, при температуре от 15 до 40°:

S 0°/4° =	1,518	1,633	1,770	1,800	1,820
10000 K =	— 8,37	— 9,13	— 10,64	— 10,77	— 10,65
10000 k =	5,53	5,59	6,01	5,98	5,85

Сличая эти выводы с данными Кремерса (§ 33), видим полное сходство результатов. А потому, служа подтверждением наблюдений Кремерса, числа Гротриана не дают ничего нового. Тем не менее приведем и первые наблюдения Гротриана, где даны проценты и уд. веса для трех температур:

p =	10,00		20,57		30,70		40,07
n =	2,04		4,76		8,14		12,28
t	S	t	S	t	S	t	S
9°,72	1,0694	9°,65	1,1485	10°,37	1,2292	9°,64	1,3116
19°,70	1,0654	18°,42	1,1433	19°,43	1,2229	19°,71	1,3040
39°,17	1,0563	40°,01	1,1295	39°,52	1,2085	40°,97	1,2878
S 0°/4° =	*1,0721*		*1,1548*		*1,2364*		*1,3197*

А также для p = 66,30 или n = 36,14; S0 /4° = 1,5806 получено:

t = 9°,74;	18,38°;	40°,01;	S = 1,5719;	1,5640;	1,5439
10° 10000 k =	3,2	5,3	5,6	6,0	5,7
30° =	4,3	5,6	5,7	5,8	5,9

Выведенные значения k очень близки к данным Кремерса и Мариньяка, а потому можно ограничиться указанием на данные Гротриана, как на согласные с более полными другими наблюдениями, касающимися расширения растворов серной кислоты.

Оствальд в Journal f. pract. Chemie 1877, т. 16, стр. 385 для серной кислоты, содержащей на 1000 *г* раствора $^1/_2$ граммовой частицы серной кислоты или 49 *г* и имеющей уд. вес [1] 20°/20° (в пустоте) 1,03265 дает следующие изменения объема v с температурой:

d 20°/20° = 1,03265;	0°	20°	40°	60°
p = 4,9	v = 1;	1,004477;	1,012033;	1,021966
S 0°/4° = *1,03547*	10°	30°	50°	
n = 0,946 10000 k =	2,23	3,71	4,76	

Числа Оствальда подтверждают наблюдения Мариньяка (§ 34) по отношению к раствору, у которого n=1, а потому руководиться в выводе, очевидно, достаточно числами Кремерса и Мариньяка для всех растворов, начиная от воды до H_2SO_4.

§ 36. Винклер доставил ряд наблюдений над плотностями и расширениями дымящей серной кислоты. Они взяты мною из сочинения «Die Massanalyse», von Winkler, Freiberg, 1883, стр. 93. Не указано и остается найти, при какой температуре вода принята за единицу и сделана ли поправка на взвешивание в воздухе. Приводим подлинные данные Винклера для серной кислоты, при чем p_1 означает процентное содержание серного ангидрида SO_3:

15°	20°	25°	30°	35°	
d = 1,8417	1,8371	1,8323	1,8287	1,8240	p_1 = **76,67**
1,8427	1,8378	1,8333	1,8295	1,8249	**77,49**
1,8428	1,8388	1,8351	1,8302	1,8255	**78 34**
1,8437	1,8390	1,8346	1,8300	1,8257	**79 04**
1,8427	1,8386	1,8351	1,8297	1,8250	**79,99**
d = 1,8420	1,8372	1,8326	1,8281	1,8234	p_1 = **80 46**
1,8398	1,8350	1,8305	1,8263	1,8218	**80 94**
1,8446	1,8400	1,8353	1,8307	1,8262	**81,37**
1,8509	1,8466	1,8418	1,8371	1,8324	**81,91**
1,8571	1,8522	1,8476	1,8432	1,8385	**82 17**
d = 1,8697	1,8647	1,8595	1,8545	1,8498	p_1 = **82,94**
1,8790	1,8742	1,8687	1,8640	1,8592	**83 25**
1,8875	1,8823	1,8767	1,8713	1,8661	**83 84**
1,8942	1,8888	1,8833	1,8775	1,8722	**84 12**
1,8990	1,8940	1,8890	1,8830	1,8772	**84,33**

[1] **Беру среднее из четырех близких между собой данных Оствальда (l. c. в т. 18, стр. 328) для уд. объемов раствора.**

	15°	20°	25°	30°	35°	
d =	1,9034	1,8984	1,8930	1,8874	1,8820	p_1 = 84,67
	1,9072	1,9021	1,8950	1,8900	1,8845	84,82
	1,9095	1,9042	1,8986	1,8932	1,8866	84 99
	1,9121	1,9053	1,8993	1,8948	1,8892	85,14
	1,9250	1,9193	1,9135	1,9082	1,9023	85,54
d =	1,9290	1,9236	1,9183	1,9129	1,9073	p_1 = 85,68
	1,9368	1,9310	1,9250	1,9187	1,9122	85,88
	1,9447	1,9392	1,9334	1,9279	1,9222	86,51
	1,9520	1,9465	1,9402	1,9338	1,9278	86,72
	1,9584	1,9528	1,9466	1,9406	1,9340	87,03
d =	1,9632	1,9573	1,9518	1,9457	1,9398	p_1 = 87,46
	крист.	крист,	1,9740	1,9666	1,9740	88,00

Чтобы свести эти числа к общеупотребительным нормам, заметим прежде всего, что составу нормальной кислоты H^2SO^4 отвечает содержание 81,63% ангидрида, пиросерной кислоте $H^2S^2O^7$ 89,88% SO_3, а потому таблица Винклера, не достигая до $H^2S^2O^7$, дает плотности при содержании воды большем, чем в нормальном гидрате, но меньшем, чем в той наиболее крепкой серной кислоте (c = 1388, n=312), которая встречается у Кремерса. Поэтому можно руководиться для сравнения лишь данными Мариньяка для нормальной серной кислоты (§ 34, m=0) H^2SO^4. Они дают ее уд. вес, отнесенный к воде при 4° и исправленный на взвешивание в воздухе:

15°=1,8372; 20°=1,8321; 25=1,8271; 30°=1,8221.

Для такой же кислоты H^2SO^4 таблица Винклера по интерполированию (p = 81,63) дает плотности:

15°=1,8479; 20° = 1,8425; 25°=1,8382; 30°=1,8333

Разность тех и других чисел почти постоянна, изменяется только от 0,0104 до 0,0112. Постоянство это показывает, что удельные веса Винклера отнесены к воде при некоторой постоянной температуре. Но даже если допустить, что вода при 20° принята за 1, т. е. допустить, что поправка уд. веса для приведения к пустоте и к воде в 4°= = —0,0042, то все-таки разноречие превосходит всякую вероятность возможных погрешностей. Очевидно из хода наблюдений Винклера, и, надо думать, судя по тщательности исследований этого известного фрейбергского ученого, что данные произведены с большой аккуратностью даже если уд. веса определялись ареометром, сколько-либо выверенным, нельзя ждать той погрешности + 0,005, какая здесь получилась в удельных весах. Поэтому, принимая во внимание, что таблица Винклера назначена для практики, остается одно вероятное объяснение—нечистота исходной кислоты или, иными словами, что числа Винклера относятся к заводской кислоте, содержавшей подмеси. Это предположение вполне оправдывается числами Винклера. А потому пойдем особым путем. Мы увидим вскоре, что нормальная серная кислота H^2SO^4 увеличивается в удельном весе не только от

прибавления серного ангидрида, но и от малого количества воды, пока ее количество не превосходит 2%, как показывают несомненно современные сведения об этом предмете. Это показывает, что H^2SO^4 отвечает наименьший уд. вес среди близких к ней по составу растворов SO^3 и H^2O. По таблице же Винклера наименьший уд. вес оказывается свойственным, при всех температурах, кислоте, содержащей около 80,94% SO^3. Очевидно поэтому, что вместо числа 80,94% должно поставить 81,63% SO^3, так как оно отвечает H^2SO^4 и наименьшему уд. весу. Наименьшая плотность по таблице Винклера равна:

$15° = 1,8398$; $20° = 1,8350$; $25° = 1,8305$; $30° = 1,8263$

Разность их от чисел Мариньяка для H^2SO^4 равна:

$15° = 0,0026$; $20° = 0,029$; $25° = 0,0034$; $30° = 0,0042$.

Эта разность в пределе возможных погрешностей определения уд. весов объясняется следующими предположениями, которые, мне кажется, можно допустить с полным правом: 1) предположим, во-первых, что Винклер не исправил своих чисел по отношению к взвешиванию в воздухе, что легко допустить, потому что он назначал свою таблицу для технического пользования при производстве дымящей серной кислоты, а в технике чаще всего не делают поправки на взвешивание в воздухе. Тогда из всех его чисел для H^2SO^4 должно вычесть 0,0010 (§ 11); 2) сделаем вторую гипотезу, что он принял воду при 15° за 1, тогда надо из чисел Винклера вычесть еще 0,0016 (§ 12). Весьма часто, особенно в технических исследованиях немецких ученых, именно 15° принимается за нормальную температуру, и притом Винклер с нее начинает свою таблицу, чем до некоторой степени и дает указание на принятую им норму; 3) допустим, наконец, что Винклер, приняв 15° за норму, не делал поправки на расширение стеклянных приборов, в которых делал свои определения удельных весов, что также в технических исследованиях часто допускается. Тогда все удельные веса Винклера должно разделить на $1 + at$ и умножить на $1 + a15$, где a есть коэффициент расширения стекла, близкий к 0,000027. Это дает при t° поправку, близкую к $da\,(t - 15)$; при 20° она $= -0,0002$, при 25° $= -0,0005$, при 30° она $= -0,0007$. Введя на основании этих трех предположений поправки в числа Винклера, получаем наименьшие его удельные веса, исправленные на взвешивание в воздухе и отнесенные к воде при 4°.

$15°/4° = 1,8372$; $20°/4° = 1,8322$; $25°/4° = 1,8274$; $30°/4° = 1,8230$.

После таких поправок разность этих чисел от данных Мариньяка для H^2SO^4 при соответственных температурах равна:

0,0000 0,0001 0,0003 0,0009.

Такие малые разности, до некоторой степени оправдывая сделанные предположения, заставляют считать, что анализы Винклера давали ему процент SO^4 меньший, чем в действительности, и именно в от-

ношении 80,94, к 81,63 или 1 к 1,0086. Не вдаваясь в разбор причин такого уклонения и думая, что его возможно объяснить подмесями и приемами анализа, описываемыми Винклером в его вышеназванном сочинении, я прямо присовокупил к трем вышеисчисленным предположениям четвертое, касающееся титра кислот, и все проценты умножил на 1,0086. Чтобы сделать затем исправленные числа Винклера удобосравнимыми с числами других наблюдателей, я выразил состав растворов формулой: $SO^3 + mH^2O$. Очевидно, во-первых, что $m = m—1$, если растворы выразить формулой $H^2SO^4 + mH^2O$, как сделано это ранее, а во-вторых, судя по формуле, m_1 18 : 80 = 100 — p_0 : p_0, где p_0 есть истинный, по нашей четвертой гипотезе, процент серного ангидрида. А так как этот p_0 по ней = 1,0086 p_1, где p_1 есть процент, данный Винклером, то $m_1 = 440{,}62/p_1 — 4{,}444$.

Вычисленные таким образом числа даны в следующей таблице. Для сокращения количеств цифр из каждых трех[1] соседних чисел Винклера взяты средние. Это возможно не только вследствие близости соседних чисел, но и потому, что в пределе возможных и вероятных погрешностей допущение среднего в близких числах не может повлечь за собой увеличения погрешности, а скорее поведет к ее уменьшению, так как в среднем сгладятся ошибки отдельных наблюдений. Данные для первых шести концентраций не приведены, потому что относятся к крепкой, но не дымящей серной кислоте, а числа Винклера имеют интерес только для этой последней.

m_1	$S\frac{15°}{4°}$	$S\frac{20°}{4°}$	$S\frac{25°}{4°}$	$S\frac{30°}{4}$	$S\frac{35°}{4°}$
0,97	1,8425	1,8377	1,8328	1,8284	1,8232
0,88	1,8660	1,8609	1,8558	1,8506	1,8456
0,80	1,8909	1,8855	1,8798	1,8739	1,8681
0,75	1,9040	1,8987	1,8923	1,8868	1,8807
0,71	1,9193	1,9132	1,9072	1,9019	**1,8959**
0,66	1,9417	1,9359	1,9296	1,9233	**1,9167**
0,61	1,9580	1,9521	1,9460	1,9397	**1,9331**

Эти числа дают возможность узнать, конечно через эксполирование, уд. вес при 0°/4°. Эксполирование потому здесь возможно, что разности удельных весов, отвечающие перемене температуры на 5°, изменяются мало и довольно правильно. Например, для первой и последней кислот они равны в десятитысячных:

48	49	44	52
59	61	63	66

Таким образом составлена следующая таблица, где даны уд. веса при 0°, 20° и 40°, соответственные содержанию каждой десятой доле частицы воды. А по этим данным выведены и величины определителя расширения. Для удобства сравнения по данным Мариньяка приве-

[1] Только последний ряд взят как среднее из двух, не принимая во внимание той кислоты, которая уже при 20° кристаллизуется.

дены числа, относящиеся к нормальной кислоте H^2SO^4, у которой $m_1 = 1$.

		t = 0°	t = 20°	t = 40°		10°	30°
$m_1 = 1$	$S\frac{t}{4°}$	*1,8529*	1,8321	1,8123	10 000 k =	5,61	5,32
0,9		*1,8773*	1,8565	1,8352		5,6	5,3
0,8		*1,9075*	1,8855	1,8628		5,8	5,6
0,7		*1,9430*	1,9195	1,8950		6,1	6,3
0,6		*1,9793*	1,9549	1,9290		6,2	6,5

Цифры эти показывают, что дымящая серная кислота, будучи тяжелее водной, расширяется почти так же, как крепкая серная кислота, и по мере возрастания содержания ангидрида расширяемость увеличивается и становится такой, как у обычных жидкостей, т. е. определитель расширения растет вместе с температурой, а не уменьшается, как у крепкой водной кислоты. Однако, так как наш результат получен через ряд предположений, то он может приобрести значение уверенности только через какую-либо проверку.

Такую проверку дают наблюдения В. К о л ь р а у ш а, помещенные в Анналах Видермана 1882 г., том 17, стр. 82. Он определял при 18° удельный вес крепкой серной кислоты и ее растворов с небольшим содержанием воды и серного ангидрида, выражая состав процентным содержанием H^2SO^4, а для пяти таких растворов определил изменение уд. веса с температурой, а именно исходя из уд. веса при 18°. Если этот последний означим S_{18}, то уд. вес при t будет $= S_{18}\,[1 - \beta(t - 18)]$ по способу выражения В. Кольрауша. Он дает именно состав, величины β и уд. вес при 18°.

P =	96,00%	96,87%	98,00%	99,98%	101,12% H^2SO^4
S_{18} =	1,8372	1,8385	1,8379	1,8422	1,8610
β =	0,00055	0,00055	0,00055	0,00057	0,00057

Не останавливаясь над удельными весами, потому что этот предмет мы станем разбирать далее, заметим только, что сам автор прямо говорит, что в удельных весах можно ожидать погрешности $\pm$ 0,0002. Поэтому и в β можно ждать погрешности до $\pm$ 0,00002, если предел применимости данных β определяем при температурах 18° $\pm$ 5°. В этой степени точности числа В. Кольрауша согласуются с данными Мариньяка и Винклера. Чтобы сделать сличение, достаточно сказать, во-первых, что β Кольрауша, в пределах его погрешностей, тождественна с определителем расширения k при 18°, [1] во-вторых, что из P процентов H^2SO^4, данных Кольраушем, легко найти m_1 в формуле $SO^3 + m_1H^2O$, потому что в H^2SO^4 содержится 81,63% SO^3, следовательно

$$P \cdot 0{,}8163 : 100 = 80 : 80 + m_1 : 18,$$

[1] Строго говоря, при 18° $k = \beta \cdot S_{18}/S_0$, где S_0 уд. вес при 0°. Но частное S_{18}/S_0 приближенно = 0,99, а так как точность в β не более 0,04 его величины, то можно принять $k = \beta$.

откуда

$$m_1 = 4{,}444\left(\frac{100}{P \cdot 0{,}8163_{\,e}} - 1\right).$$

Отсюда, если P = 101,12, то $m_1 = 0{,}94$. По данным Винклера для $m_1 = 0.94$ и для t = 18° должно ждать такого же определителя расширения, как для нормальной кислоты и близкого к 0,00056. Это именно и дает Кольрауш, чем и подтверждается, хотя до некоторой степени, справедливость сделанных нами выводов из чисел Винклера. [1]

§ 37. Теперь мы можем сделать свод данных о расширении растворов серной кислоты, взяв во внимание выводы из наблюдений Мариньяка, Кремерса и Винклера. Числа Мариньяка я считаю наиболее достоверными, а потому им придаю двойной вес сравнительно с Кремерсом, когда приходится брать среднее. Только те числа и даны с двумя десятичными, которые отвечают наблюдениям Мариньяка, прочие с одной десятичною, считая, конечно, не абсолютные значения k, а умноженные на 10000.

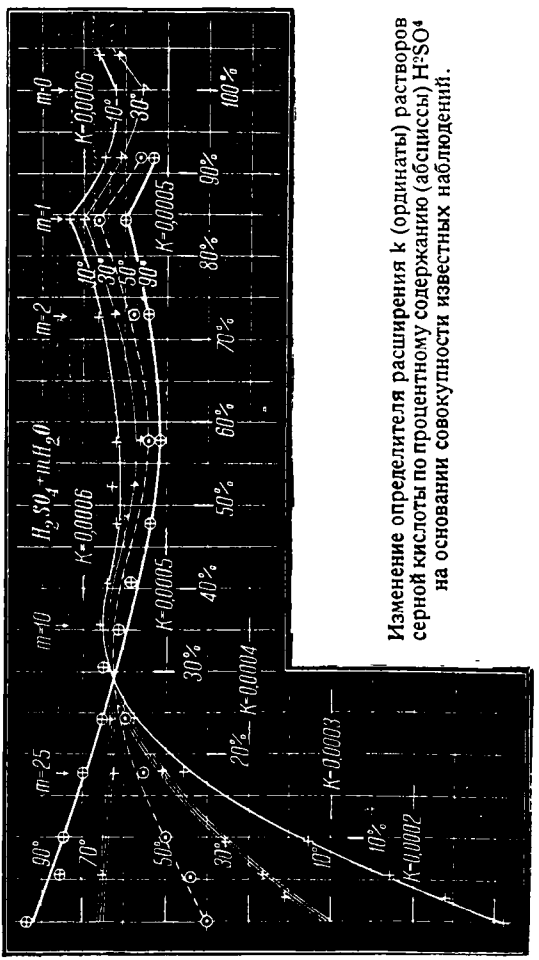
p		t=10°	t=30°	t=50°	t=70°	t=90°	S°/4°
0,	H^2O 10 000 k =	0 85	3,0	4,5	5,8	6,6	0,99987
2,65 m =	200 [2]	1,61	3,56	—	—	—	1,0192
5,16	100	2,25	3,82	4,7	5 7	6,3	1,0372
9,82	50	3,33	4,31	5,0	5,6	6,2	1,0716
17,88	25	4 76	5,04	5,3	5,6	6,0	1,1336
24,62 m =	$16^1/_3$ 10 000 k =	5,4	5,5	5,5	5,7	5,8	1,1870
30 34	$12^1/_2$	5,7	5,7	5,6	5,6	5,7	1,2345
35 25	10	5,77	5 71	5,6	5,6	5,6	1,2760
40 50	8	5,7	5,7	5,6	5,5	5,4	1,3229
47 58	6	5,6	5,6	5,4	5,3	5,2	1,3886
52 13 m =	5 10 000 k =	5,63	5,42	—	—	—	1,4306
57 65	4	5,6	5,3	5,3	5,2	5,1	1,4889
73,13	2	5 8	5,6	5,4	5,3	5,2	1,6655
84,48	1	6 2	6,0	5,8	5,7	5,5	1,7943
91,59	0 5	5,8	5,6	5,4	5,4	5,2	1,8435
100	H^2SO^4 10 000 k =	5,61	5,32	—	—	—	1,8528
103 8 m =	$-^1/_5$	5,8	5,6	—	—	—	1,9075
107,9	$-^2/_5$	6,2	6,5	—	—	—	1,9793

Эти данные нанесены на прилагаемую диаграмму, при чем ординатами служат 10000 k, а абсциссами проценты H^2SO^4. Через от-

[1] Считаю не излишним сказать, что о неполных и, очевидно, несовершенных наблюдениях В. Кольрауша над расширением серной кислоты я бы не упоминал вовсе, по принятым мною принципам изложения, если бы они не оказались полезными для утверждения наблюдений Винклера.

[2] Процентное содержание H^2SO^4 связано с частичным количеством m воды (в формуле $H^2SO^4 + mH\,O$) равенством 9800 = p (98 + 18m), откуда p = 100/(1 + m 0,18365), m = 5,4444 (100 — p)/p.

дельные точки, данные опытами, проведены возможно стройные кривые, позволяющие находить определитель для промежуточных растворов и регулирующие погрешности, свойственные наблюдениям.



Изменение определителя расширения k (ординаты) растворов серной кислоты по процентному содержанию (абсциссы) H^2SO^4 на основании совокупности известных наблюдений.

Для воды определитель расширения k быстро растет с температурой. Прибавка к воде серной кислоты, как и солей, увеличивает k для температур низших, чем характерная, и уменьшает для высших, так что мало по малу, с увеличением содержания серной кислоты, определитель расширения приближается к постоянству, т. е. остается одним и тем же при разных температурах. Близ 30% H^2SC^4 достигается это постоянство, т. е. получается раствор, точно следующий выражению: $S = S_0 - Kt$ или $= S_0 (1 - kt)$, где k есть величина близкая к 0,00057. Какому именно составу отвечает такое постоянство определителя расширения—сказать ныне нельзя с точностью, потому что близ этого состава k изменяется мало, не только с переменою t, но и с переменой состава. Данные опытов явно указывают, что при $m = 16$ значения k возрастают с t, а при $m = 8$ уменьшаются почти в той же мере, а около $m = 12^1/_2$ остаются постоянными, так что постоянство k отвечает составу, близкому к $2H^2SC^4\,25H^2O$, соответствующему 30,34%. При этом прежде всего необходимо заметить, что уже, судя по данным Перкса (§ 31) и Коппа (§ 32), можно было ждать постоянства k тогда, когда он достигает величины между 0,00055 и 0,00057, т. е. такой, которая свойственна воде около 70°. Так оно и вышло, при изучении частностей. С другой стороны обширные исследования Ф. и В. Коль-

рауша [1] над гальванопроводностью растворов серной кислоты показывают, что около того же состава (p = 30,4) достигается наибольшая проводимость тока между всеми растворами серной кислоты.

Для меня не подлежит ни малейшему сомнению, что изучение растворов должно, во-первых, связать разнообразнейшие физические и химические свойства веществ в такой общей связи, какую ум видит давно, но какую в растворах удобно уловить, во-вторых, что лишь с изучением многих свойств растворов можно будет сделать уверенное суждение об их химическом строении. Тем не менее, указав здесь вскользь связь расширяемости с гальванопроводностью, я считаю невозможным, по характеру этого исследования, ни вдаваться в развитие и обобщение этого частного сближения, ни останавливаться подробно и везде над связью различных свойств с расширением и изменением плотности, а потому, делая местами указания о взаимной связи свойств растворов, я стану иметь в виду лишь главную цель исследования — удельные веса растворов и их изменение с составом и температурой.

Итак, начиная от воды до $H^2SO^4\ 12^1/_2H^2O$, растворы серной кислоты расширяются подобно тому, как растворы поваренной соли. Но для нее не достигается (и достижим ли — не очевидно) даже в самом насыщенном растворе постоянство определителя расширения, а здесь достигается около 30,3% H^2SO^4. Для всех растворов, более крепких, чем указанный, вплоть до очень сильно дымящей кислоты (около до $3H^2SO^42SO^3$),— все растворы расширяются так, что для каждого из них, с повышением температуры, величина k уменьшается. Быстрота этого уменьшения, начиная от $H^2SO^4\ 12^1/_2\ H^2O$, растет по мере приближения к двугидрату $H^2SO^4H^2O$. В то же время абсолютная величина k, сперва слабо уменьшающаяся (примерно до $H^2SO^44H^2O$), а потом возрастающая, достигает при образовании двуводной серной кислоты $H^2SO^4H^2O = H^4SO^5$ (m = 1) наибольшего значения при всех температурах. Притом чертеж (также § 33), повидимому, показывает, что этот максимум выражен довольно ясно, яснее, чем состав, отвечающий постоянству k. Так как гидрат H^2SO^4, во-первых, отдельно отлично и легко кристаллизуется; во-вторых, он отвечает составу многих солей, содержащих пай трудно выделяемой воды, например $MgSO^4H^2O$, и, в третьих, так как и в других свойствах он выступает явственно, то здесь не подлежит сомнению, что в явлении участвуют те самые силы, которые вызывают образование определенных химических соединений. [2]

---

[1] Выводы можно видеть в Wiedemann's Annalen 1885, № 10 (т. 26), стр. 206.

[2] Сверх того, следует заметить, что гидрат $H^2SO^4H^2O$ есть еще неполный из возможных, судя по современным нашим сведениям об этом предмете. Если серную кислоту выразить формулой $SO^2(OH)^2$, то становится очевидным, что она есть как бы ангидридная кислота, которая с $2H^2O$ лишь дает полнейший возможный гидрат: $S(OH)^6 = H\ SO^42H\ O$, следовательно H^4SO^5 есть промежуточный гидрат $SO(OH)^4$. Конечно, сере не отвечает ни SH^6, ни SH^4, но она, как известно, стремится дать если не SCl^6, то SCl^4, тело очень непрочное, но имеющее свою самостоятельность в такой же мере, как SCl^2. В образовании гидратов $SO^2(OH)^2$ и $SO(HO)^4$ видна поэтому та же склонность, элементарным атомам серы свойственная, и они непрочны, хоть в другой мере, чем SCl^2 и SCl^4.

При более значительном содержании SO^3, чем в двугидрате, растворы серной кислоты представляют опять уменьшение как в характере изменений k, так и в абсолютной величине. Эта последняя достигает наименьшего значения около нормального гидрата H^2SO^4. За ним, т. е. в сторону дымящей серной кислоты, значения k опять возрастают. Но где именно лежит minimum, не ясно, по недостатку подробных исследований: при H^2SO^4, или при той кислоте, содержащей около 2% воды, которая получается при испарении и перегонке и есть тело прочнейшее из всех соседних растворов. Мне кажется, что именно для этой последней (2% лишней воды против H^2SO^4) всего вероятнее ожидать наименьшего значения k, тем более, что ей отвечает, как далее увидим, наибольший уд. вес между соседними по составу растворами.

Подобно тому, как для растворов поваренной соли (§ 20) значения k представляют приближенно гиперболическую зависимость от m, так и здесь для слабых растворов применима в первом приближении та же зависимость, напр., при 0° : $1/(k - 0{,}85) = 0{,}11 + 0{,}006\ m$, при 90° : $1/(6{,}6 - k) = 1{,}04 + 0{,}025\ m$. И, как для растворов соли, для слабых растворов серной кислоты можно считать характерную температуру (§ 17) неизменяющеюся с концентрациею. Но оба эти приближения к действительности перестают прилагаться к растворам, содержащим менее $12H^2O$ на H^2SO^4. Отсюда, мне кажется, можно уже вывести, что для определителя расширения, как для удельных весов (и других свойств), некоторая степень простоты, наблюдаемая (или только приближенно справедливая) в растворах, много воды содержащих, не составляет истинного закона явлений растворения, а есть не более, как первое приближение, зависящее от преобладания массы воды.

Важнее всего обратить внимание на то, что исследование изменений определителя расширения указывает на два определенные соединения: H^2SO^4 или очень к ней близкий раствор, отличающийся относительным *minimum*'ом, и на $H^2SO^4H^2O$ — представляющий *maximum*. Но эти определенные соединения во многих отношениях выдаются своими явными и характерными признаками. Очевидно, значит, что исследование определителя расширения, как изучение всяких других свойств, может указать на определенные химические соединения между растворами. Указание это выражается тем, что при некотором составе достигается такое изменение свойств, которое составляет явно обозначенную *особую точку* в кривой, выражающей зависимость свойства от перемены состава.

С другой стороны, очевидно, что промежуточные тела, напр., все слабые растворы, не могут быть рассматриваемы, как сопоставление воды с некоторым определенным соединением, например с $H^2SO^4H^2O$. В самом деле при 10° у воды $k = 0{,}00008$, у $H^2SO^4H^2O$ $k = 0{,}000062$, и все промежуточные растворы имеют значения k между указанными пределами. Но в промежутке есть свой maximum около $m = 10$ и свой minimum около $m = 5$, чего бы не случилось, если бы слабые растворы содержали лишь воду и $H^2SO^4H^2O$. То же можно сказать и о гипотезе содержания в растворах H^2SO^4 или SO^3 или другого

какого-либо соединения. Химизм выразился здесь, как выражается часто и в других случаях, образованием нескольких определенных соединений, распределенных в среде всевозможных отношений между телами, раствор образующими.

§ 38. В практическом отношении вышеразобранные значения определителя расширения дают возможность прямо выводить объемы, отвечающие температурам, и определять изменение уд. веса с температурой. К этому последнему мы возвратимся, изучив перемену уд. веса с составом, а относительно изменения объемов заметим, что в § 20 дан способ нахождения объемов, когда определители известны.

Но считаю не излишним объяснить еще раз эти отношения в примерах, тем более, что для серной кислоты мы можем взять три характерных раствора, для которых k растет с температурой, уменьшается с ней и остается постоянным, т. е. когда в равенстве $k = a + bt$, при a положительной величине, b или положительная, или равна нулю, или отрицательна, как видим: 1) у $H^2SO^4 25H^2O$, потому что для нее очень близко к действительности 10000 $k = 4{,}59 + 0{,}015\ t$; 2) у раствора $H^2SO^4 12^1/_2 H^2O$ можно принять 10000 $k = 5{,}66$, а 3) для $H^2SO^4H^2O$ положить $10000\ k = 6{,}28 - 0{,}0088\ t$. Так как, по условию и по способу нахождения, $k = -dS/S_0 dt$, то, по интегрировании, зная, что $k = a + bt$ и что при 0° объем принимается = 1, получим сперва: $S = S_0\ (1 - at - {}^1/_2\ bt^2)$, а затем, что $v = 1/(1 - at - {}^1/_2\ bt^2)$, а потому легко составить таблицу изменения объемов:

$H^2SO^4mH^2O$	0°	20°	40°	60°	80°	100°
m = 25	v = 10000	10096	10199	10312	10433	10564
m = 12,5	v = 10000	10114	10232	10352	10474	10600
m = 1	v = 10000	10125	10250	10374	10498	10620

Сверх этого замечания, дозволяющего нам по рассмотрении определителя расширения не говорить особо об изменении объемов, считаю не излишним указать на то, что для серной кислоты — для многих растворов, если k не постоянно, то в пределе ошибок обычных определений его изменения можно выразить линейным уравнением $k = a + bt$. Если же его допустить, то не только S и v находятся легко по известным постоянным a и b, но и обратно, эти постоянные a и b легко и точно разыскиваются по трем данным опыта. Необходимо иметь три уд. веса или три объема при t_1, t_2 и t_3. Если объем при 0° = 1, то, конечно, достаточно двух данных. Пусть, например, дано, что при 0° объем = 1, при $t_1 = v_1$ и при t_2 он = v_2, тогда при ${}^1/_2\ t_1$ значение $k = (1 - 1/v_1)\ t_1$, а при температуре средней между t_1 и t_2, т. е. при $(t_1 + t_2)/2$.

$$k = \frac{\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}}{t_2 - t_1} \quad \text{или} \quad k = \frac{S_1 - S_2}{S_0 (t_2 - t_1)}.$$

В пределах той степени точности, до которой достигают лучшие из существующих определений удельного веса растворов, а именно, ± 0,0003, и в том ограниченном пределе температур (не более 40° —

60°), в котором мы желаем установить достоверность данных, вполне возможно принять, что $k = a + bt$ или, что все равно, $S = S_0 (1 - at - {}^1/_2 bt^2)$, потому что не только для крепких растворов, но даже и для самой воды такое выражение оказывается достаточным. Действительно, примем, что у нее наибольшая плотность лежит при 1°, тогда $S = 1$, а при 20° $S = 0{,}99826$ (§ 12). Так как при 4° $k = 0$, следовательно, $a = -4b$. Следовательно, имеем два уравнения, для 4° и для 20°: 1) $1 = S_0 (1 + 16b - 8b)$ и 2) $0{,}99826 = S_0 (1 + 80b - 200b)$, откуда $b = 0{,}00001438$ и $S_0 = 0{,}99988$, а потому $10000k = -0{,}5752 + 0{,}1438t$; $S = 0{,}99988 (1 + 0{,}00005752t - 0{,}00000719t^2)$.

	0°	4°	10°	20°	25°
По опыту	S = 0 99987	1	0 99974	0,99826	0,99714
По формуле	0,99983	1	0,99974	0,99826	0,99682

Разность опыта от допущения даже для воды поэтому не превосходит той погрешности ± 0,0003, которую имеют обычные данные для уд. веса растворов. Следовательно для них-то можно принимать $k = a + bt$, потому что для них b приближается к нулю.

§ 39. Переходя к исследованиям о плотностях сернокислых растворов, я ограничусь разбором данных новейшего времени, оставляя в стороне, по многим причинам, данные таких прежних исследователей, как Дальтон, Вокелен, Дарсе и др. Из старых данных остановимся лишь на трех систематических исследованиях: Перкса, Юра и Мейснера, потому что они долго служили для общего применения как в практике, так и в теории.

Перкс в Chemical essays (by Samuel Parkes, London 1814), т. II, стр. 444,[1] получив серную кислоту крайней возможной для того времени крепости, имевшую плотность 1,8494 при 60°/60° Ф, смешивал 100 весовых ее частей (драхм) с q весовых частей воды и определил плотности d при 60°/60° Ф для 67 растворов, содержащих от q = 1 до q = 10000 воды. Это обширное исследование не имеет себе подобного во всей дальнейшей литературе, а потому приводим данные Перкса все (отмеченные у него звездочками — вероятно для означения того, что они составляют прямой результат взвешивания):

q	d	q	d	q	d	q	d
1	1,8484	21	1,7431	79	1,4473	150	1,2988
2	1,8465	27	1,7002	86	1,4218	160	1,2851
3	1,8445	32	1,6582	94	1,3984	180	1,2627
4	1,8416	40	1,6171	100	1,3848	200	1,2421
5	1,8387	45	1,5879	110	1,3632	220	1,2265
7	1 8319	54	1,5390	120	1,3437	240	1,2129
10	1,8163	62	1,5078	130	1,3281	260	1,1992
15	1,7880	70	1,4765	140	1,3125	280	1,1875

[1] Это сочинение я достал в библиотеке Эдинбургского университета, благодаря внимательности проф. Крум-Броуна.

q	d	q	d	q	d	q	d
300	1,1776	700	1,0839	1300	1,0488	3500	1,0185
340	1,1582	750	1,0781	1400	1,0458	4000	1,0166
380	1,1464	800	1,0732	1500	1,0429	4500	1,0146
420	1,1328	850	1,0693	1800	1,0351	5000	1,0127
460	1,1240	900	1,0604 [1]	2000	1,0322	6000	1,0107
500	1,1132	950	1,0625	2250	1,0283	7000	1,0098
550	1,1054	1000	1,0602	2500	1,0254	9000	1,0078
600	1,0966	1100	1,0546	2750	1,0234	10000	1,0068
650	1,0898	1200	1,0507	3000	1,0214		

Чтобы воспользоваться данными Перкса, надо узнать содержание воды в его исходной серной кислоте. Относя к воде при 4° и исправляя на взвешивание в воздухе, его исходная серная кислота имеет уд. вес 15°,55/4° = 1,8466, а пользуясь данными для расширения ее уд. вес 15°/4° = 1,8472, при 0°/4° = 1,8633. Следовательно, кислота Перкса имела уд. вес больший, чем высшая кислота Кремерса (m = = 0,320, S = 1,8525 при 0°/4°), и даже больший, чем нормальная кислота H^2SO^4 Мариньяка (1,8529 при 0°/4°), а потому для нашей цели лучше отыскать между растворами такой, какой имел бы уд. вес при 0°/4° = 1,0716. Избираю именно этот удельный вес, потому что данные Мариньяка и Кремерса (§§ 32, 34) по отношению к нему совершенно согласны в том, что тогда n = 2, m = 50. Исправляем сперва по отношению к воде при 4° и к взвешиванию в пустоте, а потом по отношению к температуре данные Перкса, относящиеся к q = 750, 800, 850 и 950. [1]

q =	750	800	850	950
d60°/60° Ф =	1,0781	1,0732	1,0693	1,0625
S15°,55/4° =	1,0770	1,0721	1,0682	1,0614
S 0°/4° =	1,0828	1,0777	1,0737	1,0668

Отсюда через интерполирование получим, что уд. вес 1,0716 при 0°/4° отвечает q = 873. А этому уд. весу отвечает, по данным Мариньяка и Кремерса, n = 2 или 9,82% H^2SO^4. Следовательно, на 100 весовых частей этот раствор содержит 90,18 воды. Перкс же получил его из 100 частей своей нормальной кислоты, содержащей x воды, и из 873 воды. Поэтому из пропорции: 100 : 90,18 = 100 + 873 : 873 + x, узнаем, что воды было в 100 частях его нормальной кислоты x = 4,45%. Для проверки найдется то же x по данному Мариньяка для m = 5 или p = 52,13. Для 15°,55 удельный вес такой кислоты по Мариньяку = 1,4173. По интерполированию исправленных данных для q от 78 до 94 находим, что такой удельный вес по Перксу отвечает q = 86,95. Отсюда x = 2,54. Это число столь отличается от предыдущего, что числа Перкса должно считать только в общих чертах верными, но не

[1] Данное для q = 900 очевидно составляет описку и должно быть по очевидной ненадежности выпущено, вероятно должно стоять 1,0664.

могущими дать точного результата, хотя бы и был известен состав его нормальной кислоты. Это, вероятно, зависит от того, что его исходная кислота кроме воды содержала еще и другие подмеси. Поэтому числа Перкса я далее не принимаю вовсе во внимание.

§ 40. Данные Юра заимствованы мной из Schweiger's Journ. für Chemie und Physik 1822, т. 35, стр. 444. Они также даны при 60° Ф. и отнесены к воде при той же температуре:

p = 100	d = 1,8485	p = 65	d = 1,5390	p = 30	d = 1,2184
95	1,8375	60	1,4860	25	1,1792
90	1,8115	55	1,4360	20	1,1410
85	1,7673	50	1,3884	15	1,1019 (?)
80	1,7120	45	1,3440	10	1,0682
75	1,6520	40	1,2999	5	1,0336
70	1,5975	35	1,2572		

Выводы Юра состоят в том: 1) что наибольшее сжатие отвечает кислоте состава $SO^3 3H^2O$, имеющей плотность 1,6321 при 60°/60° Ф, и 2) что зависимость плотности от процентного состава выражается равенством:

$$\log d = p/350 \text{ или } p = 350 \log d.$$

Оба эти вывода заслуживают того, чтобы над ними остановиться, но что касается сжатия, то этот предмет мы рассмотрим далее, а по отношению к равенству Юра необходимо заметить, что оно пока не имеет другого значения кроме чисто эмпирического, а потому должно оцениваться согласием с данными.

p = 10	30	50	70	90	100
log d = 0,0286	0,0858	0,1425	0,2034	0,2580	0,2668
p/log d = 350	350	351	344	349	375

Очевидно, что частное это, долженствующее быть постоянным, изменяется мало, но все же изменчиво. Если бы равенство было эмпирически верно, то для самой серной кислоты, приняв частное за 350, должен был бы получиться уд. вес 1,9307. Не имея поэтому общего и строгого значения, выражение Юра имеет достоинство не только как одна из первых попыток охватить всю зависимость удельного веса от состава сернокислых растворов, но и в том смысле, что для слабых растворов гипотеза Юра довольно близка к данным опытов.

Для того, чтобы данные Юра сделать сличимыми с показаниями других наблюдателей, и здесь необходимо найти содержание воды в нормальной кислоте или той, у которой p = 100. Ее уд. вес при 15°,55/4°, исправленный на взвешивание в воздухе = 1,8458, при 0°/4° = 1,8625. Чтобы узнать содержание в ней воды опять, как у Перкса (§ 39), поступим, исходя из данных Мариньяка для раствора, у которого n = 2 и 20. Для первого из них Мариньяк (§ 34) дает уд. вес при 15°,55/4° = 1,0663, а интерполяция исправленных данных Юра дает 9,92% для раствора, имеющего этот удельный вес. Отсюда, так как при n = 2 содержится в действительности 9,82 H^2SO^4, следует,

что в нормальной кислоте Юра было 1,01% воды. Для n = 20 или p = = 52,13 Мариньяк дает при 15,55/4° уд. вес 1,4173, следовательно, без поправки на взвешивание в воздухе, при 60°/60° Ф плотность 1,4192. А такая плотность по уравнению Юра отвечает 53,21%, а по прямому интерполированию данных Юра 53,28. Из этого следует, так как n = 20 отвечает 52,13% H^2SO^4, что в нормальной кислоте Юра было 2,1% воды. Хотя этот вывод довольно близок к предыдущему, но так как для кислоты, содержащей 98 и 99% H^2SO^4, новые исследования дают меньшую плотность, чем у нормальной кислоты Юра (а тем более Перкса), то надо думать, что и у Юра в распоряжении была нечистая кислота, имеющая, как увидим далее, обыкновенно большую плотность, чем чистая кислота. Поэтому данные Юра, в виду более полных новых данных, нет пользы рассматривать подробнее.

§ 41. То же относится и к данным Мейснера, представляющим однако особый интерес. Привожу перевод того места из сочинения Герлаха (Spec. Gew. d. Salzlösungen 1857, стр. 35—37), которое сюда относится.

«Изменение плотности серной кислоты при разбавлении водой Мейснер (Meissner's Areometrie, Bd II, S·19) выразил двумя таблицами. В одной исходит он из серной кислоты плотностью 1,842, приготовленной из железного купороса, а в другой серная кислота той же плотности приготовлена была камерным способом из серы. Мейснер не анализировал происходящих растворов кислот, а определял только плотности растворов».

Из жел. куп.		Из серы.		Из жел. куп.		Из серы.	
p = 100:	d = 1,842	1,842	14°/14° R.	p = 50;	d = 1,393	1,380	14°/14° R.
95	1,833	1,822		40	1,303	1,293	
90	1,815	1,794		30	1,220	1,213	
80	1,722	1,694		20	1,141	1,136	
70	1,607	1,581		10	1,068	1,066	
60	1,496	1,476		0	1,000	1,000	

Очевидно, что при той же исходной (1,842) и окончательной (1,000) плотности растворы первой кислоты оказались плотнее, чем растворы обыкновенной серной кислоты.

Для проверки этого, на первый взгляд мало вероятного, вывода Герлах сам получил чистую камерную кислоту плотностью 1,84779 при 17°,6/15° и той же плотности из дымящей серной кислоты, смешав ее с небольшим количеством воды. При 15°/15° (с поправкою на пустоту) первая имела плотность 1,84342, вторая 1,84309, следовательно, как заметил Герлах: «Различие в уменьшении плотности при одинаковом повышении температуры показывает, что обе кислоты имеют различную расширяемость». 10 *г* вышеуказанной камерной кислоты Герлаха (такой же почти как у Мейснера) насыщали 198,4 *см*³ нормального раствора едкого кали (по Мору) или 27,471 *г* $Na^2CO^3\ 10H^2O$. 10 же *г* вышеупомянутой серной кислоты, приготовленной из дымя-

щейся, потребовали для насыщения 205 *см*³ нормального раствора NaOH или 29,315 *г* Na^2CO^3 $10H^2O$. А потому, продолжает Герлах, в первой содержится 97,22%, а во второй 100,45% H^2SO^4 или насыщаемость основаниями обеих кислот равной плотности относится как 100 : 107,08. Мейснер дает отношение 100 : 107,59. Из этого видно, что Герлах получил почти тождественный результат с Мейснером. Далее Герлах пишет:

«Если смешать дымящую серную кислоту (плотность 1,856 при 15°) с равным почти весом воды, то раствор имеет плотность 1,41362; из камерной кислоты (смесью с некоторым количеством воды) был получен раствор точно такой же плотности. При этой степени разведенности при одинаковом уд. весе оба раствора представили одинаковую степень насыщаемости». «Где искать объяснения для этого интересного и замечательного явления, ныне (Герлах писал в 1859 г.) совершенно не ясно. Не зависит ли это от того, что сера и фосфор, два элемента, столь различные аллотропические видоизменения принимающие, образуют и кислоты разных видоизменений?»

На этом вопросе Герлах и кончил разбор дела. А между тем у него на руках было все необходимое для того, чтобы из найденного сделать верные заключения, которые ныне совершенно очевидны, особенно когда стало известно, что нормальная серная кислота имеет меньший уд. вес, чем ее смеси с малыми количествами SO^3 или H^2O. Поэтому понятно, что данному уд. весу, немногим большему, чем для H^2SO^4, будут отвечать два раствора: один, содержащий H^2SO^4 с SO^3, другой с H^2O, и первый будет происходить из дымящей серной кислоты и воды, второй ответит смеси H^2SO^4 с водой, взятой в малом количестве. Все это явно выступает у Герлаха в его анализах титрованием и могло быть подтверждено тем, что разбавляя несколько более водой свою первую дымящую кислоту, Герлах заметил бы сперва уменьшение, а потом возрастание уд. веса, при чем он достигает вновь до того, который был под руками у Мейснера и Герлаха. Наведением служило то обстоятельство, наблюденное Герлахом, что при дальнейшем разжижении обе кислоты дают растворы совершенно тождественные. Должно прибавить еще, что Мариньяк, как увидим далее, во время Герлаха уже публиковал (в 1853 г.) свою замечательную работу над нормальной серной кислотой. Из нее следует, что при 15°/15° H^2SO^4 имеет плотность около 1,840, т. е. меньшую, чем начальные кислоты Мейснера и Герлаха, а потому — все было готово для правильного заключения. Но его-то Герлах и не сделал, конечно потому, что в то время (1859) господствующие механические воззрения на растворы не давали никакого права думать, что прибавка воды к серной кислоте может увеличить ее удельный вес. Пример этот не лишен, по моему мнению, поучительности не только для понимания фактов, но и для истории точных наук, потому что в нем видна живая связь фактов и воззрений на них и становится очевидною необходимость свода и обобщения сырых данных опыта, что иногда не выполняется добросовестнейшими экспериментаторами. Как внимательный наблюдатель, Герлах заметил даже то обстоятельство, что расширяемость дымящей кислоты

более, чем водной при одинаковой плотности. Однако из его данных получаются значения величины k гораздо большие (0,00068 и 0,00075), чем у кого-либо другого, а потому мы ими и не пользуемся. Воспользуемся только двумя наблюденными им плотностями при 15°/15°, потому что это суть первые, мне известные, точные наблюдения плотностей близ нормальной кислоты.

Для 97,22% H^2SO^4 Герлах дает (в пустоте) плотность при 15°/15° = = 1,84342, а потому при m = 0,156 удельный вес S 15°/4° = 1,8418. Для дымящей кислоты, содержащей 82,0% SO^3 100,45 H^2SO^4 Герлах дает плотность 1,84309 при 15°/15°, [1] а потому при m = 0,026 уд. вес при 15°/4° = 1,8415. Применяя здесь тот определитель расширения, который нашел Мариньяк для H^2SO^4, через что едва ли делаем ощутительную погрешность, получится:

$$m = 1{,}156;\quad S\,0°/4° = 1{,}8576;\quad m = -0{,}026;\quad S\,0°/4° = 1{,}8573.$$

Что же касается до чисел Мейснера, по поводу которого мы коснулись Герлаха, то мы ими не пользуемся, потому что они, судя по сличениям, не лишены погрешностей и в третьей десятичной, что зависит от недостатков ареометрического способа.

§ 42. Особого внимания заслуживают систематические определения, сделанные в 1848 г. лионским профессором Бино (Bineau) и помещенные в Annales de chimie et de physique (3), т. 24, стр. 337—348, потому именно, что они чаще всего применялись и ныне еще приводятся рядом с данными Кольба, которые мы разберем вслед за Бино. Если не ошибаюсь, Бино первый из всех, изучавших плотности растворов серной кислоты, имел под руками для определения плотностей кислоту не только перегнанную, но и вообще свободную от посторонних подмесей, обыкновенно увеличивающих удельный вес и встречающихся в продажной кислоте. Исследователи раннего периода, имея в виду именно практическое применение, брали часто нечистую, такую, какою она получается на заводах, а иногда перегнанную. Расчет быть как можно ближе к практике неверен принципиально, потому что природа случайных заводских примесей различна и их количество также. Особенно ясно это для кислот, приготовляемых сожиганием серы и сожиганием колчедана, потому что в последней много мышьяковых и других подмесей. Количество окислов азота и свинцовых солей различается от завода к заводу, смотря по тщательности производства. А потому, взяв кислоту совершенно очищенную, Бино дал для самой практики истинную норму. Числа прежних исследователей оттого и не внушали достаточного доверия, что значительно различались друг от друга, для чего достаточно сличить Перкса, Юра и Мейснера. Их различие объясняется не только различным содержанием воды в их исходной кислоте, но и различием подмесей. Бино не удовольствовался одним очищением своей нормы и ее анализом, но для каждого

[1] Сравнивая это число с данными Винклера (§ 36), видим новое подтверждение справедливости нашего заключения о данных Винклера и утверждаемся в мысли о том, что числа Герлаха и Винклера справедливы.

смешения определил количество чистой соды, необходимой для насыщения, приняв правильное отношение веса соды к весу H^2SO^4 равным 1,0816. В этой стороне своей работы Бино однако не заслуживает подражания, потому что анализ каждого раствора вводил новые погрешности, и было бы лучше, если бы только два, три раствора были анализированы, а остальные получены отвешиванием воды и определенного раствора. Оттого то между прочим Бино и принужден был дать в своих определениях только десятые доли процента, а так как для растворов, заключающих 60—80% H^2SO^4, на каждый процент плотность увеличивается на 0,012, то при определении одних десятых долей процента можно было в удельном весе давать лишь три десятичных. Так и делает Бино. Поэтому погрешность его чисел, сведенная вся на удельные веса, не менее $\pm$ 0,001. Удельные веса даны при 0° и отнесены к воде при той же температуре, а так как приведение к воде 4° дает поправку не более — 0,00025, то можно принять числа Бино за относящиеся к 0°/4°, т. е. за удельные веса S. Привожу все подлинные результаты определений Бино, означая через p процентное содержание H^2SO^4, как дает и сам автор: уд. веса Бино даны уже отнесенными к пустоте при 0°/0°.

p = 3,86%	1,028	p = 67,6%	1,600 [2]	p = 75,5%	1,6935
7,10	1,051	68,2	1,608	78,4	1,729
11,7	1,086	70,3	1,632	80,2	1,750
17,5	1,135	71,3	1,643	84,1 [3]	1,792
21,4	1,162	71,7	1,648	86,6	1,813
32,2	1,250	72,9	1,663	88,4	1,828
42,2	1,336	73,1	1,666	93,5	1,8495
48,9	1,399	73,3	1,6675	94,5	1,851
56,4	1,475	74,2	1,6775	97,0	1,8545
63,4	1,553 [1]	74,7	1,685	98,5	1,856

Сличая эти данные с вероятнейшим выводом, о котором далее будет речь, видим, что определения Бино вообще очень верны действительности в пределе точности его наблюдений, и только немного данных отличается от действительности более чем на $\pm$ 0,001.

Цель у Бино была не только дать практике новую, более верную таблицу плотностей, но и проверить показания Юра относительно состава раствора, представляющего наибольшее сжатие. Для этого Бино, во-первых, вывел, что растворы, содержащие от 68 до 80% H^2SO^4, имеют уд. вес, выражающийся с достаточной точностью прямой линией:

$$S = 0{,}788 + 0{,}012\ p.$$

Затем, эксполируя свои данные, он нашел для самой H^2SO^4 уд. вес 1,857. Потом, разочтя изменение объемов, он пришел к заключению,

[1] На стр. 343 это число цитируется так: 1,5535.

[2] На стр. 343 для 67,6% дан уд. вес 1,599.

[3] Бино замечает, что этот состав отвечает почти H^2SO^4 H^2O, хотя и плавится немного легче. В твердом теле уд. вес 1,951. Это сомнительно.

что наибольшее сжатие соответствует 75,5% H^2SO^4, а не 72,1% (следовало бы сказать 73,13%, как видно по формуле), как утверждал Юр, т. е. не отвечает формуле $SO^3 3H^2O$. Эта часть работы Бино не выдерживает самой снисходительной критики, не только по своим точкам отправления, [1] но и по своим окончательным рассуждениям, на которых мы остановимся по той причине, что еще и ныне постоянно приводится вывод Бино, как результат фактического исследования, тогда как он составляет не более как результат мало основательных соображений. Бино вовсе упустил из виду погрешности, возможные в его определениях. Допустим, что он знал плотность H^2SO^4 без всякой погрешности (а она у него = + 0,004), все же он ошибался при определении процента по крайней мере на ± 0,05, если дает только десятые доли, а в удельном весе, им приводимом, есть погрешность не менее ± 0,0005, так как он дает только три десятичных. В своем сочинении «О соединении спирта с водою» (1865), стр. 7, я показал, что если уд. вес воды = 1, растворяющейся в ней жидкости d и полученного раствора S, а погрешность в определении уд. веса = r, в определении же процента = q, то погрешность в определении сжатия (на 100 объемов происходящего вещества) равна:

$$\pm r\left(\frac{p}{d} + 100 - p\right) \pm qS\left(\frac{1}{d} - 1\right) \pm 0{,}001 - \frac{Sp}{d^2},$$

если погрешность в уд. весе растворяющейся жидкости = 0,001, как Бино должен был допускать. Отсюда в определении величины сжатия у Бино была погрешность никоим образом не меньшая, чем:

при 70% $\pm 0{,}0005\left(\frac{70}{1{,}86} + 30\right) \pm 0{,}05 \cdot 1{,}63 \cdot 0{,}462 \pm 0{,}033 = \pm 0{,}10$

при 75% $\pm 0{,}0005\left(\frac{75}{1{,}86} + 25\right) \pm 0{,}05 \cdot 1{,}69 \cdot 0{,}462 \pm 0{,}036 = \pm 0{,}10$

при 80% $\pm 0{,}0005\left(\frac{80}{1{,}86} + 20\right) \pm 0{,}05 \cdot 1{,}75 \cdot 0{,}462 \pm 0{,}040 = \pm 0{,}11$

Из определений же Бино следует, что сжатие на 100 об. происходящего раствора при 70% = 10,2 объемам, при 75% = 10,35 объемам, а при 80% равно 10,2 объемам. Отсюда следует несомненно, что определения Бино вовсе не способны указать, где именно между 70 и 80% лежит такой раствор, при образовании которого сжатие достигает наибольшей величины, потому что в этом пределе все различие величин сжатия лежит в пределе возможных погрешностей наблюдений Бино. Поэтому выводы этого наблюдателя относительно наибольшего сжатия

[1] Не верно, напр., было эксполировать уд. веса для определения H^2SO^4, потому что уже начиная с 93% плотности растут сравнительно мало, тогда как ранее росли быстро, да и самая эксполяция произведена сомнительно. Более точно по ней следовало получить для H^2SO^4 действительный уд. вес 1,853, как увидим далее.

лишены достоверности. Но не надо забывать, что и заключение Юра, точность наблюдений которого едва ли превосходит вышеуказанную для Бино, лишено твердости и только гадательно, а потому вопрос о наибольшем сжатии растворов серной кислоты должно считать еще открытым после работ Бино.

§ 43. За решение этого вопроса взялся в 1864 г. К о л ь б в своей диссертации: «Etude sur les changements des volumes qui accompagnent les combinaisons d'acide sulfurique et d'eau».

Это сочинение не известно мне в подлиннике, но оно цитировано автором в его статье, помещенной в Бюллетенях Мюльгаузенского Технического Общества 1872 г. (стр. 209) и содержащей все данные выше указанного рассуждения. Статья 1872 г. представлена была Кольбом Мюльгаузенскому обществу в ответ на конкурс, объявленный для получения точных данных о плотностях растворов серной кислоты. Надобность была в этих данных, хотя за то время уже были собраны данные Кремерса и Мариньяка, могущие решать вопрос положительно, но они были в необработанном виде и в технике применять их было неудобно.

Кольб не знал, конечно, этих работ, да и лица, присуждавшие премию, не обратили на них внимания. Кольб принял только во внимание свои наблюдения, очевидно, менее совершенные, чем данные Мариньяка и Кремерса, но все же его произведение увенчано премией и служит до сих пор руководством в технике, хотя, как увидим далее, не представляет никаких преимуществ перед работой Бино, все недостатки которого повторены Кольбом и многие даже усилены. Так он пишет о том, что прямым сгущением очищенную серную кислоту довел до содержания 99,7% H^2SO^4. Это невозможно, судя по всем сведениям, начиная от Мариньяка (1853) и кончая Лунге и Нефом (1883). Сгущением можно получить кислоту не более крепкую, чем до 98,5% H^2SO^4.

Вероятно аналитические приемы Кольба были неверны. А важнее указать на то, что еще в 1853 г. Мариньяк показал полную невозможность этого с поразительной ясностью, а Кольб о том даже не упоминает.

Приготовив чистую кислоту, Кольб прибавил к ней серного ангидрида и получил почти нормальную кислоту, а именно содержащую 99,95% H^2SO^4. Но и тут есть сомнительное данное, потому что Кольб долго нагревал свою кислоту до 200°, и трудно думать, чтобы при этом она не выделила серного ангидрида, если, как известно, H^2SO^4 выделяет его в изобилии даже при 100°. Для кислоты нормальной Кольб дает плотность при 0°/0° точно ту же, как Бино, 1,857, и очевидно, судя по всем сведениям, что это число много выше действительности (1,853).

Каждую смесь с водой Кольб, как и Бино, анализировал отдельно, но для анализа избрал худший, чем Бино, метод — осаждения хлористым барием. Удельный вес Кольб определял при 0° и при 100°, относя к воде при 0° и делая поправки по курсу Жамена, т. е. исправляя на вес воздуха.

	S 0°/0°	S 100°/0°		S 0°/0°	S 100°/0°
p = 0,0	1,000	0,958	p = 73,3	1,668	1,577
13,2	1,095	—	73,8	1,671	1,583
39,6	1,310	1,246	76,8	1,708	1,618
47,9	1,387	1,316	79,6	1,742	1,649
56,0	1,474	1,393	83,7	1,788	1,687
65,2	1,575	1,487	84,4	1,795	1,693
71,9	1,650	1,562	92,2	1,846	1,749
72,8	1,662	1,571	94,5	—	1,758
73,1	1,666	1,575	100,0	1,857 [1]	1,763

По данным для 0° и 100° Кольб рассчитывает плотность при 15°, но делает это при произвольном допущении равномерного расширения объема от 0° до 100°, что неверно ни для слабых, ни для крепких растворов. Пропуская в растворы разной крепости сернистый газ, Кольб нашел, что слабые растворы делаются тяжелее, а крепкие легче от поглощения SO_2. Растворение же окислов азота в присутствии воздуха всегда возвышает удельный вес серной кислоты. Наибольшее сжатие по Кольбу лежит около $SO^3 3H^2O$, как утверждал Юр и др.

Сказанного совершенно считаю достаточным для того, чтобы дать понятие о том запасе данных, который прибавили Бино и Кольб. Степень точности наблюдений последнего, конечно, не превосходит точность данных Бино. О сколько-либо точных выводах из данных обоих наблюдателей не может быть речи, но все же скорее их можно извлечь от Бино, как предшественника, чем от Кольба, а потому я привожу следующий результат интерполирования данных Бино и Кольба для растворов определенного состава.

	Бино	Кольб		
$H^2SO^4 + 0{,}5\ H^2O$	S 0°/4° = 1,8436	1.8431;	p = 91,59;	n = 100
$H^2SO^4 + H^2O$	1,7938	1,796	84 48	—
$H^2SO^4 + 2H^2O$	1,665	1,663	73,13	50
$H^2SO^4 + 3H^2O$	1,565	1,567	64,47	33,33
$H^2SO^4 + 5H^2O$	1,4316	1,4323	52,13	20
$H^2SO^4 + 10H^2O$	1,276	1,271	35,25	10
$H^2SO^4 + 50H^2O$	1,071	—	9,82	2
$H^2SO^4 + 100H^2O$	1,037	—	5,16%	1

Из одного взаимного сравнения уже видно, что числа, по крайней мере одного из наблюдателей, мало надежны, а сравнение с числами Кремерса и Мариньяка показывает, что все же числа Бино ближе к делу, чем числа Кольба, хотя в обоих существующая погрешность составляет одну, а иногда и две единицы в третьей десятичной, что показывает уже погрешность, простирающуюся на десятые процента

[1] Данные Кольба для слабых растворов (менее 50%) ниже действительности, а для растворов, содержащих 70—90%, близки к вероятнейшему среднему в пределе точности наблюдения ± 0,002. Средняя погрешность данных Кольба больше чем Бино, наблюдения которого Кольб взялся проверить.

в составе, так что таблицы Бино и Кольба не могут служить для точного определения десятых процентов, а для крепких растворов, близких к нормальной кислоте H^2SO^4, заключают погрешности даже в целых процентах.

§ 44. В истории растворов серной кислоты выдающееся место занимают исследования Мариньяка, сделанные им в 1853 г. и описанные в Annales de chimie et de physique (3), т. 39, стр. 191. До него считалось, что при нагревании вода окончательно удаляется из растворов серной кислоты, оставляя H^2SO^4, которая неизменно перегоняется. А он показал, что испарение воды прекращается ранее образования H^2SO^4 при содержании около 1,5% воды, что нашло (1870) подтверждение в работе Пфаундлера и Поста, показавших, что SO^3 перестает выделяться из H^2SO^4 при 98,4% нормальной кислоты. Нормальную кислоту H^2SO^4 Мариньяк приготовил через подмесь к сгущенной кислоте серного ангидрида. Кислота, действительно содержащая лишь H^2SO^4, хотя с трудом, но вся замерзает при охлаждении, плавится при + 10°,5, дымит уже при слабом нагревании, выделяя SO_3, при 338° дает в дистиллате явно дымящую серную кислоту, оставляя флегму, содержащую избыток воды. Удельный вес чистой H^2SO^4 определен Мариньяком при трех температурах по отношению к воде при той же температуре:

при 0°/0° = 1,854; при 12°/12° = 1,842; при 24°/24° = 1,834.

Эти числа, исправленные на взвешивание в воздухе и на отношение к воде при 4°, дают для H_2SO_4:

при 0°/4° = 1,8528; при 12°/4° = 1,8402; при 24°/24° = 1,8282.

Мы уже видели, что позднейшие (1870) наблюдения Мариньяка дали почти тождественные числа, а именно, например, при 0°/4° = = 1,8529 (§ 34). Мариньяк, значит, первый имел на руках действительно нормальную одноводную серную кислоту, и это исследование должно считать исходным пунктом в ряду точных работ над растворами серной кислоты.

Так как исследования Кремерса, во многом очень близкие к Мариньяку, мы уже выше рассмотрели (§§ 32, 33), то теперь я изложу ход других исследований, касающихся до плотностей крепкой серной кислоты, потому что работы эти тесно связаны с исследованием Мариньяка.

§ 45. Если считать действительные числа, найденные не только Бино, но и прежними исследователями для наиболее крепкой серной кислоты, какую они имели под руками и анализировали, то ясно будет, что H^2SO^4 действительно имеет меньший уд. вес, чем ее первые смеси с водой. Так, Бино получил кислоту в 98,5% уд. веса 0°/4° = = 1,856. у Перкса, Мейснера и др. исходом служила крепкая кислота также более тяжелая, чем нормальная H^2SO^4 Мариньяка. А данные Мейснера, как мы видели выше, прямо указывали на то, что смеси H^2SO^4 с первыми количествами воды тяжелее самой H^2SO^4. Но сколько мне известно, никто этого ясно не выговорил до Ф. Кольрауша, который в 1876 г. в Poggendorff's Annalen, Bd. 159, pag. 237—243, изучая гальваническое сопротивление растворов, опре-

делил плотности многих смесей серной кислоты с водой, начиная от кислоты, содержащей 95,2% H^2SO^4, а в 1878 г. в Poggendorff's Annalen, Ergänzungsband VIII, 675 дал плотности растворов через 1% от 90% до 100%, приготовив по Мариньяку H^2SO^4 при помощи серного ангидрида и двукратной кристаллизации. Эти таблицы ясно показали, что, начиная от 100% до 98%, плотность растет, а потом убывает при увеличении массы воды. Судя по статьям Ф. Кольрауша, его числа уд. весов исправлены как на вес в пустоте, так и по отношению к воде при 4°,[1] что же касается определения состава, то оно было произведено для некоторых только растворов, а остальные были получены из них синтетической прибавкой определенной массы воды. В прилагаемой таблице даны числа Ф. Кольрауша в том виде, как он их публиковал.

p = 100		18°/4°;	S = 1,8342	p = 75,00;	t = 18°,6;	S = 1,6730
99		18°/4°	1,8376	71,46	18°,6	1,6310
98		18°/4°	1,8386	59,95	17°,4	1,5019
97		18°/4°	1,8383	49,61	18°,6	1,3942
96		18°/4°	1,8372	39,79	18°,0	1,3038
p = 95		18°/4°;	S = 1,8352	p = 34,87;	t = 18°,3;	S = 1,2613
94		18°/4°	1,8325	29,92	18°,6	1,2198
93		18°/4°	1,8290	24,89	17°,5	1,1801
92		18°/4°	1,8249	19,95	17°,6	1,1412
91		18°/4°	1,8200	10,05	18°,3	1,0675
p = 90	t = 18°;		S = 1,8147	p = 5,05;	t = 18°,2;	S = 1,0334
87,52	18°5		1,8021	5,02	17°,8	1,0333
82,06	17°/4°		1,7556	2,51	17°,2	1,0164

Что касается растворов, содержащих менее 90% H^2SO^4, то данные Ф. Кольрауша не вносят чего-либо нового. Для убеждения же в степени согласия с показаниями других исследователей, рассчитываю данные Кольрауша для 0° и привожу их к определенному составу.

n = 0,5;	p = 2,65;	S 0°/4° =	1,0198
1	5,16		1,0380
2	9,82		1,0721
10	35,25		1,2780
20	52,13		1,4343
50	73,13		1,6678
100	84,48;		1,7952
200	91,59	(m = 0,2)	1,8420
500	96,46		1,8564
1000	98,26	(m = 0,1)	1,8572
2500	99,27%	(m = 0,04)	1,8561

m = 0; H^2SO^4 S = 1,8530 при 0°/4°

[1] Такое следствие я вывожу из его выражения (Pogg. Annalen 159, стр. 237) о его удельных весах, что они получены «unter d. nöthigen Correctionen».

Слабые растворы все вышли у Кольрауша с большим удельным весом, чем у Кремерса и Мариньяка. Но нормальная серная кислота Кольрауша имеет тот же почти самый удельный вес, как у Мариньяка, а потому можно было думать, что и растворы от 100% до 90%, как приготовленные из этой чистой кислоты, определены с достоверностью.

Выше (§ 36) мы имели уже случай упоминать о наблюдениях В. Кольрауша (Wiedemann's Annalen 1882, т. 17, стр. 82) над расширением крепкой серной кислоты. Но его данные, по всей вероятности, были плохо обставлены со стороны анализа, а потому, приведя их, я не считаю полезным над ними более останавливаться.

p = 96,00	H_2SO_4;	1,8372; t = 18°	p = 99,43	H^2SO^4;	1,8348; t = 18°
96,87		1,8385	99,79		1,8381
98,00		1,8379	99,98		1,8422
98,67		1,8372	100,20		1,8467
99,08		1,8359	101 12		1,8610

Тогда же Шертель (в Journ. für pract. Chemie 1882, т. 26, стр. 246) исследовал тот же предмет, и его наблюдения и числа, по проверке другими опытами, оказываются более точными. Шертель обстоятельно пишет о том, что при испарении и перегонке серной кислоты получается гидрат, имеющий наибольшую плотность и состав близкий к тому, 98,5%, который уже был указан Мариньяком, как наиболее прочный. Плотности у Шертеля даны при 0°, отнесены к воде при той же температуре и, судя по описанию, не видно, чтобы они были исправлены на взвешивание в воздухе, а потому, приводя под знаком d подлинные его числа, я исправляю их в двух указанных отношениях и даю под знаком S, рассчитывая затем и состав по формуле $H^2SO^4 + mH^2O$.

p = 98,50;	0°/0°	d = 1,8570;	H^2SO^4 + 0,083 H^2O;	S 0°/4° = 1,8557
98,66		1,8575	+ 0,074	1,8562
99,23		1,8558	+ 0,042	1,8545
99,35		1,8550	+ 0,036	1,8537
p = 100;	0°/0°	d = 1,8540;	H^2SO^4 [1]	1,8527
p = 100,28;	0°/0°	d = 1,8548;	H^2SO^4 — 0,015 H^2O;	1,8535
100,57		1,8577	— 0,031	1,8564
101,13		1,8640	— 0,061	1,8627
101,64		1,8722	— 0,088	1,8709

Для H^2SO^4 Шертель получил число Мариньяка, разность — 0,0002, конечно, не превышает возможных погрешностей опыта. Для m =

[1] Лунге в Berl. Ber. 1884 (XVII — 2714) из письма к нему Шертеля дает им самим исправленные во всех отношениях числа для H^2SO^4, а именно: 0°/4° = = 1,8528. 16°/9/4° = 1,8358 и 17°,2,4° = 1,8356. Следовательно, Шертель действительно ,как я и счел, не делал поправки на взвешивание в воздухе. Число, данное им 0°/0° = 1,8540, поправка на пустоту = — 0,00102 (§ 11), а поправка для отнесения к воде 4° (§ 12) — 0,00024, сумма обеих = — 0,00126, а потому следует считать 0°/4° = 1,8540 — 0,0013 = 1,8527.

= 0,1 или n = 1000 по Шертелю получается (98,20%) 0°/4° S = = 1,8555, как можно заключить из ряда изменений уд. веса с изменением m. А для m = 0,04 (p = 99,27) при 0°/4° S = 1,8542. Эти числа настолько отличаются от тех, которые вытекают из определений Ф. Кольрауша, хотя оба близки к Мариньяку по отношению к плотности H^2SO^4, что требуется новое исследование для уверенности относительно уд. веса кислот, содержащих мало воды противу H^2SO^4.

§ 46. С таким исследованием явился известный профессор технической химии в Цюрихе Л у н г е при сотрудничестве Н е ф а (G. Lunge und P. Naef) в 1883 г. Их исследование помещено в VI томе Die chemische Industrie, Febr. 1883, № 2, стр. 37—42. Многое они уяснили, но не мало ввели и недоразумений. На основании этого я реферирую их исследование с подробностью.

Нагревая до 200° нормальную кислоту, как делал Кольб, Лунге и Неф получили ее с удельным весом тем же, как у Кольба, 0° = 1,857. Нормальную кислоту приготовили из чистой водной и ангидрида и очистили по Мариньяку кристаллизацией. Титрование, погрешность которого авторы оценивают в ± 0,02% для среднего результата, а в maximum'е ± 0,1%, дало для очищенной кислоты: 99,90; 100,13 и 99, 99, в среднем 100, 01%. Плотность определяли авторы в пикнометре, вмещающем 39,2906 *г* воды при 15°. Пикнометр наполняли кислотой, охлажденною до 8°—10°, а потом в комнате давали нагреваться кислоте до 15° и тогда ее взвешивали, судя о температуре по термометру, внутри кислоты находящемуся. Определение удельных весов принял на себя один Лунге, и нельзя не заметить, что его прием доведения до нормальной температуры очень не надежен, потому что, при долгом времени нагревания в воздухе, нельзя ждать ни равномерности температуры разных слоев, ни отсутствия поглощения влаги из воздуха, а оба эти условия должны вести к повышению уд. веса нормальной кислоты, потому что часть кислоты должна была сохранить низшую, чем 15°, температуру и часть поглотить влагу. При 15°, относя к 15° плотность H^2SO^4 вышла 1,8410, считая веса воды и кислоты в воздухе. Поэтому уд. вес при 15°/4° в пустоте = 1,8384. По данным же Мариньяка 1853 г. нормальная H^2SO^4 при 15°/4° имеет удельный вес 1,8372, по данным его же 1870 г. также 1,8372, т. е. у Лунге вышел уд. вес больше, чем у Мариньяка, Ф. Кольрауша и Шертеля. Это и есть то новое недоразумение, которое ввели авторы в историю вопроса о плотностях крепкой серной кислоты. В следующем параграфе мы возвратимся к указанному существенному разноречию, а теперь отчет о работе Лунге и Нефа доведем до конца. Авторы приняли коэффициент изменения удельного веса крепких растворов H^2SO^4 равным 0,0010 на каждый градус, руководясь Бино и Кольбом, [1] но мы уже знаем, что

[1] На работу Мариньяка (1870, § 34) они не ссылаются в этом отношении, хотя она несомненно достовернейшая, а говорят о Шертеле, который не публиковал, а только лично сообщил Лунге свои определения расширения серной кислоты. В. Кольраушу авторы ставят в упрек его число 0,00055 (§ 36), не видя, что это число, по существу дела, другое и только при умножении на уд. вес дает температурное изменение = 0,00055 · 1,85 = 0,00102 — совершенно верное.

k, а следовательно и коэффициент изменения уд. веса (kS) не постоянен ни с изменением состава, ни с температурой для крепких растворов серной кислоты, близких к H^2SO^4, какие исследовали Л. и Н. Для самой H^2SO^4 около 15° наиболее вероятно число 0,00103, а при 0° 0,000106. Перегоняя в пустоте слабую серную кислоту авторы получили остаток раз с 98,66% H_2SO_4, а другой 98,57%, т. е. здесь подтвердили прежние показания. В большом виде они получили испарением кислоту с содержанием 98,39%, а заводская кислота бывает не крепче чем 97,75%. Заводская крепкая кислота, особенно колчеданная, при том же содержании серной кислоты имеет большую плотность, чем чистая, потому что содержит подмеси, что впрочем давно известно, но что Л. и Н. подкрепили поучительным сопоставлением удельного веса кислот разных приготовлений при 15°/4°.

	90%	92%	94%	95%
Чистая серная	1,8185	1,8294	1,8372	1,8390
Заводская колчеданная	1,8202	1,8306	1,8374	1,8397
Разность	+ 0.0017	0,0012	0,0002	0,0007

Это сопоставление показывает, что разность в действительности есть, но незначительная, а для кислоты, получаемой из серы, она ничтожна. Для разбавленных растворов Л. и Н. предлагают пользоваться таблицами Кольба, [1] для крепких же дают следующие свои наблюдения, отнесенные к 15°/4° и пустоте:

p = 90,20;	15°/4° S = 1,8195;	p = 98,39;	15°/4° S = 1,8406
91,48	1,8271	98,66	1,8409 [2]
92,83	1,8334	99,47	1,8395
94,84	1,8387	100,01	1,8384
95,97	1,8406	100,35	1,8411
97,70	1,8413	100,49	1,8414

Чтобы сличить с числами других наблюдателей, приводим показания Л. и Н. к 0°/4° и делаем расчет для определенного состава.

n = 200;	m = 0,5;	p = 91.59;	15°/4° S = 1,8278;	0°/4° = 1.8435
500	0,2	96,46	1,8410	1,8567
1000	0,1	98,20	1,8411	1,8568
2500	0,04	99,27	1,8400	1,8557
H^2SO^4	0	100	1,8384	1,7541

Разность первого и последнего числа от вывода, сделанного из Ф. Кольрауша, доходит до 3-й десятичной, а потому надо получить

[1] Но мы выше видели, что числа Кольба заслуживают мало доверия, даже по сравнению с Бино.

[2] Так как по ходу изменения уд. веса у этой кислоты следовало быть меньшему уд. весу противу предшествующей, а он у Л. и Н. получился больше предшествующей, то надо допустить погрешность по крайней мере ± 0,0003 в уд. весе. Авторы же думают, что она ± 0,0001.

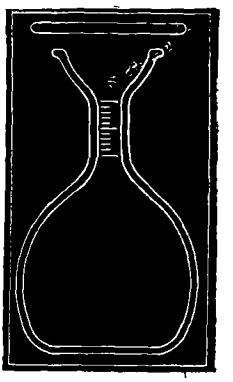
убеждение в том, которому из чисел отдать предпочтение. Это особенно касается до такого основного числа, как уд. вес при 0° серной кислоты нормальной H^2SO^4. Для нее мы имеем:

Мариньяк 1853	Мариньяк 1870	Ф. Кольрауш	Шертель	Лунге
$\frac{0°}{4°}$ S = 1,8528	1,8589	1,8530	1,8527	1,8541
$\frac{15°}{4°}$ S = 1,8372	1,8372	1,8373	1,8370	1,8384

§ 47. Указанное разноречие показаний в уд. весе H^2SO^4 (Лунге—Шертель) достигает 0,0012, а такая разность удельного веса: 1) легко наблюдается, 2) значение имеет существенное, так как при обсуждении плотности растворов серной кислоты очевидно ее саму должно знать с уверенностью, особенно потому, что это знание влияет на все суждение о сжатии, и 3) при смешении с малым количеством воды происходит ясное, особо сильное уплотнение, связанное очевидно с тем, что H^2SO^4 не есть прочнейшее вещество между соседними растворами SO^3 в H^2O, плотнейший же раствор, содержащий около $1^1/_2$% лишней воды, мало отличается по плотности от H^2SO^4. По этим причинам я считал полезным и даже необходимым повторить определение плотности нормальной серной кислоты, чтобы узнать, чего же должно держаться: первых ли, основных определений Мариньяка или новых Лунге? Для этой цели, при содействии моего бывшего ассистента В. Е. Павлова, была по Мариньяку приготовлена и очищена нормальная кислота H^2SO^4 из чистой серной и ангидрида. Она очищалась кристаллизацией в атмосфере сухого углекислого газа, чтобы по возможности предотвратить поглощение влажности. Кристаллизация велась четыре раза и каждый раз отбрасывалась большая часть (первые и последние порции кристаллизации) этой массы, так что из 6000 *г* осталось под конец только 300 *г*. [1] Температура плавления при нескольких пробах колебалась от + 10,°1 до 10°,6. Анализ титрованием со всеми необходимыми предосторожностями дал: 81,71; 81,52 и 71,58% ангидрида. Формула H^2SO^4 требует 81,63%, а среднее анализов 81,6%. Так как можно было ждать по анализу погрешности $\pm$ 0,1, то состав приготовленной кислоты точно ответил нормальной кислоте. Удельный вес определен два раза: раз при постоянной температуре 19°,14 в атмосфере сухого углекислого газа и другой раз в постоянной водяной ванне при 18°,90. Показания термометра исправлены на калибрацию и положение 0°, но к воздушному термометру не приведены, потому что это обыкновенно не делается. Отчетливость взятого термометра и показаний уровня серной кислоты такова, что сотые градуса читались ясно. Наполнение сосуда для уд. веса кислотой производилось также в атмосфере сухого углекислого газа. Взятый для определения уд. веса сосуд имел форму

[1] Я рассчитывал исследовать две порции — жидкую и твердую после кристаллизации, чтобы убедиться анализом и удельным весом в их тождестве, но по случайности (попал кусок пробки) жидкая часть последней порции потеряна при исследовании.

изображенную на прилагаемом рисунке. Стенки сосуда, обязательно выполненного С. П. Петуховым (на императорском стеклянном заводе) по моей просьбе из крепкого и крепко закаленного стекла, довольно толсты, а дно сделано плоским, чтобы объем не менялся от давления жидкостей разной плотности. Вес пустого сосуда, вмещающего (вес в пустоте с поправкою на гири) до нижней черты (с поправкой на мениск) 70,8286 *г* воды при 18°,79 (два определения, среднее), был, вследствие желаемой толщины стенок, 45,6389 *г* (в воздухе). Кроме указанных, особенность ныне устроенного мной прибора для определения удельных весов состоит в том, что сосуд имеет вверху воронку, которая запирается герметически не шлифованным, а очень тщательно полированным стеклянным кружком. Верхний широкий край воронки также хорошо отполирован. От такого устройства становится очень легким совершенное вытирание или сухость краев воронки или части. жидкостью не наполненной, а при упомянутом устройстве достигается все-таки достаточно совершенное запирание сосуда, необходимое для устранения испарения при взвешивании воды и поглощения влаги при H^2SO^4. Сосуд с серной кислотой, запертый такой полированной крышкой, был взвешен, потом полчаса стоял в водяной ванне и опять взвешен. Не было и следов поглощения влаги. Вес даже убыл на десятые миллиграмма, что зависело от перемены веса вытесненного воздуха. Следовательно, запирание сосуда было достаточно герметично. Каждому миллиметру высоты шейки отвечает объем 0,0215 *г*. Отчитывание верхней и нижней черты мениска производилось трубкою с окулярным микрометром, так что сотые доли миллиметра читались легко. При введении всех поправок (на гири и их объем, на вес вытесненного воздуха по отчету барометра и термометра, на высоту или форму мениска, на коэффициент расширения стекла и на показания термометра, считая воду при 4° за единицу) получился удельный вес очищенного гидрата в среднем результате: [1]



Сосуд, запираемый гладко полированной пластинкой, для определения уд. веса жидкостей.

$$\text{для } H^2SO^4 \quad S = 1{,}83295 \text{ при } 19°{,}02/4°.$$

Отсюда, пользуясь данными (§ 37) для расширения:

$$H^2SO^4 \; S\frac{20°}{4°} = 1{,}8320; \qquad \frac{15°}{4°} = 1{,}8371;$$

$$\frac{0°}{4°} = 1{,}8528.$$

[1] Отчет об этом определении уд. веса H^2SO^4 помещен в протоколе майского (1884) заседания Химического общества, в Журнале Русского Физико-Химического Общества 1884 г.

Числа эти столь близки к данным Мариньяка:

$$\frac{20^\circ}{4^\circ} = 1{,}8321; \quad \frac{15^\circ}{4^\circ} = 1{,}8372; \quad \frac{0^\circ}{4^\circ} = 1{,}8529,$$

что вполне их подтверждают, показывая, что Лунге, давший для $15^\circ/4^\circ$ S = 1,8384, где либо сделал явную ошибку наблюдений. Так как способы его анализа и приготовления не могут наводить на сомнения, то остается допустить неверность в определении удельного веса. Мы уже выше видели, что действительно у Лунге есть повод сомневаться именно в точности определения удельных весов. А именно мне кажется наиболее вероятным, что причинами ошибок Лунге служили главным образом два обстоятельства: 1) серную кислоту в пикнометре с термометром он оставлял нагреваться постепенно в воздухе (а не в водяной ванне, воду которой можно перемешивать) от 8—10° до 15°, а при этом на дне пикнометра могла оставаться низшая температура, чрез что удельный вес должен возвышаться, и 2) термометр был при этом погружен все время в серную кислоту, по всей вероятности, при помощи пришлифованной пробки, как это делается в общераспространенных приборах этого рода, а тогда в месте шлифовки должно было существовать смачивание серной кислотой, которая должна была притягивать влагу воздуха, а от того уд. вес должен был именно возрастать. Обе эти причины достаточно объясняют то, что Лунге получил удельный вес более надлежащего. На основании согласия чисел Мариньяка, Ф. Кольрауша и моих я считаю невозможным затем признавать наблюдение Лунге и Нефа за точное для H^2SO^4 [1]

[1] Мои наблюдения над уд. весом H_2SO_4 сообщены были в Химич. общ. 1884 (Журн. Рус. Ф.-Х. Общ. 1884, стр. 455). На них явилось замечание Лунге в Berl. Berichte 1884 (XVII), стр. 1748. Лунге принимает, что при $15^\circ/4^\circ$ в пустоте наблюдения Мариньяка (1853) дали 1,8389, в 1870 г. он же дал 1,8372, Ф. Кольрауш 1,8372, Шертель 1,8378, В. Кольрауш 1,8452, Лунге и Неф 1,8384, Менделеев 1,8371. В этих числах неверность сопоставления состоит в том, что первое наблюдение Мариньяка Лунге считает исправленным на взвешивание в воздухе, но это не вероятно, потому что, допустив такое предположение (Лунге), должно считать, что в 1853 г. Мариньяк имел вместо H^2SO^4 кислоту, содержащую около 5% воды, или сделал ошибку в уд. весе = 0,0017. То и другое предположение мне кажется недопустимым. Если же допустить, как я и делаю (§ 44), что Мариньяк не сделал в 1853 г. поправки на взвешивание в воздухе, то получим при $15^\circ/4^\circ$ число 1,8372, т. е. полное согласие не только с наблюдением 1870 г. самого Мариньяка, но и Ф. Кольрауша, равно как и с моими наблюдениями. Эти и другие, более мелкие замечания даны были мною в ответе, помещенном в Berl. Berichte 1884, стр. 2536. Лунге возражал еще раз мне в том же журнале, стр. 2711, но я затем не продолжал свою защиту, во-первых, потому что Лунге сопровождает свою ответную статью множеством восклицательных знаков, а я не хочу восклицаний в деле науки, во-вторых, потому что ни одного существенного возражения на мои замечания у Лунге в ответе не находится, в третьих, потому что верность моего наблюдения или уд. веса 1,871 Лунге не отрицает и, в четвертых, что всего важнее, Лунге прямо говорит, что не считает различие чисел 1,837 и 1,838 достойным дальнейшего внимания с его стороны. Для меня же различие чисел 1,8372 и 1,8384, т. е. Мариньяка и Лунге, и составляло весь интерес. Его, конечно, имел и сам Лунге, производя свое исследование в 1883 г., потому что иначе нельзя объяснить причину того внимания и труда, которые он посвятил этому предмету, твердо стоявшему ранее 1883 г., когда Лунге им занимался.

и, если пользуюсь их данными, то лишь для первых смешений H_2SO_4 с водой, но нет никакого основания предпочитать числа Лунге данным Кремерса, Ф. Кольрауша и Шертеля, так как нет повода сомневаться в точности их данных для удельного веса.

В конце 1886 г. (Journal of the Chemical Society, окт. 1886, стр. 782) В. Перкин (W. H. Perkin), исследуя вращение плоскости поляризации в магнитном поле для растворов нескольких кислот, определял также уд. вес нормальной серной кислоты и дал следующие три числа:

$$15°/15° = 1{,}83904;\ 20°/20° = 1{,}83562;\ 25°/25° = 1{,}83265.$$

Так как, сравнивая затем свое наблюдение для 15° с показанием Лунге $15°/4° = 1{,}8384$, Перкин принимает свое данное за $15°/4° = 1{,}83748$, которое отличается от $15°/15°$ на 0,00156, как и следует для перехода от $15°/15°$ к $15°/4°$, число же Лунге исправлено на взвешивание в воздухе, то надо думать, что и числа Перкина в этом отношении исправлены. [1] Если же так, то вышеприведенные наблюдения Перкина сводятся к следующим:

$$15°/4° = 1{,}8375;\ 20°/4° = 1{,}8324;\ 25°/4° = 1{,}8274.$$

От данных Мариньяка (§ 34) соответственная разность не превосходит 0,0003, и притом всегда числа Перкина выше, чем Мариньяка, но величина различий не превосходит возможную погрешность хороших определений, так что числа Перкина, хотя и наблюденные лишь попутно, подтверждают лишь данные Мариньяка, а с числами Лунге не согласуются.

§ 48. Установив уд. вес H^2SO^4, теперь мы можем рассмотреть, как изменяется уд. вес серной кислоты, содержащей от 94 до 100% H^2SO^4, потому что, во-первых, очень часто приходится в практике иметь дело с серной кислотой этой концентрации, а во-вторых, потому что здесь, судя по вышесказанному, находится и большой теоретический интерес. Данные Ф. Кольрауша (§ 45), приведенные к 0°/4°, равно как и других наблюдателей, мы выразим в отношении к удельному весу H^2SO^4, который означим через S_1; по Кольраушу $S_1 = 1{,}8530$.

	94%	95%	96%	97%	98%	99%
$0°/4°\ S =$	1,8513	1,8540	1,8560	1,8571	1,8574	1,8564
$S/S_1 =$	0,99908	1,00054	1,00162	1,00221	1,00237	1,00183

Весь этот же расчет производим по отношению к данным Шертеля:

	98,50%	98,66%	99,23%	99,35%	100%
$0°/4°S =$	1,8557	1,8562	1,8545	1,8537	1,8527
$S/S_1 =$	1,00162	1,00189	1,00097	1,00054	1

[1] Иначе, т. е. допустив, что число Перкина дано при взвешивании в воздухе, получилось бы для 15°/4° невероятно низкое число 1,8365.

А также в отношении к данным Лунге (§ 46):

	94,84%	95,97%	97,70%	98,39%	98,66%	99,47%	100%
$0°/4°S$ =	1,8544	1,8563	1,8570	1,8563	1,8566	1,8552	1,8541
S/S_1 =	1,00011	1,00119	1,00156	1,00119	1,00135	1,00060	1

Сверх того из данных Кремерса (§ 33) берем единственное, которое близко к избранному нами пределу. Для него c = 1388, p = 93,21, $S0°/4°$ = 1,8525. Приняв полученное Мариньяком и мною число $S_1 0°/4°$ = 1,8528, имеем S/S_1 = 0,99984. У Герлаха (§ 41) для p=97,22% берем S = 1,8576, следовательно, при 0°/4° значение S/S_1 = 1,00259.

Данными Бино и Кольба воспользоваться нельзя потому, что они дают лишь 3 десятичных, а здесь весь вопрос в очень малых изменениях удельного веса.

Так как показания приведенных исследователей значительно разноречивы, а предпочесть одно другому в отношении S/S_1 нет пока оснований, то приходится сперва сделать данные сличимыми, приведя их к немногим числам и взять из отдельных наблюдений среднее.

Для этого из данных Кольрауша, которые отличаются наибольшей полнотой и стройностью, выведено изменение величины S/S_1 с переменою состава и при помощи этих чисел все наблюдения сведены к целым процентам. Так для 94% получено по Кольраушу 0,9991, по Кремерсу 1,0005, среднее *0,9998*, для 95% по Кольраушу 1,0005, по Лунге 1,0003, среднее *1,0004*; для 96% по Кольраушу 1,0016, по Лунге 1,0012, среднее *1,0014*; для 97% Кольрауш 1,0022, Герлах 1,0024, среднее *1,0023*; для 98% Кольрауш 1,0024, Шертель (по двум первым данным) 1,0020, Лунге (по двум наблюдениям) 1,0014, среднее *1,0019* и для 99% Кольрауш 1,0018, Шертель (два последние наблюдения) 1,0010, Лунге (два последние наблюдения) 1,0016, среднее *1,0015*, если при 100% плотность принять за 1. Эти средние, заключающие, конечно, еще значительную погрешность, довольно близко удовлетворяются следующей кривой 2-го порядка, для которой при 100% S/S_1 = 1:

$$S/S_1 = 1 + 0{,}00167\,(100 - p) - 0{,}00030\,(100 - p)^2.$$

	94%	95%	96%	97%	98%	99%	100%
Формула	0,9998	1,0008	1,0019	1,0023	1,0021	1,0014	1
Среднее	0,9998	1,0004	1,0014	1,0023	1,0019	1,0015	1
$0°/4°S$ =	1,8524	1,8543	1,8563	1,8570	1,8567	1,8554	1,8528

Последняя строка дает удельные веса 0°/4°, если H^2SO^4 = 1,8528. Формула же показывает, что при p = 97,2% удельный вес будет наибольший = 1,8574, а при 94,4% уд. вес получается такой же, как для H^2SO^4 = 1,8528. Так как первоначальные числа для крепких растворов серной кислоты, судя по предшествующему сличению, рознятся даже иногда на ± 0,002 друг от друга (98%), то понятно, что выше данный средний вывод нельзя рассматривать, как точный более чем до ± 0,001 в уд. весе, а потому и состав кислоты, представляющей

наибольшую плотность, нельзя считать твердо установленным. Действительно по числам Шертеля можно считать, что наибольшая плотность отвечает примерно 98,6%. Это кажется тем вероятнее, что кислота почти этого же состава составляет остаток сгущения более водных растворов, и следовательно есть наиболее прочное вещество из всех, образующихся из SO^3 с H^2O. Для убеждения в степени доверия к вышеприведенному выводу делаем еще определение по совокупности сведений от Лунге и Шертеля, как позднейших наблюдателей. Так как уравнение вида $S/S_1 = 1 + A\ (100 - p) + B(100 - p)^2$, судя по предшествующему, достаточно для выражения явления, то, взяв значения $(S/S_1 - 1)/(100 - p)$, получим уравнение прямой: $A + B\ (100 - p)$, а потому можно, для регулирования данных, брать среднее из $(100 - p)$ и соответственных значений дроби $(S/S_1 - 1)/(100 - p)$ Таким образом получаем, взяв каждый раз среднее из двух наблюдений, два числа от Шертеля и три (последние) от Лунге:

$(100 - p)$	= 1,42	0,71	4,60	1,96	0,94
$10^5(S/S_1 - 1)/(100 - p)$	= 124,5	104,5	15,8	70,9	107,0
По формуле	100,2	120,5	9,6	84,8	113,4

Числа последней строки разочтены по формуле:

$$10^5(S/S_1 - 1)/(100 - p) = 140{,}7 - 28{,}5\,(100 - p).$$

Так как наибольшая разность отвечает Шертелю, то его наблюдения вычисляем отдельно:

p =	98,50	98,66	99,23	99,35
Опыт S/S_1 =	1,00162	1,00189	1,00097	1,00054
Формула =	1,00147	1,00137	1,00091	1,00078

Средняя разность $\pm$ 0,00024, а она в удельном весе = $\pm$ 0,00044, а сам Шертель в письме к Лунге (Berl. Ber. 1884, стр. 2711) полагает, что его удельные веса заключают погрешность $\pm$ 0,0005. Следовательно, наша формула в достаточной мере удовлетворяет существующим последним определениям. Она дает следующие удельные веса:

95%	96%	97%	98%	99%	100%
1,8526	1,8548	1,8559	1,8559	1,8549	1,8528

Но и она показывает, что наибольшая плотность соответствует 97,5%, а не 98,6. Числа же удельных весов вышли по этому расчету все гораздо меньшими, чем по предшествующему и, по совокупности имеющихся сведений, я думаю, что последний расчет ближе первого к действительности.

§ 49. Так как Мариньяк, данные которого оказываются наиболее достоверными, не определял удельного веса двугидрата $H^2SO^4H^2O$, а он легко кристаллизуется и представляет вещество наиболее характерное между растворами серной кислоты, то мне казалось весьма полезным вновь определить уд. вес этого гидрата. Он был двукратно

приготовлен, при внимательном содействии В. Е. Тищенко, из химически чистой серной кислоты и воды и очищался 9-кратной и 5-кратной кристаллизацией. Анализ полученных продуктов, произведенный 7 раз по двум отдельным способам, дал от 69,07 до 68,73 процента SO^3, в среднем 68,87, а состав H^4SO^5 требует, если принять S = 32, O = 16, 68,96% SO^3. Жидкие остатки кристаллизации представляли больший вес и большее (до 69,27% SO^3) содержание SO^3, так что меньшее содержание SO^3 в кристаллах, чем следует по формуле, нельзя приписать избытку воды в маточном растворе, тем более, что все операции (кристаллизация, сливание, наполнение ампулек для анализа и определение уд. веса) производились в атмосфере хорошо высушенного воздуха. Так как различия в методах анализа и в исходной титрованной жидкости оказали явное влияние на результат анализа, то я склонен приписать замеченное отступление, близкое к 0,1%, только неточности аналитических приемов, а не какому-либо отступлению состава хорошо выкристаллизованного гидрата от определенного состава H^4SO^5. Удельный вес определен в водяной ванне по способу, указанному в предшествующем § 47. Хотя удельные веса определены были несколько раз и для разных порций, но я привожу лишь результат последних двух определений, сделанных с большой тщательностью, исправленных во всех отношениях и относящихся к двум различным приготовлениям:

1) 17°,85/4° = 1,77452 и 2) 17°,75/14° = 1,77453.

Так как в § 38 мы видели, что для H^4SO^5 $10000\,k = 6{,}28 - 0{,}0088\,t$, то для нее (так как $k = -ds/dtS_0$) $S = S_0(1 - 0{,}000628\,t + 0{,}00000044\,t^2)$, а потому получаем из наших наблюдений S_0: [1]

$$0°/4° = \frac{1{,}77452}{0{,}98893} = 1.79438 \quad \text{и} \quad \frac{1{,}77453}{0{,}98891} = 1.79443.$$

Так как вывод получился тождественный в пределе возможных погрешностей, то принимаю среднее 0°/4° = 1,7944. Эти определения сделаны были мною в 1885 г. вместе с В. Е. Тищенко.

В той новейшей статье Перкина, которая указана в предшествующем параграфе, находятся следующие данные для H^4SO^5 (l. c. стр. 783):

15°/15° = 1,77806; 20°/20° = 1,77423; 25°/25° = 1,77071.

Считая (§ 47), что поправка на взвешивание в воздухе сделана автором, получаем:

15°/4° = 1,7766; 20°/4° = 1,7711; 25°/4° = 1,7656.

А отсюда выводим, по вышеприведенному уравнению и для 0°/4° уд. вес = 1,7933. Различие этого числа от полученного мною (1,7944) нельзя приписать погрешностям удельного веса, но быть может оно

[1] Хотя гидрат ранее 0° (около 8° плавится) кристаллизуется, но его, как и H^2SO^4, можно иметь в переохлажденном виде при 0°, а для параллельных сличений удобнее всего уд. вес отнести именно к 0°.

определяется тем, что Перкин имел под руками кислоту, как он сам пишет, содержащую не 84,48% H^2SO^4, как следует для бигидрата, а только 84,4%. А так как около 85% H^2SO^4 прибавка одного процента возвышает уд. вес около 0,0100, то при содержании 84,48% H^2SO^4 Перкин получил бы уд. вес $0°/4° = 1{,}7941$, близкий к моему. Мне кажется поэтому, что данные Перкина,[1] как полученные лишь попутно при другом физико-химическом исследовании, не должны быть приняты во внимание для H^4SO^5, тем более, что Перкин не упоминает, подвергал ли он бигидрат очищению кристаллизацией.

§ 50. Нам остается дать отчет еще о немногих систематических[2] определениях уд. веса серной кислоты, да о некоторых отрывочных, но имеющих свое значение, наблюдениях, чтобы закончить с данными, касающимися уд. веса растворов серной кислоты.

Томсен дает следующие плотности d, отвечающие 18°/18° (Thermochemische Untersuchungen, I, стр. 46)

$m = 4$ $m_1 = 5$; $d\,\frac{18}{18} = 1{,}4722$; $n = 25$; $0°/S = 1{,}1848$

9	10	1,2870	11,11	1,2984
19	20	1,1593	5,26	1,1683
49	50	1,0692	2,04	1,0742
99	100	1,0355	1,01	1,0382
199	200[3]	1,0180	0,502	1,0196

В последнем столбце разочтены уд. веса при 0°, относя к воде при 4° и сделав поправку на пустоту, чтобы сличить числа Томсена с другими.

Это сличение показывает, что у Томсена здесь, как и при растворах поваренной соли, нет большого согласия с данными других наблюдателей и нет вообще полной стройности чисел, потому, вероятно, что средняя погрешность уд. веса (от установки температуры «около» 18°) у него не менее $\pm$ 0,001, а потому данные Томсена мы не можем далее принять во внимание. Впрочем и сам Томсен (т. II, стр. 437), когда ему потребовались удельные веса растворов серной кислоты, воспользовался не своими наблюдениями, а данными Бино, которые даны лишь с тремя десятичными.

Оствальд в своих объемно-химических исследованиях (Journ. für pract. Chemie 1880, т. 22, стр. 305), изучая влияние массы, дает объемы, т. е. единицу, деленную на плотность, при 20°/20° для шести растворов серной кислоты, содержащих граммовую частицу или 98 *г* H^2SO^4 на *Q кг* раствора.

---

[1] Он дает еще следующие уд. веса: $H^2SO^4 2H^2O$ · 15°/15° = 1,65084; 20°/20° = = 1,64754; 25°/25° = 1,64467; $H^2SO^4 3H^2O$ 15°/15° = 1,55064; 20°/20° = 1,54754; 25°/25° = 1,54493.

[2] Вагнер (Wied. Annalen 1883, т. 18, стр. 259), исследуя вязкость растворов, дает плотность и проценты серной кислоты, но без ясного указания температуры. Не мало есть других таких наблюдений, но для нашей цели они служить не могут.

[3] Томсен выразил состав именно через $SO^3 + m_1H^2O$.

Приводим сперва его подлинные числа, а в двух последних столбцах сводим их на обычные обозначения. Взвешивания, давшие объемы 1/d, Оствальд сам исправил в отношении к пустоте.

Q	$\frac{1}{d}$ 20°/20°	20°/20°d	$S\frac{20°}{4°}$	n
1	0,937811	1,06631	*1,0645*	1,996
2	0,968366 [1]	1,03267	*1,0309*	0,946
3	0,978630	1,02184	*1,0200*	0,620
4	0,983855	1,01641	*1,0146*	0,461
8	0,991723	1,00835	*1,0066*	0,227
16	0,995744	1,00427	*1,0025*	0,113

Интерполируя полученные числа и приводя к 0°, получаем:

n =	2	1	0,5	0,25
20°/4° S =	1,0646	1,0327	1,0158	1,0071
0°/4° S =	1,0717	1,0374	1,0191	1,0098
M — O	— 0,0001	— 0,0002	+ 0,0001	+ 0,0002

В последней строке даны разности чисел Мариньяка — Оствальда. Эти разности уд. весов не превосходят ± 0,0002, т. е. в пределе обычных, возможных для лучших наблюдений погрешностей, числа обоих наблюдателей одни и те же, чем и подкрепляются данные Мариньяка для слабейших растворов серной кислоты.

Вебер (R. Weber. Poggendorff's Annalen 1876, т. 159, стр. 317) определил при 16° плотность жидкого серного ангидрида SO^3 и нашел ее = 1,940. К сожалению в мемуаре не указано, при какой температуре вода принята за единицу. Вебер показал при этом, что застывший серный ангидрид плавится при + 14°,8 (кипит при 46°,2), но при обыкновенной комнатной температуре представляет жидкость весьма подвижную. Тогда же он получил дымящую кислоту, состава приближенно выражающегося формулой $H^2SO^43SO^3$ ($m_1 = 0,25$, $m = -0,75$), потому что анализ дал 94,69% SO^3. Это вещество плавится при 8°—10° и «при обыкновенной температуре» имеет плотность 1,983. Из этих чисел, в связи с данными Винклера и Мариньяка, очевидно, что между H^2SO^4 и SO^3 есть соединения большего удельного веса, чем каждая из составных частей, [2] подобно тому, как это замечается между водой и серной кислотой. Это показывает, что химико-физическое отношение H^2SO^4 к H^2O и SO^3 имеет много сходного: происходит уплотнение в том и другом случае — одного и того же порядка.

---

[1] Для этой самой концентрации при 20°/20° Оствальд дает в другом месте (J. f. pr. Ch. 1877, 16, стр. 385 и 1878, т. 18, стр. 328) еще объемы 0,968405; 0,968348; 0,968339; 0,968422, а в 1880 г. 0,968317. Среднее из всех пяти: 0,968366 — приведено нами. Оно показывает, что уклонения доходят до ± 0,00005. Надо думать, что среднее будет ближе к действительности.

[2] В температуре плавления замечается также подобие отношения H^2SO^4 к H^2O и к SO^3. Примечательно, что H^4SO^5, H^2SO^4, SO^3 и некоторые из промежуточных соединений между двумя последними плавятся при температурах друг к другу близких.

Буфф (Lieb. Ann. 1866, IV Supplementband, стр. 151) для серного ангидрида SO^3 температуру плавления дает 29°,5, температуру застывания 25°, а температуру кипения 46—47°. Судя по данным работы Вебера, очевидно, что под руками у Буффа был ангидрид с малым содержанием воды. Этот ангидрид Буффа представлял удельный вес:

$$25^\circ \left.\begin{matrix}1{,}90915\\1{,}90814\end{matrix}\right\} 1{,}9086; \qquad 47^\circ \left.\begin{matrix}1{,}8105\\1{,}8101\end{matrix}\right\} 1{,}8103$$

Не ясно из мемуара: делал ли Буфф поправку на взвешивание в воздухе и отнес ли он уд. вес к воде при 0°, или при 4°, или при 17°. Но все же из данных этих видно что изменение уд. веса с температурой от 25° до 47° близко к $\frac{1{,}9086 - 1{,}8103}{25 - 47} = -0{,}00447$. Если предположить, что изменение плотности остается постоянным при переходе от 25° к 0°, то уд. вес при $0^\circ = 1{,}9086 + 0{,}00447 \times 25 = 2\,020$, а при $16^\circ = 1{,}949$, т. е. больше чем у Вебера, а это, быть может, указывает на то, что с прибавкой воды в малом количестве к SO^3 уд. вес его возрастает. Буфф имел под руками другой образчик ангидрида, плавившийся при 22°, но не совершенно застывавший. У него уд. вес

$$25^\circ = 1{,}92118;\ 47^\circ = 1{,}81958.$$

У этого ангидрида изменение уд. веса с температурой еще более, чем у вышеупомянутого образца, а потому, приняв число 0,00447, вероятно не сделаем большой погрешности. Тогда, допустив, что Вебер отнес уд. вес к воде при 16° и поправки на взвешивание в воздухе не произвел, имеем из его данного для ангидрида SO^3:
$16^\circ/4^\circ$ $s = 1{,}9369$; $ds/dt = -0{,}00447$; $0^\circ/4^\circ s = 2{,}0084$; $k = 0{,}00223$.
Значение k получилось больше, чем для каких-либо других жидкостей такой же температуры кипения, а потому уже с этой стороны исследования Буффа требуют проверки.

Для той дымящей серной кислоты $H^2SO^4 3SO^3$, которую получил Вебер, совершенно неизвестно изменение уд. веса с температурой. Но так как оно для H^2SO^4 близко к 0,0010, а по мере прибавления SO^3 растет (§ 36), для SO^3 достигая 0,0044, то, приняв изменение пропорциональным содержанию SO^3, получим для $H^2SO^4 3SO^3$ величину ds/dt близкую к 0,0035. Тогда данное Вебера для уд. веса этого вещества при $0^\circ/4^\circ$ будет = 2,0355. Хотя приведение удельного веса к 0° как в этом, так и в двух предыдущих примерах страдает, во-первых, отсутствием хорошо установленных данных, а во-вторых, тем, что описываемые тела плавятся выше 0°, но все же для обзора совокупности данных такое приведение к однообразной температуре всех удельных весов имеет весьма большое значение, притом все описываемые вещества застывают столь трудно, что в переохлажденном состоянии до 0° могут существовать в жидком виде.

§ 51. Рассмотрев и по возможности взвесив отдельные данные для удельных весов растворов серной кислоты, мы можем теперь присту-

нить к своду их в целую общую систему, чтобы через то не только получить эмпирическую зависимость, практике необходимую, но и воспользоваться сводом достовернейших чисел для уяснения сущности явлений, при растворении совершающихся.

Когда данных столь много, как для растворов серной кислоты, тогда необходимо разобраться в них критически и для вывода взять лишь те из чисел, которые внушают наибольшее доверие. Если же между данными, относящимися к некоторому составу, не находится проверенных чисел, внушающих особое доверие, то ими только тогда следует воспользоваться, когда числа эти стоят вне ряда других, лучше наблюденных. Таковы, например, числа Винклера и Вебера (§§ 36 и 50) для дымящей серной кислоты. Самую большую степень доверия, по моему мнению, должно дать числам Мариньяка, затем данным Кремерса и Бино. Ими я преимущественно воспользовался в прилагаемом своде. Брать среднее из одинаково достоверных или почти одинаковых — я считаю совершенно законным, особенно если разность чисел не превышает возможных погрешностей наблюдения. Но я считаю неправильным брать среднее из всяких без разбора данных, потому что число данных обеспечивает верность их среднего лишь при одинаковости погрешностей. Этими соображениями я руководился, составляя прилагаемую таблицу, дающую исходную точку всех дальнейших соображений о растворах серной кислоты.

Приводимая за сим таблица заключает свод достовернейших данных для уд. весов (исправленных на взвешивание в воздухе) растворов серной кислоты, относится к 0°/4° (уд. вес воды тогда = 0,99987) и дает состав как в виде величин m по формуле $H^2SO^4mH^2O$, так и в виде процентов p, показывающих, сколько H^2SO^4 может быть получено из 100 частей по весу раствора. Сверх того, состав раствора выражен и величинами q′ (§ 14), означающими, сколько граммовых частиц H^2SO^4 содержится в литре водных растворов серной кислоты. Те средние (числом 5) уд. веса, которые можно считать, по согласию существующих до сих пор достовернейших наблюдений, заключающими погрешность менее ± 0,0003, отмечены звездочкой. Затем в таблице даны сжатия C на 100 об. происходящего раствора, если для получения его при 0° исходить из H^2SO^4 и воды. C = S (100,013 — 0,4604) — 100 (§ 53). Наконец, в таблице даются и средние удельные объемы частицы или частные w = P/S (m + 1), где S есть уд. вес 0°/4°, а P есть вес, отвечающий формуле $H^2SO^4mH^2O$. Принято, что P = 98 + m18. Для дымящей серной кислоты принят состав $H^2SO^4mSO^3$ и тогда P = = 98 + m80. При уд. весах поставлены имена наблюдателей со следующими сокращениями: B = Bineau; K = Kremers; L = Lunge u. Naef; M = Marignac; Мн = Менделеев; Os = Ostwald; S = Schertel.

Рассматривая эту таблицу, видно, что достоверность среднего вывода весьма неодинакова для разных растворов. Так, число 1,4306 для $H^2SO^45H^2O$ гораздо менее достоверно, чем среднее для всех более разбавленных растворов. Число же 1,0716 для $H^2SO^450H^2O$ представляет достоверность весьма большую, так как разноречие трех наблюдателей, таких как Кремерс, Мариньяк и Оствальд, не превосходит

m	p	q′	Удельный вес при 0°/4°	S средн.	C	w
400	1,34	0,138	1,0100 M; 1,0098 O.	1,0099	0,381	18,02
200	2,65	0,276	1,0192 M; 1,0191 Os.	1,0192*	0,689	18,05
100	5,16	0,546	1,0371 K; 1,0372 M; 1,0374 Os.	1,0372	1,268	18,12
50	9,82	1,074	1,0716 K; 1,0716 M; 1,0717 O.	1,0716*	2,328	18,26
25	17,88	2,069	1,1334 K; 1,1337 M.	1,1336	4,043	18,59
$12^1/_2$	30,34	3,822	1,2345 K; 1,2345 M.	1,2345*	6,221	19,38
10	35,25	4,590	1,2763 K; 1,2758 M.	1,2760	6,907	19,81
5	52,13	7,612	1,4316 B; 1,4303 K; 1,4299 M.	1,4306	8,729	21,89
$3^1/_3$	62,02	9,728	1,537 B; 1,5370 K.	1,5370	9,832	23,72
$2^1/_2$	68,53	11,26	1,610 B; 1,6103 K.	1,6102	10.24	25,37
2	73,13	12,43	1,665 B; 1,6660 K.	1,6655	10.50	26.82
$1^3/_7$	79,22	14,05	1,738 B; 1,7384 K.	1,7382	10,45	29,31
$1^1/_9$	83,05	15,09	1,780 B; 1,7803 K.	1,7802	9,974	31.40
1	84,48	15,47	1,794 B; 1,7945 K; 1,7944 Мн.	1,7943*	9,664	32,32
0,5	91,59	17,23	1,8433 K; 1,8435 S; 1,8436 L.	1,8435	6,636	38.69
0	100,0	18,91	1,8529 M; 1,8528 Мн.	1,8528*	0	52,89
—0,2	103,8	—	$(SO^3 4H^2SO^4)$ 1,9075 Winkler.	1,9075	—	49,49
—0,4	107,0	—	$(2SO^3 3H^2SO^4)$ 1,9793 Winkler.	1,9793	—	45,67
—0,75	116,0	—	$(H^2SO^4 3SO^3)$ 2,036 (?) Weber.	2,036 (?)	—	41.51
—1	122,5	—	(SO^3) 2,008 (?) Weber.	2,008 (?)	—	39.84

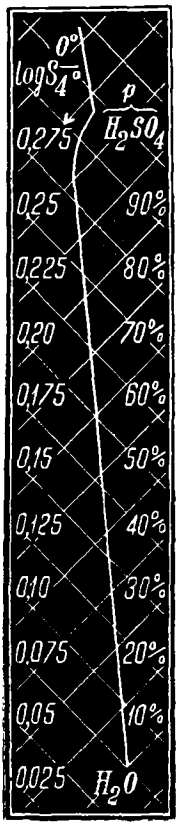
0,0001, т. е. впадает в пределы погрешностей лучших из современных определений. Наиболее достоверные данные обозначены в предшествующей таблице звездочкой, поставленной около средней величины уд. веса. Такими достовернейшими данными я считаю всего 5 и полагаю, что для них погрешность не превосходит $\pm$ 0,0002 в уд. весе. У большинства других средних выводов можно подозревать погрешность от $\pm$ 0,0003 до $\pm$ 0,0015, а для дымящей серной кислоты удельные веса едва ли известны с большей степенью точности, чем $\pm$ 0,005, Если бы полная теория предмета была совершенна, то пяти достоверных данных было бы вероятно достаточно для вывода полной зависимости уд. веса от состава, но, как мы увидим вслед за сим, — все существующие попытки этого рода остаются по сих пор напрасными. Серная кислота с давних пор служила пробой для испытания теоретических суждений, касающихся растворов, и не раз казалось, что найдено удовлетворительное общее представление о растворах, потому что приложение таких или иных приемов казалось оправданным над растворами серной кислоты. Это зависело лишь от того, что для проверки брались непроверенные числа и что уклонения, которые от них получались, можно было приписывать неточности наблюдений. Делая возможно полный свод лучших наблюдений, я желал между прочим расчистить тот путь, на котором столь часто до сих пор происходило удаление от верного направления — вместо желаемого приближения, хотя бы и медленного. Теперь у нас есть способ испытания приложимости воззрений о растворах — в виде свода достовернейших данных. Если бы получились уклонения, отвечающие в удельном весе, например $\pm$ 0,0005 даже $\pm$ 0,0010 в растворе состава $H^2SO^4 2H^2O$ или для дымящей кислоты, еще можно было бы приписывать те уклонения недостаточности данных, но если для достовернейших данных (отмеченных в таблице) находились бы уклонения такой величины, тогда следует явно отвергнуть правильность представления, положенного в основу расчета или соображения, потому что такой погрешности в опытных результатах очевидно не существует, а для уклонений от правильного суждения нет ни границ, ни меры. Даже в первом приближении к истине здесь нужна точность, потому что помимо нее на растворы можно глядеть, как на механические аггрегаты, а не как на особый вид химической ассоциации, который в растворах, как видели выше (гл. I), признавать необходимо.

§ 52. Первая попытка охватить всю совокупность сведений о зависимости уд. веса растворов от состава сделана была, как сказано выше (§ 40), Юром, который предполагал эту зависимость выразить логарифмической функцией:

$$p = A \log (S/S_0) \text{ или } S/S_0 = e^{\alpha p}, \text{ где } \alpha = 1/A \log C.$$

Простота попытки, тот простой теоретический смысл, который можно извлечь из этой попытки, и ее первое историческое место заставляют, сверх того, что сказано выше (§ 40), остановиться на приеме Юра. Если бы он был верен, то, отложив по оси абсцисс p, а на ординатах

$\log (S/S_0)$, мы получили бы прямую, проходящую через начало координат. Прилагаемый чертеж показывает, что этого нет в действительности, и притом правильность побега кривой, которая, начиная от воды, сперва слабо выпукла в сторону оси ординат, потом слабо вогнута, затем опять и сильно выпукла, а наконец изломана около H^2SO^4, при переходе к дымящей кислоте,— вся эта форма кривой показывает, что логарифмическая зависимость не удовлетворяет действительности. В этом можно убедиться сверх того еще следующим способом. Если справедливо, что $p = A \log (S/S_0)$, то для определения A достаточно одного наблюдения, удаленного от $p = 0$ когда $S = S_0$. Если за такое возьмем саму серную кислоту, для которой $p = 100$, $S/S_0 = 1{,}8530$, $\log (S/S_0) = 0{,}267885$, откуда $A = 373{,}30$. Подставляя это значение A в равенство, получим для $H^2SO^4H^2O$, у которой $p = 84{,}48$, величину $S = 1{,}6838$, которая столь далека от действительности (1,7943), что разность чисел невозможно приписать ни погрешности исходного числа, ни неточности окончательного. Но сделаем предположение, подобное тем, какие ныне очень часто встречаются в истории растворов, а именно допустим, что в слабых растворах содержится уже не H^2SO^4, а бигидрат H^4SO^5. Такое предположение вызывается тем, что от воды до H^4SO^5 логарифмическая кривая (см. чертеж) близка к прямой. Из того, что для H^4SO^5 $p = 84{,}48$ и $S/S_0 = 1{,}7945$ получаем $A = 84{,}48/\log 1{,}7945 = 332{,}68$. Приняв это A, получаем для тригидрата H^6SO^6 ($p = 73{,}13$) $S = 1{,}6587$, а в действительности имеем по Бино 1,665, по Кремерсу 1,6660, разность расчета, от среднего = 0,0032 превосходит меру допустимых погрешностей. Но все же здесь вычисленное S ближе к действительности, и не подлежит сомнению, что, взяв за исход тригидрат, получим для слабейших растворов еще большее согласие расчета с действительностью. Если, исходя из бигидрата и направляясь в сторону воды, мы можем ждать удовлетворительности логарифмической зависимости, то величина A должна получиться для слабых растворов постоянной, в пределах возможных погрешностей. Поэтому определим ее из трех лучших данных для слабых растворов, потому что данное для тригидрата нельзя считать установленным с такой степенью точности, как для:



Зависимость логарифма S/S_0 от процентного содержания H^2SO^4.

m =	200	50	12,5	2
p =	2,65	9,82	30 34	73,13
$\log S/S_0$ =	0,00830	0,03007	0,09153	0,22157
A =	319,3	326,6	331,5	330,6

Из того обстоятельства, что для трех первых (лучших) наблюдений вытекает правильное возрастание A, можно уже заключить, что логарифмическая зависимость не будет удовлетворять даже слабым растворам, но все же возьмем общее среднее, из всех четырех значений A(= 327,0) и по нему разочтем S для четырех указанных растворов:

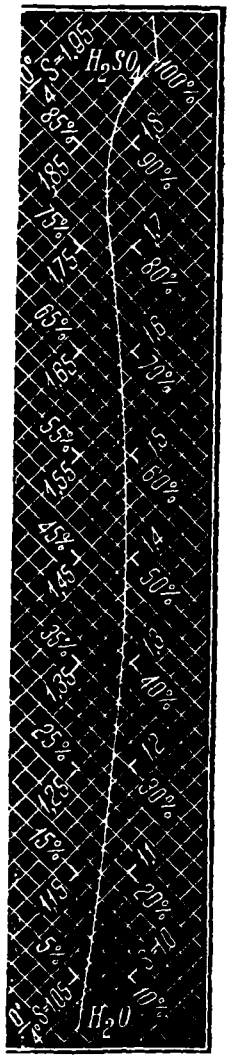
По расчету	S = 1,0185	1,0715	1,2381	1,6734
По опыту	S = 1,0192	1,0716	1,2345	1,6655

Так как разность двух последних чисел превосходит во много раз возможные размеры погрешностей, то и очевидно, что формула Юра действительности не соответствует вовсе. Даже для слабейших растворов она неприменима, потому что для m = 200 разность от опыта вышла больше (= 0,0007) вероятной погрешности опыта, если для m = 50 формулу и счесть удовлетворительной.

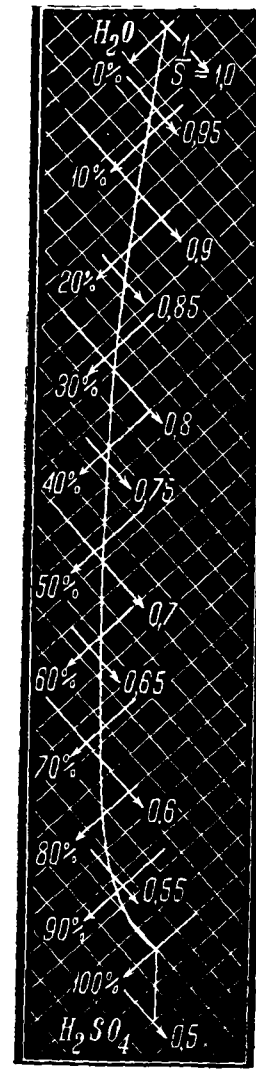
Следовательно, нет никакого основания допустить, что зависимость удельного веса от состава выражается логарифмически. Формулой Юра даже нельзя воспользоваться для интерполирования в сколько-либо широких размерах, потому что, приняв A = 319,3, как следует для m = = 200, получим для m = 400 (p = 1,34) S = 1,0096, а Мариньяк и Оствальд дают числа большие, и это не случайность, а во всех слабых растворах непостоянство частного p/log (S—S_0), которое должно быть по Юру постоянным, видно из того, что оно постепенно растет, т. е. кривая близ начала координат уже явно вогнута.

§ 53. Мне кажется не излишним обратить при сем случае внимание на то, что не будь уверенности в уд. весах до известного предела возможных погрешностей, можно было бы приписать все уклонения — ошибкам наблюдений, особенно если взять среднее A, соответствующее более крепким растворам, а именно около 330, а потому не мудрено, что нередко приходили к неправильным заключениям о растворах, не имея никакого понятия об ошибках, свойственных числам, взятым в основу исследования. Ведь все изменение плотности при растворении сравнительно невелико, а потому легко притти к ошибочному выводу, если пренебрегать небольшими на первый взгляд уклонениями. Если из взгляда на логарифмическую кривую очевидно, что она далека от прямой, то, заменяя ее некоторой прямой, пересекающею действительную кривую, мы получим малые уклонения, которые однако не должны служить указанием справедливости замены кривой прямою. Первое приближение тогда, конечно, достигается, но оно не будет выгоднее многих других возможных приближений подобного же рода. Для демонстрации этого положения, которое имеет существенное значение для всего нашего дальнейшего изложения, мы прибегаем к помощи двух здесь прилагаемых чертежей. На них, как и на предшествующей диаграмме, абсциссами взяты проценты H^2SO^4, а ординатами служат удельные веса S при 0°/4° и объемы одной весовой части или дробь 1/S. Получающиеся кривые и здесь, как при логарифмах, несомненно не суть прямые линии, но, как и для логарифмической зависимости, зависимость S от p или 1/S от p можно в первом грубом

приближении выразить прямой. Дело знания и понимания растворов тогда однако нисколько не будет подвигаться вперед, как оно не подвигается, допуская, что log (S/S_0) находится в прямолинейной зависимости от p. Притом очевидно из сравнения трех диаграмм, что близ воды, т. е. для слабых растворов, одинаково можно допустить прямую линию взамен кривой как для S, так и для 1/S, равно как и для log (S/S_0), потому что здесь величина S близка к 1, следовательно и 1/S [а log (S/S_0) к нулю] близки к единице. В частях же кривых, близких к H^2SO^4, во всех трех случаях одинаково очевидны быстрые уклонения от прямолинейной зависимости. Если сравним побег логарифмической и объемной кривой, то увидим между ними большое сходство. Начиная от воды, кривые близки к прямым, а для крепких растворов уклонения выражаются значительной выпуклостью. Но при этом кривая объемов на вид проще логарифмической, потому что в последней есть сперва вогнутость, лишь постепенно переходящая затем в выпуклость, а у кривой объемов выпуклость начинается от самой воды. Что же касается до кривой удельных весов, то она сперва так же вогнута, как и логарифмическая кривая, а потом выпукла, но ее начальная вогну-



Зависимость уд. веса S при 0°/4° от числа процентов p серной кислоты.



Зависимость уд. объема 1/S растворов серной кислоты от ее содержания p.

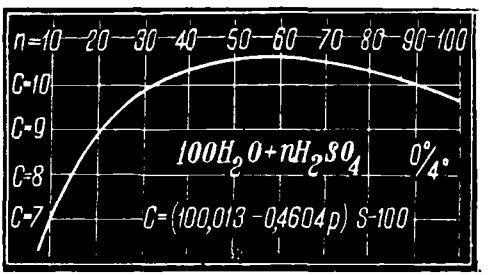
тость столь велика, что есть такой раствор, для которого уд. вес можно расчесть прямо по уд. весу воды и H^2SO^4, если принять изменение уд. веса пропорциональным содержанию серной кислоты. Если вода имеет уд. вес S_0, а серная кислота H^2SO^4 уд. вес S_1, то есть раствор, для которого $S = S_1p/100 + S_0(100 - p)/100$, а именно содержащий около 60% H_2SO_4. Но если этот единственный раствор не дозволяет считать уд. вес в прямолинейной зависимости от процентного содержания серной кислоты, то тем более нельзя считать ни 1/S, ни $\log (S/S_0)$ выражаемыми такой зависимостью, если для них и единственного такого случая нет. Если же принять во внимание изменение кривых для дымящей серной кислоты, которая без всякого сомнения стоит в том же ряду, в который входят остальные растворы серной кислоты, то станет очевидным, что попытка выразить одной алгебраической формулой все здесь известное — обещает мало успеха, и действительно, разбор других теоретических попыток, следовавших за Юром, оправдывает такое заключение. Я не считаю возможным обойти эти попытки особенно потому, что знакомство с ними удержит, быть может, многих других, приступающих к делу изучения растворов, от повторения неизбежных начальных промахов. Но предварительно замечу еще, что подстановка вместо процентного состава p — частичного (n или m) или объемночастичного (§ 14) q′, хотя совершенно изменяет вид зависимости (или форму кривых, ее выражающих), не дает однако никаких существенных упрощений, так что полная зависимость S, или $1/S_1$ или $\log (S/S_0)$ не выражается простой функцией ни от p, ни от n, ни от m, ни от q′. Получающиеся зависимости, очевидно, алгебраически или геометрически очень сложны, как видно из того, что кривые, этим зависимостям соответствующие, имеют *maxima*, *minima* и перегибы. Проще всех кривая объемов. Поэтому над нею одною и остановимся. Это тем справедливее, что зависимость 1/S от состава находится в прямом отношении к реальному явлению сжатия, существующего при соединении серной кислоты с водою.

Если бы сжатия не было, тогда вместо кривой получилась бы прямая; потому что при этом, означив через v_1 постоянный объем одного процента серной кислоты $= 1/(S_1\ 100) = 0{,}0053973$, а через v объем одного процента воды $= 1/100S_0 = 0{,}0100013$, имели бы $1/S = v_1p + v_0(100 - p)$, следовательно, $1/S = 100\ v_0 - (v_0 - v_1)\ p$. В действительности только для слабо дымящей кислоты величины 1/S близки к вычисленным по этому предположению (да и то только близки), а для всех растворов 1/S меньше вычисленной величины. Разность и выражает сжатие, отвечающее происхождению одной весовой части раствора. Для суждения о сжатии однако приличнее всего относить его к объемам, а не к весу, поэтому обыкновенно его рассчитывают на 100 объемов происходящего раствора. Очевидно, что величина этого сжатия C будет выражаться через

$$C = [100 - (v_0 - v_1)p - 1/S]\ 100\ S = S\ (100{,}013 - 0{,}4604\ p) - 100.$$

Таким образом разочтены величины сжатия C, приведенные в предпоследнем столбце таблицы, помещенной в параграфе 51, и эти же

величины, отвечающие 0°, нанесены на прилагаемую диаграмму, в которой С отложены как ординаты, а абсциссами служат величины n = = 100/m от n = 8 до n = 100. Хотя для более слабых, чем n = 8 растворов имеется много достоверных чисел, но я их не ввожу пока в расчет, потому что для них сжатие быстро изменяется, да и раствор, которому отвечает наибольшее сжатие, лежит несомненно около n = = 50, а первый интерес всего этого предмета состоит именно в определении раствора, соответствующего наибольшему сжатию. Юр первый (§ 40) обратился к этому вопросу. Потом его подробно разбирал Лангберг в Анналах Поггендорфа (1843), т. 60, стр. 56 и в Nyt Magazine for Naturvidenstaberne (1849). Эта последняя статья известна мне по реферату самого Лангберга, помещенному в Fortschritte d. Physik 1849, стр. 224. Лангберг признал, как Копп, Кольб и др., что Юр точно определил наибольшее сжатие отвечающим тригидрату $H^2SO^4 2H^2O$. Но Бино это отрицает (§ 42), а потому мы вновь обращаемся к предмету, взяв данные для 0°. Замечу при этом, что Юр и Лангберг свои расчеты вели для 60° Ф = 15°,55, а Бино относил к 0°.



Сжатие С на 100 объемов, происходящего раствора серной кислоты. Состав выражен $100H^2O + nH^2SO^4$.

Так как сжатие С при n = 0 (вода) и n = ∞ (H^2SO^4) равно нулю, то я выражаю его в виде

$$C = n/(a + bn + cn^2 + \ldots). \quad \text{Поэтому} \quad n/C = a + bn + cn^2 + \ldots$$

Очевидно, что наибольшее сжатие достигается тогда, когда dC/dn = = 0, или, что все равно, при том n, при котором $a = cn^2 + 2dn^3 + \ldots$ А для того, чтобы знать степень точности такого вывода, необходимо определить погрешность в С или Δ (С), допуская, что в уд. весе (как самой H^2SO^4, так и ее растворов) существует погрешность Δ (S). Если принять Δ (S) = ± 0,0003 (а она вероятно в среднем не менее этой величины), то при n = 8 [1] погрешность в сжатии = 0,035, при n = 50 она = 0,044, а при n = 100 она = 0,046, а в тех величинах n/C, которые мы станем подвергать расчету, от погрешности удельного веса ± 0,0003 может происходить погрешность: при n = 8 равная [2] ± 0,007, при n = 50 она достигает ± 0,020, а при n = 100 равняется уже ± 0,049, т. е. в 7 раз превосходит погрешность при n = 8. Способ же наименьших квадратов основывается на допущении той вероятности,

---

1 Вообще в данном случае погрешность $\Delta(C) = \Delta(S)[0{,}291pS + 100]$, где $0{,}291 = 1/S_1^3$.

2 Вообще она близка к $\Delta(C)\ n/C^2$.

что погрешности всех наблюдений одинаковы, а потому, расследуя изменение n/C с n, нельзя им прямо руководиться, и необходимо, чтобы при малых n согласие расчета с действительностью было бо́льшим, чем при значительных n, даже в пределе от n = 8 до n = 100. Притом и погрешность уд. весов не одинакова в разных случаях. Для n = 8 и n = 100 она вероятно меньше, чем для всех промежуточных значений, потому что при них, за недостатком иных точнейших наблюдений, пришлось почти исключительно пользоваться данными Кремерса и Бино, а у них должно подразумевать Δ (S) бо́льшую чем $\pm$0,0003 и быть может даже доходящую до $\pm$ 0,0020.

Вследствие всего этого наше расследование пришлось направить особым способом, который мне кажется достаточно удовлетворяющим цели — найти вероятнейшие величины сжатия в пределе от n = 8 до n = 100 на основании наблюдений, среди которых только два предельных наиболее достоверны. Дело было бы проще, если бы можно было считать, что уд. вес как для H^2SO^4, так и для n = 8 и n = 100 определен безошибочно, но должно не забыть, что и в этих числах есть своя погрешность.

Величины n/C в указанном пределе при 0° суть:

n=8	10	20	30	40	50	70	90	100
C=6,221	6,907	8,781	9,832	10,236	10,496	10,445	9,974	9,664
n/C=1,286	1,448	2,278	3,051	3,908	4,764	6,702	9,023	10,347
(A)=1,289	1,449	2,246	3,052	3,883	4,758	6,703	9,024	10,367

Последняя строка представляет результат расчета по формуле (A), по которой $n/C = 1{,}449 + 1{,}5965x - 0{,}0165x^2 + 0{,}0227x^3$, где $x = (n - 10)/20 = 0{,}05n - 0{,}5$. Такое x взято было для облегчения расчета, когда я взял n/C для n = 10, 30, 50, 70 и 90 за исходные. Данное для n = 20 я считаю сомнительным само по себе, а данное для n = 40 не взято было лишь потому, что через него нарушилось бы равенство промежутков, значительно облегчающее всякие интерполяционные расчеты. Для первоначального расчета я не взял двух наиболее достоверных чисел n = 8 и n = 100, потому что при их посредстве желал испытать применимость формулы, которую искал. Она оказалась, как видно, достаточно удовлетворительной даже для этих данных, хотя они и не взяты были для расчета и находятся вне пределов интерполяции. Для n = 8 по (A) находим C = 6,206, вместо 6,221, что удовлетворяет возможным погрешностям опытного определения, потому что уд. вес по (A) вычисляется 1,2343, а наблюдение дает 1,2354. Точно так же для n = 100 формула дает C = 9,646, вместо 9,665, а мы выше видели, что здесь можно ждать погрешность Δ(C), доходящую до $\pm$ 0,046, а она достигла только до 0,019. Если затем оказалось довольно значительное различие вычисленного (C = 8,905) сжатия от опытного (C = 8,781), то это относится именно к тому n = 20, для которого в удельном весе существует значительное разноречие. По формуле (A) получаем S = 1,4327, а Кремерс дает 1,4318, Бино 1,432, Мариньяк 1,4299, но числа Кольба дают 1,433, так что и здесь

формула (А) не удаляется от опыта дальше возможных погрешностей и существующих разноречий. А так как она удовлетворяет огромной совокупности данных от p = 30 до p = 85%, то формулу (А) можно считать более вероятной, чем отдельные наблюдения, особенно в случае разноречивых показаний, как для n = 20.

Хотя таким образом формула (А) в достаточной мере удовлетворяет опыту, тем не менее она не может считаться несомненным выражением действительности, потому что выведена она, во-первых, без знания истинного закона, которому следует сжатие при растворении, и во-вторых, без особо тщательных определений, лежащих именно в том пределе концентраций, из которых найдена. А так как в этом пределе лежит наибольшее сжатие, то судить по формуле с уверенностью о его положении нельзя. Достаточно припомнить, что в сжатии будет погрешность около ± 0,05, если в удельных весах будет погрешность ± 0,0003, а за точность этой степени в уд. весах растворов серной кислоты нельзя ручаться. Следовательно нельзя ждать из существующих данных решения вопроса о том: где около составов n = 50 до n = 70 (p от 70 до 80) лежит наибольшее сжатие, потому что в этом пределе C меняется очень мало от 10,50 до 10,45, т. е. лишь на величину возможной погрешности. Если формула (А) указывает на то, что наибольшее сжатие приходится около n = 55, то это значит, что оно находится где-либо вблизи этого места, и современные данные не решают этого вопроса с точностью большей, чем на n от 45 до 60. Вопрос о совпадении этого наибольшего сжатия с определенным составом $H^2SO^42H^2O$, для которого n = 50, может быть ныне освещен, как мне кажется, только двумя способами, которым посвящен следующий параграф.

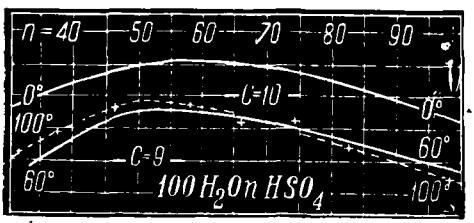
§ 54. Если наибольшее сжатие отвечает определенному составу $H^2SO^42H^2O$ в силу того, что между водой и серной кислотой, при указанном отношении весов, существует особо значительное воздействие, сообразное химическим свойствам составных начал, то должно ждать, что это воздействие, как и все ему подобные, будет с изменением температуры выражаться слабее или явственнее и сохранит свое существование в довольно широком пределе температуры, т. е. не исчезнет с ее изменением. А потому было очень интересно, на основании имеющихся данных, определить изменение сжатия при разных температурах, конечно в возможно широком пределе и преимущественно для определения наибольшего сжатия. Только у одного Кремерса есть ряд однообразно собранных данных этого рода, и ими я воспользовался далее, не присоединяя к ним чьих-либо других данных, также потому, что в рассматриваемом случае особо важно было иметь не столько абсолютную точность величин сжатия, сколько относительную их изменяемость, а в числах одного и того же наблюдателя, притом такого, как Кремерс, если можно ждать погрешностей, то незначительных и однородных. Без дальнейших объяснений привожу прямой результат расчетов, исходом для которых служили прямо числа самого Кремерса, данные в § 33. [1] Состав выражен, как и выше, через

[1] Для всех концентраций от c = 171 до c = 537.

n (число частиц H^2SO^4 на 100 частиц воды), числа приведены для 60° и 100°. Серной кислоте H^2SO^4 приданы вероятнейшие ее уд. веса 0°/4° = 1,8528; 60°/4° = 1,7930; 100°/4° = 1,7557. Сжатия приводятся на 100 об. происходящего раствора (§ 53) и даются лишь с сотыми долями, потому что и в них погрешность вероятно более 5, т. е. более ± ± 0,05. Данные нанесены на прилагаемый чертеж в виде сплошных кривых, при чем абсциссами служат величины n, как в § 53. На чертеже дана также кривая сжатий при 0°, судя по совокупности данных, рассмотренных в предшествующем параграфе.

c =	171,1	207,1	250,6	316,9	358,9	405,7	453,2	536,7
n =	**31,4**	**38,0**	**46,1**	**58,1**	**65 8**	**74,5**	**83,3**	**98,6**
60° C =	8,89	9,26	9,59	9,76	9,57	9,67	9,31	8,87
100° C =	9,11	9,44	9,73	9,81	9,57	9,63	9,24	8,76

Эти числа и прилагаемая диаграмма показывают, что с возвышением температуры кривая сжатия значительно изменяется, но положение наибольшего сжатия остается прежнее. Даже при высших температурах оно оказывается яснее, чем при 0°. Это тем примечательнее, что при всех температурах наибольшее изменение плотности с температурой (dS/dt или K) и определитель расширения (k) наибольший отвечают (§ 37) не $H^2SO^42H^2O$, как наибольшее сжатие, а соответствуют составу $H^2SO^4H^2O$, что должно сильно влиять на изменение сжатия. Влияние это сказалось в изменении изгиба кривых, но не в положении наибольшего сжатия. Не входя в дальнейшее рассмотрение изменений сжатия с переменой температуры, а также не останавливаясь на тех погрешностях данных (напр., у Кремерса при c = 358,9 и 405,7 или по крайней мере в одном из этих данных), которые становятся очевидными при изучении сжатия, я считаю необходимым заметить, что неизменность в пределе точности определений положения наибольшего сжатия дает гораздо более права соглашаться с Юром (§ 40), чем с Бино (§ 42), а потому ранее появления новых, особо тщательных определений, следует считать, что при соединении H^2SO^4 с H^2O наибольшее сжатие совершается около того отношения, при котором происходит высший возможный, по химическим учениям времени, гидрат H^6SO^6, отвечающий SO^3 с заменой всего кислорода эквивалентным количеством водных остатков $S(OH)^6$, подобно тому, как высший гидрат, отвечающий C^2H^6, есть кристаллическая щавелевая кислота $C^2(OH)^6 = H^2C^2O^42H^2O$. Как в ней, так и в серной кислоте только два из шести водородов обычно замещаются металлами. и если для щаве-



Сжатие C на 100 объемов происходящего раствора при изменении n в формуле $nH_2SO_4 + 100H_2O$ и при температурах 0°,60° и 100°.

левой кислоты полный гидрат признается из-за его отдельного существования, то это еще не может служить к отрицанию высшего гидрата серной кислоты, потому что он демонстрируется иным путем. Так, фтор, хотя долго и не умели уединить, должно было признавать, и нет повода утверждать, что не найдется способа получить в отдельной самостоятельности $H^2SO^42H^2O$, как нашли же наконец способ получить и фтор в свободном виде. [1]

Если же допустить, что действительно, притом при всех температурах, серная кислота с водой дает наибольшее сжатие при образовании именно $H^2SO^42H^2O$, то это допущение можно положить затем в основу изучения и дальнейшего розыскания зависимости веса растворов от состава. Не думая, что в настоящее время, когда общие законы растворов еще не известны, было бы возможно полное решение предстоящих задач, я постараюсь, по возможности, облегчить путь дальнейшим соображениям, сообщая о некоторых из числа попыток, мною произведенных. Притом я направляю свои замечания в сторону, меня лично убедившую лишь в том, что вышеприведенное (§ 53) выражение (A) по своей форме не отвечает закону сжатия, хотя и отвечает фактам в достаточной мере точности. Убедившись, что n/C с достаточной для современной степени точностью может выражаться параболой третьего порядка $n/C = a + bn + cn^2 + dn^3$, я должен был попытаться по возможности обследовать эту зависимость. Очевидно, из допущения, что при наибольшем сжатии C должно существовать условие: $a = cn^2 + 2dn^3$, а если оно наступает при $n = 50$, то $a = 2500$ $(c + 100d)$; откуда следует, что знание одного из этих трех коэффициентов значительно облегчит отыскание остальных двух. Но выражение $n/C = a + bn + cn^2 + dn^3$ принято было мною именно для того, чтобы удовлетворить условию, что при $n = 0$ значение C также $= 0$ и близ него имеется достаточно данных, при помощи которых можно величину постоянного a определить с большей точностью, если наше уравнение способно выразить не только C при $n = 0$, но и при n от 10 до 100.

Очевидно, что точность в определении n/C не может быть большею, чем в C,[2] т. е. надо допустить погрешность в a по крайней мере $\pm$ 0,03. Рассчитывая из данных от $n = 0$ до $n = 10$ значение a, получаем его $=$ $= 0{,}64$ до 0,69, а потому, приняв общее среднее $a = 0{,}650$, будем близки к данным опытов, которые и в предшествующем расчете (A) (§ 53), если его разрешить по n, дают $a = 0{,}6438$. Притом несомненно, что значения n/C близ $n = 0$ до $n = 10$ следуют очень близко к прямой, выражаемой примерно равенством $n/C = 0{,}65 + 0{,}08\ n$. [3] Если та-

---

[1] Первые мои попытки кристаллизации H^6SO^6 были безуспешны, но я не отказываюсь думать, что и этот способ может дать успех.

[2] Если точность в C при малом содержании H^2SO^4, когда и сжатие мало, будет $100\triangle$ (S), то тогда точность частного n/C будет около $100\triangle$ (S)/C, следовательно, будет меньше точности определения сжатия. Если $\triangle$ (S) примем $\pm$ 0,0001, то и тогда точность a не более $\pm$ 0,03.

[3] Это и все дальнейшее касается однако растворов лишь таких, которые содержат на $100H^2O$ более $2H^2SO^4$, потому что в плотности слабейших есть уклонения,

ким образом a принять = 0,650, то c + 100 d = 0,00026. Очевидно, что тогда n/C = 0,65 + bn + (0,00026 + 100 d) n^2 + dn^3, а отсюда

$$\frac{n/C - 0{,}65}{n} 0{,}00026n = b + d(100n + n^2).$$

Или y = b + dx. Следовательно, должна получиться прямолинейная зависимость y от x, и по ней величины b и d могут быть отысканы с большей достоверностью из совокупности данных, если все посылки справедливы. Находим значения y (которые равны первой части предшествующего равенства) и x (которые равны 100 n + n^2):

n =	8	10	20	30	40	50	70	90	100
x =	864	1100	2400	3900	5600	7500	11900	17100	20000
1000 y =	77,4	77,2	76,2	72,2	71,0	69,3	68,3	69,6	71,0

Эти числа y очевидно изменяются с достаточною правильностью, но не в прямолинейной зависимости от x, потому что при возрастании x они сперва постепенно уменьшаются, а потом явно возрастают. Поэтому я считаю доказанным, что вид выражения n/C = a + bn + + cn^2 + dn^3 не отвечает истинной зависимости сжатия от числа частиц серной кислоты, в растворе находящейся.

§ 55. А между тем в сжатии видна сравнительная простота изменения, так что невольно напрашивается вопрос об изучении его зависимости от состава. Притом уже были попытки его выразить, и если они увенчаются успехом, разрешится и зависимость уд. веса от состава, потому что по сжатию плотность рассчитывается легко, зная уд. вес веществ, раствор образующих. Поэтому еще раз возобновим вопрос о форме кривой сжатия. В предшествующих параграфах мы рассматривали одну среднюю часть всей кривой, далее же остановимся не только на всей кривой, но особенно на ее начальной и конечной ветвях. Для того же, чтобы не терять из вида химический состав раствора, а в то же время в одном и том же смысле рассматривать обе конечные ветви кривой,[1] мы выразим теперь состав растворов содержанием r (§ 14) числа частиц воды и серной кислоты, считая сумму частиц равною 100. Поэтому состав $100H^2O$ + nH^2SO^4 отвечает составу $(100 - r)H^2O$ + rH^2SO^4, следовательно r = 100 n/(n + 100), а потому наибольшее сжатие (на 100 об. происходящего раствора) отвечает r = 33,33. В дальнейшем расследовании, однако, оставим пока в стороне обычный способ выражения сжатия и примем другой, который мне кажется явственно выражающим совокупность всех объемных изменений, при растворении происходящих. А именно, определим действительные объемы, отвечающие 100 частицам раствора. Если в рас-

---

а все сведения о слабых растворах показывают, что способы их отношения к сжатию иные, чем у крепких растворов, и при смешении самой серной кислоты с малой массой воды это очевидно и было выше разобрано (§ 48).

[1] Если бы состав выразить по n, легко видеть конец, близкий к воде, но не видно конца близкого к H^2SO^4, потому что он идет в бесконечность.

творе содержится r H^2SO^4 и (100 — r)H^2O, то вес 100 частиц раствора, P, будет известен. P = 98r + (100 — r) 18 = 80 r + 1800. Разделяя этот вес на S, получим объем V, отвечающий 100 частицам раствора. [1] В этом смысле составлена прилагаемая ниже таблица, и соответственный ей чертеж. Чертеж прямо дает относительный объем, занимаемый раствором, и если бы сжатия не было, то конечные точки соединялись бы прямою. Избранный способ выражения дает легкую возможность включить дымящую кислоту и серный ангидрид (r′ = 0) в обзор совокупности явлений, над серной кислотой наблюденных, если состав дымящей серной кислоты выразить чрез r′H^2SO^4 + + (100 — r)SO^3. Заметим, что при выражении rH^2SO^4 + (100 — r)H^2O, число частиц H^2O со включением воды, содержащейся в H^2SO^4 = 100, и переменное r показывает число частиц SO^3 на 100H^2O, а при выражении состава через r′H^2SO^4 + (100 — r′)SO^3 число частиц SO^3 = = 100, а r′ показывает число частиц H^2O на 100SO^3. Для того, чтобы ближе судить об изменении объемов около самой H^2SO^4, в прилагаемой таблице взяты из § 48 и § 34 некоторые уд. веса, в предшествующую таблицу не вошедшие, так как они добыты из опытов при помощи некоторых предположений, а не составляют прямого результата наблюдений. В прилагаемой таблице два ряда столбцов. В первом ряде даны r или r′ и соответственные им P и V, т. е. исходом служит нормальная серная кислота H^2SO^4, дающая раствор или с (100 — r) H^2O или с (100 — r′)SO^3. А во втором ряде столбцов даны r_1, P_1 и V_1, когда за исход взят серный ангидрид SO^3, который с водой дает или обычные растворы серной кислоты или дымящую кислоту. При этом опять общее число частиц принято за 100, и r_1 выражает число частиц SO^3, следовательно, число частиц воды = (100 — r_1)H^2O. Очевидно поэтому, что $r_1 = 100\ r/(100 + r) = 100\ n/(2\ n + 100)$ или $r_1 = 10000/(100 + + r')$, а сумма веса всех 100 частиц равна $P_1 = 80\ r_1 + 18(100 - r_1) = = 62\ r_1 + 1800$; объем же $V_1 = P_1/S$. По объемам первого ряда V можно судить, насколько изменяется объем при замене в растворе частиц воды тем же числом частиц серной кислоты или этих последних серным ангидридом, и дело изучения объемов распадается на двое: на изучение замены воды H^2SO^4 и H^2SO^4 частицами SO^3. При изучении объемов второго ряда, V_1, сама H^2SO^4 занимает средину, для нее $r_1 = 50$ и одним способом выражен ее переход как в слабые растворы, так и в дымящую кислоту. Так как сама H^2SO^4 выделяет при нагревании пары SO^3, то очевидно, что в ней можно признать готовые частицы SO^3, и следовательно, второй вид изучения объемов представляет особую поучительность. Считаю необходимым еще заметить, что изучение объемных отношений в том виде, как мы здесь приводим, не требует знания (и с большою точностью) объема вещества, растворяемого в воде, потому что каждый объем получается только на основании сведений, относящихся к составу и уд. весу того раствора, к которому относится, тогда как изучение сжатия (на 100 об. происходящего рас-

[1] Величины V равны 100 w в таблице § 51, то есть V, как и w, выражает средний уд. объем частиц раствора.

	H^2SO^4	S 0°/4°	P	V = P/S	
r' =	0	0,9999	1800	1800,2	r_1
	0 249	1,0099	1819 9	1802,1	
	0 498	1,0192	1839,8	1805,2	
	0 990	1,0372	1879,2	1811,8	
	1,961	1,0716	1956,9	1826,2	
r =	3,846	1,1336	2107,7	1859,3	r_1 =
	7,407	1,2345	2392,6	1938,1	
	9,091	1,2760	2527,3	1980,6	
	16,667	1,4311	3133,3	2189,4	
	23,077	1.5370	3646,2	2372,3	
r =	28 571	1,6102	4085,7	2537,5	r_1 =
	33,333	1,6655	4466,7	2681,9	
	41,176	1,7382	5094,1	2930,7	
	47,370	1,7802	5589,6	3139,9	
	50	1,7943	5800,0	3232,5	
r =	66,667	1,8435	7133,3	3869,4	r_1 =
	77,727	1,8526	8018,2	4327,7	
	90	1,8559	9000,0	4849,4	
	100	1,8528	9800,0	5289,3	
r' =	90	1,8773	9620,0	5124,4	r_1 =
	80	1,9075	9440,0	4948,9	
	60	1,9793	9080,0	4567,5	
	25	2,0355	8450,0	4151,3	
	0	2,008	8000,0	3984,0	

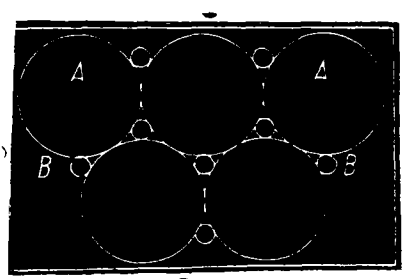
SO^4	P_1	$V_1 = P_1/S$	% H^2SO^4
= 0	1800	1800,2	p = 0
0,249	1815,4	1797,6	1,34
0 495	1830,7	1796,2	2,65
0,980	1861,8	1795,0	5,16
1,923	1919,2	1790,9	9,82
= 3,704	2029,6	1790,4	17,88
6,900	2227,8	1804,6	30,34
8,333	2316,6	1815,5	35,25
14,285	2685,7	1876,6	52,13
18,750	2962,5	1927,5	62,02
= 22,222	3177,8	1973,5	68.53
25,000	3350,0	2011,4	73,13
29 166	3608,3	2075.9	79.22
32 143	3792,9	2130,6	83,05
33,333	3866,6	2154,9	84,48
= 40.000	4280,0	2312,7	91,59
43,733	4511,4	2435,2	95
47,368	4736,8	2552,3	98
50	4900,0	2644,6	100
= 52,632	5063,2	2696.5	101,87
55 556	5244,4	2749,3	103,81
62 500	5675,0	2867,1	107,93
80,000	6760,0	3321,1	115,98
100	8000,0	3984,0	122,50

твора) требует предварительного изучения вещества растворяемого. Это дает возможность применять предлагаемый здесь способ ко всяким растворам, напр., к растворам HCl или NaCl, хотя бы мы вовсе не имели понятия о плотности жидкого растворенного вещества. Сверх того предлагаемый здесь способ изучения явлений растворения имеет за собой выгоду полной наглядности. Все дело растворения представляется при нем в такой простоте, как смешение между собой зерен различной степени крупности, напр., гороха и проса, если мы, ради конечно одной наглядности, уподобим частицы воды крупинкам проса, а частицы серной кислоты горошинам. 100A крупинок проса занимают известный объем v_0·и 100A горошин дают объем v_1. Если смешается rA горошин с (100 — r) A крупинок проса, получим опять 100A зерен, но объем будет неравен $rv_1/100 + (100 - r)v_0/100$, а получится некоторый свой объем v, который будет отличаться от разочтенного и будет меньше, чем он. Но когда происходит простое механическое смешение, подобное даже смешению зерен, промежутки которых могут вмещать прибавляемые иные зерна, тогда все же невозможен тот случай, чтобы замена малых зерен большими вела к уменьшению объема, хотя через замену данного числа больших зерен таким же числом малых может происходить уменьшение объема, достигающее до того, что получающийся объем равен объему оставшихся больших зерен, потому что прибавленные малые зерна могут занимать промежутки, остающиеся от больших зерен, т. е. объем v_1 (100A больших зерен отвечающий) может превращаться в меньший v даже до того, что $v = rv_1/100$, но никак не может при механическом смешении (100—r)A мелких зерен с rA крупных получиться объем менее rv/100. Химическими силами, при растворении действующими, достигаются иногда даже такие сжатия, которые для механического смешения совершенно невозможны. Это видно именно при рассмотрении объемов v_1, потому что объем воды уменьшается через замену малого числа ее частиц малым числом более крупных частиц SO^3 до того, что становится меньше объема самой воды, как видно в прилагаемой таблице. Но все же при растворении, нами рассматриваемом, ни разу не достигается того, чтобы объем раствора v был меньше $v_1r/100$ или $v_0(100 - r)/100$, но он всегда меньше их суммы. [1]

[1] Если шары (или зерна) данного диаметра плотнейшим образом наполняют пространство, равное 1, то между ними, как показывает расчет, остается незанятое пространство, имеющее емкость $1 - 2\pi/9 = 0{,}302$, и в этом пространстве совершенно свободно могут вмещаться шары, диаметр которых не более 0,1547 диаметра начальных шаров, так что эти малые шары могут занимать, не раздвигая больших шаров, от 30,2% до 0,255% всего пространства. Этот случай схематически выражен на прилагаемом чертеже. Другой случай, однако, более часто может встречаться, когда диаметр малых шаров таков, что они не могут свободно вмещаться между большими шарами и их раздвигают. В первом случае замена некоторого числа больших шаров таким же числом малых поведет к тому, что объем уменьшится до $v_1r/100$, во втором случае объем сократится, но будет больше, чем $v_1r/100$. В растворах серной кислоты, изойдем ли из SO^3 или из H^2SO^4, замечается лишь последнее, и если продолжать приводимое сравнение, это будет понятно из относительного объема частиц воды (18,0) и серной кислоты H^2SO^4 (52,9) или SO^3 (39,8). Если пойдем с иной стороны, т. е. возьмем v_0 объем массы

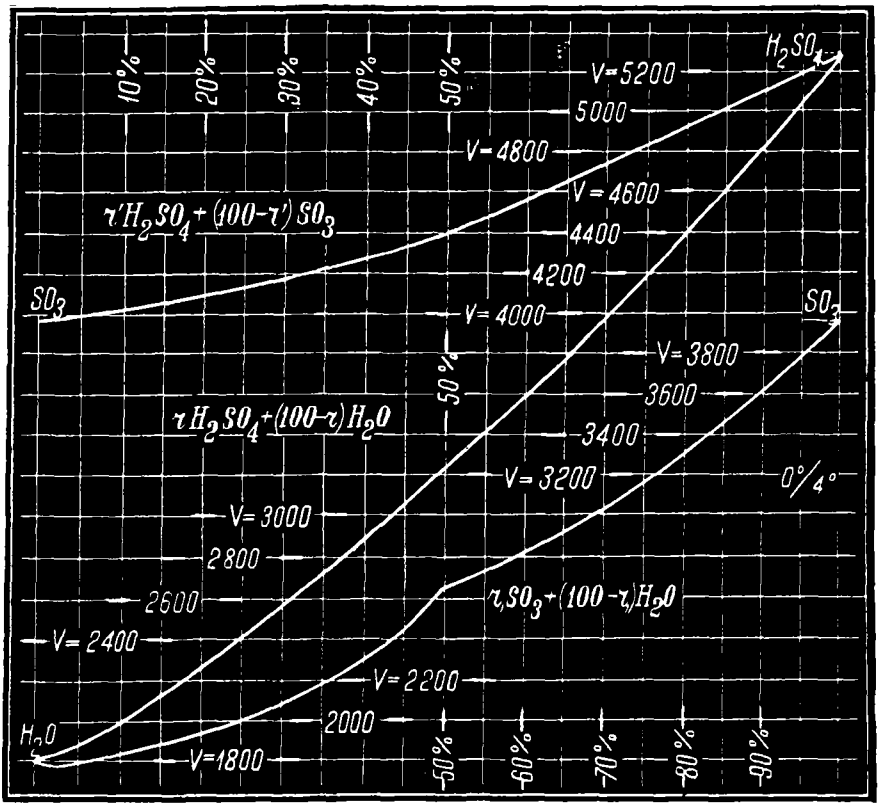
Прилагаемая диаграмма своей нижней кривой, идущей от H^2O к SO^3, выражает изменение объема при растворении этих веществ. Форма кривой в нижней ее половине известна с достаточной точностью, а в верхней, отвечающей дымящей кислоте, только приближенно. Но и при этом очевидно, что около нормальной серной кислоты, для которой $r_1 = 50$, существует явное изменение зависимости объема от состава, что выразилось таким родом изменения побега кривой, который мы станем называть «переломом» кривой. Между SO^3 к H^2O, без всякого сомнения, самое характерное соединение есть H^2SO^4, и оно кривой изменений объемов выражено резко и совершенно определенно. Чтобы видеть этот перелом без графического изображения, необходимо знать изменение v_1 с переменой r_1, т. е. dv_1/dr_1. По расчету оказывается, что эта величина при 50% близка к 9,1, если состав содержит более воды, чем в H^2SO^4, а когда количество воды менее, чем в H^2SO^4, тогда dv_1/dr_1 при 50% близко к 5,1, т. е. при H^2SO^4 происходит *разрыв сплошности* dv_1/dr_1, и эта величина сразу изменяется почти в двойную. Для нас это не первый случай перелома кривой именно около H^2SO^4. Кривые определителя расширения (§ 37), логарифма S/S_0 (§ 52), уд. веса и уд. объема (§ 53) также представляют перелом около H^2SO^4. А надо не забыть, что H^2SO^4 непрочное тело, выделяет SO^3, дает прочнейший гидрат Мариньяка, близкий по составу к H^2SO^4 $0{,}1H^2O$. Следовательно получение тех изменений, которые наблюдаются при определении уд. весов, явно дает возможность узнавать определенные химические соединения. Это самое важное следствие, извлеченное из знакомства с изучаемым предметом, должно быть

малых шаров, то замена их равным числом больших шаров должна вести к тому, что объем получится больший, чем v_0 $(100 - r)/100$, но меньший чем $v_0(100 - r)/100 + v_1 r/100$, как это и понятно по существу дела. Хотя я не придаю всему этому образному представлению реального значения по отношению к пониманию природы растворов, тем не менее я производил несколько соответственных опытов с зернами разного диаметра, и опыт подтвердил расчет. А он, между прочим, объясняет самым наглядным образом то явление, что прибавка первых количеств воды к H^2SO^4 ее уд. вес увеличивает: между большими частицами серной кислоты малые частицы воды умещаются, мало раздвигая их, а масса, в объеме заключающаяся, т. е. уд. вес, между тем увеличивается. В смысле теории растворов предшествующие образные сравнения страдают тем, что нам не достает ныне сведений о весе частиц воды и серной кислоты, быть может вода и в самом деле представляет частицы H^6O^3, как утверждают часто, и тогда все выводы получатся иными. Но мне кажется, что в педагогическом или демонстративном отношении вышеприведенные сравнения могут оказать некоторую услугу уже тем, что показывают химизм растворов с очевидностью. При механическом смешении не может быть того, что замечается при первой прибавке SO^3 к H^2O — объем 100 частиц уменьшается, а прибавляемые (SO^3) больше замещаемых (H^2O).



Схематическое изображение механического смешения больших шаров A с малыми B, могущими не раздвигать больших шаров, т. е. при смешении давать большее сжатие.

положено в основу теоретического рассмотрения растворов. Его мы разовьем в следующих параграфах. Поэтому нельзя ждать для нижней кривой, идущей от H^2O к SO^3, возможности ее выражения простым законом. Закон этой кривой несомненно должен так или иначе (на-



По абсциссам отложены процентные количества частиц (rH^2SO^4 или r_1SO^3) в 100 частицах раствора, образованного водой и SO^3, или H^2O и H^2SO^4, или (верхняя кривая) SO^3 и H^2SO^4. Ординаты суть объемы 100 частиц.

пример, при помощи мнимых величин или мнимых частей кривых) выразить образование определенного соединения H^2SO^4, и время наше, по моему мнению, не соответствует попыткам ныне решить подобную задачу, которая когда-либо без сомнения будет решена приемами, подобными тем, какие применяются к кинематике.

На первый раз кажется, что средняя кривая, идущая от H^2O к H^2SO^4, отличается простотой, допускающей и ныне попытку выразить всю зависимость v от r простым образом, потому что стройность кривой весьма поразительна, в ней не видно никакого следа перелома. Даже

на первый взгляд и при первом приступе к предмету кажется, что эта кривая близка к цепной линии, уравнение которой есть

$$v = A + \frac{p}{2}\left(e^{\frac{r-B}{p}} + e^{\frac{B-r}{p}}\right),$$

но ближайший разбор данных с обсуждением их степени точности показывает, что даже такая трансцендентная функция далеко не отвечает действительности, особенно в той нижней части кривой, которая близка к воде и где много хороших данных. Многочисленные же попытки, сделанные мною, для выражения всей этой зависимости параболическими, гиперболическими, показательными и тригонометрическими функциями простого вида, с немногими постоянными, также остались совершенно безуспешными, и я в одном из следующих параграфов (§ 66) стараюсь объяснить причину такой безуспешности. Теперь же замечу только, что от H^2O до H^2SO^4 есть свое несомненное определенное соединение $H^2SO^4H^2O$ (если не допускать даже других, напр., тригидрата, как не уединенного), отвечающее r = 50. Оно не выражено здесь переломом; все, что по отношению к нему можно заметить, состоит лишь в том, что около него (но я не утверждаю, что именно при нем) лежит наибольшее уклонение кривой от прямой, соединяющей точки r = 0 и r = 100, потому что, идя от воды, dv/dr сперва много меньше, чем 34,9, но, постепенно увеличиваясь, перейдя за r = 50, становится большим, чем 34,9, число же это есть разность объемов частиц серной кислоты и воды. Словом, даже в упрощенном виде, кривая сжатий или изменений объемов не представляет в своей целости—алгебрической простоты, а потому, по моему мнению, воспользоваться ею нельзя не только для нахождения закона зависимости уд. веса от состава, но даже и для простого интерполирования. Но в конечных своих частях кривая сжатия представляет чрезвычайную простоту и потому удобна для интерполирования. Этому предмету посвящается следующий параграф.

§ 56. Для самых крепких растворов SH^2O^4, для которых r изменяется от 66 до 100% (p от 91 до 100%), кривая объемов настолько близка к прямой, что в пределе точности существующих наблюдений (§ 48) можно с полным правом принять ее за кривую второго порядка. Взяв v за одну, а r за другую переменную и исходя из данного для r = 100, как наиболее достоверного в этой области, получаем для p = 91,59, или r = 66,667 величину переменной (5289,3 — v)/(100—r)= = 42,591, для r = 77,727 то же частное = 43,173, а для r = 90 оно = = 43,990, а потому его можно принять = 44,550 — 0,0600(100 — r). Отсюда следует, подставив вместо v его значение, что

$$r = 5289{,}3 - 44{,}55\,(100 - r) + 0{,}06\,(100 - r)^2 = \frac{80r + 1800}{s}$$

А отсюда, взяв ds/dr, получаем, что наибольший удельный вес свойствен раствору, для которого r = 88,0 или p = 97,6%, что и близко отвечает действительности. Это значит, что появление в среде раство-

ров серной кислоты такого, который имеет наибольшую плотность, составляет естественное следствие того закона, по которому совершаются изменения объемов при образовании этих растворов. Если бы не было известно, что наибольшая плотность принадлежит не H^2SO^4, а раствору, содержащему около 2% воды, то можно было бы вывести это следствие из знакомства с формой кривой, нами рассматриваемой, т. е. из знания того, что кривая $v = f(r)$ вогнутостию обращена к оси r и даже близ $r = 100$ еще не становится прямой, хотя от нее уже мало отличается.

Что касается до другого конца кривой, выражающей объемы v по r, то в нем кривизна (т. е. значение dv/dr) столь быстро изменяется (dv/dr быстро растет), что эмпирические выражения простого вида оказываются недостаточными для выражения этой части кривой, а потому для шести слабейших растворов (§ 51) мы возвратимся к тому выражению n/C, которое повидимому (§ 53) представляет около воды прямолинейную зависимость от n.

$p = 1{,}34$	2,65*	5,16	9,82*	17,88	30,34*
$n = 0{,}25$	0,5	1	2	4	8
$n/C = 0{,}656$	0,726	0,789	0,859	0,989	1,286
0,717	0,736	0,699	0,846	0,994	1,289

Последняя строка дает значения n/C, найденные по формуле $n/C = 0{,}699 + 0{,}737\,n$, а эта формула получена по способу наименьших квадратов из трех наиболее достоверных данных для $n = 0{,}5$, 2 и 8. Высшая разность расчета от наблюдения отвечает $n = 1$. По формуле получается уд. вес 1,0387, а Мариньяк дает 1,0372, Оствальд 1,0374, Кремерс 1,0371, поэтому нельзя думать, чтобы действительный уд. вес был столь высок, как выходит по вероятной формуле простого вида. Следовательно и здесь, как в предшествующих случаях, даже малая ветвь или часть объемной кривой не выражается с достаточной удовлетворительностью простой формулой. А объемная кривая на вид (§ 53), по крайней мере, проще других кривых, изображающих изменение плотности с составом растворов серной кислоты.

§ 57. Теперь мы обратимся к рассмотрению зависимости $n/(S - S_0)$ от n, именно потому, что Гросгас и др. считают чрезвычайно просто выражающеюся прямой линией, что и отвечает (§ 28) гиперболической зависимости S от n. Разбор этого дела именно в отношении к растворам серной кислоты тем необходимее, что для поваренной соли гиперболическая зависимость оказалась достаточно точной в пределе погрешностей наблюдения, потому что растворимость сравнительно мала и n от 0 доходит лишь до 11, здесь же она идет до бесконечности, и во всей шкале растворимости имеются достоверные данные с погрешностью Δ (S), в среднем, конечно, не превышающей $\pm$ $\pm$ 0,0005. Выше (§ 28) мы видели, что гиперболическое выражение, будучи приложимо к зависимости уд. веса от n, [illegible] к зависимости уд. веса от p и от m. Если, например, зависимость примет вид $p/(S - S_0) = A_1 + B_1 n$, получится H^6SO^6 и $1/(1{,}6655 -$ кислоты

постоянные A и B находятся в простой зависимости от прежних постоянных A_1 и B_1. Тогда будут справедливы также равенства $1/(S - S_0) = A_2 + B_2 m$ и $(S - S_0)/p = A_3 + B_3$ $(S - S_0)$, где постоянные A_1 и B_1 находятся все в определенной друг от друга зависимости. Сверх того заметим здесь, что если гиперболическое выражение $n/(S - S_0) = A + Bn$ справедливо для данных растворов $100H^2O + nM$, то величина $n(S_1 - S)/(S - S_0)$, где S_1 есть уд. вес вещества M, S_0 воды, а S их раствора, равно постоянной A/B.[1] Это дает легкую возможность видеть степень применимости гиперболического выражения к растворам серной кислоты, потому что $S_1 = 1{,}8528$, следовательно, для ее растворов при 0° $A/B = n(1{,}8528 - S)/(S - 0{,}99987)$. Для демонстрации беру лишь пять достовернейших наблюдений (§ 51):

n =	0,5	2	8	50	100
S =	1,0192	1,0716	1,2345	1,6655	1,7943
A/B =	21.09	21,78	21,08	14,07	7,36

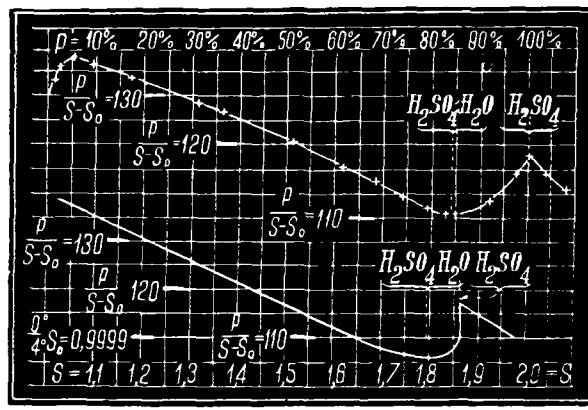
Очевидно, что при слабых растворах еще можно думать о применимости гиперболической зависимости, но из крепких растворов ясно видно, что она даже приближенно не удовлетворяет действительности. Если мы примем A/B = 21,08, то для n = 100 получаем S = 1,7373 вместо 1,7943; неверность очевидна. Даже для n = 2 нельзя, в пределе погрешностей наблюдения, принять A/B равным 21,08, хотя для n = = 0,5 и для n = 8 число это и оказывается постоянным. Допуская, что для n = 2 величина A/B = 21,08, получ. S = 1,0737, а по Кремерсу 1,0716, по Мариньяку 1,0716, и по Оствальду 1,0717 и погрешности = = — 0,0020 в их определениях допустить невозможно.

Отсюда ясно, что гиперболическое выражение, так же как и все вышерассмотренные, не может выразить зависимость уд. веса от состава для растворов серной кислоты не только во всей их совокупности, но даже в отдельных областях растворимости. Это же демонстрируется диаграммами, здесь приложенными. Верхняя кривая дает изменение $p/(S - S_0)$, отложенных как ординаты, по процентам, отложенным по абсциссам, а нижняя при тех же ординатах изображена по абсциссам, равным $(S - S_0)$. Если бы гиперболическая зависимость была точна, то значения $p/(S - S_0)$ расположились бы на прямой (A + Bp), а получается очень сложная кривая. В ней обращают на себя внимание три *особые точки*: 1) при p = 100, т. е. при H^2SO^4 перелом кривой, 2) около p = 85 или при $H^2SO^4H^2O$ наименьшее значение (при 83,05 ординаты = 106,43, при 84,48 = 106,35, а при 91,59 = 108,57) и 3) около p = = 4% или H^2SO^4 120 H^2O относительный максимум, потому что при p = 1,34% ордината = 134,3, при 2,65 = 137,3, при 5,16% = 138,4, а при 9,82% величина $p/(S - S_0)$ равна 136,8 и отсюда вплоть до 84% идет уменьшение. Две первые *особые точки* соответствуют таким со-

---

[1] ...ому что при n = бесконечности, когда получается растворяемое вещество, ...ствен раствору, ...наем $1/(S_1 - S_0) = B$; поэтому $A/B = n(S_1 - S_0)/(S -$ отвечает действительности.

ставам, которые, во-первых, существуют (кристаллизуются) в отдельности, во-вторых, в других свойствах сернокислых растворов (§ 37) выражаются подобным же образом, а в третьих, они соответствуют простейшим определенным гидратам: H^2SO^4 и $H^2SO^4H^2O$, но состав, отвечающий наибольшему значению $p/(S - S_0)$ в первый раз здесь выступает и находится близ такого гидрата H^2SO^4 100 H^2O, который пока еще никаким другим способом не выяснен в своем существовании, но мы его далее встретим еще раз, а потому теперь перейдем к другим сторонам предмета.



Изменение дроби $1/(S - S_0)$, отложенной по ординатам, с переменой процентного содержания (p — верхняя кривая) и удельного веса (S—нижняя кривая) серной кислоты.

С первого взгляда может казаться, что неудовлетворительность гиперболической формулы в отношении к растворам, даже слабым, серной кислоты может зависеть от того, что она, прежде чем растворяться в избытке воды, дает с H^2O или с $2H^2O$ гидраты, а потому следует раствор выражать, например, через $H^6SO^6 + mH^2O$. Но мы уже видели в § 28, что, если гиперболическое равенство справедливо для безводного вещества, оно будет справедливо и для любого водного, взятого за исход, следовательно, и обратно, если несправедлива гиперболическая зависимость для некоторого вещества, напр., H^2SO^4, она не будет приложима ни к одному его гидрату или ангидриду. Но так как область применения гиперболической формулы чрез исход от какого-либо водного соединения (вместо безводного) суживается, то она может оказаться применимой в пределе существующих погрешностей наблюдения, а потому мы испробуем слабые растворы серной кислоты, исходя из гидрата H^6SO^6, представляющего наибольшее сжатие, считая его $S = 1{,}6655$. Если же состав растворов выразить $H^6SO^6 + m_1H^2O$, то гиперболическая зависимость примет вид $1/(S - S_0) = A_1 + B_1m_1$; при $m_1 = 0$ получится H^6SO^6 и $1/(1{,}6655 -$

$-0{,}9999) = A_1 = 1{,}5024$. Следовательно, $B_1 = [1/(S - 0{,}9999) - 1{,}5024]/m_1$.

$m_1 =$	398	198	98	48	23
$B_1 =$	0,248	0,254	0,258	0,259	0,260
$m_1 =$	10,5	8	3	1,33	0,5
$B_1 =$	0,263	0,265	0,272	0,270	0,270

Очевидно, что B_1 не остается постоянным, как следует по гиперболе $1/(S - S_0) = A_1 + B_1 m_1$, а последовательно возрастает от 0,25 до 0,27 и если при $m_1 = 4$ есть одно изъятие, то оно относится к данному ($p = 52{,}13\%$), наиболее из всех сомнительному. Следовательно, столь же не согласно с природой растворов считать гиперболу за выражение зависимости S от m — как тогда, когда за исход взята H^2SO^4, так и тогда, когда исходом служит H^6SO^6.

Если, наконец, еще более сузить предел применимости гиперболической формулы, то, конечно, можно в пределе возможных погрешностей опыта считать ее удовлетворительной. Но в узком пределе и логарифмическую или просто объемную, или какую другую функцию можно счесть достаточно точно выраженной кривой 2-го порядка, а еще при более узких пределах — даже прямой, а потому гиперболическую зависимость S от m или n нельзя считать удовлетворяющею сущности дела, а потому мы и оставляем дальнейшее ее рассмотрение, переходя к попытке Томсена обобщить сведения об изменении уд. весов растворов серной кислоты.

§ 58. Знаменитый датский термохимик Томсен в «Анналах Поггендорфа» 1853 г. (т. 90, стр. 274), устанавливая основы термохимии при помощи исследования теплоты, отделяющейся при растворении серной кислоты, обратился не только к теории этого предмета, но и к теории изменения плотности этих растворов. Он исходит из гипотезы, имеющей много привлекательных сторон, а именно предполагает, что при растворении угловые скорости колебания частиц жидкостей приравниваются, но они сохраняют свои радиусы колебания. В потере живой силы, при этом происходящей, Томсен видит причину отделения теплоты и этим объясняет наблюдения над теплотой растворения H^2SO^4 в воде. Затем (стр. 281), допустив, что при растворении частицы принимают тот же объем и равную угловую скорость, Томсен заключает, что изменение объемов совершается без потери живой силы, так как она выражается в тепле. Руководясь этими соображениями, Томсен приходит к формуле, выражающей уд. вес, как функцию от переменной m, т. е. от числа частиц воды на одну частицу H^2SO^4. Воспроизвожу эту функцию в том виде, в каком сам Томсен дает ее, почти тридцать лет спустя, во 2-м томе своей Термохимии (1882, стр. 436):

$$V = 18(m + 1)\left(\frac{m + A}{m + B}\right)^{3/2},$$

если состав раствора есть $H^2SO^4 + mH^2O$. Величины A и B суть две постоянные, притом непременно положительные, потому что, будь одна

из них отрицательна,—дробь, их заключающая,—при некотором, конечном m была бы или равна нулю или равна бесконечности, а этого быть не может, потому что тогда бы и объем V стал бы = 0 или ∞, а он при всяком конечном значении m есть величина совершенно определенная, равная уд. объему раствора, а для растворов серной кислоты V = = (98 + m18)/S. [1] На основании указанного свойства постоянных A и B Томсен доказывает сперва, что растворы серной кислоты нельзя считать за растворы SO^3 в H^2O, потому что тогда обе постоянные получаются отрицательные. Затем для 15°/15°, по данным Бино, Томсен определяет величины A и B, считая растворы серной кислоты заключающими частицы именно H^2SO^4 и H^2O и находит A = 1,602 и B = 0,820 [2] и, наконец, утверждает следующим сопоставлением, что его формула согласна с данными Бино:

m =		0	1	2	3	4	5
уд. вес	форм.	1,837	1,791	1,656	1,551	1,472	1,412
	Бино	1,837	1,782	1,653	1,551	1,476	1,419

Число 1,837 взято для H^2SO^4 от Мариньяка.

Оставляя в стороне все первые рассуждения Томсена, мы рассмотрим только его вывод, потому что им он доказывает не только справедливость своих соображений, но и то, что в растворах серной кислоты должно принять существование частиц H^2SO^4 и H^2O, а оба эти вывода, будь они верны, можно было бы считать решением всего вопроса о зависимости уд. веса от состава.

В указанном сопоставлении: 1) взяты только очень крепкие растворы серной кислоты (от 100 до 52%), к слабейшим же растворам, как увидим далее, формула мало подходит; 2) своих собственных наблюдений, касающихся растворов серной кислоты (§ 49), Томсен не испытывал; 3) данное для H^2SO^4 Томсен взял у Мариньяка, но не исправил в отношении к воде в 15°, тогда как считает ее плотность при 15° = 1 (по Мариньяку при 15°/4° уд. вес H^2SO^4 = 1,8372, следовательно при 15°/15° = 1,8387) и 4) разность расчетов от опытов Бино достигает при m = 1 (за исход взяты были в расчет данные для m = 0 и m = 3) до 0,009, при m = 5 до 0,007, а таких погрешностей нельзя подозревать в определениях Бино, и если их допустить, то в указанном пределе можно удовлетворительно выразить различными способами зависимость S от m. По указанным причинам должно сделать новую проверку формулы Томсена, на основании достовернейших данных (§ 51) при 0°/0°. За исход мы возьмем, как Томсен, уд. вес H^2SO^4 по Мариньяку, а именно: 0°/0° S = 1,8530. Но вместо того, чтобы взять для нахождения A и B, как делает Томсен, другое данное,

---

[1] V(m + 1) есть средний объем частиц раствора и равен 1/100 того V, о котором говорится в § 55, а объем в степени 2/3 есть квадрат расстояния частиц.

[2] Таким образом для растворов серной кислоты, по Томсену, должно считать $\frac{98 + m\,18}{S} = 18(m+1)\left(\frac{m + 1{,}602}{m + 0{,}820}\right)$, т. е. величина уд. веса S = *одной общей* определенной функции от m.

мы сводим дело на определение постоянной B из каждого отдельного раствора. Это возможно, потому что при $m = 0$ величина $V = 98/1{,}8530 = 18 \cdot (A/B)^{3/5}$, откуда $A = B2{,}0514$. Подставляя это значение A в формулу Томсена, определяем $B = m_1(C_1 - 1)/(2{,}0514 - C_1)$, если через C_1 означим $(98 + m_1 18)^{2/5}/[S_1 18(m_1 + 1)]^{2/5}$.

m =	200	50	12,5	2	1
$0^c/0^\circ$ S_1 =	1,0193	1,0717	1,2346	1,6656	1,7944
B =	0,34	0,46	0,63	0,81	0,83

Величина B, в формуле Томсена долженствующая быть постоянной, оказывается таким образом несомненно изменчивой и притом не вследствие недостаточной точности наблюдений, а по существу дела, потому что совершенно правильно возрастает. Следовательно формула Томсена так же малоприложима к растворам серной кислоты, как и гиперболическая или логарифмическая функция. Поэтому очевидно, что в гипотезах Томсена или в выводе из них зависимости S от m где-либо есть неправильность.

Рассмотрев вывод Томсена, я не считаю надобным останавливаться над его предшественником Лангбергом, который первый, сколько я знаю, стал применять к рассмотрению растворов серной кислоты гиперболические выражения. Его труды цитированы в § 53. Замечу только, что Лангберг первый видел ясно, что существует тесная связь между изменениями объемов и количеством тепла, при растворении серной кислоты выделяющегося. То и другое явление он старается выразить общей формулой с двумя постоянными $= A/(B + m)$. А так как по этой основной мысли, принятой затем Томсеном, равно как и многими другими исследователями, должно ждать связи явлений изменения объемов с коренными химическими отношениями, выражающимися в отделении тепла, и так как до сих пор, сколько мне известно, предмет этот нигде ясно не демонстрирован и даже не разрабатывался, в виде подробного и ближайшего сравнения, то я считаю необходимым к нему обратиться. Это тем полезнее, что ныне никакому сомнению не подлежит, что выделение тепла зависит вполне от химизма и, доказывая связь объемных отношений с тепловым эффектом растворения, мы вновь подтверждаем косвенно химизм растворов. [1]

§ 59. Термохимические данные Томсена, относящиеся к образованию растворов серной кислоты, по справедливости, должно предпочесть всяким другим определениям этого рода, особенно потому, что

[1] Не излишним считаю напомнить, что и теплоту, выделяющуюся при образовании химических соединений, рассматривали первоначально (Лавуазье и Лаплас) как результат одних физических изменений, происходящих при акте соединения. Столь часто еще ныне встречающиеся воззрения на растворы, как на результаты одних физико-механических отношений, по моему мнению, составляют подобное же начальное, вполне естественное, хотя и неполное, даже узкое суждение, если не расширять такое же представление на все и всякие химические соединения и отношения.

они весьма разнообразны, наблюдались при сравнительно больших массах вещества и заключают элементы взаимной поверки, указывающей, что все условия приняты, чтобы из них можно было извлечь выводы со всею, ныне достижимою, точностью. Данные эти (Thermoch. Unters., III, 44) состоят из трех серий повторенных наблюдений, средний результат которых мы приводим, потому что затем воспользуемся этими числами опытов Томсена для дальнейших заключений — помимо тех, которые извлек сам автор.

В I ряде наблюдений Томсен определял количество калорий, отвечающее образованию раствора, имеющего состав $SO^3 100H^2O$, когда смешивалось $SO^3 m_1 H^2O$ с $(100 - m_1)H^2O$:

$m_1 =$	1	2	3	4	6	10	20	50
	16858	10479	7440	5721	3750	1906	602	174°

Погрешность не более 1/400 всего числа калорий.

Во II-м ряде определений смешивались $SO^3 \beta H^2O$ с βH^2O, так что происходил раствор $SO^3 2\beta H^2O$:

$\beta =$	20	30	40	60	100	200	400	800
$r =$	389	236	193	202	207	248	328	216°

Средняя погрешность этих данных около 1/15 их величины. К этому же ряду можно причислить последнее данное 1-го ряда, потому что тогда $\beta = 50$, а сверх того из 1-го ряда можно извлечь ряд чисел, входящих во второй ряд. Так, например, $SO^3 10H^2O$ выделяет 1906°, а $SO^3 20H^2O$ выделяет 602°, образуя $SO^3\ 100H^2O$, а потому несомненно, что, взяв $SO^3 10H^2O$ и прибавляя к ней $10H^2O$, получили бы 1906—602 или 1304°. Таким или подобным образом можно из I ряда дополнить II следующими числами:

$\beta =$	1	2	3	4	5	10	50
$r =$	6379	4758	3690	3120	2690	1304	174°

Сопоставление данных показывает, что при возрастании β число единиц тепла сперва быстро уменьшается, при $\beta = 50$ доходит до наименьшего, потом опять растет, доходит до максимума около $\beta = 400$, а затем опять падает. [1]

В III ряде определений Томсен брал ангидрид SO^3, пиросерную кислоту $H^2S^2O^7$ и нормальную кислоту H^2SO^4 и смешивал их с большим числом частиц воды, чтобы иметь сумму выделяющегося тепла, тогда как в предшествующих рядах определялась только разность или часть выделяющегося тепла:

SO^3 с 1600 H_2O выделяет 39165 калорий;
$SO^3\ {}^1/_2H^2O$ с 1600 H^2O выделяет 27160 калорий;
SO^3H^2O с 1050 H^2O » 17847 »

факти
кой з
сил, в
их рас
их обт

сен этот вывод видел (стр. 49). На стр. 48 и 49 у него опечатка: для $\beta =$
дает 704, а следует 1304.

Погрешность $\pm$ 1/400 всего числа калорий.[1]

Из своих прекраснейших определений Томсен извлек ряд выводов, которые мы перечислим вместе с нашими замечаниями на них.

1. Всю совокупность своих определений Томсен выразил в гиперболической зависимости количества тепла R от числа частиц m, присоединяющихся к H^2SO^4, а именно:

$$R = \frac{m\,17860}{m + 1{,}7983} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (A)$$

Томсен замечает, что уклонение действительности от этой гиперболической формулы не превосходит 4%, но это справедливо лишь в той интегральной, если можно так выразиться, форме, которую автор придал своей формуле, а в той дифференцилаьной форме, какую имеют определения I и II серии, уклонения действительности от формулы столь значительны, что ее нельзя считать за выражение результата определений Томсена. Сделаем для доказательства проверку в отношении к данным II ряда. Очевидно, что следует принять $\beta = m_1 + 1$, или взятый раствор содержит $m_1 = \beta - 1$, а происходящий раствор содержит $m_2 = 2\beta - 1$.

Если через R_1 означим по (A) количество тепла, выделяющегося при образовании гидрата с $\beta - 1$ воды, а через R_2 — гидрата с $2\beta - 1$ воды, то разность даст вычисляемое по (A) количество тепла, соответствующее наблюдаемому во II ряде. Мы делаем сопоставление, начиная с $\beta = 10$ до $\beta = 800$.

			По форме (A).	По опыту.	Разность.
$\beta =$ 10;	$m_1 =$ 9;	$m_2 =$ 19;	$R_2 - R_1 =$ 1430°;	r = 1304°	+ 126
20	19	39	757	389	+ 368
30	29	59	515	236	+ 279
40	39	79	390	193	+ 197
50	49	99	314	174	+ 140
$\beta =$ 60;	$m_1 =$ 59;	$m_2 =$ 119;	$R_2 - R_1 =$ 262°;	r = 202°	+ 60
100	99	199	158	207	— 49
200	199	399	80	248	— 168
400	399	799	40	328	— 288
800	799	1599	20	216	— 196

Для $\beta = 30$ формула дает вдвое более, а для $\beta = 200$ вдвое менее тепла, чем опыт, но при β малых, от 1 до 4, между формулой и наблюдением различие не превосходит 3%. Очевидно из правильности в ходе разностей опыта от формулы, что здесь дело не в каких-либо неточ-

[1] Числа III ряда проверяются суммированием чисел, извлеченны ... льтаты ... добное дов, как станет очевидно из дальнейшего нашего изложения. Эта ... е, если пляет уверенность в тщательности наблюдений Томсена, тем более, ... инения кой проверки не делал.

ностях определений, а в том, что формула (А) не выражает действительности.

2. Некоторое (до 4%) различие между действительностью и формулой (А) Томсен объясняет следующим способом, который повторяется в ином виде во множестве исследований, особенно тогда, когда предвзятая заранее мысль клонит исследователя в известную сторону в его заключениях при сопоставлении расчета с наблюдениями.[1] Томсен именно полагает, что теплота, освобождающаяся при образовании растворов серной кислоты, имеет двоякий источник: от действия воды на кислоту — эта часть выражается гиперболой, и от сокращения объема, следующего иному закону («deren Wärmeentwickelung einem abweichenden Gesetze folgt», стр. 56). В отношении к этой гипотезе прежде всего бросается в глаза та предвзятая мысль, что оба явления — теплота растворения и сжатия—разделяются, и, следовательно, устраняется в корне их согласование. Затем невольно задается вопрос: да разве сжатие не зависит от того же самого, что Томсен считает выражающимся гиперболически, т. е. от взаимодействия воды на кислоту? Всякий должен ответить в том смысле, что пока природа явлений тепла и сжатия ближе не будет известна, то и другое одинаково должно приписать воздействию воды на кислоту. Главное же, что показывает неверность гипотезы Томсена, состоит в том, что она заставляет ждать различия гиперболической формулы от действительности в той области, в которой сжатие наиболее велико, а здесь согласие, напротив того, велико и выступает при слабых растворах, где сжатие по своей мере не велико.

3. Томсен особенно поучительным (напечатал крупно на стр. 9 т. III Thermoch. Unters.) выводом считает то обстоятельство, что при разбавлении H^2SO^4 водою количество выделяющегося тепла составляет непрерывную (continuirliche) функцию от количества взятой воды, а потому «теплота растворения исключает всякую возможность принятия какого-либо определенного гидрата, содержащего H^2SO^4 и H^2O (...die Annahme bestimmter Hydrate in der Lösung durchaus ausschliesst»).

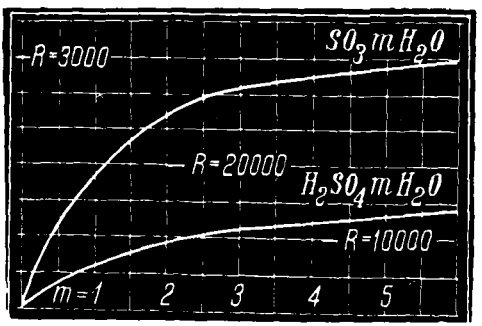
Прежде чем по фактам самого Томсена судить о том, насколько справедлив этот его вывод, мы рассмотрим на основании наблюдений самого Томсена, как выражается теплотой образования гидрат, им признаваемый, то есть H^2SO^4, если его образование из SO^3 выразить тем способом, каким выражены у Томсена количества тепла, отделяющегося при смешении H^2SO^4 с H^2O. Мы сопоставляем здесь количества тепла R_1 и R, развивающегося при растворении SO^3 и H^2SO^4 в указанных количествах частиц воды, и прилагаем диаграмму, изображающую оба ряда чисел:

---

[1] И я не уклонюсь от указания того, что эмпирика или богатство собранного фактического материала чаще всего ведет к тому, что над их взвешиванием и оценкой задумываются меньше, чем над постановкой опытов. Только в равновесии сил, в строгом критическом отношении — как к приемам опыта, так и к способам их рассмотрения — должно видеть исход из лабиринта сплетающихся фактов и их объяснений.

$SO^3 + 0{,}5H^2O$	$R_1 = 12005°$ [1]	$H^2SO^4 + 1H^2O$	$R = 6379°$
$SO^3 + 1H^2O$	21308 [2]	$H^2SO^4 + 2H^2O$	9418
$SO^3 + 2H^2O$	27687	$H^2SO^4 + 3H^2O$	11137
$SO^3 + 3H^2O$	30726	$H^2SO^4 + 5H^2O$	13108
$SO^3 + 4H^2O$	32445	$H^2SO^4 + 9H^2O$	14952
$SO^3 + 6H^2O$	34416	$H^2SO^4 + 19H^2O$	16256
$SO^3 + \infty H^2O$	39168	$H^2SO^4 + \infty H^2O$	17860

Если отрывочные числа, относящиеся к H^2SO^4, Томсен соединяет сплошной линией, то совершенно такою же сплошной линией гиперболической формы соединяются и отрывочные наблюдения, касающиеся до соединений SO^3 с водой. Побег обеих кривых тот же, особенно если выкинуть данное для $SO^3 = 0{,}5\ H^2O$, что будет справедливо, потому что для H^2SO^4 нет соответственного наблюдения ($+ 0{,}5\ H^2O$, а в нем вероятно было бы уклонение от гиперболы Томсена). Но дело не в пиросерной кислоте, а в нормальной серной: при происхождении растворов SO^3 в воде получается «сплошная» кривая, и если бы способ заключения Томсена был верен, то он бы должен был сказать, что между SO^3 и H^2O «отнюдь» (durchaus) не происходит никакого гидрата. А так как это неверно, то ясно, что Томсен из сплошности своей кривой не имел права заключать, что между H^2SO^4 и H^2O никакого гидрата не происходит. Из термических данных Томсена должно извлечь именно иной и противоположный вывод. В самом деле, чем же иначе, как не образованием некоторых особых гидратов, объяснить II ряд данных Томсена? В нем очевиден, например, minimum, примерно отвечающий происхождению $H^2SO^4 100H^2O$, а на существование «особой точки» около этого гидрата мы видели уже указание при рассмотрении величин $p/(s - s_0)$ и то же указание повторится, когда мы перейдем к рассмотрению ds/dp. Но главное возражение, которое следует выставить на вид противу основного вывода Томсена, состоит в том, что сама природа явлений, совершающихся при смешении H^2SO^4 с водой, указывает на то, что в теплоте образования растворов есть свой определенный и ясный maximum, который имеет соотношение с наибольшим нагре-



Количество тепла (ординаты R_1 в калориях), выделяющегося при соединении различного числа частиц (= m, отложены на абсциссах) воды с одной частицей ангидрида SO^3 или нормальной кислоты H^2SO^4 по данным Томсена.

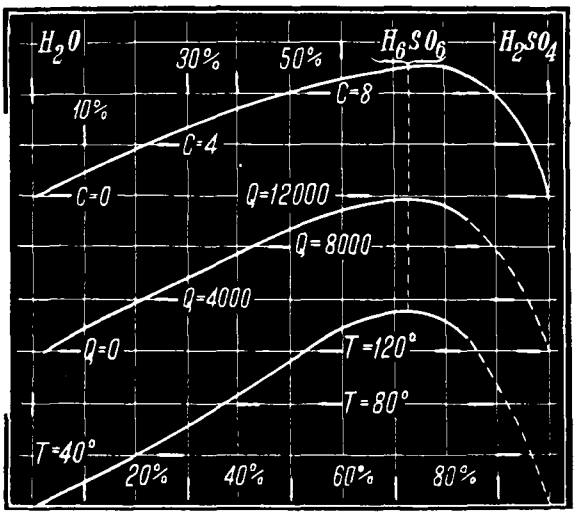
[1] Из III ряда.

[2] По III SO^3 с $1600H^2O = 39165$, а из опытов I и II следует, что H^2SO^4 с $1600H^2O$ выделяет 17857 откуда следует, что SO^3 с H^2O дает 21308 калорий.

ванием, замечаемым при смешении H^2SO^4 *с водой. При том способе* исследования и разбора данных, какого держится Томсен, это естественное следствие совершенно исчезает из вида. В сущности же дела — повыш.ние температуры, происходящее при смешении H^2SO^4 с водой, составляет именно путь для суждения о количестве тепла, и следует не упускать из вида, что при смешении H^2SO^4 с некоторым количеством воды температура сперва растет по мере повышения количества воды, а потом падает, доходя до неизмеримо малой величины при бесконечной массе воды. Мы и направим изучение термохимических отношений воды к серной кислоте в такую сторону, которая находится в прямом отношении к вышеуказанному естественному течению явлений. Для этого должно все явление выразить в конечном виде, а взяв m за переменную, мы получаем для воды бесконечность, а потому реальные числа, при ней и около нее получаемые, исчезают из обзора.

§ 60. Проще всего взять прямо весовые проценты за переменную, и найти количество тепла q, отвечающее образованию *ста весовых частей* раствора. Тогда для воды и серной кислоты $q = 0$, следовательно, наибольшее количество тепла должно отвечать некоторому промежуточному составу. Следует сличить изменение q с изменением сжатия, которое также для H^2O и $H^2SO^4 = 0$, но, чтобы сличение было правильно, сжатие должно быть определено также на сто весовых частей раствора, как и теплота образования, или же количество тепла отнесено к *ста объемам* происходящего раствора, как относят обыкновенно и сжатие (С в §§ 53 и 54). Но если дано q, или количество тепла на 100 частей раствора по весу, то легко найти количество тепла Q на 100 объемов раствора, умножив q на уд. вес раствора: $Q = qS$. Эту величину Q следует сопоставить с величиной сжатия С, так как обе они относятся к 100 объемам происходящего раствора. Величины сжатия С, данные в § 51, относятся к 0°. Количество же тепла R у Томсена относится к 18°, а потому в таблице даны уд. веса и рассчитанные по ним сжатия для 18°, а количества тепла R, прямо взятые у Томсена, относятся именно к 18°. Если же дано R, отвечающее m, то легко найти q, потому что при составе раствора $H^2SO^4 + mH^2O$ вес происходящего раствора $= 98 + m18$, следовательно, $R : q = 98 + m18 : 100$. Зная же количество тепла q, отвечающее ста весовым частям раствора, легко найти повышение температуры T, соответствующее образованию раствора при смешении H^2SO^4 с H^2O. Для этого следует знать среднюю теплоемкость раствора от начальной температуры до происходящей. Так как теплоемкость относится к одной весовой части вещества, а q—к 100 весовым частям, то T равно количеству тепла q/100, деленному на эту среднюю теплоемкость. Известно по прямому опыту, что теплоемкость как воды, так и растворов серной кислоты с температурой возрастает, но мера этого возрастания недостаточно хорошо известна, чтобы можно было принять ее в расчет, а потому мы ограничимся для нашего расчета лишь той постоянной теплоемкостью, которую дают исследования Мариньяка (Archives des Sciences. Genève, 1870, Decembre), отнесенные к средней температуре 16° — 20°. Однако теплоемкость воды, принятая у Мариньяка [illegible] в действительности

выше, а именно близка к 1,0146, как должно признавать по исследованию Генрихсена, согласно расчету Еттингена (Mémoire de l'Acad. de St. Pétersb. 1885, т. 32, № 17, p. 41). Теплоемкость мы означаем через c. Рассчитывая T по равенству $T = q/100\,c$, мы получаем, судя по вышесказанному, не вполне точное повышение температуры,



Три рода изменений, происходящих при растворении серной кислоты в воде: сверху — сжатие C, а в середине количество тепла Q—на 100 объемов происходящего раствора, внизу же повышение температуры T, при растворении происходящее. Абсциссы суть процентные количества H^2SO^4.

потому что берем с менее истинной средней теплоемкости,[1] но в соотношении температуры T с теплотой образования и сжатием от такой неправильности не произойдет существенной погрешности, так как главный наш интерес составляет не абсолютная величина T, а относительное ее изменение с переменой состава раствора. Так как для H^2SO^4 и H^2O очевидно повышение температуры $T = 0$, то для этой величины, как для сжатия C и для тепла Q, будет при некотором проценте maximum, составляющий главный интерес нашего сопоставления. Оно сделано в прилагаемой таблице, и числа его нанесены на три, друг над другом поставленные диаграммы. Во всех их абсциссами служат весовые проценты pH^2SO^4, содержащейся в происходящем растворе. Верхняя кривая сжатий C дана полная от 0% до 100%, потому что во

[1] Пфаундлер, исследуя вопрос о теплоемкости и температуре образования растворов серной кислоты, дает, например, темп. 152° для $m = 2$, а получается по числам Мариньяка $T = 149°$.

всех частях, при всяких процентах, известны сжатия. Кривые же теплот образования Q и температур T не известны в своей части, идущей от m = 1(p = 84,48) до m = 0 (p = 100), потому что у Томсена нет наблюдений, сюда относящихся, а потому в этой части кривые Q и T означены пунктиром. В таблице даны для уд. веса S, для теплоемкости c и для сжатия C только те десятичные, которые имеют существенное значение и в которых есть хоть некоторая уверенность, а сомнительные десятичные, погрешность заключающие, отброшены, в величине же Q они заменены нулями.

Число частиц воды на H^2SO^4	Уд. вес при 18,4°	Теплоемк. при 18°	Число граммовых единиц теплоты, отделяющихся при 18° на: 86 г серн. кисл.	на 100 г раствора	на 100 см³ раствора	Сжатие на 100 см³ раствора при 18°	Возвышен. температ.	Процентное содержание H_2SO_4
m	S	c	R	q	Q	C	T	p
1	1,774	0,432[2]	6379	5491	**9740**	9,3	127°	84,48
2	1,648	0,470	9418	7028	**11590**	10,1	149	73,14
3	1,547	0,500	11137	7327	**11330**	9,4	146	64,48
5	1,417	0,576	13108	6972	**9880**	8,2	121	52,13
9	1,285	0,701	14952	5751	**7390**	6,5	82	37,69
19	1,157	0,821	16256	3695	**4276**	4,2	45	22,27
49	1,067	0,914	16684	1702	**1816**	1,9	19	10,00
100	1,033	0,954	16859	888	**917**	1,0	9	5,16
200	1,017[1]	0,975	17066	462	**239**	0,6	5	2,65

Таблица и диаграмма показывают, что сжатие на 100 об. раствора, так же как и количество тепла на 100 об. раствора, равно как и температура, при образовании раствора происходящая, достигают наибольшего значения при одной и той же пропорции между H^2SO^4 и H^2O, а именно, между 70 и 80% H^2SO^4, т. е. вблизи состава тригидрата $H^2SO^42H^2O$ или H^6SO^6. Но изменение рассматриваемых свойств растворов, относящихся к числу статических (сжатие) и динамических (как тепло и температура), совершается столь последовательно и медленно — между 70 и 80%, что нельзя сказать ныне, да едва ли и вскоре можно будет сказать (по трудности главнейших наблюдений) — совпадают ли в точности эти наибольшие значения между собой и с H^6SO^6. Однако, руководясь соображениями, развитыми в § 53, ныне есть полное основание утверждать это совпадение в пределе точностей современных опытных данных. Притом, глядя на диаграмму, видно, что количество тепла Q в своем наибольшем значении яснее, чем сжатие C, соответствует тригидрату H^6SO^4, а потому *термические данные Томсена должно считать указывающими на тригидрат в такой же мере, как и сжатие*, хотя около этого гидрата нет разрыва сплошности и

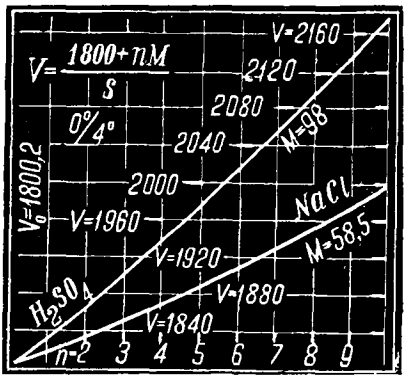
[1] При 18°/4° уд. вес воды = 0,9986, серной кислоты 1,8340.

[2] Теплоемкость воды принята = 1, H^2SO^4 = 0,331, недостающие у Мариньяка теплоемкости найдены мною по графическому интерполированию его данных.

никакого резкого скачка или изменения. Тригидрат определяется, значит, по термическим данным как «особая точка», подобно тому, как по объемам или по расширению определяется и H^2SO^4, как «особая точка» в изменении свойств растворов.

§ 61. Итак термохимические данные оказываются не противоречащими, а согласными с данными об объемах растворов серной кислоты. И это совершенно понятно по существу, так как то и другое явление ведет начало от одной и той же основной причины — химического воздействия H^2SO^4 с H^2O. Даже из подобия кривых, явление выражающих, можно было бы, казалось, заключить, что оба явления совершенно определяют друг друга, но ближайшее сравнение данных показывает, что отношение в изменении явлений не постоянно. Разделяя Q на C, при m = 1 получаем в частном 1047, при m = 2 уже 1147, при m = = 5 даже 1205, хотя при дальнейшем возрастании m частное вновь уменьшается и при m = 100 доходит до 900. Эти различия, надо думать, зависят не от каких-либо неточностей опыта, а только от того, что как теплота образования, так и сжатие суть явления сложные, коренные причины их одни, отчего побег кривых, оба явления выражающих, сходен, но подробности различны, потому что определяются иными отношениями, скажем хоть так: тепло зависит от изменения живой силы или внутреннего движения частиц и атомов, а сжатие—от изменения расстояний. Еще виднее станет возможность некоторого различия подробностей разбираемых явлений из того, что сжатие отвечает периоду охлаждения до начальной температуры, наступающему после выделения тепла и развития температуры, реакции отвечающей и теплоту определяющей. Поэтому становится особенно интересным определить: какое изменение объемов отвечает температуре, происходящей при образовании раствора? Существует ли при ней сжатие или нет (а последнее мыслимо и даже не раз высказывалось), можно решить по данным, собранным в нашем исследовании. Возьмем случай действия H^2SO^4 на $2H^2O$ и сочтем исходную температуру, для простоты расчета, за 0°. Происходящий раствор, судя по предшествующей таблице, нагреется до 149°. Расширение раствора $H^2SO^42H^2O$ по §§ 32, 33 и 37 определяется тем, что при t° $10000\,k = 5{,}82 - 0{,}0072\,t$, а так как при $0°/4°$ уд. вес этого раствора = 1,6655, то при t $S_t = 1{,}6655\,(1 - 0{,}00582\,t + 0{,}0000036t^2)$, а потому при 149° уд. вес должен быть близок к 1,5345, а так как вес, отвечающий $H^2SO^42H^2O$ равен 134, то происходящий раствор будет при 149° занимать объем $134/1{,}5345 = 87{,}32$ *см*³, если взято 98 *г* H^2SO^4, объем которых при $0° = 98/1{,}8528 = 52{,}89$ *см*³, и 2,18 или 36 *г* воды, объем которой при $0° = 36{,}00$ *см*³. Следовательно, если при 0° смешать H^2SO^4 с $2H^2O$, то сумма их объемов будет 88,89 *см*³, а произойдет 87,32 *см*³ раствора, имеющего температуру 149°. Сжатие, значит, очень мало, но все же существует. Рассчитывая для $H^2SO^4H^2O$, получаем: объем действующих = 70,89 *см*³ при 0°, а объем происходящего раствора при 127° = = 116/1,6642 = 69,70, следовательно, опять сжатие есть, но небольшое. Так как в указанных примерах получающаяся температура выше 100°, а расширение хорошо известно лишь до 100°, то могло являться

сомнение в том, что разность объемов зависит лишь от неточного знания расширения (и температуры), а потому берем еще пример более слабого раствора, дающего Т менее 100°. Для m = 10 (p = 35,25) повышение Т не более 76°, как можно судить по таблице и чертежу, а потому действует при 0° 233,91 объема, а происходит при 76° 278/1,2209 = 227,71. Считая даже Т = 80°, что вероятно уже довольно сильно превосходит действительное повышение температуры, получим, когда и расширение увеличим, более, чем дают определения Кремерса и Мариньяка, 278/1,2175 = 228,3, т. е. явное сокращение объема. Так что сжатие заметно даже и при температуре, достигаемой при смешении, но, конечно, гораздо меньшее, чем при понижении температуры до исходной. Этого собственно и следовало ждать, потому что сжатие наблюдается и при таких растворах, образование которых сопровождается не нагреванием, а охлаждением. Тем не менее полезно было доказать вышеизложенное, чтобы стало несомненным, что сущность растворения та же как в случае выделения, так и при поглощении тепла. В этом последнем отношении не излишне сопоставить образование слабых растворов серной кислоты с образованием растворов поваренной соли. Для этого даем уд. объем при 0° растворов $100H^2O + nM$, где M есть или NaCl или H^2SO^4. Для поваренной соли при 0°/4°:



Объемы растворов серной кислоты и поваренной соли, если вес и состав выразить формулой $100H^2O + nM$. Объемы *отложены на ординатах, а число* частиц растворенного тела n — на абсциссах.

n =	1	2	4	6	8	10
S =	1,0238	1,0466	1,0885	1,1268	1,1616	1,1949[1]
V_1 =	1815,4	1832,5	1868,7	1909,0	1952,6	1996,1

$$V_1 = (n\,58{,}5 + 1800)/S$$

Для серной кислоты при 0°/4°:

n =	0	0,5	1	2
S =	0,9999	1,0192	1,0372	1,0716
V =	1800,2	1814,2	1829,9	1862,7

n =	4	8	10
S =	1,1336	1,2345	1,2760
V =	1933,7	2093,2	2178,7

[1] Уд. веса, взятые из § 26, средние (наблюденные еще не регулированные, как в § 30), как для H^2SO^4, и они по § 20 приведены к 0°.

При сравнении этих чисел должно иметь в виду, что V известны точнее чем V_1, потому что разноречия в показаниях наблюдателей для уд. веса растворов поваренной соли больше, чем для растворов серной кислоты. Подобие в побеге кривых, выражающих V по n, совершенно очевидно не только по диаграмме, но по расчету. Для убеждения в нем отыщем для H^2SO^4 такие n, при которых получаются объемы такой величины, как данные для поваренной соли. Для нее, напр., при n = 1 объем = 1815,4. Такой объем для серной кислоты получится при n = 0,59, потому что для нее при n = 0 V = 1800,2, при n = 0,5 V = 1814,2 и при n = 1 V = 1829,9.

Так находим:

V =	1815,4	1832,5	1868,7	1909,0	1952,6	1996,1
H^2SO^4 n =	0,59	1,08	2,18	3,33	4,51	5,64
NaCl n_1 =	1	2	4	6	8	10
	0,59	0,54	0,545	0,555	0,564	0,564

В последней строке дано отношение n/n_1. Оно *почти* постоянно и в среднем = 0,56. [1] Это показывает, что по изменению объемов, известному для серной кислоты, можно с большим приближением (но не точно) определить изменение объемов с переменой содержания в растворе частиц поваренной соли. Другими словами, это показывает, что кривые V по n для H^2SO^4 и NaCl подобны. А так как они обе близки к прямым, то в этом подобии можно убедиться еще другим способом, гораздо более простым, вычитая из объемов раствора объем воды 1800,2 и сравнивая при одних и тех же n остатки. Их отношение оказывается также близким к постоянству.

n =	1	2	4	6
H^2SO^4	29,7	62,5	133,5	210,9
NaCl	15,2	32,3	68,5	108,8
Отношение	1,95	1,935	1,949	1,938

n	8	10	
H^2SO^4	293,0	378,5	} = V = — 1800,2
NaCl	152,4	195,9	
Отношение	1,923	1,932	

Среднее = 1,938, обратное отношение = 0,516. Таким образом, мы имеем здесь две кривые, близкие к прямым, пересекающиеся при $n_0 = 0$, $V_0 = 1800{,}2$ и обладающие таким подобием (какое свойственно двум прямым), что, подставляя в одной из них на место n величину nA, получим *почти* вполне другую кривую, а также, заменяя в одной из кривых $V - V_0$ величиной $(V - V_0)$ B, — получим *почти* другую кривую; A и B два постоянных. Слово *почти* прибавлено выше для того, чтобы не решать, без новых доказательств, — находятся ли уклонения A и B от постоянства в пределах погрешностей опыта или же A и B суть только приближенно [2] постоянные величины.

[1] Отношение частичных весов NaCl к H^2SO^4 равно 0,597 : 1.

[2] Только от того, что обе кривые близки к прямым.

Для уяснения оказывается достаточным, во-первых, сравнить растворы NaCl и H^2SO^4 не по объемам, а по уд. весу, а во-вторых, остановить внимание на вышеприведенном свойстве V с геометрической стороны.

Если с удельными весами повторить то же, что сделано выше для уд. объемов, то приблизительное постоянство отношения также замечается, но в меньшей мере, чем для V. Приводим $S - S_0$, где S_0 есть уд. вес воды = 0,99987:

$n =$	1	2	4	8	10	
H^2SO^4	0,0373	0,0717	0,1337	0,2346	0,2761	$= S - S_0$
NaCl	0,0239	0,0447	0,0886	0,1617	0,1950	
Отношение	1,56	1,60	1,51	1,45	1,41	

Очевидно, что отношение последовательно с n = 2 падает, тогда как для объемов оно изменялось менее правильно. Некоторая же степень постоянства отношения показывает вновь, что растворы NaCl и H^2SO^4 меняют свою плотность, в зависимости от числа частиц, по одному общему закону, что выступает в объемах еще очевиднее.

Но допустим, что вышеуказанные отношения, отвечающие объемам, представляют действительное и полное постоянство. Спрашивается: каковы кривые, имеющие рассмотренные свойства? Для ясности означим через V_0 объем 100 частиц воды, $V_0 = 1800{,}2$. И пусть для серной кислоты $V = f(n)$, для поваренной же соли $V = F(n)$. Так как при замене n в первой функции через An получаем вторую, то очевидно, что $F(n) = f(An)$. С другой стороны, $f(n) - V_0 = [F(n) - V_0]B$. А потому $f(n) - V_0 = B[f(An) - V_0]$. Этому условию, определяющему вид функции, не всякая может удовлетворить. Так например, функция вида $a + bn + cn^2 + \ldots$ не может быть принята, потому что приводит или к алгебрической невозможности или к тому, что коэффициенты при всех степенях n, кроме одной которой-либо, равны нулю, а нельзя признать коэффициента при высших степенях = 0, потому что получается прямая, между тем V не прямая по n. Функция также не есть квадратная или кубическая... парабола вида $a + bn^x$, где x есть целое число большее 1, потому что даже при $x = 2$ кривая столь выпукла или так далека от прямой, что природе явления не отвечает. Следовательно, x надо признать числом дробным, большим чем 1, но меньшим чем 2. Если же $f(n) = V_0 + an^x$, то вышеуказанное условие удовлетворится, как видно при подстановке вместо f(n) величины ее $V_0 + an^x$. Действительно, тогда из предшествующего равенства, определяющего вид f(n), имеем: $V_0 + an^x - V_0 = B[V_0 + A^xn^x - V_0]$, а отсюда $1 = A^xB$. Выше мы видели, что A близко к 0,56, а B к 1,938, следовательно, $x = 1{,}141$. Чтобы испытать, возможно ли принять для серной кислоты $V = V_0 + an^x$, определяем постоянное a из каждого непосредственного наблюдения, полагая $x = 1{,}141$: очевидно $a = (V - V_0)/n^{1{,}141}$.

$n =$	0,5	1	2	4	8	10
$V =$	1814,2	1829,9	1862.7	1933,7	2093,2	2178,7
$a =$	30,9	29,7	28 3	27,5	27,3	27,3

Так как величина a оказалась постепенно убывающей, то ее непостоянство можно приписать неверности в определении величин A и B. Поэтому найдем для серной кислоты прямо величины x и a в $v - v_0 = an^x$. Для этого берем $\log (v - v_0) = \log a + x \log n$ и находим по всей совокупности вышеописанных данных значения log a и x:

n =	0,5	1	2	4	8	10
$\log (v - v_0)$ =	1,146	1,473	1,7959	2,1255	1,4669	1,5781
по формуле	1,134	1,468	1,8021	2,1362	2,4704	2,5780
разность	+ 12	+ 5	— 62	— 107	— 35	+ 1

$$\log (v - v_0) = 1{,}4680 + 1.110 \log n,$$

или

$$(v - v_0) = 302\ n^{1{,}11}$$

Оказывается, что удовлетворения действительности опять не получается, как видно из того, что разность или погрешность изменяется правильно. А отсюда следует, что зависимость объема от числа частиц не выражается даже до n = 10 (а при больших n и того менее) функцией вида : $v = v_0 + an^x$, и следовательно вышеуказанное подобие кривых для NaCl и H^2SO^4 только приближенно, а не точно, потому что условию $\varphi(n) - v_0 = B[\varphi(nA)_0 - v_0]$ может удовлетворить лишь [1] функция вида $= v_0 + an^x$. Следовательно, мы здесь вновь встречаемся с таким отношением, касающимся растворов, которое, будучи удовлетворительным при первом, грубом приближении, оказывается отнюдь недостаточным для выражения подробностей дела, т. е., что растворы вовсе не так просто построены, как может казаться с первого взгляда и как было бы, конечно, если бы растворы составляли физико-механическое сопоставление частиц, а не были бы ассоциацией химически действующих друг на друга систем, что становится очевидным из существования *особых точек*, совпадающих с определенными простыми отношениями между числом частиц, каковы

$$SO^3 + H^2O,\ SO^3 + 2H^2O,\ SO^3 + 3H^2O.$$

§ 62. Таким образом, ни для уд. весов растворов серной кислоты, ни для объемов не удается до сих пор найти ни одного сколько-либо удовлетворяющего действительности общего выражения, ни в зависимости от p. ни по отношению к m, n или r, так что даже для интерполирования или регулирования опытных данных (§ 51) нет общего приема, дозволяющего сгладить погрешности опытов и получить промежуточные значения с некоторой уверенностью. Этот вывод имеет существенное, по моему мнению, значение, но прежде чем обсуждать его далее, считаю полезнейшим все-таки сделать еще попытку свода всех сведений о зависимости уд. веса от состава сернокислых растворов и рассмотреть производную ds/dp при 0°/4°. Для этой цели все данные, кроме сведений о дымящей кислоте, которые нельзя считать достаточно твердо установленными, сводим к определениям, относящимся до растворов, содержащих n от 0 до 100,

[1] Точное и общее доказательство этого изложения дал друг и товарищ мой К. Д. Краевич.

потому что тогда оказывается достаточно данных, распределенных равномерно во всех концентрациях, и уже легко будет найти промежуточным интерполированием числа, отвечающие любому составу. Для того же, чтобы найти при неявной функции промежуточные значения, прибегаю опять к способу Лагранжа, получая каждое промежуточное число из четырех известных. Для уяснения тех приемов, которых держался, привожу отдельный пример.

Дано, напр., что при $n = 2$, 4, 8 и 10 величины $s\,0°/4° = 1{,}0716$; 1,1336; 1,2345 и 1,2760, требуется знать s при $n = 6$. Назову через y разность $s - s_0$ ($s_0 = 0{,}99987$), деленную на n, а через x назовем $n/2$, следовательно, надо найти y, отвечающее $x = 3$. Очевидно, что $x_1 = 1$; $x_2 = 2$; $x_3 = 4$ и $x_4 = 5$; $y_1 = 0{,}03586$; $y_2 = 0{,}03343$; $y_3 = 0{,}02933$ и $y_4 = 0{,}02761$, а по способу Лагранжа: [1]

$$y = y_1\frac{(x-x_2)(x-x_3)(x-x_4)}{(x_1-x_2)(x_1-x_3)(x_1-x_4)} + y_2\frac{(x-x_1)(x-x_3)(x-x_4)}{(x_2-x_1)(x_2-x_3)(x_2-x_4)} +$$

$$+ y_3\frac{(x-x_1)(x-x_2)(x-x_4)}{(x_3-x_1)(x_3-x_2)(x_3-x_4)} + y_4\frac{(x-x_1)(x-x_2)(x-x_3)}{(x_4-x_1)(x_4-x_2)(x_4-x_3)},$$

а потому при $x = 3$:

$$10000\ y = 358.6\frac{+2}{-12} + 334{,}4\frac{+4}{+6} + 293{,}3\frac{-4}{-5} + 276{,}1\frac{-2}{+12} = 312{,}62$$

А так как $y = (s - 0{,}99987)/n$, то $s = 1{,}1874$.

Так найдены ниже приводимые значения y для $n = 3$, 5, 6, 7 и 9, по данным § 51 для $n = 0{,}25$, 0,5, 1,2, 4,8, 10 и 20, а затем из данных того же параграфа найдены s для $n = 15$, 20... до 100. Значения n и s, приведенные в первых двух столбцах прилагаемой таблицы, затем подвержены *регулированию* или сглаживанию по способу Скиапарелли, [2] чтобы уничтожить индивидуальные, случайные погрешности, отдельным числам свойственные.

---

[1] Сущность его сводится к тому, что для известной *части* кривой принимается парабола порядка $k - 1$, если берется k данных и по ним находится значение y для данного x. Очевидно, что в узких пределах изменения x такое допущение совершенно законно. Так, от $n = 2$ до $n = 10$ можно удовлетвориться параболой 3-го порядка, которую мы и берем.

[2] Способ этот описан Schiaparelli в Effemeridi Astronomiche di Milano per anno 1867. Эту редкую книгу я имел из Пулковской библиотеки через обязательное содействие И. А. Клейбера, который далее Скиапарелли развил способы сглаживания ряда опытных данных, потому что указал приемы, необходимые в том случае, когда данные не равно отстоят друг от друга ($y_n - y_{n-1}$ не равно $y_m - y_{m-1}$) и имеют неодинаковый вес, тогда как приемы знаменитого итальянского астронома относятся только к этому случаю. Сущность дела здесь следующая: дан по опытам большой ряд значений $y_1, y_2, y_3...$ для $x_1, x_2, x_3...$, а закон, их связующий, неизвестен (функция не явная), требуется по возможности поправить или регулировать значение y_1. Для этого малая часть кривой, где известно q данных, принимается выражаемою параболой (q — r) порядка. По этому находится способом наименьших квадратов вероятнейшее значение y_0, лежащего в среде данных q, и это новое значение будет вероятнее опытного. Для каждого нового x_1 действие повторяется. Когда первое регулирование произведено, оно может быть произведено вторично, пока изменения будут иметь какое-либо ощутимое численное значение. Изменяя число q и порядок (q — r), можно в каждом частном случае

Для регулирования я брал сперва по 7 ординат (или уд. весов s), применяя формулы 3-го порядка

$$S = [7s_0 + 6(s_1 + s_{-1}) + 3(s_2 + s_{-2}) - 2(s_3 + s_{-3})]/21$$

и 5-го порядка

$$S = [131s_0 + 75(s_1 + s_{-1}) - 30(s_2 + s_{-2}) + 5(s_3 + s_{-3})]/231,$$

но оказалось, что тот же почти результат получается при 5 ординатах по параболе 3-го порядка, а тогда:

$$S = [17s_0 + 12(s_1 + s_{-1}) - 3(s_2 + s_{-2})]/35.$$

В приведенных формулах Скиапарелли s_0 означает ту ординату, для которой отыскивается регулированное значение s, а s_1 и s_{-1} ближайшие к ней равно отстоящие ординаты, s_2 и s_{-2} следующие за ними. Регулированные однократно удельные веса приведены в 3-м столбце таблицы, а двукратно регулированные—в 4-м. Для регулирования чисел, относящихся к n = 10 и 9, разочтены были (по данному для n = 20) ординаты для n = 11, 12, 13 и 14, но они в таблице не приведены, потому что служили только для временной цели регулирования. Что же касается до уд. веса при n = 1, то его нельзя было регулировать по несомненному данному для n = 0 (воды) и по уд. весу высших растворов, потому что данные для n = 0,25 и 0,5 (§ 51) показывают, что в очень слабых растворах (как в близких к H^2SO^4 § 48 bis) существуют особые уплотнения. Из данных:

n = 0	0,25	0,5	1	2
s = 0,99987	1,0099	1,0192	1,0372	1,0716

достичь более или менее быстро полного сглаживания. Когда даны числа, равно отстоящие и с равными весами, как это и принял Скиапарелли, расчеты очень просты. Возьмем случай, когда (q — r) = 2 или 3, а q нечетное число. Пусть даны около y_0 по обе стороны его y_1 и y_{-1}, y_2 и y_{-2} и т. д. Исправленное, регулированное или сглаженное значение (близкое к y_0) найдется так:

$$q = 5 \quad y = [17y_0 + 12(y_1 + y_{-1}) - 3(y_2 + y_{-2})]/35$$

$$q = 7 \quad y = [7y_0 + 6(y_1 + y_{-1}) + 3(y_2 + y_{-2}) - 2(y_3 + y_{-3})]/21$$

$$q = 9 \quad y = [59y_0 + 54(y_1 + y_{-1}) + 39(y_2 + y_{-2}) + 14(y_3 + y_{-3}) - 21(y_4 + y_{-4})]/231 \text{ и т. д.}$$

В случае неравных промежутков регулирование легко произвести с достаточной степенью приближения следующим простым способом. По обе стороны данного y_0, отвечающего x_0, можно взять одинаковое или почти одинаковое число данных и по ним (без y_0) расчесть по способу Лагранжа значение y, отвечающее x_0. Из полученного y и y_0 взять среднее. Когда таким образом произведено первое сглаживание, его повторять до тех пор, пока повторение не будет изменять значения y противу прежде найденного. Этот способ я применял многократно в своих расчетах, и когда узнал способ Скиапарелли, оказалось, что результат такого приема почти не отличается от результата способа Скиапарелли. Приемы И. А. Клейбера, когда будут опубликованы, конечно, окажут большую пользу в деле сглаживания длинного ряда опытных данных — при неравных промежутках.

требуется найти регулированное значение s при n = 1. После многих попыток оказалось возможным удовлетворить действительности выражением:

$$s = s_0 + n(0{,}03740 - 0{,}004385 \log n),$$

потому что при возрастании n в геометрической прогрессии значение дроби $(s - s_0)/n$ изменяется для слабых растворов почти точно в арифметической прогрессии, как видно из сравнения наблюдений с формулой, которая дает:

n = 0	n = 0,25	n = 0.5	n = 1
s = 0,99987	1,00993	1,01928	1,03727,

Но выше чем для n = 1 формулу эту применять нельзя. Она дает для:

p = 0	1%	2%	3%	4%	5% H^2SO^4
s = 0,99987	1,0074	1,0146	1,0218	1,0289	1,0361
ds/dp = 0,0075	0,0074	0,0072	0.0072	0,0071	0,0071

Таким образом для n = 1 регулирование дает s = 1,03728. Для первого регулирования уд. весов я привожу пятую десятичную, но,

100 H^2O + nH^2SO^4		Данные $S0^0/4^0$	Регулированные уд. в. 1 раз	2 раза	$0^0/4^0$ % H^2SO^4
n =	**0**	0 99987	0,99987	*0,9999*	p = 0 [1]
	1	1,0372	1,03728	*1,0373*	5,16
	2	1,0716	1,07166	*1,0717*	9,82
	3	1,1036	1,10365	*1,1036*	14,04
	4	1,1336	1,13355	*1,1335*	17,88
n =	**5**	1,1614	1,16142	*1,1614*	p = 21.40
	6	1,1874	1,18743	*1,1875*	24,62
	7	1,2118	1,21183	*1,2118*	27,59
	8	1,2345	1,23426	*1,2343*	30,34
	9	1,2551	1,25551	*1,2556*	32,89
n =	**10**	1,2760	1,27571	*1,2757*	p = 35,35
	15	1,3603	1,36085 [2]	*1,3611*	44,96
	20	1,4306	1,43063	*1,4306*	52,13
	25	1,4889	1,48889	*1,4889*	57,65
	30	1,5370	1,53700	*1,5370*	62,03
n =	**40**	1,6102	1,61045	*1,6105*	p = 68,53
	50	1,6655	1,66551	*1,6655*	73,13
	60	1,7071	1,70711	*1,7071*	76,56
	70	1,7382	1,73827	*1,7382*	79,22
	80	1,7621	1,76212	*1,7621*	81,33
n =	**90**	1,7802	1,78020	*1,7802*	p = 83,05
	100	1,7943	1,7943	*1,7943*	84,48

[1] По § 14 очевидно, что p = n9800/(1800 + n98).

[2] Для регулирования этого переходного члена взято 7 членов (n = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30) и парабола 5-го порядка.

надо думать, что и после двукратной регулировки еще может заключаться погрешность, превышающая $\pm$ 0,0002 в величине некоторых уд. весов. Сравнение же начальных чисел с регулированными показывает, что поправка нигде не превосходит возможных в опыте и расчете погрешностей. Для сокращения таблицы привожу для n большего, чем n = 40, величины только 10 n, хотя для регулирования взяты были и промежуточные числа через 5 n. Полученные для уд. веса числа и соответственные проценты послужили для определения уд. веса при данном процентном содержании H_2SO_4 и для расчета производной ds/dp, как о том сказано в § 63.

Наша таблица доведена до n = 100 или до 84,48%. Отсюда до H^2SO^4 или 100% я произвел расчет по следующим данным, взятым из указанных в §§ 48 и 51:

s = 83,05	84,48	91,59	95	97	99	100%
p = 1,7802	1,7943	1,8435	1,8526	1,8559	1,8549	1,8528

Из этих данных получены (по способу Лагранжа) сперва удельные веса для всех четных процентов, начиная от 84, а потом полученные числа двукратно регулированы (по Скиапарелли), как для получения чисел предшествующей таблицы:

84%	s = 1,7897;	90%	s = 1,8359;	96%	s = 1,8548
86	1,8079	92	1,8449	98	1,8559
88	1,8223	94	1,8509	100	1,8528

Такие же данные для целых четных процентов разочтены и для всех других концентраций, а также и для слабо дымящей серной кислоты. Для этой последней, руководствуясь числами § 51, относящимися к m = 0, — 0,2 и — 0,4, получена формула $s = 1{,}8528 + 0{,}0129(p - 100) + 0{,}00039(p - 100)^2$, которая в достаточной мере удовлетворяет тем неполным сведениям, которые имеются для дымящей кислоты.

Таким образом получены удельные веса растворов, содержащих целые четные проценты HS^2O^4, и они даны в таблице следующего параграфа.

§ 63. Отношение между процентным содержанием и уд. весом растворов может иметь значение в теории и практике только тогда, когда сопровождается сведением об изменении s по p, т. е. об производной ds/dp. В тех растворах, где изменение это идет равномерно и правильно, конечно, достаточно иметь два соседние числа, чтобы расчесть для всех промежуточных значений p соответственные значения s, но для растворов серной кислоты, особенно же для крепких, ds/dp столь быстро изменяется, что при расчете промежуточного значения без знания величины производной легко впасть в погрешность большую, чем возможная в опыте. Так, напр., зная, что s = 1,8233 при p = 88 и s = 1,8449 при p = 92, можно было бы считать, что при p = 90 получится (среднее) s = 1,8341, а он в действительности близок к 1,8359. Поэтому даже для практического пользования най-

денными уд. весами весьма полезно знание ds/dp. Вследствие этого величины этой производной даются в таблице рядом с регулированными удельными весами.

Но сверх этой практической потребности величины ds/dp имеют и свой самостоятельный интерес, потому что в них чрезвычайно ясно выражается ход изменения плотностей, происходящий при растворении. Так, наибольшие и наименьшие значения ds/dp отвечают местам перегиба кривой s или F(p), а когда $ds/dp = 0$, величина s или F(p) сама достигает наибольшего (или наименьшего) значения. Словом ds/dp выражает дифференциальную форму явления, составляющего задачу нашего изучения, а потому в изменении ds/dp с составом должно ждать большей простоты, чем в изменении самого s с составом. И если растворы составляют механический аггрегат, без химического воздействия, величина ds/dp, конечно, представила бы полную простоту. Поэтому займемся способом нахождения ds/dp для такого случая неявной функции, какой представляется в нашем примере — изменения s по p для растворов серной кислоты.

Пусть даны через равные промежутки $= 1$ для ряда

$$x_{-n}\, x_{-n+1} \ldots x_{-3}\, x_{-2}\, x_{-1}\, x_0\, x_1\, x_2 \ldots x_n$$

соответственные значения:

$$y_{-n} \ldots y_{-2}\, y_{-1}\, y_0\, y_2\, y_2 \ldots y_n,$$

спрашивается: какова величина dy/dx при y_0? Известно, что всякую функцию с желаемой степенью точности можно выразить параболою: $y = A + Bx + Cx^2 + \ldots + Nx^n$, следовательно, $dy/dx = B + 2Cx + 3Dx^2 + \ldots$, а потому, взяв сперва первые разности Δ_1 соседних y-ов (при равных промежутках x-ов), а затем, взяв вторые Δ_2, третьи Δ_3 и т. д. разности, легко узнаем, какой порядок параболы удовлетворит пределу погрешностей, имеющихся в y. Первые разности Δ_1 дадут $B + 2Cx + 3Dx^2 + \ldots$, вторые Δ_2 дадут $2C + 6Dx + \ldots$, Δ_3 дадут $6D + 24Ex + \ldots$, Δ_4 дадут $24E + \ldots$ и вообще Δ_n дает $1 \cdot 2 \cdot 3 \ldots (n-1)/ \cdot nN$. Следовательно, $\Delta_n/(1 \cdot 2 \ldots n)$ дает N или величину постоянную. Если в y заключается погрешность δ, то постоянство $\Delta_n/(1 \cdot 2 \ldots n)$ должно только ограничиваться разностью δ. Так, например, допустим, что в s (или y) погрешность $\pm 0{,}0002$. Если возьмем последовательные разности при p от 84 до 100%, то получим $\Delta_1/1 = 0{,}0182$; 0,0154; 0,0126; 0,0090; 0,0060; 0,0039; 0,0011; —0,0031. Значения $\Delta_2/2$, как и следующие, мы даем умноженные на 10000, они суть $= -14$; -14; -18; -15; $-10^1/_2$; -14; -21. Величины $\Delta_3/1 \cdot 2 \cdot 3 = 0$; $-1^1/_3$; $+1$; $+1^1/_2$; $-1^1/_6$; $-2^1/_3$. Значения $\Delta_4/1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4$ все менее 1 или 0,0001, а потому или следует остановиться на 2-м порядке, [1] или нельзя довольствоваться параболою 3-го порядка,

[1] Потому что в Δ_2 разности от среднего значения мало отличаются.

а необходима парабола 4-го порядка, чтобы выразить с достаточной степенью ($\delta = \pm 0{,}0002$) точности зависимость s от p при p от 84 до 100%. Так легко узнать порядок параболы. Обыкновенно в нашем случае, как и здесь, достаточен вполне 4-й порядок, если пределы малы, следовательно, надо брать пять данных для определения всех постоянных. Мы этот один случай и рассмотрим, чтобы не вдаваться в подробности общего анализа вопроса. Итак даны при $x_{-2}\, x_{-1}\, x_0\, x_1\, x_2$ (друг от друга отстоящих на промежуток $a = 1$) величины $y_{-2}\, y_{-1}\, y_0\, y_1\, y_2$, а их зависимость выражается параболой 4-го порядка. Для упрощения, вычтем из всех x-ов x_0, тогда наши x будут $-2.-1.0.1.2$, и, следовательно, мы получим пять равенств вида:

	Разности			
	1-я	2-я	3-я	4-я
$y_{-2} = A - B_2 + C_4 - D_8 + E_{16}$				
	$\Delta_1^1 = y_{-1} - y_{-2}$			
$y_{-1} = A - B + C - D + E$		Δ_1^2		
	$\Delta_2^1 = y_0 - y_{-1}$		Δ_1^3	
$y_0 = A$		Δ_2^2		Δ^4
	$\Delta_3^1 = y_1 - y_0$		Δ_2^3	
$y_1 = A + B + C + D + E$		Δ_3^2		
	$\Delta_4^1 = y_2 - y_1$			
$y_2 = A + B_2 + C_4 + D_8 + E_{16}$,				

а отсюда находим, что:

$$A = y_0;\ E = \Delta^4/24;\ D = (\Delta_1^3 + \Delta_2^3)/12;\ C = \Delta_2^2/2 - E;$$

наконец $B = (\Delta_2^1 + \Delta_3^1)/2 - D$, а производная, при $x = 0$. $dy/dx = B$. следовательно, при x_0 производная $= (\Delta_2^1 + \Delta_3^1)/2 - (\Delta_1^3 + \Delta_2^3)/12$. т. е. первые и третьи разности у-в дадут dy/dx. Например., дан ряд уд. весов:

	18449;	18509;	18548;	18559;	18528
$\Delta^1 =$	60	+ 49	+ 11	− 31	
$\Delta^2 =$	− 11	− 38	− 42		
$\Delta^3 =$	− 28	− 4			

А потому dy/dx при среднем y равном

$$18548 = (49 + 11)/2 - (-28 - 4)/12 = 30 + 32/12 = 32{,}67.$$

Так, из ряда 12147; 12313; 12481; 12651; 12824 получаем для среднего числа производную 168,917. Так как в нашей таблице расстояние x-ов или процентов = 2, а не 1, то полученные числа следует делить на 2. Следовательно, подыскав Δ^1 и Δ^3 для всего

ряда уд. весов, получим. взяв два соответственные ближайшие значения Δ^1_{i-1}. Δ^1_{i+1} и Δ^3_{i-1}, Δ^3_{i+1}, величину:

$$ds/dp = (\Delta^1_{i-1} + \Delta^1_{i+1})/4 - (\Delta^3_{i-1} + \Delta^3_{i+1})/24$$

В большинстве случаев второй член, [1] заключающий Δ^3, ничтожно мал сравнительно с первым.

p	S 0°/4°	ds/dp	p	S 0°/4°	ds dp	p	S 0°/4°	ds/dp	p	S 0°/4°	ds/dp
0	9999	75	30	12317	82	60	15144	110	90	18359	54.1
2	10146	72	32	12482	83	62	15367	111	92	18449	36.9
4	10289	71,5	34	12651	85	64	15550	112	94	18509	+ 24.7
6	10443	72,6	36	12821	86	66	15814	114	96	18548	+ 13.5
8	10580	74,2	38	12993	87	68	16044	116	98	18559	— 5.5
10	10730	75,2	40	13167	88	70	16279	119	100	18528	— 20 + 129
12	10881	75,9	42	13344	90	72	16518	121	102	18802	+ 145
14	11033	76,7	44	13525	92	74	16762	122	104	19106	160
16	11188	77,7	46	13710	94	76	17004	121	106	19442	176
18	11344	78,5	48	13899	96	78	17243	116			
20	11502	79,4	50	14093	99	80	18470	114			
22	11662	80,8	52	14293	102	82	17697	107			
24	11825	81,6	54	14499	105	84	17897	95			
26	11988	81,7	56	14711	107	86	18079	84			
28	12152	82,2	58	14927	109	88	18233	70			

p = процентному содержанию H^2SO^4. S = уд. весу при 0°, принимая воду при 4°, в пустоте, за 10000. Из данных §§ 51 и 52 найдены по способу Лагранжа и регулированы по Скиапарелли. ds/dp есть приращение уд. веса на 1% в десятитысячных.

Не останавливаемся на величинах удельных весов, потому что в них, конечно, и после регулирования остались еще погрешности, свойственные опытам, и прямо обращаемся к величинам производных ds/dp или приращений уд. веса с возрастанием процентного содержания H^2SO^4. В этих производных, [1] изменяющихся с переменою состава, бросается в глаза, при всей относительной отчетливости, какая была применена к их разысканию, много очевидных неправильностей. Таковы, например, данные от 20 до 30%. Нельзя думать, что они зависят от природы дела, а скорее всего их надо было считать результатом, во-первых, погрешностей основных данных (§ 51), а во-вторых, погрешностей способа расчета. Но все же, помимо всяких сомнений, в изменении производной [2] замечаются следующие существенные особенности:

[1] Для расчета ds/dp, данные в таблице, применялись или регулированные уд. веса с 5 десятичными или с 4.

[2] В 1886 г. мною были сообщены первые замечания об изменении производной ds/dp для серной кислоты, а именно в Русск. Физ.-Хим. Обществе (см. журнал Р. Ф.-Х. О. 1886 г., стр. 4) и в немецком хим. обществе (Berl. Ber. 1886, стр. 379). Тогда я находил производную, отыскивая для соседних концентраций гиперболическое выражение. Прилагаемый чертеж составлен на основании выводов, сделанных мною в то время. Различие чисел того расчета и приводимого в этом параграфе

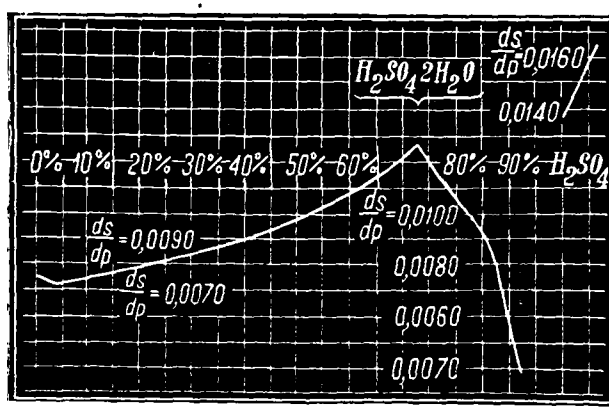
1. Начиная от 0%, когда ds/dp близка к 75, до некоторого небольшого содержания H^2SO^4 (менее 6%), производная сперва уменьшается и, достигнув своего наименьшего значения (около = 71), она начинает возрастать. Этот minimum по своему составу, повидимому, близок к тому maximum, который мы видели (§ 57) для $p/(s-s_0)$ и встретили (§ 59) в термохимических данных Томсена.

2. Постепенно возрастая сперва слабо, а потом быстро от ds/dp = = 71, производная доходит около 73 — 75% до наибольшего значения, близкого к 122. Этот maximum очевидно по составу близок к тригидрату H^6SO^6 (p = 73,13), которому отвечает наибольшее сжатие (§§ 53, 54) и наивысшая температура образования (§ 60).

3. Начиная от тригидрата (73,13%), производная с возрастанием процентов падает вплоть до нормальной кислоты. Но сперва падение довольно еще медленно, а именно между H^6SO^6 и H^4SO^5, тогда на 10% (от 74 до 84%) падение идет от 122 до 95, но далее оно чрезвычайно быстро, так что от 84 до 94% величина ds/dp изменяется от 95 до 25. Это падение ведет к тому, что около 97% ds/dp = 0 (плотность наибольшая), а при 100% величина ds/dp отрицательная = — 20.

4. При нормальной кислоте H^2SO^4, т. е. при переходе к дымящей кислоте, совершается сразу большой и очевидный *разрыв сплошности*. В сторону соединения с водой при 100% ds/dp = — 20, а в сторону соединения с SO_3 при 100% ds/dp = + 129, и затем идет опять возрастание производной. Следовательно, опять, как уже много раз (§§ 37, 53, 55) около H^2SO^4, и здесь, для изменения производной, замечается чрезвычайно характерная *особая точка*. И если бы мы не знали ничего о существовании H^2SO^4, как вещества самостоятельного

иногда очень значительно, напр., при 60% было 108, ныне 110; при 90% было 56, ныне 54. Это показывает в частном примере, что расчет производных из опытных



Приближенные значения производной ds/dp для растворов серной кислоты. Производные отложены на ординатах, проценты H^2SO^4 на абсциссах.

данных, дающих самую функцию, сопряжен с немаловажными погрешностями, о величине которых см. главу IV.

в химическом и физическом отношениях, мы бы узнали это вещество, как особое, определенное вещество тотчас из изучения изменения плотностей растворов SO^3 в H^2O.

Но помимо этих, так сказать, уже знакомых нам по другим примерам свойств кривой, выражающей перемены ds/dp по p, мы замечаем в ней нечто совершенно новое, в других свойствах, выше изученных, нигде не встречающееся. Им отвечающие кривые представляют стройность, и если изломы в них встречаются, то редкие и вовсе нет разрывов, а главное в них нет той общей изломанности, какая здесь бросается в глаза. Она-то и навела меня на мысль — испробовать, не представляют ли значения производных совокупности прямых линий. Ответу на этот, естественно родившийся в исследовании вопрос, посвящаются следующие параграфы, но прежде чем перейти к ним, считаю уместным напомнить, что изучение производных ds/dp вызвано не только пользой их знания для практического применения, но и важнейшими задачами всего нашего исследования, потому что дифференциальная форма, в какой здесь представляется зависимость уд. веса от состава, сама по себе обещает дать нечто большее, чем изучение самих уд. весов или объемов или удельных объемов, как интегральных функций, в которых скрывается зависимость, могущая выступить в дифференциальной форме с ясностью. И хотя на первый взгляд кажется, что изучение производной ds/dp очень далеко от прямых приемов наблюдения, что оно заключает в себе абстракт действительности, но, во-первых, легко представить себе такой метод наблюдения, который прямо дает производные, а во-вторых, я лично уже пробовал применение такого способа наблюдения и только за недостатком свободного времени не могу еще указать прямых результатов своих определений (требуется полученные проверить более тщательными наблюдениями). Заявляю здесь о них, желая в будущее время преследовать эту цель в ряде наблюдений, конечно не возбраняя этим заявлением никому, кто имеет желание и больше времени чем я, предвосхитить достижение намеченной цели. Сверх того, пусть прием наш и представляет лишь абстракт действительности, он все же оправдывается обычным, со времен Галилея и Ньютона, способом изучения явлений природы, изменению подлежащих: если дело станет ясно в дифференциальной своей форме, хотя бы она и была для наблюдения невозможной, оно все уясняется и во всей своей наблюдаемой, интегральной форме, для нахождения которой нужно лишь знание одной исходной постоянной, за какую в растворах можно и должно счесть либо плотность воды, либо уд. вес растворяющейся в ней жидкости.

§ 64. Прежде всего заметим, что для испытания прямолинейности производных необходимо устранить совершенно интерполированные и регулированные данные прошлого параграфа, а обратиться к основным выводам § 51, потому что интерполирование и регулирование уже предполагают сложною зависимость s от p (мы считали параболою 3-го или 4-го порядков в каждой отдельной области уд. весов). Если же в некоторой области растворов ds/dp есть прямая, равная

$A + 2Bp$, то здесь зависимость s от p выразится параболою второго порядка: $s = C + Ap + Bp^2$, где C есть постоянное.

Заметив, что ds/dp от 5 до 45% представляет почти прямую линию, уже судя по регулированным данным предшествующего параграфа, я прежде всего обратился к испытанию именно этой части кривой. Тем естественнее было начать именно с этой стороны, что здесь скопились лучшие наблюдения, очень согласные между собой и принадлежащие лучшим наблюдателям: Кремерсу, Мариньяку и Оствальду. Прямой расчет данных сразу показал, что в указанной области допущение наше приложимо в совершенстве и дает: [1] $s = 9996{,}3 + 71{,}32p + 0{,}210\,p^2$. Но так как вошедшее постоянное C оказалось очень близким к уд. весу воды, равному (при $0°/4°$) 9998,7, то было естественно испытать применимость параболической зависимости, именно полагая $C = 9998{,}7$, потому что тогда парабола, справедливая от 5 до 45%, оказывалась проходящей через 0%. Если же в параболе $s = C + Ap + Bp^2$ величина C известна $= s_0$, то очевидно, что $(s - s_0)/p = A + Bp$. Поэтому дело свелось на отыскание двух постоянных A и B из ряда данных, что и привело к параболе:

$$s = 9998{,}7 + 71.16\,p + 0.2035\,p^2 \qquad II\,^{2}$$

Привожу как данные, служившие для расчета, так и сличение наблюденных (§ 51) уд. весов S с разочтенными по формуле s.

$p =$	5.16	9,82	17,88	30,34	35,25
$S =$	10372	10716	11336	12345	12760
$(s - s_0)/p =$	72.34	73.04	74.79	77.33	78,34
По формуле	72.21	73,16	74,80	77.33	78,33
По II, $s =$	10371.3	10717.1	11336,1	12345.0	12759,7
Разность	+ 0.7	— 1,1	— 0,1	0.0	+ 0.3

Согласие вычисленных уд. весов (s) с наблюдениями (S) так велико, что превзошло всякие ожидания, потому что и в этих, правда наилучших, наблюдениях все же должно было ждать погрешности ± 2 в S (= 0,0002, если вода $4° = 1$). Если для 9,82% получилось сколько-либо заметное различие от среднего числа, то надо заметить, что Оствальд дает именно 10717, хотя и Мариньяк и Кремерс нашли 10716. Таким образом первая проба дала необыкновенно полное согласие опытов с тем предположением, что ds/dp в области от 5 до 45% есть прямая линия, а именно $= 71{,}16 + 0{,}407\,p$. Это побудило испытать применимость той же гипотезы к другим концентрациям или областям растворов.

Для второго испытания я взял растворы наиболее близкие к H^2SO^4, именно потому, что здесь изменение удельного веса наиболее своеобразно. Изучая изменение ds/dp в этой области видно, что от

[1] Считая уд. вес воды при $4° = 10000$, для избежания многих нулей в коэффициентах, как принято в прошлом и всем этом параграфе.

[2] Эту параболу означаю через II, потому что от 0% до 5% уд. вес изменяется по другой параболе, которую далее означаем через I. Это видно из того, что производная только от 5% растет, ранее же 5% падает с возрастанием p.

$H^2SO^4 2H^2O$ до $H^2SO^4 H^2O$, как упомянуто выше (§ 63), изменяемость ds/dp с переменой состава одна, а далее к H^2SO^4 другая, а потому следовало ограничиться областью растворов от H^2SO^4 до H^4SO^5. Так как в этой области хорошо известны лишь три (m = 1, 0,5 и 0) раствора, то по ним находим:

$$s = 18528 + (100 - p)\,[20{,}445 - 3{,}746\,(100 - p)], \qquad V$$

а чтобы сличить с другими данными, выведем из этой формулы следствия: 1) Так как производная: $ds/dp\,(100-p) = 20{,}445 - 7{,}492\,(100-p)$, то уд. вес достигает наибольшего значения при $100 - p = 20{,}445/7{,}492$ или при $p = 97{,}27\%$, что согласно с совокупностью наблюдений (§ 48). 2) При этом составе наибольший уд. вес = 18556, а в § 48 мы получили по одному расчету наибольший уд. вес 18574, а по другому, основанному на данных Лунге и Шертеля, 18559, по данным же одного Шертеля наибольший уд. вес относится к уд. весу H^2SO^4 как 1,0019 : 1 или равен 18562, если $H^2SO^4 = 18528$, по Лунге высшее отношение 1,0016, что дает именно 18556, так что отношение плотностей у Лунге оказывается согласным с разбираемой теперь гипотезой. 3) По формуле V следует, что:

при p	= 90	92	94	96	98
(V) s	= 18358	18452	18516	18550	18554
по § 63	= 18359	18449	18509	18538	18559
по Лунге	= —	—	18513	18550	18556

Последняя строка разочтена, приняв для H^2SO^4 уд. вес 18528, но считая отношение уд. весов s/s_1 за те, которые вытекают из наблюдений Лунге (§ 48), а именно, для 94% = 0,9992, для 96% = 1,0012 и для 98% = 1,0015. Таким образом видно, что гипотеза, положенная в основание V формулы, не только не противоречит, в пределе погрешностей наблюдений, действительности, но ее воспроизводит в полном виде. А потому по разбираемой гипотезе можно предвидеть существование раствора, имеющего наибольшую плотность. Конечно постоянные формулы V менее достоверны, чем во II, но и они дают возможность подробности дела воспроизводить с большей уверенностью, чем опираясь на чьи-либо отдельные наблюдения. Их недостаточность не дает права воспользоваться ими для отыскания более точных параболических постоянных, чем те, которые приняты в V формуле. [1]

Убедившись таким образом (в двух частях всей кривой, а они вместе составляют более ее половины) в возможности допущения той гипотезы, что производная ds/dp состоит для растворов серной кислоты из совокупности прямых, я должен был, во-первых, испытать применимость той же гипотезы к остальным частям кривой, а во-вторых, установить понятие о начале и конце прямых, производной отвечаю-

[1] Взяв те же данные, как выше (m = 1, 0,5 и 0), получаем гиперболическую зависимость вида $(100 - p)/(s_1 - s) = 0{,}166 - 0{,}0090\,(100 - p)$, где $s_1 = 18528$. По ней наибольшая плотность не существует, напр., при 98% s = 18514. Следовательно, параболическая форма не выражает явления.

щих, или о точках пересечения парабол, удельный вес выражающих. Мы и обратимся теперь к этим сторонам предмета.

§ 65. Судя по данным Мариньяка (§ 34), равно как и по совокупности остальных лучших наблюдений (§ 51), не подлежит сомнению, что для слабейших растворов, содержащих менее 5% H^2SO^4, производная уменьшается с возрастанием процента, так что около воды ее значение больше, чем около 2% (§ 63), а потому в этой части растворов необходимо допустить свою прямую для ds/dp или особую параболу (I). Но вся эта доля кривой так мала или ей отвечающая прямая ds/dp так коротка, что не может быть речи, без новых особо точных данных,[1] о точной установке постоянных A и B в параболе $s = C + Ap + Bp_2$. Взяв данные для воды, для m = 400 и 200 (§ 51), получаем:

$$s = 9998{,}7 + 86{,}80p - 1{,}1458p^2,$$

но есть одно условие, показывающее, что коэффициенты этой параболы должны быть изменены. Ведь при некотором проценте x, большем чем 2,65 (m = 200) и меньшем чем 5,16 (m = 100), рассматриваемая парабола должна пересечь II параболу (§ 64), следовательно:

$$9998{,}7 + 76{,}80x - 1{,}458x^2 = 9998{,}7 + 71{,}16x + 0{,}2035x^2,$$

откуда x = 3,39, а при нем наша парабола дает ds/dp = 66,9, а II при том же проценте дает ds/dp = 72,5, следовательно, в производных здесь будет разрыв или *особая точка*. Такие особые точки по всей вероятности отвечают некоторым определенным соединениям. И в самом деле, близ 3% замечается особая точка как в кривой $p/(s-s_0)$/(§ 57), так и в данных Томсена для теплоты образования (§ 59), но ни одно из предыдущих данных не давало с такой определенностью этого состава, как теперь изучаемое, а потому считаю, если не безусловно необходимым, то весьма вероятным допустить, что место разрыва сплошности отвечает именно некоторому определенному соединению. К содержанию 3,39% H^2SO^4 близок состав, выражаемый формулой $H^2SO^4150H^2O$, потому что он требует 3,50% H^2SO^4. Его допуская, надо так видоизменить коэффициенты (мало точные) нашей параболы, чтобы она оказалась пересекающеюся со II параболой при p = 3,50%. Это условие удовлетворяется, приняв:

$$s = 9998{,}7 + 76{,}51p - 1{,}325p^2 \quad \ldots\ldots\ldots \text{I}$$

за выражение, применимое от 0% до 3,50%. По II при p = 3,50 величина $(s - s_0)/p = 71{,}87$, а потому получаем возможность узнать I из данных для m = 400 и 200 величины параболических коэффициентов с уверенностью. В самом деле величина 71,87 должна удовлетворять I параболе, если при 3,5% происходит ее пересечение с II, следовательно, если A и B суть коэффициенты I, то 71,87 = A + B3,50, но в то же время для m = 400 (p = 1,34) имеем $(s - s_0)/p$ = = 74,85 = A + B1,34, а для m = 200 получаем 72,94 = A + B 2,65. Вычитая из первого равенства два других, имеем: — 2,98 = B 2,16

[1] Их-то мне и желательно прежде всего собрать по тому приему наблюдений, о котором упомянул в конце § 63.

и — 1,07 = 0,8513, откуда B = — 1,380 и B = — 1,270, среднее B = — 1,325, а потому A = + 76,51.

	p =	1,34	2,65	3.50
По опыту (§ 51)	S =	10099	10192	—
По параболе I	s =	10098,8	10192.4	10250,3

Парабола II дает для 2,65% s = 10188,7 и нельзя думать, что столь согласные данные (Мариньяк 10192, Оствальд 10191), как имеющиеся здесь из опыта, представляли бы лишь случайное совпадение, потому что близ воды плотности определяются с большой точностью, хотя при больших уд. весах различия показаний и ошибки могут даже превосходить 4 десятитысячных уд. веса. Это особенно справедливо по отношению к растворам, содержащим более 50% H^2SO^4. Если II не приложима к растворам, содержащим менее 3,50%, то I еще менее приложима к растворам, содержащим более 3,5%, например, она дает для 5,16% s = 10358,2 вместо 10372 по опыту и 10371,3 по II. Теперь станет понятным, что если бы мы пожелали одной параболой выразить всю ту сумму данных (от 0% до 45%), которую выражают две пересекающиеся параболы I и II, мы бы должны были встретить уже затруднения и необходимость параболы высокого порядка, а эти затруднения и высота порядка возросли бы крайним образом, когда бы мы захотели под общую форму подвести и ту параболу V, которая приложима близ H^2SO^4, и те промежуточные, к отысканию которых мы теперь обратимся.

Парабола II $s = 9998{,}7 + 71{,}16p + 0{,}2035p^2$, столь совершенно отвечающая данным от 3,50% до 35,25 (§ 64), не приложима уже за пределами 50%. Так, для p = 52,13 она дает s = 14261,4, тогда как опыт (§ 51) дает s от 14299 до 14316. При высших p разность II от опыта еще более (например, при 100% s = 19150). Где же кончается применимость II параболы к действительности? Очевидно, что где-то между 35% и 52%. Этот широкий предел можно значительно сузить, руководствуясь теми величинами промежуточных удельных весов, которые даны в таблице § 63 и в наблюдениях Кремерса, Бино и Кольба. Так таблица дает для 40% s = 13167, но Бино (§ 42) 13164, а парабола II дает s = 13171, т. е. она и здесь оказывается применимой к данным, потому что предел погрешностей Бино не менее ± 10, а разность расчета и Бино не более 7. При 46% (таблица дает s = 13710), по Бино s = 13715, по Кремерсу [1] 13722, а по параболе II, тогда s = = 13709, следовательно, здесь есть уже возможность сомневаться в применимости II параболы к данным опыта, хотя есть еще близость. Следовательно, предел применимости лежит где-то выше 40% и около 46%. Но к составу этому близки: $H^2SO^47H^2O$ = 43,75% и $H^2SO^46H^2O$, по которому p = 47,57%. За неимением других критериев, я принимаю сперва этот последний определенный состав за истинную грань применимости II параболы, а потом пробую предел 43,75%, потому

[1] По § 32 c = 83, 0 или p = 45,36%, s = 13662 при 0°/4°, а так как на 1% здесь изменение уд. веса (ds/dp) = 94 (§ 63), то при 46% s = 13722.

что при меньших (чем 43,75%) процентах согласие с опытом несомненно существует, а при высоких крепостях сперва сомнительно (получается по II меньше, чем в опыте), а потом (выше 48%) разноречие явственно. Так, уже при 50% неприменимость II совершенно очевидна, потому что дает $s = 14065{,}4$, а по Бино 14101, по Кремерсу 14106, по Кольбу даже 14095, в среднем $s = 14101$. Парабола II дает при $p = 43{,}75$ значения: $s = 13501{,}3$; $(s - s_0)p = 80{,}06$. При $p = 47{,}57$ парабола II дает $(s - s_0)/p = 80{,}84$ и $s = 13844{,}3$. Одному из этих s должна удовлетворить следующая парабола III, к розысканию которой мы за сим обращаемся, если справедливо, что все изменение производной ds/dp в серной кислоте выражается рядом прямых линий, разрывы которых соответствуют определенным соединениям.

Начиная от 50% вплоть до 73%, когда ds/dp достигает наибольшего значения, производная очевидно растет правильно прямолинейно, но иначе, чем в пространстве от 5 до 35%, и следовательно здесь, если разбираемая гипотеза справедлива, должно искать III параболу $s = C + Ap + Bp^2$. Розыскание трех предшествующих парабол (I, II и V) значительно облегчилось тем, что постоянное C оказалось известным и равным или уд. весу воды (I и II) или уд. весу H^2SO^4 (V), а потому прежде всего я обратился и здесь к испытанию применимости водного значения, $C = 9998{,}7$. Это тем более следовало испытать, что уклон прямой ds/dp в пространстве 50 — 73% лишь мало отличается от того, который наблюдается от 5 до 40%. Для испытания должно было взять прежде всего наблюдения, данные в § 51, но надо видеть ясно, что они гораздо менее совершенны, чем те наблюдения, которые послужили для вывода постоянных в параболах I, II и V, а именно, все 4 данные ($n = 20, 30, 40, 50$), сюда относящиеся, принадлежат лишь двум наблюдателям: Бино и Кремерсу, и только для $n = 20$ или $m = 5$ имеется число Мариньяка (14299), но значительно отличающееся от чисел Бино (14316) и Кремерса (14308). По этой причине я присовокупляю к указанным четырем данным еще вышеприведенное наблюдение для $p = 50$, которое дает в среднем (из Бино, Кремерса и Кольба) $s = 14101$. Сверх того мы имеем одно из данных (для $m = 7$ или 6), полученных выше по II параболе, но сперва именно следует решить, которое из них следует принять за точку пересечения парабол II и III.

$p =$	50	52.13	62.02	68.53	73,13
$(s - s_0)/p =$	82.05	82 63	86 60	89.05	91,02
По формуле	81.92	82.75	86,60	89,14	90,93
Разность	+ 0.13	— 0,12	0	— 0,09	+ 0,09

Предпоследняя строка рассчитана по формуле:

$$(s - s_0)/p = 62{,}44 + 0{,}3896\,p,$$

а последняя строка показывает, что наибольшее различие получается для 50%, вообще же применимость параболы и допущение $C = s_0$ не устраняются. Для 50% по формуле получается $s = 14094{,}7$, а по

Кремерсу s = 14106, по Бино 14101, по Кольбу 14095, среднее 14101, и разность расчета от этого среднего не превосходит существующих в этой области различий в наблюдениях, потому что и отдельные наблюдатели друг от друга разнятся часто более, чем на 10 десятитысячных, напр., при 52,13% (§ 51). Если же найденная формула близка к действительности в пределе точности наблюдений, то из этого вытекают следующие три следствия: 1) параболическая зависимость III применима до 73,13%, как параболы II и V в своих областях; 2) здесь, как в I и II, постоянное C отвечает воде = s_0, т. е. парабола III проходит через ту же начальную точку p = 0, s = s_0, через которую проходят параболы I и II, и 3) так как для p = 43,75 наша последняя формула дает $(s - s_0)/p = 79{,}48$, а II парабола 80,06, для 47,57% наша последняя формула дает $(s - s_0)/p = 80{,}97$, а II парабола число очень близкое = 80,84, то, судя по этому, местом пересечения парабол II и III можно признать состав $H^2SO^46H^2O$, скорее чем $H^2SO^47H^2O$. Если принять, что точка пересечения парабол II и III действительно отвечает [1] составу $H^2SO^46H^2O$, то парабола III должна дать для 47,57% то же число $(s - s_0)/p = 80{,}84$, какое дает II-я. Парабола вида:

$$s = 9998{,}7 + 61{,}908p + 0{,}3980p^2 \qquad III$$

удовлетворяет этому условию, потому что по ней для p = 47,57 величина $(s - s_0)/p = 80{,}84$. Остается убедиться в степени применимости этой формулы к основным данным опыта (§ 51).

	p =	52,12	62.02	68,53	73.13
По опыту	S =	от 14316 до 14299	15370	16102	16655
По III s	=	14307,5	15369.1	16110,3	16654.5

Если здесь и замечается большая разность расчета от опыта, чем в ранее найденных параболах, то эту разность можно приписать или неточности определения места пересечения параболы II и III, или недостатку уверенности в числах, при помощи которых найдены постоянные в III параболе. Величины A и B в параболах II и III, а быть может и положение точки их пересечения впоследствии изменяется, но при современной степени отчетливости определений можно допустить, что от m = 150 до m = 6, равно как от m = 6 до m = 2 удельные веса удовлетворяют условию прямолинейности производной ds/dp. Для того же, чтобы показать степень точности наблюдений,

[1] Однако, есть повод думать, что парабола II идет только до m = 7 (p = 43,75), потому что она дает для m = 6 (p = 47,57) величину s = 13844, а наблюдения Кремерса 1,3868 (§ 33), а из чисел Бино должно вывести s = 1,386 (§ 42), однако, числа Кольба дают величину, близкую к находимой по формуле 1,384. Вообще же в этой области данных нет большой точности, и выводы ныне потому не могут быть здесь столь строгими, как для области II параболы, где согласие всех лучших наблюдателей очень значительно. Убеждение в правдивости гипотезы о прямолинейности производных может основываться именно на этих лучших наблюдениях, отвечающих II параболе, а в области параболы III необходимы новые наблюдения более точные, чем современные.

ныне имеющихся в распоряжении, достаточно указать, что для 68,53%, где вышло наибольшее различие опыта от параболы III, числа Кольба (§ 43) дают S = 16121, т. е. более чем III, а Бино и Кремерс менее чем III; S = 16102.

Что касается до конечных точек параболы III, то нижний ее конец, хотя без уверенности в точности, определен выше (m = 6), а верхний должно принять при 73,13% или m = 2, потому именно, что при высших содержаниях H^2SO^4 производная уже убывает (§ 63), следовательно, здесь должно признать начало IV параболы, которая должна сойтись с V, и место пересечения обеих последних нельзя считать иным, как m = 1(p = 84,48), если держаться того начала, что места пересечения отвечают определенным соединением, как это мы выше принимали, для чего наведением служит то обстоятельство, что все три параболы I, II и III проходят через точку p = 0, s = s_0. Испытаем сперва, не проходит ли парабола IV через ту же точку. Допустив это предположение, имеем все данные для полного определения этой параболы; а именно, три точки: 1) p = 0, s = 9998,7, 2) p = 73,13, s = 16654,5 и 3) p = 84,48, s = 17943, а отсюда

$$s = 9998{,}7 + 71{,}393p + 0{,}2683p^3.$$

Такая парабола очевидно не приложима к делу, потому что обращена, как II и III, выпуклостью к оси процентов состава, а в этой части кривая уд. веса обращена выпуклостью к оси уд. весов, как видно по диаграмме, приведенной в § 53. Иными словами, производная здесь убывает с возрастанием p (или 2-я производная отрицательна), а по формуле, составленной при указанном предположении, оказывается она возрастающей. Следовательно, через точку воды p = 0, s = 9998,7 парабола IV не проходит. Поэтому здесь должно искать два коэффициента A и B и постоянную C в формуле $s = C + Ap + Bp^2$. Но если предполагать, что IV парабола проходит через две вышеуказанные точки (при m = 2 и m = 1), то останется отыскать только один коэффициент по всей совокупности данных, имеющихся в промежутке. А таблица § 51 дает здесь две величины, для n = 70 или p = 79,22 и для n = 90, p = 83,05. Таким образом имеем 1) $16654{,}5 = C + A73{,}13 + B(73{,}13)^2$, 2) $17943 = C + A84{,}48 + B(84{,}48)^2$. Если сперва возьмем данное для n = 70, то имеем третье уравнение $17382 = C + A79{,}22 + B(79{,}22)^2$. Из этих трех равенств определяем B = — 1,147. Затем взяв данное для n = 90, имеем $17802 = C + A83{,}05 + B(83{,}05)^2$ и вместе с двумя первыми равенствами получаем B = — 1,504. Среднее из обоих B = — 1,3255. Из 1) и 2) уравнений определяем C и A, следовательно, можно принять:

$$s = 172{,}6 + 322{,}31p - 1{,}3255p^2.$$

По способу нахождения постоянных A, B и C очевидно, что их величине нельзя приписать точности, а так как C вышло очень малой величиной, то я решился принять ее = 0. Тогда $s/p = A + Bp$.

Из данных s для 73,13% и 84,48% находим A=326,65 и B= —1,3525, а тогда:

$$s = 326{,}65p - 1{,}3525p^2 \qquad \text{IV}$$

Для убеждения в применимости [1] этой формулы приводим сопоставление:

	p =	79.22	83.05	76	80	82
По §§ 51 и 63	S =	17382	17802	17004	17470	17697
По IV	s =	17389.2	17799.7	17013.4	17476.0	17691,9

Разность расчета от опыта и здесь не превосходит возможных погрешностей. Достаточно для этого сопоставить вывод для 80%: числа Бино дают S = 17477 (§ 42), Кремерса 17497 (§ 33), Кольба 17466 (§ 43). Здесь получаются разности, превосходящие отчетливость формулы IV, и следовательно ею можно пользоваться в области от m = 2 до m = 1 с правом не меньшим, чем числами отдельных наблюдателей. За указанными же пределами эта, как и другие, парабола совершенно не отвечает действительности. Например, для 70% она дает 16238 вместо 16279, для 90% дает 18443 вместо 18359, для 100% 19180 вместо 18528. Последние числа показывают, что плотность H^2SO^4 была бы большей, чем мы ее имеем, если бы удельные веса так изменялись за пределом $H^2SO^4H^2O$, как они изменяются, начиная от $H^2SO^42H^2O$. А так как H^2SO^4 оказывается веществом, разлагающимся с образованием SO^3, то меньший ее уд. вес должны понимать, как признак той шаткости соединения, которая существует между SO^3 и H^2O.

Парабола IV в одном своем конце пересекается с параболой III, а в другом с V , а потому *гипотеза прямолинейных производных* ds/dp оказалась с достаточной точностью приложимой ко всем данным от воды до нормальной кислоты H^2SO^4. Переходя в область дымящей кислоты, мы встречаем данные мало надежные, и мы уже видели выше (§ 62), что для нее можно применять параболу:

$$s = 18528 + 129(p - 100) + 3{,}9(p - 100)^2 \qquad \text{VI},$$

[1] Так как производная ds/dp, отвечающая 84,48% по IV = 98,13, а по V = = 95,83, то я думал, что здесь производные тождественны, как и уд. веса; тогда, исходя из уд. веса при m = 1 и из ds/dp по V, парабола IV получила бы вид s = = 328,957p — 1,3798p, что очень близко отвечает тому виду, который найден более прямым способом. Но и столь, на первый взгляд, небольшое изменение параболических коэффициентов в этой области растворов уже недопустимо (так как величины p велики), потому что тогда при p = 73,13 получаем s = 16678 вместо 16655. Это испытание показывает, что прямые линии производных в действительности не пересекаются при тех p, при которых пересекаются параболы удельных весов. Это была одна из многих индукций, заставивших меня думать, что производные дают скачки в точках встречи парабол. Прибавлю еще, что можно было бы для постоянных в III и IV параболах принять во внимание то условие, что сжатие при m = 2 наибольшее, но я не решился сделать это допущение в виду того, что не имею полного убеждения в том, что оно лежит именно при m = 2 или только вблизи него. Необходимы новые точные наблюдения от 70 до 80%, а ныне приходится брать данные Бино, Кольба и Кремерса, а они разноречивы, и предпочесть одни другим было бы неосновательно.

и потому гипотезу нашу можно считать приложимой во всей области растворов серной кислоты.

§ 66. Прежде чем вдаваться в дальнейшее рассмотрение тех следствий, которые вытекают из этого, считаю необходимым получить хотя бы первоначальное убеждение в общности того, что оказалось столь удобоприменимо для серной кислоты, т. е. испытать применимость гипотезы о прямолинейных производных ds/dp хотя бы к растворам поваренной соли, изученным во II главе. Если для растворов соли параболы вида $s = s_0 + Ap + Bp^2$ применимы, то следует A и B определять по дроби $(s - s_0)/p$, которая и приведена в прилагаемой таблице на основании свода наблюдений, данного в § 26. Изменения этой дроби, равной A + Bp, должны при этом воспроизводить изменения производной $ds/dp = A + 2Bp$, только слабее выраженные.

n	p	S 20°/4°	$(s - s_0)/p$	s по II NaCl
0	0	$9983 = S_0$	—	—
0,5	1,60	10097	71,25	10096,2
1	3,15	10207	71,11	10206,9
2	6,10	10421	71,80	10420,5
4	11,50	10820	72,78	10821,1
6	16,32	11188	73,84	11189,3
8	20,64	11527	74,81	11527,8

Начиная с n = 1 (как у H^2SO^4), вплоть до n = 10, частные $(s - s_0)/p$, следовательно и производные ds/dp оказываются и здесь выражаемыми прямой линией: $(s - s_0)/p = 70{,}409 + 0{,}2150p$, а потому

$$\text{II NaCl} \ldots\ldots s = 9983 + 70{,}409p + 0{,}215p^2(20°/4°).$$

Разность гипотезы от опытных данных и здесь не превосходит десятитысячных, т. е. находится в пределе погрешностей наблюдения.

Парабола NaCl весьма близка к той, которая для серной кислоты означена II, а потому она означена II NaCl, тем более, что для 1,6% дробь ds/dp вышла большей, чем для 3,15%, так что быть может при начале растворимости здесь так же, как у серной кислоты, уд. веса следуют другой параболе I, но недостаток подробных и точных данных препятствует возможности установить здесь это обстоятельство с уверенностью.[1] По той же причине и по разноречию данных для n = 10 и n = 11 я не вхожу в рассмотрение растворов, близких к насыщению. Для них, вероятно, нужна еще парабола. Во всяком случае, однако, для наибольшей массы лучших наблюдений, гипотеза прямолинейности производных ds/dp оказалась применимой в растворах поваренной соли. В следующей главе рассмотрим применимость нашей гипотезы к классическому примеру спиртовых растворов.

---

[1] Данные Розетти (§ 25) дают около воды (0,5 — 6%) числа, изменяющиеся неправильно, а потому не могущие служить для решения вопроса.

Не входя в более обширный ряд подобных сличений, необходимый для проверки значения разбираемой гипотезы, что будет делаться в следующих главах, я считаю необходимым рассмотреть, хотя в одном по возможности точном примере, влияние температуры на изменение вида парабол, определяющих удельные веса растворов серной кислоты, чтобы убедиться в том, что влияния этого рода, изменяя параболические коэффициенты, не изменяют существа дела. Лучшим для того примером может служить та область, к которой прилагается II парабола (§ 64), потому что в этой области (от m = 150 до m = 6 или от n = 1 до 17, или 3,5 — 47%) имеются полнейшие наблюдения Мариньяка (§ 34) и в ней определитель расширения весьма сильно меняется как с изменением состава, так и с переменой температуры. Для расследования возьмем те пять растворов, которые имеются у Мариньяка для этой области, а именно, m = 10, 15, 25, 50 и 100, и для них прежде всего сделаем сличение при 0°:

	p =	5,16	9,82	17,88	26,63	35,25
	m =	100	50	25	15	10
0° Мариньяк	S =	10372,1	10716,3	11337,0	12038,1	12757,5
0° По II	s =	10371,3	10717,1	11336,1	12038,0	12759,7

Для этих пяти концентраций, представляющих при 0° наилучшее согласие [1] данных опыта с параболой, разочтем уд. веса при 30° по данным Мариньяка:

30° Мариньяк S = 10289,1 10601,6 11173,2 11836,4 12537,5

Так как для 30°/4° уд. вес воды s_0 = 9957,7, то находим:

$(S - S_0)/p$ = 64,22 65,57 67,98 70,55 73,19

А эти числа подходят к прямой 62,669 + 2971p, дающей

64,20 65,59 67,98 70,58 73,14

А потому при 30°/4° в рассматриваемом пространстве:

$$s = 9957{,}7 + 62{,}669p + 0{,}2971p^2 \ldots \text{II}30\ ^{2}$$

Эта парабола дает следующие уд. веса:

II 30°/4° s = 10289.0 10601.8 11173.2 11837.2 12535.

S — s = +0,1 —0.2 0 —0.8 +1,7

[1] Мариньяк (§ 19) свою погрешность в s оценивает ± 2,0.

[2] Производная при 30° будет ds/dp = 62,669 + 0,5942p, следовательно, при пределе применимости (m = 6)p = 47,57, ds/dp = 90,93. Примечательно, что при 0° и при том же p она = 90,52, т. е. имеет то же почти значение. При 100° она также почти та же. Только недостаток времени не позволяет мне обследовать весь этот вопрос с подробностью.

Следовательно, при 30° параболическая зависимость приложима совершенно столь же точно к данной области растворов, как и при 0°. Для других же областей и для высших температур нет достаточно точных данных. Для указанной области я применял данные Кремерса при 100°, и параболическая зависимость (а именно, приближенно $s = 9585{,}4 + 57{,}8p + 0{,}34p^2$) оказалась удовлетворительной, но здесь уже нет той уверенности, какая существует для 0° и для 30°, а потому не может быть и поучительности. Но очевидно, что для этой области коэффициент A уменьшается, а B возрастает с повышением температуры.

В добавление к предшествующему заметим еще, что применимость параболической зависимости не утратится, если вместо безводного вещества мы возьмем водное или обратно. Так, например, вместо выражения в числе процентов нормальной серной кислоты H^2SO^4 можно взять безводную или одну из водных кислот, и все же уд. вес в данной области растворов будет выражаться параболической зависимостью. Это легко сделать очевидным в примере. В H^2SO^4 содержится 81,63% SO^3. Следовательно, умножая p (проценты H^2SO^4) на 0,8163, получим процентные содержания SO^3, которые означаем p_0, а потому, если, напр., $s = s_0 + Ap + Bp^2$, то в то же время $s = s_0 + A_0p_0 + B_0p^2_0$, где $A_0 = A \cdot 0{,}8163$ и $B_0 = B(0{,}8163)^2 = B \cdot 0{,}6664$. Но если так, то можно в данной области, начинающейся с p_1 и кончающейся при p_2, где применима парабола $s = C + Ap + Bp^2$, выразить состав количеством первого и второго (предельных) растворов. Тогда достигаются некоторые упрощения, но над ними, равно как и над другими следствиями, вытекающими из допущения предположения о прямолинейности производных и их разрыве при некоторых определенных соединениях, я не считаю пока полезным долее останавливаться, пока убеждение в общности замеченных отношений не будет подтверждено многими примерами из числа хорошо и подробно исследованных растворов.

§ 67. Теперь я постараюсь передать те основные теоретические выводы, которые представляются мне вытекающими из предшествующего рассмотрения растворов серной кислоты вообще и в частности из найденной выше прямолинейности и разорванности производных, чтобы перейти затем к заключению этой главы практическими следствиями, извлекаемыми из изучения предмета. Это потому, что наша цель двояка: содействовать развитию теории растворов, пользуясь их свойством (уд. весом), поддающимся точному измерению и анализу, и затем своим трудом я желаю доставить практике по возможности надежные табличные данные для применения уд. веса к определению состава наиболее употребимых в практике растворов, а серная кислота к числу их относится и занимает даже первоклассное положение.

Если не всякие, то громадное большинство физико-механических измеримых свойств последовательно и постепенно меняются с переменой условий и обстоятельств, напр., температуры, давления, массы, расстояний и т. п. Иной характер наблюдается в явлениях химиче-

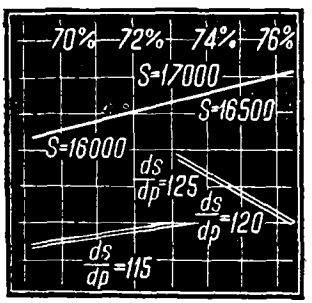
ских. Здесь всего характернее скачки, переломы и пределы, почти во всех химических отношениях выступающие на первый план, что стало ясным со времени Дальтона или познания закона кратных отношений. Растворы со своими свойствами, постепенно изменяющимися с последовательным изменением состава, представляют камень химического преткновения именно потому, что в них не признают до сих пор или не могут видеть этих переломов и скачков, химизм характеризующих, и если предел виден в насыщении, то его отсутствие в отношении таких тел, как серная кислота и вода, во всех пропорциях растворимых, устраняет на первый взгляд и последний химический признак явлений растворения. Молча признается, что в растворах всякие свойства изменяются постепенно. По этой причине я считаю особо важным перечислить здесь вновь случаи переломов и скачков, обозначенных в растворах серной кислоты, так как этим путем мне кажется утверждается лучше всего понятие о химизме растворов. Но предварительно условимся отличать два рода свойств растворов: интегральные и дифференциальные. Так, сам удельный вес (s), или удельный объем (1/s или P/s), или средний объем частиц и т. п. свойства растворов в изучаемой нами области очевидно относятся к числу интегральных свойств, или прямо наблюдаемых, или получаемых по расчету. Тогда как приращения уд. веса, отвечающие приращению состава, т. е. производные ds/dp или приращения объемов при нагревании, или определители расширения, равно как и частные $n'(s - s_0)$ или $p/(s - s_0)$ и т. п. относятся к числу свойств дифференциальных, потому что в них выражается не все явление, само по себе в природе совершающееся, а только его изменение с переменой одного или разных условий. Для перехода от этих дифференциальных свойств к интегральным часто необходимо еще добавочное постоянное, как при переходе от дифференциала к интегралу. Так, напр., для перехода от определителя расширения k к изменению объема или уд. веса с температурой необходимо знать или объем (обыкновенно принимают = 1), или уд. вес при 0°. В дифференциальных свойствах скорее чем в интегральных можно ждать уяснения задач теории растворов, потому что свойства эти очевидно освобождены от некоторых усложнений, вошедших в интегральные, и вся история точных наук показывает, что постижение сущности явлений достигается обыкновенно легче при рассмотрении дифференциальных их выражений, чем интегральных, которые вытекают из первых и обыкновенно прямую задачу исследования составляют. Во всем предшествующем изложении очевидно, что дифференциальные свойства поддаются и в отношении к растворам легчайшему, чем интегральные свойства, анализу и синтезу. Так, напр., изучая удельные веса, труднее уловить переломы, чем при изучении производных ds/dp, выступают скачки, этим переломам соответствующие. Для демонстрации или примера достаточно указать, что между 60% и 80% растворы серной кислоты, как надо думать по вышеизложенному, представляют явление перелома или встречи двух парабол III и IV, но, если сопоставить вычисленные по ним уд. веса, то перегиб не заметен:

p =	70	71	72	73	74	75	66
s =	16283	16401	16519	16639	16765	16891	17015,

а между тем в этих числах, по двум параболам разочтенным, существует перелом при 73,13%. Он сделается явным, сравнивая при тех же p величины производной ds/dp, вычисляемой по тем же параболам III и IV:

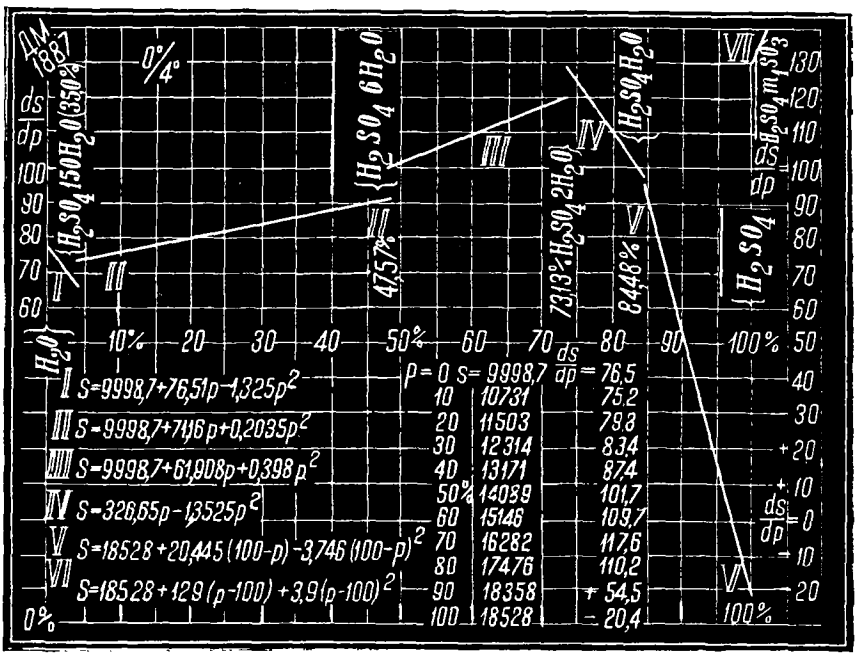
ds/dp = 117,6 118.4 119.2 120,0 126.5 123,8 121.1.

Не только очевидно, что при 73 — 74% достигается наибольшее значение ds/dp, но и возрастание до этого максимума очевидно в три раза слишком слабее, чем падение ds/dp после перехода через этот максимум. «Особая точка» состава при 73 — 74% здесь явно выступила. Это еще виднее, чем в числах на диаграмме, где уд. веса даны верхней кривой, а производные означены двойной линией, в нижней части рисунка. Хотя кривая удельных весов состоит из двух парабол, пересекающихся при 73,13%, но она имеет вид сплошной, непрерывно изменяющейся линии, особая точка здесь исчезает, явление кажется механически простым. А в дифференциальном выражении, точнее в производной, разрыв, перемена направления, скачок, словом признаки не механические, а химические, выступают с ясностью. Но и в интегральной форме, если не разрыв, то перелом или, по крайней мере, перегиб (как в избранном выше примере) существует в тех местах, которые отвечают ясным «особым точкам» дифференциальных кривых, только в опытных данных эти особенности часто исчезают из-за существования погрешностей наблюдения, а выступают эти особые точки интегральных кривых с ясностью лишь тогда, когда происходит наиболее индивидуализированное, в химическом смысле, соединение. Такие соединения при растворах встречаются редко. И серная кислота представляет особо драгоценный пример именно потому, что ее образованию отвечает огромное количество выделяющегося тепла, свидетельствующее о значительной напряженности химического сродства, действующего между SO^3 и H^2O. Наиболее индивидуализовано именно соединение частиц—одна с одной—моногидрата H^2SO^4, что не надо и доказывать в химическом смысле, потому что это общеизвестно. И эта особая точка растворов выразилась отчетливейшим образом не только в дифференциальных, но и в интегральных свойствах. Достаточно взглянуть на кривые удельных весов и объемов (§ 53) или на логарифмическую кривую (§ 52), чтобы видеть, что при p = 100 или при H^2SO^4 происходит перелом, долженствующий выразиться



Изменение уд. веса s растворов серной кислоты от 70% до 76% выражается верхнею сплошною линиею, которая составлена из двух парабол III и IV. Изменение производной ds/dp выражено двумя прямыми, начерченными двойною чертою и представляющими разрыв сплошности при 73,13%.

в производной разрывом сплошности. То же можно сказать относительно объема 100 частиц, как видно на диаграмме и указано в § 55. В дифференциальных свойствах растворов моногидрат также выступает явственнейшим образом в виде особых точек, обыкновенно в виде переломов. Это ясно видно в величине определителя расширения k



Прямолинейное изменение производных ds/dp для растворов серной кислоты. Пять прямых от 0% до 100% или до H^2SO^4 отвечают пяти параболам $s = C + Ap + Bp^2$. Для дымящей кислоты IV парабола и шестая прямолинейная производная.

(§ 37) и в изменении (§ 57) частного $p/(s - s_0)$, где моногидрату соответствует резкий перелом. Но яснейшим выражением образования моногидрата ($p = 100$, $m = 0$) служит громадный разрыв, ему отвечающий в величине производной ds/dp. В сторону водной кислоты при H^2SO^4 производная, как выше указано, отрицательна, равна — 20,4, а в сторону дымящей кислоты ds/dp положительна и = 129, т. е. при H^2SO^4 разрыв достигает 149,4. Достаточно взглянуть на прилагаемую диаграмму, на которой нанесены прямолинейные производные (ординаты ds/dp), изменяющиеся с переменою процентного содержания H^2SO^4 (абсциссы p), чтобы видеть, что ни в одном месте такого большого разрыва нет, как при H^2SO^4.

Но какой смысл имеет этот разрыв? Прежде всего — химический. Он и отвечает более твердо стоящему в химическом отношении опре-

деленному соединению между H^2O и SO^3. Частицы эти, соединяясь одна с одной, дают норму, моногидрат, проявляющийся в массе нормальных производных серной кислоты SO^2X^2, здесь $X^2 = (OH)^2$. Если бы мы не знали моногидрата по этим общим химическим отношениям, мы бы должны были его признать как особый состав, как определенное соединение, не только потому, что оно составлено простейшим образом, но и потому, что ему отвечают в растворах ясные переломы и разрывы, а они и суть признаки химического воздействия, здесь наступающего. Что же касается до ближайшего разъяснения причины разрыва в химическом смысле, то прежде всего считаю необходимым высказать, что не будь ныне никакой возможности понять причину разрыва сплошности, все же его признать необходимо, как ясный признак химизма, а потому если наше дальнейшее гипотетическое объяснение окажется не отвечающим истинной природе дела, это не должно колебать существа утверждаемого, а только должно заставить искать на место нашего другого, лучшего объяснения, которое будет опять сперва гипотезой, могущей превратиться в истину только по проверке ее приложимости к действительности и особенно тогда, когда гипотеза, разрыв сплошности объясняющая, даст следствия неожиданные и новые, опытом или наблюдением оправдываемые. Надобно ясно отличать *правду* действительности от *истины* умозаключения. Разрыв сплошности производной ds/dp есть правда, в которой легко убедиться опытом, объяснение же его причины есть гипотеза, могущая стать истиною лишь после долгих новых проверок. Так, например, группировка элементов по периодам в зависимости от атомного веса есть правда, а периодический закон был сперва гипотезой, которая мало по малу превращается в общепринятую истину только под влиянием оправдания тех неожиданных иначе следствий, которые эта гипотеза вызвала (напр., поправки величины атомных весов, изменение эквивалентности многих элементов, указание свойств не открытых еще элементов и т. п.), и под впечатлением той новой точки зрения, которую открывает гипотеза и подтверждает действительность (напр., периодическая законность физических свойств элементов и их соединений, уяснение отношений кислородных и водородных соединений элементов и т. п.). Поэтому для понимания причины разрыва сплошности ничего иного дать нельзя кроме попытки объяснения или гипотезы. Ей посвящаю я следующий параграф. Но сперва укажу на то, что убеждение в существовании разрыва производной ds/dp при моногидрате можно получить из прямого опыта. Возьмем дымящую серную кислоту и станем прибавлять к ней столько воды, чтобы происходящий раствор заключал последовательно все целые проценты моногидрата, напр., 105, 104, 103, 102, 101, 100, 99, 98 и т. д. Будем ли при этом измерять объемы или удельные веса — все равно, разрыв около 100% станет очевидным. Для удельных весов заметна будет убыль удельного веса, пока не дойдем до моногидрата, а перейдя его, заметим от прибавки воды наступающую прибыль уд. веса. Что же касается объемов, которые можно прямо наблюдать в разделенном сосуде, то происходящее выразится в следующем виде:

p =	102	101	100	99	98	
0°/4°S =	1.8802	1.8661	1.8528	1.8545	1.8554	
x[1] =	0	18.6	37.6	57.0	76,8	} г--H^2O
разность	18.6	19.0	19,4	19.8		
объем =	1000	1017.5	1035,1	1044.6	1054,8	} $см^3$
разность	17,5	17,6	9,5	10.2		

Следовательно, пока не образуется моногидрата, прибавка примерно 19 $см^3$ воды даст увеличение объема около 17,5 $см^3$, а после образования моногидрата такая же прибавка воды увеличит объем только на 10 $см^3$. Это и есть указатель перелома или разрыва сплошности, и подобными наблюдениями можно открывать разрывы сплошности, конечно, соблюдая условие постоянства температуры при каждом измерении объемов. Определениями подобного рода можно пользоваться для непосредственного наблюдения сжатия, происходящего при образовании растворов.

§ 62. Растворы суть жидкости. А жидкое состояние отличается не только подвижностью частей, но и одинаковостью притяжения во все стороны каждой доли жидкости, находящейся внутри ее массы, и явно-особым состоянием свободной поверхности. Поверхностное состояние определяет многие явления, жидкостям свойственные, особенно же упругость паров, а внутреннее состояние жидкости, не чуждое влияния поверхностного слоя (его давления), определяет преимущественным образом плотность жидкостей. Вообразим же себе две системы или два рода частиц, напр., частицы воды и частицы серного ангидрида, дающие раствор, и представим, как это в примере нашем и очевидно, что эти частицы могут не только существовать отдельно, но и образовать два, даже три или более определенные соединения. Так, здесь известны: пиросерная $H^2O^2SO^3$, моногидрат H^2OSO^3 и двугидрат $(H^2O)^2SO^3$, как самостоятельные частицы в химическом и физическом отношениях. Если же все они могут существовать самобытно, как могут быть и частицы H^2O и SO^3, то нет никакого основания, мне кажется, думать, что в подвижной и равновесной системе они не образовались и не существовали бы, притом единовременно и зависимо друг от друга. Капельно-жидкую среду нельзя представить иначе, как подобную газообразно-жидкой, т. е. в состоянии подвижного равновесия под влиянием тех условий, которые на нее действуют, а именно, под давлением не только атмосферы, среди которой она находится, но и поверхностного слоя, и под влиянием температурного состояния или запаса живой силы. А потому частицы, в эти условия поставленные, будут в постоянном друг с другом обмене. Одни соединяются в моногидрат, другие в пирокислоту, третьи в двугидрат,

---

[1] Через x обозначено число граммов воды, которое надо прибавить к литру (1000 $см^3$) дымящей серной кислоты, дающей 102% моногидрата, чтобы получить раствор данного состава p. Вес литра взятой (102%) дым. кислоты = 1880,2 г, в нем 1565,6 г SO^3 + 314,6 г H^2O, а 1880,2 г этой кислоты дадут 1917,8 г H^2SO^4 (= 1880,2 : 102/100). Следовательно, для p = 100 надо прибавить 37,6 г воды.

останется и часть свободных, что ясно по поверхностному испарению либо ангидрида, либо воды. И те частицы ангидрида, которые в данный момент и в данном месте свободны, через момент и в ином месте той же массы образуют или пирокислоту, или моно- или двугидрат. При данной массе частиц воды и ангидрида среднее количество в данный момент каждого рода частиц будет определено условиями, в которых находится масса, но если эти условия сохранятся, а относительная масса частиц воды и ангидрида изменится, переменится и количество частиц, свободных или образующих то либо другое из возможных соединений. Вообразим, что условия даны, как неизменные, и относительная масса частиц H^2O и SO^3 такова, что воды менее, чем нужно для моногидрата, но более, чем для пиросерной кислоты. Тогда частиц SO^3 свободных будет еще относительно много (оттого кислоты этого состава дымят), преобладать же будут частицы пирокислоты и моногидрата, частиц же двугидрата, а особенно воды, будет конечно мало,—они будут, так сказать, только случайно образовываться для того, чтобы тотчас же вступить во взаимодействие со свободными частицами ангидрида. Как теплотное, так и химическое подвижное равновесие не нарушится, пока условия и масса сохранятся. Но прибавим воды. Число свободных частиц SO^3 и пирокислоты будет уменьшаться, количество частиц моногидрата возрастет и будет преобладать по мере приближения к относительному равенству химических масс SO^3 и H^2O, возрастет, но мало, и число случайностей образования двугидрата и свободных молекул воды, потому что еще есть свободные частицы SO^3, которые с ними дадут пирокислоту и моногидрат. Пока прибывать будет вода, но состав еще не дойдет до моногидрата, главная перемена от прибавки массы воды будет следовательно состоять в уменьшении массы частиц пирокислоты и в увеличении массы частиц моногидрата. Такой процесс повлечет за собою известное изменение производной ds/dp. Но когда масса прибавленной воды превзойдет содержание ее в моногидрате, хотя сущность явления вся сохранится тою же (оттого интегральные свойства изменятся, но без скачка), дело изменится в ту сторону, что прибывать станут количества частиц двугидрата, а количество частиц моногидрата станет убывать. Частиц пирокислоты и тригидрата будет теперь также немного, как было мало прежде число частиц свободных SO^3 и H^2O. Следовательно, теперь процесс будет иным. Тогда преимущественно убывало число частиц пирокислоты, прибывало число частиц моногидрата, а теперь это последнее станет убывать, а прибывать будет преимущественно число частиц двугидрата, а такая разность повлечет за собою, конечно, иной род изменения в величине производной ds/dp. Оттого и произойдет разрыв сплошности в изменении этой производной при моногидрате. Но это же самое рассуждение будет справедливо и для всякого другого определенного соединения, могущего произойти от сродства частиц серного ангидрида и воды, а потому разрывы сплошности или переломы производной ds/dp будут при определенных соединениях, происходящих от воды и моногидрата. Существо их появления то же, что и при моногидрате, но интенсивность, размер

разрыва будут иными, меньшими. При моногидрате самое направление прямых, производные ds/dp выражающих, переменяется, моногидрат вообще химически самобытнее, резче выражен, оттого и разрыв, ему соответствующий, наиболее ясен и велик между всеми другими.

Другой вопрос сложнее, и для ответа на него я пока не развиваю своей гипотезы;[1] спрашивается, отчего производные прямолинейно изменяются при изменении процентного содержания частиц? Намек на сущность объяснения этого уже находится в предшествующем, но обстоятельный ответ я считаю ныне преждевременным, а потому прибавлю к предшествующему сперва несколько общих замечаний о природе образования растворов, а потом перейду к розысканию тех соединений, которые должно признать происходящими в растворах серной кислоты на основании изучения производной ds/dp.

Если принять вышеизложенное представление о причине разрыва сплошности производной при моногидрате или при других определенных соединениях, растворам отвечающих, то родится следующее представление о растворах. Устранив все касающееся до поверхности, ограничивающей жидкость (а изменения очень многие и совершаются именно на поверхности, таковы, напр., упругость паров, капиллярность, химические изменения, контактные явления), т. е. взяв массу жидкости в определенных условиях, мы должны признать, что в отличие от газов частицы жидкостей сближены, а в отличие от твердых тел легко подвижны. Сближенные и подвижные частицы, снабженные запасом живой силы, т. е. в самостоятельном движении находящиеся, подобно тому, как планеты и солнце находятся в условиях подвижного равновесия, эти частицы не могут не подлежать постоянной изменчивости или, иными словами, должны постоянно подвергаться обменному разложению или столкновению и смене частей. Такую смену давно признали для объяснения электролиза. Части одной частицы переходят в другую и первые заменяются от соседних. Это несомненно особенно для частиц сложных, в пределе температур диссоциации находящихся. Оттого-то со свободной поверхности для них идет разложение — при возможности удаления частиц, могущих освобождаться. Растворы же суть, во-первых, жидкости, во-вторых, в условиях температур диссоциации, следовательно, для них вышеуказанные условия подвижного равновесия и смены, мне кажется, не могут подлежать никакому сомнению. Растворение поэтому основывается на способности растворителя образовать диссоциирующую систему с растворенным телом, и раствор есть среда, в которой находится ассоциация частиц, образуемых системой растворителя и растворенного тела. Если есть условия для самой возможности существования всяких жидкостей, то понятно, что будут условия и для существования растворов или жидкостей как ассоциаций частиц, находящихся в подвижном равновесии. Оттого есть пределы растворимости. Но если возможных соединений несколько и они образованы в разных пропорциях.

[1] Особенно потому, что в существовании разрывов убедился над серной кислотой совершенно, а прямолинейность производных требует, по своей неожиданности, еще подтверждения над иными примерами.

или растворяемые сходны с частицами растворителя, то может быть и полная растворимость, т. е. способность во всех пропорциях образовать растворы. Газы во всех пропорциях между собой смешиваются лишь потому, что частицы их далеки друг от друга, находятся в быстром поступательном движении, и газовое состояние ограничено лишь в одну сторону, а в сторону разрежения или удаления частиц — границ нет. Твердые тела смешивают свои частицы только при том или другом виде большого подобия, особенно при изоморфном сходстве. Занимая средину между газами и твердыми, — жидкости дают растворы как по причине основного сходства (как у твердых изоморфных), так и без него (как газы), но лишь тогда, когда могут образоваться согласные движения разнородных частиц, раствор образующих, т. е. когда частицы способны соединяться в рыхлые, если можно так выразиться, диссоциирующие соединения, подобные соединениям с кристаллизационной водой. Такое соединение, заключая частицы того и другого вещества, дающего раствор, и подвергаясь в среде самой жидкости условиям распадения и нового образования — такое соединение будет подчиняться сильно и явно закону действия масс, а потому в количестве и прочности своей будет варировать при изменении температуры и состава. От образования одного или нескольких соединений зависят изменения свойств растворов, напр., сжатие, а от непрочности происходящих соединений зависит изменение в количестве частиц соединенных и форма или состав преобладающих сложных частиц. Если прибавить к этому еще частую возможность иного, кроме прямого присоединения, химического воздействия растворителя на растворенное тело, напр., двойного разложения соли с водой (ныне сомнению не подлежащего), то станет понятным, что в среде раствора должна быть *ассоциация* разнородных частиц, друг с другом химически изменяющихся,[1] сочетающихся и распадающихся, то образующих системы согласно движущиеся, как солнце со своими планетами и спутниками, то выделяющиеся из сферы притяжения и движущиеся как кометообразные единицы между систем, на них падающие и от них опять выскользающие. Диффузия, как коренное свойство растворов, их природу и образование выражающее, при этом понимается простейшим образом.

Если же частицы, раствор дающие, напр., SO^3 и H^2O, способны давать много разных соединений, тогда сложность явлений растворения станет совершенно понятной и будет ясно, что напрасно искать простоты, проходящей через всю шкалу растворения. Между данными пределами свойства раствора могут выражаться весьма простой функцией от процентного содержания, но так как в других пределах будет функция иной, потому что преобладающие внутри раствора процессы и частицы будут иными, то напрасно будет искать функцию, выражающую всю сумму наблюдаемого. Оттого попытки Юра, Томсена и т. п. не приложимы к действительности. Растворы разбиты, расчленены —

[1] Такое представление о растворах сообщено было мною в Р. Физико-Хим. Обществе (Журн. Р. Ф. Х. О. 1886, т. 4, стр. 64, а также в Berl. Ber. 1886, стр. 389).

определенными соединениями, если среди растворов они находятся. Но как пятихлористый фосфор, сам превращаясь в пар, разлагается, а в известной пропорции, не изменяя своих частиц, может оставаться в среде частиц своего продукта разложения PCl^3, так могут быть случаи образования в среде растворов таких частиц, которые к самостоятельному существованию вовсе не способны. Равно возможны и такие случаи, когда в растворах происходят лишь новые частицы одного рода, и этот случай, особо вероятный при ограниченной растворимости, в дальнейшем изложении нам вероятно встретится.

Выставляя гипотезу растворов и тесно связанную с ней гипотезу, объясняющую разрывы сплошности производных ds/dp, я не считаю ее ни законченной, ни за истину, а выставляю дело лишь в том виде, как оно сложилось в моем представлении при долговременном и возможно внимательном изучении растворов. В моем уме растворы не выделяются в область, чуждую атомических представлений, они входят вместе с обычными определенными соединениями в круг тех понятий, которые господствуют ныне в учении о влиянии масс, о диссоциации и о газах, и в то же время растворы представляют для меня самый общий случай химического воздействия, определяемого сравнительно слабыми сродствами, а потому представляют плодовитейшее поле для дальнейшего успеха химических учений и достойны внимательнейшей разработки частностей. Взяв одну из них,—удельные веса, как могущую подлежать относительно легко точному измерению, я не увлекаюсь мыслью над нею выработать полную теорию предмета, но желаю только доставить возможно тщательно разобранный материал, долженствующий внести свое уяснение в новую, еще мало уясненную область химических знаний. Поэтому обращаюсь, после сделанного отступления, к настоящему предмету моего исследования. Но предварительно считаю необходимым указать на то, что предлагаемая мною гипотеза растворов имеет свойство, принадлежащее не всяким из гипотез, могущих освещать понимание предмета. Некоторые из допускаемых гипотез, объясняя известное, давая даже возможность интерполировать или, в среде известного, — угадывать подробности, не позволяют однако эксполировать в сторону неизвестного, т. е. предугадывать ненаблюденное или вне пределов существующих наблюдений. Такие гипотезы могут держаться, но уверенности убеждению они не дают, потому что в сущности покоряются факту, как эмпирические формулы, а не обладают им. Проверка гипотез другого рода возможна при помощи именно таких следствий, которые не лежат в круге наблюденного, а однако могут быть наблюдаемы, и если наблюдения подтвердят следствие, из гипотезы вытекающее, она укрепляется и имеет стремление переходить в теорию. Но зато гипотезы этого второго рода могут и быстро новыми наблюдениями разрушаться, если их следствия не оправдаются опытом. Впрочем, судя по многим примерам истории точных наук, даже в этом случае гипотезы второго рода оказываются полезными, потому что возбуждают новые роды исследований, через которые предмет приближается к полнейшему пониманию. Предложенная здесь гипотеза растворов, как определенных

соединений, находящихся в состоянии диссоциации, относится именно к числу гипотез второго рода. Стоит эту гипотезу развить до ближайшего ее конца, и она дает следствие, доступное опыту, но до сих пор неизвестное. Действительно, если растворы A и B составляют определенные соединения $A^n B^m$, $A^r B^q$ и т. д., в состоянии диссоционного распадения, то стоит температуру понизить, и эти определенные соединения должны оказаться с определенными свойствами, подобно всяким другим соединениям, напр., или будут кристаллизоваться из смеси, более A или более B содержащей, или среди этой смеси будут оставаться жидкими. Так, если верно определены соединения $H^2SO^4 2H^2O$ и $H^2SO^4 6H^2O$, они при охлаждении должны или кристаллизоваться целиком и выделяться из более крепких и слабых растворов—в твердом кристаллическом виде, или же их подмеси будут охлаждением выделяемы в твердое состояние, а они останутся жидкими. Ныне, когда средства достигать очень низких температур уже известны и могут еще усовершенствоваться, можно подвергнуть всякие растворы сильному холоду и через полученные результаты убедиться в правде или неверности вышеизложенной гипотезы. Когда убеждение мое в отношении к значению определенных соединений в других растворах так же оправдается, как оправдалось в серной кислоте, и когда я получу возможность подвергать растворы испытанию холодом, тогда я вновь приступлю к опытам этого рода, начало же их должно видеть в том, что в 1868 г. [1] мне уже удалось показать образование из растворов поваренной соли определенного соединения $NaCl + 10H^2O$. Гутри после меня (1875) исследовал тот же предмет и назвал происходящие твердые тела *криогидратами*. Он не указал их роли и смысла в среде растворов, а потому мне придется особо обратиться к этому предмету, что я сделаю, когда получу на то возможность и когда докончу начатый разбор сведений об уд. весах растворов. В криогидратах кроется задаток проверки или опровержения выше указанной гипотезы.

§ 69. Если растворы следует рассматривать с той же точки зрения, с какой и обычные соединения, то в них прежде всего должно искать соединений и вообще реагирования частиц в простых, кратных отношениях. Следовательно, SO^3 и H^2O должны давать прежде всего следующие соединения: моногидрат H^2SO^4, а затем двугидрат H^4SO^5 и тригидрат H^6SO^6 в одной стороне, а в другой, пирокислоту $H^2S^2O^7$ и двупирокислоту $H^2S^3O^{10}$, потому что здесь отношения наиболее просты: 1 : 1; 1 : 2 и 1 : 3. Дву- и тригидрат выступают явно, а в сторону пирокислот нет достаточно полных данных. Если бы парабола VI $s = 18528 + 129(p - 100) + 3{,}9(p - 100)$ [2] была справедлива до пирокислоты $H^2S^2O^7$, то она имела бы при $0°/4°$ уд. вес = 20231, потому что для нее $p = 110{,}11$ (т. е. 100 частей ее дают 110,11 ч. моногидрата). Этот удельный вес не заключает в себе ничего невероятного, потому что при $p = 116$ $s = 20355$ (§ 50), но так как те данные, из которых извлечены коэффициенты VI параболы, подлежат еще сомнению, то

[1] Ж. Р. Ф.-Х. Общ. т. I, стр. 9 (1869).

и эксполирование их не может быть точным в численном отношении.

Двугидрат $SO^3 2H^2O = H^4SO^5 = SO(HO)^4$ характеризуется удельным весом растворов — по перелому в величине определителя расширения (§ 37), так как ему отвечает наибольшее значение k, также по наименьшему значению дроби $p/(s - s_0)$ (§ 57) и сверх того по разрыву, однако малому, близкому к перелому (§§ 65, 67) в величине производной ds/dp. Эта характеристика достаточно полна, чтобы признать по ней одной существование в растворах двугидрата, но известно, что он, кроме того, существует самостоятельно, отличнейшим образом кристаллизуясь, [1] и что многие соли, напр., $MgSO^4$ и ее аналоги, дают соответственные прочные соединения $RSO^4H^2O = RH^2SO^5$.

Тригидрат $SO^3 3H^2O = H^6SO^6 = S(OH)^6$ не только химически ожидаем, как возможный, но и отличается в растворах наибольшим сжатием на 100 объемов происходящего раствора (§§ 53, 54), наибольшим развитием тепла на 100 объемов (§ 60), а также более реальным явлением наивысшего поднятия температуры при смешении H^2SO^4 с водой (§ 60), ему отвечает наибольшее значение производной ds dp во всем пространстве от H^2O до H^2SO^4 (§ 63) и явственный разрыв этой производной (§ 65). Кроме того этот гидрат выясняется з других свойствах, напр., Бургуа (Frémy, Encyclop. chim., т. II) признает существование тригидрата на основании исследования электролиза растворов серной кислоты.

Весьма достойно внимания, что тригидрат, столь явно выраженный во многих свойствах растворов, но до сих пор неуединенный в кристаллическом состоянии, не выдается вовсе в некоторых свойствах растворов, например, в изменении определителя расширения (§ 37) или в величине $p/(s - s_0)$. То же должно сказать о семигидрате.

Два следующих, ближайших к воде, разрыва сплошности производной ds/dp установлены (§ 65) менее твердо, чем все предшествующие, и может быть самый состав им отвечающих растворов при дальнейшем изучении предмета окажется необходимым изменить. Тем не менее два разрыва от H^2O до H^6SC^6 признать должно, судя по ходу изменений удельного веса, ныне известному. При H^2SO^4 $6H^2O$ существующий разрыв довольно значителен (§ 67) и отвечает составу, в солях встречающемуся в виде $RSO^4 6H^2O$, но состав $H^2SO^4 150H^2O$ не имеет представителей в определенных соединениях серной кислоты, хотя его или к нему близкий (m от 100 до 200) состав признать должно на основании не только того, что, начиная от воды, производная сперва нисходяща, а потом восходяща, но и потому что: 1) изменение величин $p/(s - s_0)$ явно указывает на перемену направления именно для состава близкого к вышеуказанному; 2) производная ds/dp здесь достигает относительного minimum; 3) термохимические определения

[1] При его приготовлении (§ 43) у нас получались неоднократно отлично образованные кристаллы, достигающие размером до 60 *мм*, совершенно прозрачные и чистые.

Томсена (§ 59) прямо показывают, что при образовании раствора, содержащего от $H^2SO^4100H^2O$ до $H^2SO^4200H^2O$ выделяется относительно наименьшее количество тепла. По формуле Томсена при смешении $H^2SO^499H^2O$ с $100H^2O$ следует выделиться 314 калориям, а действительно выделяется только 174. Притом в слабых растворах серной кислоты Кольрауш заметил (Wiedem. Annalen 1885, т. 26, стр. 206) иные отношения гальванопроводности, чем в более крепких.

Да и вообще слабые растворы, представляя очень разрозненные частицы растворенного вещества, во многих отношениях уподобляются разъединенному состоянию веществ в состоянии газов или паров, а потому обособляются чрезвычайным образом. Их близкое соотношение с газообразным состоянием веществ давно уже обратило на них внимание [1] и ныне после превосходного исследования Вант-Гофа: Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous (par J. H. van't Hoff; Köng. Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar, 1886, т. 21, № 17)—стало несомненным. Конечно еще подлежит решению вопрос о том, как и когда совершается переход от растворов сильно разбавленных, в особом состоянии находящихся, к обычным растворам, постепенно ли или при некотором определенном составе, но для решения этого вопроса необходимы новые, возможно точные определения, которые я и предполагаю произвести, когда буду иметь для того достаточно свободного времени.

При современном состоянии сведений среди растворов серной кислоты должно признать следующие определенные соединения:

1)	H^2SO^4 $150H^2O$	(p = 3,50)	Уд. вес	$0°/4° = 10250$
2)	H^2SO^4 $6H^2O$	(p = 47,57)	„ „	$0°/4° = 13844$
3)	H^2SO^4 $2H^2O$	(p = 73,13)	„ „	$0°/4° = 16655$
4)	H^2SO^4 H^2O	(p = 84,48)	„ „	$0°/4° = 17943$
5)	H^2SO^4	(p = 100)	„ „	$0°/4° = 18528$ [2]

Этим определенным соединениям отвечают разрывы прямолинейных производных ds/dp и точки пересечения парабол, которыми выражаются промежуточные удельные веса. Убеждение в том, что действительность отвечает выводам, основанным на допущениях, лежащих в основании формул, выше предложенных, почерпывается из их согласия с данными, взятыми как исходные в § 51, как видно по сличениям, сделанным в §§ 64 и 65.

§ 70. Для практического применения представляю сличение разочтенных уд. весов с наблюденными Кольбом (§ 43), а также даются разочтенные уд. веса через 2%, которые легко сличить с регулированными, приведенными в § 63.

---

[1] Мною высказано было подобное представление в Журн. Русск. Физ.-Хим. Общ. 1884. Заседание 2 февраля 1884 г.

[2] Есть повод думать, что следующие соединения есть: $H^2SO^4SO^3$ s = 20231 (?), а затем SO^3 s = 20084 (?).

p	По Кольбу	По форм.	Разн.		p	По Кольбу	По форм.	Разн.	
13,2	1,095	1,0973	II	— 23	73,3	1,668	1,6676	IV	+ 4
39,6	1,310	1,3136		— 36	73,8	1,671	1,6740		— 30
47,9	1,387	1,3877	III	— 7	76,8	1,708	1,7110		— 30
56,0	1,474	1,4714		+ 26	79,6	1,742	1,7431		— 11
65,2	1,575	1,5727		+ 23	83,7	1,788	1,7866		+ 14
71,9	1,650	1,6508		— 8	84,4	1,795	1,7935		+ 15
72,8	1,662	1,6627		— 7	92,2	1,846	1,8460	V	0
73,1	1,666	1,6651		+ 9	100	1,857	1,8528		+ 42

В последнем столбце даны разности наблюдений и расчета в десятитысячных долях уд. веса. Наибольшие различия расчета от данных Кольба отвечают II параболе. А так как она наилучшим образом (§ 64) отвечает наблюдениям Мариньяка, Оствальда и др., то и очевидно, что причину различий должно искать в неточности наблюдений Кольба. Притом различия эти достигают около 40% 36 десятитысячных в величине уд. веса, а это показывает, что в таблице Кольба, которая основана на его наблюдениях и которою ныне пользуются очень часто в практике, есть погрешности, доходящие до 0,4% или почти до полупроцента, а потому ныне необходимо и возможно дать для практики более достоверную таблицу изменения удельного веса растворов серной кислоты с изменением состава или содержания моногидрата H^2SO^4. Что касается до применимости к данным Кольба парабол III, IV и V, то очевидно, что в наблюдениях Кольба вообще мало правильности, но сумма положительных разностей все же меньше (= + 91) суммы отрицательных разностей (= — 152), средняя же арифметическая погрешность, равная ± 16 десятитысячных, показывает, что методы Кольба мало совершенны, а потому там, где требуется хотя некоторая степень уверенности в десятых долях процента, не следует пользоваться данными этого исследователя. Так как среднее уклонение от лучших наблюдений в наших параболах не превосходит ± 2 десятитысячных, а эта величина отвечает только сотым долям процента, то десятые доли процента, определяемые по нашим формулам, должно считать твердо установленными, тем более, что и в основных нами принятых числах (§ 51) нельзя признать среднюю погрешность превосходящею сотые доли процентного содержания моногидрата.

В прилагаемой таблице даны удельные веса при 0°/4° (в пустоте) через 2% и соответственные им производные ds/dp, которые могут служить для расчета промежуточных значений. Основанием для расчета служили те шесть параболических выражений, которые даны в §§ 64 и 65. Так как средняя погрешность основных данных уд. веса (§ 51) едва ли превосходит (от 0% до 100%) ± 5 десятитысячных, то в выводе, основанном на принятых нами параболах, нельзя ждать в среднем большей погрешности, как ± 3, но для слабых растворов, содержащих менее 40%, вероятно погрешность не превосходит ± 1,

для более крепких же быть может достигает местами ± 5, считая, как мы приняли, уд. вес воды при 4° = 10000, однако же около 100% опять вероятная погрешность уменьшается и едва ли превосходит ± 2.

%	Уд. вес $\frac{0°}{4°}$	$\frac{ds}{dp}$	%	Уд. вес $\frac{0°}{4°}$	$\frac{ds}{dp}$	%	Уд. вес $\frac{0°}{4°}$	$\frac{ds}{dp}$
0	9999	76,5	**40**	13169	87,4	**80**	17476	110,2
2	10146	71,2	**42**	13344	88,3	**82**	17691	104,8
4	10287	72,8	**44**	13522	89,1	**84**	17895	99,4
6	10433	73,6	**46**	13700	89.9	**86**	18080	84,4
8	10581	74,4	**48**	13887	100.1	**88**	18234	69,5
10	10731	75,2	**50**	14089	101,7	**90**	18358	54,5
12	10882	76,0	**52**	14294	103,3	**92**	18452	39,5
14	11035	76,9	**54**	14502	104 9	**94**	18516	24,5
16	11189	77,7	**56**	14714	106,5	**96**	18550	+ 9,5
18	11346	78,5	**58**	14928	108,1	**98**	18554	— 5,5
20	11503	79.3	**60**	15146	109.7	**100**	18528	— 20,4
22	11663	80.1	**62**	15367	111.3			
24	11824	80,9	**64**	15591	112,9			
26	11986	81,7	**66**	15818	114.4			
28	12151	82,6	**68**	16049	116,0			
30	12317	83,4	**70**	16286	117,6			
32	12484	84,2	**72**	16519	119,2			
34	12653	85,0	**74**	16765	126,5			
36	12824	85 8	**76**	17013	121,1			
38	12996	86,6	**78**	17250	115,7			

Дымящая серная кислота

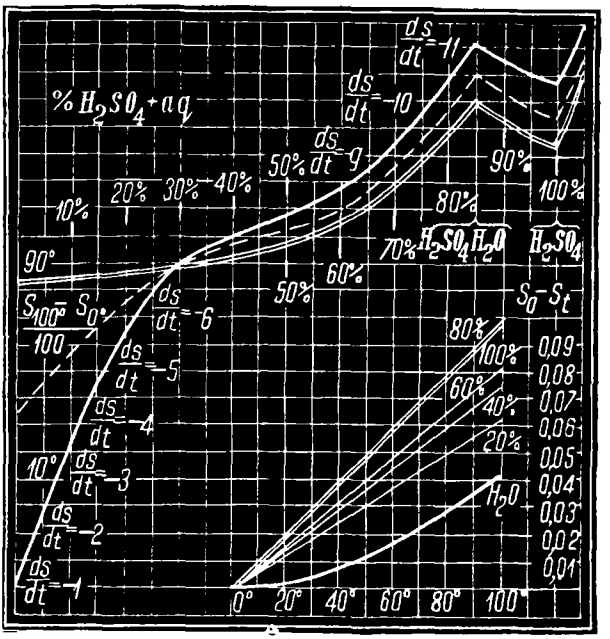
%	Уд. вес $\frac{0°}{4°}$	$\frac{ds}{dp}$
100	18528	+ 129.0
102	18802	144,6
104	19106	160,2
106	19442	175,8
108	19810	191,4

Не считая нужным останавливаться над способом пользования в практике приведенной таблицей, [1] перехожу прямо к тем величинам изменения уд. веса с температурой, которые необходимо знать в практике, если уд. вес определен не при 0°, а при некоторой другой температуре.

Если для данного раствора известен удельный вес при 0° или s_0 и определитель расширения при изменении температуры от 0° до t, то будут известны: 1) изменение уд. веса с температурой, т. е. ds/dt, 2) удельный вес s при t. Если определитель расширения постоянен, от 0° до t и = k, то $ds/dt = -s_0k$, а удельный вес при t или $s = s_0 - s_0kt$ (§ 13). Если же определитель расширения сам изменяется с температурой по уравнению $k = a + bt + ct^2 + \ldots$, где k есть определитель (не от 0° до t) при t, то при этой температуре $ds/dt = -s_0(a + bt + ct^2 + \ldots)$, а удельный вес при t или $s = s_0(1 - at - {}^1/_2bt^2 - {}^1/_3ct^3 \ldots)$. Следовательно, на основании таблицы § 37 легко найти удельные веса при t и их температурные производные ds/dt для всех растворов серной кислоты. На прила-

[1] Замечу только, что величины производных ds/dp, представляя изменение уд. веса на 1%, дают возможность по данному уд. весу определять содержание до сотых долей процента, но в сотых долях уже можно ждать погрешности против действительности, даже при совершенно точном знании уд. веса.

гаемом чертеже графически изображено изменение величин K или ds/dt для температур 10° и 90° и дано (также в десятитысячных долях уд. веса, как выражено и ds/dt и ds/dp, т. е. считая воду 4° = 10000) среднее изменение удельного веса между 0° и 100° [под знаком $(s_{100} - s_0)/100$], а снизу изображено постепенное изменение удельного веса растворов от 0° до 100° (приняв воду при 4° = 1), для p = 0,



Изменение удельного веса с температурой при различных содержаниях (p или % отложены на абсциссах) серной кислоты. Ординатами выражены производные ds/dt при 10° и 90°, а также средние изменения уд. веса на 1° от 0° до 100°. Внизу справа прямо даны разности уд. веса от 0° до t°.

20, 40, 60, 80 и 100%, чтобы показать, что для сколько-либо концентрированных растворов изменение удельного веса почти пропорционально изменению температуры, т. е. выражается почти прямыми линиями.

Для практического же применения сведений об удельном весе совершенно достаточно прямых данных об удельных весах при температурах 0°, 10°, 20° и 30°, потому что при них приходится пользоваться ареометрами или прямо удельными весами для суждения о составе. Поэтому я привожу такую таблицу, сделав расчет через 10%, так как промежуточные удельные веса легко могут быть найдены с помощью таблицы предшествующего параграфа. Удельные веса (в пустоте)

даны, считая воду при 4° за 10000 и напечатаны курсивным шрифтом в столбцах соответственных температур. В промежутках между этими цифрами в горизонтальных рядах (строках) более мелким шрифтом напечатаны те средние изменения удельного веса на 1°, которыми можно пользоваться для расчета удельных весов при других, промежуточных температурах (т. е. они близки к ds/dt). В вертикальных же рядах (столбцах) мелким шрифтом напечатаны средние величины уд. веса при изменении состава на 1% (они близки к ds/dp). При обычных случаях применения таблицы, когда требуется точность до 1/10%, можно довольствоваться указанными средними величинами изменения уд. веса по составу и температуре, но конечно в тех случаях, которые требуют особой точности, должно прибегнуть к более точному расчету. Для его облегчения, я привожу от 90% до 106% удельные веса через 2%.

Удельные веса (в пустоте) растворов серной кислоты
(считая уд. вес воды при 4° = 10000).

Содержание моногидрата H^2SO^4 (в %)	при 0°	при 10°	при 20°	при 30°
0	*9998,7*	9997,4	9982,6	9957,7
	73	70	68	66
10	*10731* — 3,3	10698 — 3,9	10659 — 4,5	10614
	77	75	78	72
20	*11503* — 5,6	11447 — 5,8	11389 — 5,9	11330
	81	80	79	78
30	*12317* — 7,3	12244 — 7,1	12173 — 6,8	12105
	85	85	84	84
40	*13169* — 7,6	13093 — 7,6	13011 — 7,6	12940
	89	91	92	91
50	*14089* — 8,2	14007 — 8,0	13927 — 7,9	13848
	105	105	104	103
60	*15146* — 9,1	15055 — 8,8	14967 — 8,7	14880
	113	113	112	111
70	*16286* — 9,9	16187 — 9,8	16089 — 9,6	15993
	119	118	118	117
80	*17476* — 10,7	17369 — 10,5	17264 — 10,5	17159
	88	88	88	88
90	*18358* — 10,8	18250 — 10,7	18143 — 10,5	18038
	47	47	48	48
92	*18452* — 10,7	18345 — 10,6	18239 — 10,4	18135
	28	32	33	33
94	*18516* — 10,7	18409 — 10,5	18304 — 10,2	18202
	17	17	18	18
96	*18550* — 10,6	18444 — 10,5	18339 — 10,1	18238
	+2	+2	+3	+3
98	*18554* — 10,5	18449 — 10,4	18345 — 10,1	18244
	−13	−13	−12	−12
100	*18528* — 10,5	18423 — 10,3	18320 — 10,0	18220
	+137	+135	+134	+132
102	*18802* — 10,9	18693 — 10,6	18587 — 10,4	18483
	152	150	149	147
104	*19106* — 11,3	18993 — 10,9	18884 — 10,8	18776
	168	166	164	163
106	*19142* — 11,7	19325 — 11,2	19213 — 11,1	19102

Кончая главу, относящуюся к такому классическому примеру растворов, какой представляет серная кислота, я считаю необходимым заметить, что даже здесь есть еще много существенных недостатков в опытных данных, и ими объясняется невозможность войти с желаемой подробностью в некоторые частности предмета, особенно со стороны влияния температуры, отношений очень разбавленных растворов, растворов близких к наибольшему сжатию и дымящей серной кислоты. Мне едва ли удастся, хотя я бы и желал, восполнить остающиеся пробелы, но наибольший интерес я вижу в слабейших растворах, за которые примусь, если получу ту свободу времени, которой мне не достает. Предлагаемому ныне труду я посвящаю те досужие отрывки времени, которые у меня остаются от прямых и косвенных обязанностей. Наблюдать же в отрывки времени — нельзя. Следовало бы также ближе рассмотреть запутанный вопрос практической ареометрии, но и его я не считаю теперь возможным касаться в том виде, в каком мне хотелось бы его поставить.

Март 1887 г.

ГЛАВА IV

РАСТВОРЫ СПИРТА C^2H^6O

§ 71. Хотя по плану этого исследования водяные растворы органических веществ отнесены к его концу, но я в этой главе рассмотрю растворы обыкновенного спирта, не только потому, что это вещество по своему содержанию в растворах исключительно измеряется в практике путем определения удельного веса, служит образцовым и давним предметом изучения, но главное потому, что ни для одного другого вещества нет столь полных, взвешенных и тщательно установленных данных. Притом спирт легче воды, а потому представляет новую область растворов, над которой можно дополнить основные методы изучения растворов, чтобы затем, руководствуясь узнанным над растворами соли, серной кислоты и спирта — итти далее прямой дорогой в деле обработки данных, касающихся множества других растворов, нашему исследованию подлежащих. Сверх этого, поводом к тому, чтобы в начале исследования особо изложить результаты, относящиеся к спиртовым растворам, служит для меня то обстоятельство, что в 60-х годах я сам посвятил много времени изучению этих растворов и изложил свои результаты в особом (докторская моя диссертация) сочинении «О соединении спирта с водою» 1865 г., а потому имею точку отправления для суждения о предмете и желаю восполнить ныне то, что 22 года тому назад мне или не желательно было излагать, или я еще не мог по тем или другим причинам, или, наконец, что было мне тогда неясно и неизвестно. Во всяком случае настоящее мое исследование есть ничто иное, как продолжение прежнего, и в два десятка лет мысли, внушенные прежней работой и ее вызвавшие, — меня не оставляли и продолжали развиваться. Уверенности мысль и теперь еще не получила, окончательного суждения сказать и ныне не решусь, но откладывать свод накопившегося не смею, потому что предмет считаю имеющим живое значение в практике и теории предмета, а жизнь течет, и надо ясно видеть, что в ограниченное время не успеть самому доделать все то, что бы хотел, и следует поэтому выпускать незаконченное, чтобы облегчить иным пути к достижению — чрез познание природной правды — тех истин, которые дают возможность обладания предметом и рисуют неизвестное столь же ясно — как знакомое, ожидаемое — как настоящее. Мои не установившиеся еще суждения не более как гипотезы и не для них одних мне желательно успеть сказать недосказанное,

Весовое количество		Безводного спирта в 100 ч. по весу	Удельный вес водяного спирта, по данным Гильпина (1792 г.), в пустоте, вода 4° = 10000 при				Удельный вес при t в пустоте, считая воду при 4° = 10000
спирта	воды		0°/40°	10°/40°	20°/40°	30°/40°	$St = S_0 + At + Bt^2$
100	0	p = **89,10**	8374,6	8291,8	8206,2	8118,0	$8374,6 - 8,14\,t - 0,014\,t^2$
100	5	**84,86**	8481,2	8401,8	8316,0	8228,0	$8484,2 - 8,15\,t - 0,013\,t^2$
100	10	**81,00**	8580,2	8497,9	8412,7	8324,6	$8580,2 - 8,10\,t - 0,014\,t^2$
100	15	**77,48**	8666,5	8583,8	8498,5	8411,1	$8666,5 - 8,16\,t - 0,011\,t^2$
100	20	**74 25**	8742,7	8661,1	8576,8	8489,6	$8742,7 - 8,02\,t - 0,014\,t^2$
100	30	**68,54**	8876,3	8796,1	8713,2	8626,7	$8796,1 - 7,87\,t - 0,015\,t^2$
100	40	**63,64**	8989,5	8910,3	8827,9	8742,6	$8989,5 - 7,78\,t - 0,015\,t^2$
100	50	**59 40**	9086,3	9008,7	8927,2	8843,3	$9086,3 - 7,60\,t - 0,017\,t^2$
100	60	**55,69**	9168,7	9092,2	9012,1	8929,0	$9168,7 - 7,48\,t - 0,017\,t^2$
100	70	**52 41**	9240,1	9164,6	9086,0	9003,8	$9240,1 - 7,39\,t - 0,016\,t^2$
100	80	**49 50**	9302,9	9228,0	9150,6	9069,8	$9302,9 - 7,35\,t - 0,014\,t^2$
100	90	**46 89**	9358,0	9283,0	9207,7	9128,2	$9358,0 - 7,27\,t - 0,013\,t^2$
100	100	**44 55**	9406,1	9333,8	9258,7	9180,2	$9406,1 - 7,08\,t - 0,015\,t^2$
90	100	**42 20**	9451,6	9381,5	9308,0	9231,2	$9451,6 - 6,84\,t - 0,017\,t^2$
80	100	**39,60**	9501,4	9433,1	9361,7	9286,7	$9501,4 - 6,67\,t - 0,016\,t^2$
70	100	**36 69**	9552,4	9487,4	9418,9	9346,1	$9552,3 - 6,30\,t - 0,019\,t^2$
60	100	**33,41**	9605,9	9544,9	9480,4	9411,5	$9605,9 - 5,88\,t - 0,020\,t^2$
50	100	**29,70**	9657,6	9604,0	9545,0	9481,1	$9657,3 - 5,10\,t - 0,026\,t^2$
40	100	**25,46**	9706,6	9662,1	9611,5	9554,9	$9706,7 - 4,15\,t - 0,030\,t^2$
30	100	**20 56**	9751,3	9719,5	9679,7	9632,1	$9751,3 - 2,78\,t - 0,040\,t^2$
20	100	**14,85**	9800,4	9782,9	9754,3	9715,8	$9800,4 - 1,23\,t - 0,053\,t^2$
15	100	**11,62**	9831,4	9820,2	9796,8	9763,3	$9831,4 - 0,57\,t - 0,057\,t^2$
10	100	**8,10**	9871,1	9865,3	9846,2	9817,1	$9871,2 + 0,01\,t - 0,061\,t^2$
5	100	**4,24**	9924,5	9922,2	9906,5	9880,1	$9924,4 + 0,40\,t - 0,063\,t^2$
0	100	**0**	9998,5	9997,3	9982,1	9956,9	$9998,8 + 0,56\,t - 0,067\,t^2$

а для того, чтобы передать материал, давно мной собираемый, и чтобы извлечь из него по возможности несомненную правду.

История предмета изложена в указанном моем сочинении, и я могу прямо излагать результаты, достигнутые до моего исследования, затем мной самим, а потом новейшие, чтобы перейти затем к выводам, которые мне кажутся ныне возможными.

Начинать должно, конечно, с работ Гильпина 1792 г., потому что полнее их нет других и поныне. Прямые данные опыта (Philos. Trans., т. XXXII, 1792, статья Благдена, перепечатка в т. XVII, 1809, стр. 263 и в моем соч. «Соединение спирта с водою», стр. 11 и 12) я перечислил, во-первых, исправив уд. веса на взвешивание в воздухе, во-вторых, относя к воде при наибольшей плотности, а именно, считая воду по 4° = 10000, в третьих, приняв состав исходного спирта Гильпина за содержащий 89,10% безводного [1] спирта и, в четвертых, вычислив температурное изменение удельных весов по формуле $S_t = S_0 + At + Bt^2$, потому что такая параболическая формула оказалась достаточной для выражения удельных весов с точностью не менее, чем ± 2, а такую погрешность, конечно, должно подозревать в данных Гильпина. Очевидно, что эти последние сведения прямо дают определитель расширения k, потому что $он = -ds/(dtS_0)$, следовательно, $k = -A/S_0 - 2B/S_0$. Например, для смешения 100 ч. исходного спирта с 40 ч. воды, т. е. для раствора, содержащего 63,64% безводного спирта (везде, конечно, по весу) $S_t = 8989{,}5 - 7{,}78t - 0{,}015t^2$, а потому $10000\,k = 8{,}5 + 0{,}033t$. Применимость формул ограничивается пределом температуры от 0° до 30°, и следовательно здесь оправдалась (§ 38) вышеуказанная возможность для такого узкого предела температуры выражать изменение k в виде линейной зависимости от t. Даже для слабейших растворов и для самой воды в пределах погрешности ± 2 достаточно точно выражать $S_t = S_0 + At + Bt^2$. Коэффициент B оказывается для крепких растворов мало изменчивым, но ощутительно влияющим на величину удельного веса. Для удобства сравнений и вывода все другие исследования, где дано изменение удельного веса с температурой, приведены в той же форме.

§ 72. Хотя Гей-Люссак не публиковал подлинных своих наблюдений, относящихся к смешению спирта с водою, а они известны только по его таблицам, назначенным для практики, но не подлежит сомнению, что он при 15° производил прямые наблюдения, отнес уд. вес к воде при 15°, поправку при взвешивании в воздухе не делал, и исходом для него служили данные, публикованные его сотрудником Коллардо в Comptes rendus 1861, т. 53, стр. 925. Удельный вес исходного (100%) спирта Гей-Люссака, равный при 15°/15° 0,7947, судя по моим исследованиям (Соед. спирта с водою, 1865), содержит 99,8% спирта. Гей-Люссак дает объемные проценты v, и если бы его стопроцентный спирт был безводным, то объемному проценту v отвечал бы весовой процент $p' = v\,0{,}7947/d$, где d есть плотность данного

[1] По данным Траллеса 89,20, по Гей-Люссаку 89,14, по Фоунсу 89,15, по Баумхауеру 89,11, по моим определениям (l. c.) 89,06.

раствора при 15°/15°, но так как стопроцентный спирт Гей-Люссака содержит только 99,8% безводного, то предшествующее число должно умножить на 0,998, чтобы получить истинное процентное содержание безводного спирта; p = p′ 0,998. Так составлена прилагаемая таблица. Уд. веса S даны, считая вес воды при 4° за 10000.

v	d15°/15°	p	S 15°/4° (p′)	v	d15°/15°	p	S 15°/4° (p′)
6	0,9916	4 80	9908 (4,81)	63	0,9073	55,08	9066 (55,19)
13	0,9833	10,49	9825 (10,51)	68	0,8956	60,22	8950 (60,34)
18	0,9782	14,59	9774 (14,62)	72	0,8857	64,48	8851 (64,61)
25	0,9711	20,42	9703 (20,46)	77	0,8726	69,99	8720 (70,13)
30	0,9657	24,64	9649 (24,69)	81	0,8617	74,56	8611 (74,71)
36	0,9581	29,80	9573 (29,86)	85	0,8502	79,29	8497 (79,45)
42	0,9491	35,17	9483 (35,17)	90	0,8346	85,53	8341 (85,70)
47	0,9404	39,64	9397 (39,72)	93	0,8242	89,49	8237 (89,67)
53	0,9289	45,25	9282 (45.34)	97	0,8086	95,14	8082 (95.33)
58	0,9185	50,08	9178 (50.18)	100	0,7947	99,80	7943 (100%)

При окончательном сличении (§ 78) я взял не истинные, вероятные (p), а те проценты, которые прямо вытекают из данных Гей-Люссака, а потому все его удельные веса немного более истинных, которые можно извлечь из его определений. Так поступил я и в других исследованиях, чтобы не давать преобладающего значения своим собственным исследованиям, при помощи которых находим истинное содержание того безводного спирта, который ныне признать должно. Однако, в этих случаях я считал невозможным вводить в общее вероятное среднее уд. веса наиболее крепких растворов, как заведомо уже неверных. Так, данные Гей-Люссака взяты только до 90% (Баумхауера до 95%). Конечно, такой прием возможен только в тех случаях, как у Гей-Люссака и Баумхауера, когда безводный спирт исследователя близок к действительности, и вводимые погрешности содержания впадают в погрешности еще возможные в определениях уд. веса. Если средняя разность p от p′ равна 0,1%, то среднее изменение уд. веса, этому содержанию отвечающее, не более 2 десятитысячных, а такую погрешность ждать в уд. весе возможно даже у такого первоклассного исследователя, как Гей-Люссак, особенно при массе необходимых определений.

Из дальнейших исследований того же предмета должно взять во внимание отличные и полные исследования Фоунса (Fownes. Philos. Trans. 1847, часть I, стр. 25) и Дринкуотера (Drinkwater. Philcs. Magazine 1848, XXXII, стр. 125—129), потому особенно, что они имели под руками несомненно безводный спирт. Данные этих ученых для плотностей d относятся к 60° Ф. и к воде той температуры, на взвешивание в воздухе не исправлены, а потому приводим их теперь в неисправленном виде, а при сводке (§ 78) поправляем, относя к 15°/4° и пустоте. Данные Фоунса суть:

p = 0	d = 10000	p = 52	d = 9135
2	9965	54	9090
4	9930	56	9047
6	9898	58	9001
8	9869	60	8956
10	9841	62	8908
p = 12	d = 9815	p = 64	d = 8863
14	9789	66	8816
16	9766	68	8769
18	9741	70	8721
20	9716	72	8672
22	9691	74	8625
24	9665	76	8581
p = 26	d = 9638	p = 78	d = 8533
28	9609	80	8483
30	9578	82	8434
32	9544	84	8382
34	9511	86	8331
36	9470	88	8279
p = 38	d = 9434	p = 90	d = 8228
40	9396	92	8172
42	9356	94	8118
44	9314	96	8061
46	9270	98	8001
48	9228	100	7938
50	9184		

Данные Дринкуотера:

p = 0	d = 10000,0	p = 4	d = 9928,3	p = 9	d = 9852,7
0,5	9990,5	5	9912,1	10	9838,9
1	9981,3	6	9896,3	49	9203,6
2	9962,9	7	9881,3	49,5	9193,0
3	9945,4	8	9866,8	100	7938,1 [1]

В 1860 году Баумхауер и Ван-Морзель произвели обширное исследование (Mémoire sur la densité, la dilatation etc de l'alcool et des mélanges d'alcool et d'eau. Amsterdam, 1860), из которого я считаю необходимым взять только сведения о среднем из двух рядов наблюдений уд. веса (в пустоте) растворов при 15°/4°, не приводя данных о расширении. (Соед. спирта с водою, стр. 26).

p = 100	15°/4° = 7941,1	p = 59,47	15°/4° = 8965,8
93,75	8123,6	54,24	9085,2
87,66	8287,3	49,11	9199,5
81,73	8439,6	44,12	9306,1
76,06	8577,9	39,23	9401,8
70,32	8712,1	34,48	9491,9
64,83	8842,8	29,86	9571,2

[1] А именно от 7938,36 до 7937,98.

p = 25,27	15°/4° = 9638 3
20,86	9695 4
16,49	9748.2
12.25	9800,6
8,07	9856,4
3.99	9919,3
0	9997,3

Привожу сверх того вывод из данных Баумхауера, введя поправку на безводный спирт, а именно, умножая все p предшествующей таблицы на 0,9986.

p = 95;	S15°/4° = 8085	p = 45;	S 15°/4° = 9287
90	8222	40	9386
85	8353	35	9481
80	8479	30	9568
75	8601	25	9641
70	8717	20	9706
65	8838	15	9766
60	8952	10	9830
55	9066	5	9902
50	9178	0	9991

В своде же данных (§ 78) взяты удельные веса, соответствующие тем процентам, которые дает сам исследователь, но только до 95%, потому что удельный вес безводного спирта ныне несомненно нельзя уже признать имеющим тот удельный вес (15°/4° = 7941), какой получен Баумхауером.

§ 73. Из моих исследований, описанных в вышеуказанном сочинении 1865 г., я беру все те, которые относятся к растворам, содержащим более 30% безводного спирта и к пределам температур неменьшим, чем от 0° до 30°. В немногих только случаях (Соед. спирта с водою, стр. 86) я привел в своем отчете данные для температур ниже 0°, а между тем для большинства растворов у меня есть (как упомянуто на стр. 4) данные для температур около — 5° и — 15°. Я их тогда не публиковал, потому что, во-первых, не во всех случаях делал эти наблюдения, а во-вторых, считал степень точности этих данных меньшею, чем от 0° до + 30°. Ныне я и эти наблюдения принял во внимание, что и указано в виде предела применимости выведенных формул (первый столбец). Так как проба показала, как и у Гильпина (§ 71), что удельные веса достаточно точно выражаются равенством:

$$S_t = S_0 - At - Bt^2,$$

то я все свои данные перечислил в этом отношении и в прилагаемой таблице даются прямо величины: S_0 (уд. вес при 0°/4°), A и B, пределы температур, к которым приложимы эти постоянные, и процентное содержание спирта. Чтобы судить об удовлетворительности таких формул возьму два примера. Для безводного спирта (стр. 80. Соед. спирта с водою): $S_t = 8062{,}5 - 8{,}34t - 0{,}003t^2$.

	— 15°	0°	+ 15°	30°
По опыту	8187,3	8062 5	7936.7	7809,6
По формуле	8186,9	8062,5	7936,7	7809,6

Для спирта, содержащего 42,033% безводного $S_t = 9456.3 - 6.80\,t - 0,0.8\,t^2$.

По опыту	9553,7	9456,3	9349.8	9236,0
По формуле	9554,3	9456,3	9350,3	9236,1

Различие расчета от действительности нигде не превосходит ± 1,8, а для температур от 0° до 20° обыкновенно менее ± 0,5, а потому формулы выражают действительность наблюдений и могут применяться, как прямые данные наблюдений, в которых для температур 0° и 15° едва ли где-либо погрешность превосходит ± 1,5, а для низших и высших температур вероятно нигде не превышает ± 3,0. Среднюю вероятную погрешность своих определений при 0° и 15° я считаю ± 1, а для остальных температур ± 2.

Процентное содержание безводного спирта P	Предельные температуры (в °)	Удельный вес при t, относя к воде 4° (= 1000), в пустоте, по определению Менделеева	(Соединение спирта с водою)
35,01	0 + 30	$9578\,2 - 5\,91\,t - 0\,022\,t^2$	(стр. 105).
40,00 [1]	— 14 + 30	$9193\,3 - 5\,62\,t - 0.018\,t^2$	(83 — 87)
42,00	— 16 + 32	$9456,3 - 6,80\,t - 0\,018\,t^2$	(86. 87)
45,00 [2]	— 14 + 30	$9397,7 - 7,14\,t - 0\,014\,t^2$	(83, 84,87)
50,30	— 16 + 38	$9287,7 - 7.41\,t - 0\,016\,t^2$	(стр. 87)
53 90	0 + 30	$9209\,5 - 7,60\,t - 0\,012\,t^2$	(стр. 87)
54,64	— 12 + 30	$9192\,9 - 7.63\,t - 0\,011\,t^2$	(стр. 104)
59,73	0 + 30	$9080,4 - 7\,95\,t - 0\,006\,t^2$	(стр. 103)
64,90	— 15 + 30	$8961,7 - 7,96\,t - 0,009\,t^2$	(стр. 103)
69,87	0 + 30	$8844,9 - 7,95\,t - 0.012\,t^2$	(стр. 103)
74 93	0 + 30	$8726,1 - 8,09\,t - 0,011\,t^2$	(стр. 102)
80,12	— 12 + 30	$8600,5 - 8,06\,t - 0.015\,t^2$	(стр. 102)
85,00	— 16 + 36	$8478\,8 - 8,07\,t - 0,015\,t^2$	(стр. 98)
90,00	0 + 30	$8349\,7 - 8,14\,t - 0,014\,t^2$	(стр. 98)
95,01	— 15 + 30	$8211,6 - 8,13\,t - 0,017\,t^2$	(стр. 97)
99 04	0 + 29	$8092,3 - 8.34\,t - 0\,003\,t^2$	(стр. 97)
100,00	— 16 + 30	$8062,5 - 8,34\,t - 0,003\,t^2$	(стр. 80)

[1] Когда исследованные спирты имели близкую концентрацию, тогда я интерполированием приводил данные к одной промежуточной концентрации. Так, данные для 40% получены из наблюдений (стр. 83) для 39,890% и 40,137%.

[2] Хотя от 45% до 50,3% у меня имеются данные еще для 4 концентраций (стр. 84), но для них не было определений при — 15°, и они не вносят чего-либо нового для вывода, а потому я их, как и много других своих данных, здесь не привожу.

Эта таблица не только выражает совокупность моих определений, но и дает сравнительно легкую возможность, через интерполирование по частям, найти удельные веса и их температурные изменения при определенных процентных содержаниях безводного спирта. После интерполирования я регулировал коэффициенты A и B ($S_t = S_0 - At - Bt^2$), но уд. вес S_0 оставил не регулированным.

p = 35%	$S_t =$	9578.4 — 5.90 t — 0.022 t^2	15°/4° S = 9485,0
40		9493,4 — 6,58 t — 0 018 t^2	9390,7
45		9397.7 — 7.12 t — 0,016 t^2	9287,3
50		9294,1 — 7,43 t — 0,013 t^2	9179,7
55		9185,0 — 7,66 t — 0.011 t^2	9067.6
60		9074,3 — 7.94 t — 0,009 t^2	8953,2
65		8959 4 — 7,96 t — 0 009 t^2	8838,0
70		8841.8 — 7.97 t — 0.011 t^2	8719,8
75		8724 4 — 8 01 t — 0 014 t^2	8601,1
80		8603.5 — 8 05 t — 0 015 t^2	8479,4
85		8478 8 — 8,07 t — 0,016 t^2	8354,2
90		8349 7 — 8,12 t — 0 014 t^2	8224,8
95		8211,8 — 8,15 t — 0,011 t^2	8087,1
100		8062 5 — 8,34 t — 0,005 t^2	7936,3

В последнем столбце приведены уд. веса при 15°[1] для того, чтобы служить для свода общих сведений об изменении S по p, потому что большинство данных именно сосредоточивается около 15°. К этому своду всех наблюдений я перейду, сообщив новейшие сведения, касающиеся спиртовых растворов.

Из данных для спиртов, содержащих менее 35%, у меня есть (Соед. спирта с водою, стр. 105) только отрывочные наблюдения, для 29,897%, 24,973% и 10,035% около 15°. На основании данных Гильпина об изменении уд. веса от температуры и от перемены содержания спирта эти данные приведены к температуре 15°/4° и к целым крупным процентам (стр. 108), и для свода я беру два данных:

$$p = 30\%\ s\ 15°/4° = 9570{,}2 \text{ и } p = 25\%\ s15°/4° = 9644{,}5.$$

§ 74. В 1866 г. в отчетах Баварской Академии (Sitzungsberichte d. k. bayer. Academie d. W. B. 1866, II, стр. 327) явилось обширное исследование Рекнагеля над расширением восьми спиртовых растворов, определенного удельного веса, в широких пределах температур, а именно, от — 40 до + 46°. Результат выражен самим автором в форме равенств, показывающих изменение объемов. Температуры в этих равенствах приняты по воздушному термометру, но автор особо указал способ перевода к показаниям ртутного термо-

[1] Сличая этот вывод для 15°/4° с тем, который сделан был в 1865 г. (Соед. спирта с водою, стр. 108), видно, что различия ограничиваются такими величинами, которые находятся в пределе не только возможных в опыте погрешностей, но даже для большинства чисел в пределе неизбежных погрешностей всякого расчета.

метра,[1] а потому мы делаем за тем этот перевод, так как все другие исследования отнесены к температурам по ртутному термометру. Сам Рекнагель определил среднюю погрешность своих данных равною ± 1,28, если объем при 0° = 10000, как мы приняли. Вероятная погрешность ± 0,84. Поэтому лишь десятитысячные доли объема и удельного веса можно считать твердо установленными. Следовательно, погрешность здесь примерно такова же, как в определениях Фоунса, Дринкуотера и в моих определениях удельного веса. Состав своих спиртов Рекнагель не определял, а дал удельные их веса при 0°/4° (в пустоте), что дает возможность установить состав с достаточной степенью точности. V_0 или объем при 0° мы приняли = 10000.

0°/4° s	
1) 0,8098	$V_t = V_0 + 10{,}33\,t + 0\,0145\,t^2$ (от $-38°$ до $+27°$) $= V_0 + 10\,12\,t + 0\,0220\,t^2$ (от $+27°$ до $+46°$)
2) 0,8527	$V_t = V_0 + 9.71\,t + 0{,}0177\,t^2$ (от $-38°$ до 0°) $= V_0 + 9\,71\,t + 0{,}0177\,t^2 + 0{,}0000825\,t^3$ (от 0° до +46°)
3) 0,8762	$V_t = V_0 + 9\,28\,t + 0{,}0187\,t^2$ (от $-38°$ до 0°) $= V_0 + 9.28\,t + 0\,0192\,t^2 + 0{,}0000430\,t^3$ (от 0° до +46°)
4) 0,9061	$V_t = V_0 + 8.65\,t + 0{,}0183\,t^2$ (от $-38°$ до 0°) $= V_0 + 8{,}65\,t + 0{,}0183\,t^2 + 0{,}0000500\,t^3$ (от 0° до +46°)
5) 0,9099	$V_t = V_0 + 8.54\,t + 0{,}0180\,t^2$ (от $-38°$ до 0°) $= V_0 + 8{,}54\,t + 0{,}0200\,t^2 + 0{,}0000360\,t^3$ (от 0° до +46°)
6) 0,9440	$V_t = V_0 + 7.45\,t + 0{,}0168\,t^2 + 0{,}0000400\,t^3$ (от $-38°$ до 46°) $= V_0 + 7{,}45\,t + 0{,}0185\,t^2 + 0{,}0000730\,t^3$ (от 0 до 39°)
7) 0,9603	$V_t = V_0 + 6{,}24\,t + 0{,}0218\,t^2 + 0{,}0000424\,t^3$ (от $-38°$ до +46°)
8) 0,9710	$V_t = V_0 + 3\,85t + 0\,0297t^2 + 0{,}0001250t^2$ (от $-23°$ до +18°) $= V_0 + 2{,}93t + 0{,}1079t^2 - 0{,}001181t^3$ (от +18° до +39°)

Чтобы сделать эти данные сличимыми с другими, я поступил следующим образом. Для каждого раствора вычислены были по предшествующей таблице: 1) уд. вес при 15°/4°, чтобы по нему узнать содержание безводного спирта, руководясь твердо установленными определениями; 2) объемы при — 30°, — 10°, + 10 и + 30°, и они поправлены согласно указанию автора для приведения к ртутному термометру; 3) на основании этих данных и s 0°/4° разочтены уд. веса при четырех указанных температурах, принимая уд. вес воды

[1] Чтобы перейти к показаниям ртутного термометра следует сделать в объемах следующую поправку:

t от — 25° до — 15°, при удельном весе от 0,8 до 0,96 поправка + 1.
От + 10 до 20°, при удельном весе от 0,8 до 0.97 поправки объема — 1.
„ + 30 „ 40° „ „ „ „ 0,95 „ 0,98 „ „ — 1.
„ + 30 „ 40° „ „ „ „ 0,8 „ 0,95 „ „ — 2.

при 4° = 10000, и 4) по этим уд. весам найдены коэффициенты A и B в формуле $S_t = S_0 - At - Bt^2$; при чем взят был уд. вес S_0 при 0° тот самый, который дан Рекнагелем. Так составлена нижеприведенная таблица, очевидно могущая служить не для нахождения отношения между составом и плотностью, а только для нахождения температурных изменений уд. веса, выраженных в A и B. Чтобы показать степень применимости к делу такого расчета, беру оба крайние из исследованных спиртов и над ними покажу весь расчет в подробности.

По предшествующей таблице находим: (V_0 = 10000):

s 0°/4°	+ 15°	− 30°	− 10°	+ 10°	+ 30°
8098	V = 10158 2	V = 9703.1	9898,2	10104.8	10323,4
9710	10064,2	9907,9[1]	9965,3	10041.6	10153.1

После приведения к ртутному термометру:

8098	V = 10157	V = 9704	9898	10104	10321
9710	10064	9908	9965	10041	10152

Поэтому удельный вес при указанных температурах:

8098	s = 7973	s = 8345	8181	8015	7846
9710	9648	9800	9744	9670	9565

Первый уд. вес отвечает содержанию 98,83% безв. спирта, а так как расширение мало меняется с составом, то достаточно принять p = 98,8%. А второй спирт, по совокупности известных данных, содержит 24,6% безв. спирта по весу.

Удельные веса эти мы выражаем так:

1) p = 98,8% $S_t = 8098 - 8{,}31t - 0{,}003t^2$
8) p = 24,6% $S_t = 9710 - 3{,}81t - 0{,}031t^2$

Для убеждения в достаточности этих формул, по ним находим уд. вес:

p	− 30°	− 10°	+ 10°	+ 30°
98 8%	s = 8344 6	8180.8	8014.6	7846.0
24,6%	9796,4	9745,0	9668.8	9567.8

Разность этих чисел от вычисляемых по Рекнагелю вообще очень малая, при температурах близких к обыкновенным находится в пределе возможных погрешностей, а для растворов, содержащих более 40%, совершенно почти исчезает. Подобным же образом находим:

2) 83 2% $S_t = 8527 - 8{,}235t - 0\ 007^8t^2$
3) 73 5 $= 8762 - 8{,}066t - 0\ 0089t^2$
4) 60,5 $= 9061 - 7{,}785t - 0\ 0095t^2$
5) 58,8 $= 9090 - 7{,}730t - 0{,}0100t^2$
6) 42 8 $= 9440 - 7.035t - 0.0112t^2$
7) 33,6 $= 9603 - 5{,}985t - 0{,}0172t^2$

[1] Хотя для этого (одного) спирта у Рекнагеля наблюдения идут только до — 23°, но, экспонируя его формулу, мы, конечно, не делаем погрешности, если притом применяем результат до — 15°.

Из этих данных через интерполирование и регулирование находим следующие значения коэффициентов A и B по формуле $S_t = S_0 - A - Bt^2$.

p	A	B	p	A	B	p	A	B	p	A	B
25%	4,05	0.030	45%	7,21	0,011	65%	7,92	0,009	85%	8 25	0 007
30	5,42	0,022	50	7,47	0.010	70	8,00	0,009	90	8,30	0 006
35	6,20	0,016	55	7,65	0,010	75	8 09	0,008	95	8 31	0,004
40	6,80	0,012	60	7,79	0,010	80	8,18	0,008	100	8,32	0,002

Чтобы иметь по возможности полный материал сравнимых данных, я здесь в такой же таблице даю, через интерполирование и регулирование найденные коэффициенты A и B по данным Гильпина (§ 71).

p	A	B	p	A	B	p	A	B	p	A	B
0%	—0,56	0.067	25%	4,11	0,031	50%	7.38	0,015	75%	8 03	0 014
5	—0,31	0,(64	30	5 20	0 024	55	7,41	0,016	80	8,09	0 013
10	+0 29	0.059	35	6.09	0 019	60	7,60	0.016	85	8 12	0.012
15	1,00	0 052	40	6.66	0,016	65	7,79	0,01	90	8,15	0.011
20	2.68	0.042	45	7,11	0.014	70	7,92	0,015			

Сличая коэффициенты A, определенные из данных Рекнагеля, Гильпина и моих, видим очень большую близость, особенно около 30%, 50% и 70%. Те небольшие различия, которые существуют для 60% и 90%, не играют большой роли. Гораздо более различий в величинах B. Но так как у Гильпина и у меня предел температур уже, чем у Рекнагеля, то данным этого последнего в отношении B должно придать больший вес, как это и делаю я при своде сведений о расширении. Теперь замечу, что те различия в расширении, которые существуют между выводами из данных трех указанных наблюдателей, вообще по своему размеру незначительны, особенно для обыкновенных температур, как видно из следующего сопоставления, где даны значения $At + Bt$ для 20° и для тех процентных содержаний спирта, которые находятся в исследованиях всех трех наблюдателей:

	p =	35%	50%	60%	70%	80%	90%
Гильпин	1792	129	154	158	164	167	167
Менделеев	1865	127	154	162	164	167	168
Рекнагель	1836	130	153	160	164	167	168

Приведенные величины показывают, на сколько десятитысячных уд. вес при 20° отличается от уд. веса при 0°. Следовательно, все существующие различия показаний о расширении ограничиваются величинами, впадающими в пределы погрешностей наблюдения уд. весов. А потому можно считать, что сведения о расширении растворов спирта ныне установлены с достаточной точностью, какой недостает еще для других растворов.

§ 75. Дюпре и Педж в 1869 г., публикуя (Philos. Transact., т. 159, стр. 591) свои исследования свойств спиртовых растворов, [1] дали также таблицу изменения удельных весов (в пустоте), отнесенных к воде при наибольшей плотности. В четырех первых столбцах содержатся прямые данные авторов, а в двух последних вывод, сделанный мною, а именно: уд. вес при 15°/4° и ds/dt также при 15°. Эти выводы дают легкую возможность сличить данные Дюпре и Педжа с другими. Так, например, в величине уд. веса. 15°/4° можно видеть большое согласие с моими определениями (§ 73).

Процент спирта по весу	Уд. вес в пустоте по			Уд. вес при	Изменение уд. веса ds dt при 15°
	10°/4°	15°,5/4°	20°/4°	15°/4°	
10	9839 6	9829 8	9818,9	9830,8	— 2 07
20	9726,1	9705 4	9686,6	9707,4	— 3,95
30	9599,5	9566 6	9539,2	9569,6	— 6,03
40	9425 3	9385,4	9352,0	9389,1	— 7,33
45	9326 2	9284,6	9249,6 [2]	9288,4	— 7.66
50	9218,5	9174,5	9139 0	9178,5	— 7,95
59,77	8999,4	8954,5	8917,9	8958 6 [2]	— 8,15
69 70	8709,5	8721,9	8684,4	8726,2	— 8,51
79,81	8527 1	8479,7	8441,0	8484,0	— 8,61
89,89	8271,2	8224,0	8185,1	8228,3	— 8.61
100	7979.2	7931.7	7893,2	7936,0	— 8,60

[1] Ряд свойств наблюденных Дюпре и Педжем, выражен в прилагаемой таблице, к рассмотрению выводов из которой я ныне не считаю возможным обратиться.

	Теплоемкость	На 1000 г раствора выделяется ед. тепла	Температура кипения при 744 *мм* (в °)	Поднятие в капиллярн. трубке	Сжимаемость при давлении атмосф.
p = 0	1,0000	—	99.40	1000	0,00004774
10	1,0358	5337	90,98	691,7	4351
20	1,0436	8791	86,50	564,3	3911
30	1,0260	9596	84,01	481,9	3902
40	0,9680	8973	82.52	453,0	4347
45	0,9419	7762	81,99	437,4	4608
50	0,9063	7117	81,33	429,3	4878
60	0,8433	5452	80.47	423.0	564
70	0,7844	3764	79.61	417,6	617
80	0,7169	2495	78,84	412,9	696
90	0,6576	1540	78,01	405,4	796
100	0,6043	—	77,89	392,1	9349
при t = 13° — 60°		16° — 18°		16°	9° — 11°

Сжимаемость для 59,77; 69,70; 79,81; 89,89% переведена мною через интерполирование к 60, 70, 80 и 90%.

[2] При своде (§ 78) данных это и три следующих числа приведены к целым процентам (к 60, 70, 80 и 90%) на основании совокупности данных о ds/dp.

Производная ds/dt при 15° также довольно близка к находимой по данным других исследователей. Например, для 50% по Гильпину $ds/dt = 7{,}83$, по Менделееву 7,81, по Рекнагелю 7,77, по Дюпре и Педжу 7,95; для 80% Гил. 8,48, Менд. 8,50, Рекн. 8,42, Дюпре и Педж 8,61. Однако, во всех случаях, как здесь, у Дюпре и Педжа получились для производной ds/dt числа немногим большие, чем у других исследователей, что по всей вероятности зависит от того, что при определении удельного веса при разных температурах или в термометре или в коэффициентах расширения сосудов была какая-либо постоянная погрешность.

§ 76. Розетти, занимаясь исследованием слабых растворов, по отношению к температуре их наибольшей плотности t_m (и начала образования кристаллов льда), сделал в 1870 г. определения и для растворов спирта. Он нашел, что при содержании до 2% (по весу) спирта температура наибольшей плотности очень мало изменяется, т. е. остается почти такой же как у воды, а при большем содержании спирта она быстро возрастает:

$p =$	0,955%	5,85	7,80	9,75	—14,625
$t_m =$	$+4°,15$	$3°,17$	$+1°,82$	$-0°,19$	$-8°,48$

Эту зависимость можно, по выводу автора, выразить равенством $t_m = 4°,12 + 0{,}295p - 0{,}076p^2$, которое действительно дает числа очень близкие к опыту. Оно показывает, что около 2% (тогда $t_m = +4°,4$) достигается наибольшее повышение температуры t_m, а затем она быстро падает. По равенству Розетти следует, что при 5% $t_m = +3°,70$, при 10% $t_m = -0°,53$, при 15% $t_m = -10°,10$. Этими числами мы можем для нашей цели воспользоваться в том отношении, что, выражая $S_t = S_0 - At - Bt^2$, мы очевидно должны иметь при t_m равенство: $A = -2Bt_m$. Следовательно, при 5% $A = -7{,}400$ B, при 10% $A = +1{,}06$ B, при 15% $A = +20{,}2$ B. Из данных же Гильпина (§ 71) мы вывели (§ 74) величины A и B и по этому выводу при 5% $A = -4{,}84$ B, при 10% $A = +4{,}92$ B, при 15% $A = +19{,}23$ B. Если тождества отношений не получается, то близость очевидна, и она подтверждает в значительной мере справедливость вывода, сделанного выше из определений Гильпина. Достаточно указать на то, что для 15% мы вывели по Гильпину $S_t = S_0 - 1{,}00t - 0{,}052t^2$; а отсюда наибольшая плотность 15 процентного раствора достигается при t_m, определяемом из равенства: $0 = 1{,}00 - 0{,}104\,t_m$, откуда $t_m = -9°,62$, а по формуле Розетти $t_m = -10°,10$. Разность $0°,5$ имеет тем меньшее значение, что даже для воды Розетти принимает, вместо общепринятой $t_m = -4°,0$, температуру $-4°,12$. Для 5% по выводу из Гильпина $t_m = -2°,4$, по Розетти $-4°,8$. Здесь разность значительнее, но я не решаюсь исправлять данных Гильпина по выводу Розетти, а только желаю указать на тот род точных новых исследований, который должен уяснить и эту сторону предмета впоследствии. Замечу еще, что, судя по данным Рекнагеля, для 25% температура наибольшей плотности должна лежать около $-67°,5$, т. е. ниже предела температур его

наблюдений, а, судя по данным Розетти, при содержании 14,4% температура наибольшей плотности (— 7°,35) совпадает с температурой начала образования льда. Эта последняя при первом прибавлении спирта до 10%, как и в других случаях, понижается пропорционально количественному содержанию спирта в растворе.

Исследования Розетти показывают, что способ ($S_t = S_0 - At - Bt^2$), избранный нами для выражения влияния температуры на плотность растворов, при современном состоянии сведений об этом предмете, оказывается удовлетворительным даже для слабых растворов, а потому в дальнейшей части своей работы я стану держаться этого способа, облегчающего все расчеты и прямо связанного с теми понятиями о расширении жидкостей, которые изложены в первых главах. Если $S_t = S_0 - At - Bt^2$, то очевидно, что $ds/dt = -A - 2Bt$, а определитель расширения $k = A/S_0 + 2\,Bt/S_0$.

Не останавливаясь над некоторыми более или менее полными новейшими определениями плотности или расширений спиртовых растворов, сделанными по поводу исследования других свойств этих растворов, [1] я считаю необходимым дать отчет об одном недавнем систематическом исследовании этого предмета, сделанном в Америке для дополнения сведений об алькоголометрии.

§ 77. В американском фармацевтическом журнале (редактор Сквибб) 1884 г. [2] Скв и бб ы (Squibb) поместили отчет об обширном исследовании над безводным спиртом и его водными растворами. Безводный спирт они приготовили обычным способом (настаивая над обожженною известью, при взбалтывании), и его уд. вес оказался таким же почти, как у их предшественников. Судя по описанию приемов для определения уд. весов, они относятся к воде при 4° (мы принимаем ее опять не за 1, а за 10000), но не исправлены по отношению к взвешиванию в воздухе. Поэтому, перепечатав в первых столбцах прямые данные наблюдений Сквиббов, я в трех последних столбцах привожу те вели-

[1] Таковы, например, исследования Траубе, помещенные в Berliner Berichte 1886, стр. 880. Траубе, изучая внутреннее трение растворов, определял их состав и плотность и дал следующие уд. веса (неизвестно, приведены ли к пустоте, но прямо указано, что отнесены к воде при 4°):

p =	10	20	30	40	44	46	48%
S 20°/4° =	9822	9690	9544	9355	9270	9227	9173
Z_{20} =	85,9	121,8	149,3	161,6	161,9	160,5	159,8
p =	50	60	70	80	90	99,6%	
S 20°/4° =	9143	8913	8666	8424	8174	7906	
Z_{20} =	160,0	148,0	130,8	111,9	90,3	69,3	

В последней строке (Z_{20}) дана вязкость раствора при 20°, считая вязкость воды при 0° = 100. Для воды при 20° Z = 56,7, когда коэфф. внутр. трения $\mu = 0{,}0103$ (при 0° = 0,0182). Вероятно Траубе, при определении состава, исходил из своего крепчайшего (99,6%) спирта. Его данные для уд. веса, хотя недалеки от истины, но не могут быть считаемы за точные, сравнительно с массой других, которыми ныне можно располагать.

[2] Оригинал этого исследования, по обязательности авторов, имеется у нас в руках, и из него извлечены числа и сведения. В Chem. News, т. 51 и в рефератах Berl. Ber. 1885, стр. 103 помещен отчет о работе Сквиббов.

чины S 15°/4° (в пустоте) ds/dt и ds/dp, которые из них можно извлечь для прямой цели сличения с данными других наблюдателей. Сличение это показывает, что американские исследователи получили данные, совершенно согласные с выводом, который должно сделать по работам их предшественников. Напр., для безводного спирта при 15°/4°: Дринкуотер 7937,9, Фоунс — 7938, Менделеев — 7936,3, Дюпре и Педж — 7936,0, Сквибб — 7935,1; для 60% Фоунс — 8953, Менделеев — 8953,2, Дюпре и Педж — 8953,3, Сквибб — 8953,6. Для 15° ds/dt при 100%: Сквибб — 8,38, Дюпре и Педж — 8,60, Рекнагель — 8.38, Менделеев — 8,49. Другими словами: исследования Сквибба, не изменяя ни в чем существенные результаты прежних наблюдателей, внесли новый материал для вывода возможно правдивых сведений об изменении уд. веса растворов спирта и должны быть приняты во внимание вместе с другими достовернейшими данными.

Весовой процент спирта	Удельный вес в воздухе, относя к воде 4°			Удельный вес в пустоте	Изменение S на 1° при 15°	Изменение S на 1% при 15°
	4°	15°	25°	15°/4°	ds/dt	ds/dp
100	8025,7	7932,6	7849,6	7935.1	— 8,38	— 31,2
99	8057.9	7964,5	7880.6	7966.9	— 8,44	— 30,8
98	8087.5	7994 3	7908,9	7996,7	— 8.51	— 30,1
96	8146,7	8053 3	7970,2	8055 6	— 8.40	— 29,2
92	8259,3	8165,8	8082,3	8168,0	— 8,42	— 27,3
88	8364,9	8272,8	8188,6	8274,8	8.39	— 26,0
84	8468,1	8374,7	8290,9	8376,6	— 8,43	— 25 2
80	8568 3	8475 0	8391,5	8476 8	— 8.40	— 24.6
76	8665,5	8571,8	8489.2	8573,5	— 8.38	— 24.0
72	8760,0	8667 8	8585 0	8669.3	— 8.35	— 23,8
68	8851,6	8763,1	8680.1	8764.6	— 8 18	— 24,1
64	8947,9	8860,1	8778.6	8861.5	— 8.09	— 23,7
60	9040,1	8952.4	8871,0	8953 6	— 8.07	— 22,7
56	9129,7	9042,7	8964,0	9043 9	— 7.90	— 22 5
52	9217.7	9132,4	9054,9	9133.5	— 7.78	— 22,3
48	9304,5	9220,6	9144,1	9221,6	— 7,65	— 21,6
44	9387.5	9305,6	9231,3	9306,4	— 7.46	— 20.9
40	9465,5	9387,5	9316,8	9388.2	— 7.12	

Этими исследованиями кончается запас известных мне наиболее достоверных сведений об удельном весе растворов спирта. Обработку или свод этих данных мы располагаем засим в следующем порядке: сперва сличаем уд. веса при 15°, так как к этой температуре относится большинство наблюдений, потом сличим величины ds/dt при 15°, затем исследуем все изменение удельного веса с температурой и, наконец, сделаем выводы в виде таблиц, пригодных для практического применения.

§ 78. Так как из данных Гильпина (§ 71) уже сделан вывод ($S_t = S_0 - At - Bt^2$) относительно измерения S по t, то были сперва определены уд. веса при 15° ($= S_0 - A15 - B225$), а потом, их интерполированием по процентному составу (p), найдены уд. веса для целых процентов через 5%; наконец полученные удельные веса регулированы (§ 62). Результат в таблице дан только в десятитысячных долях уд. веса, потому что и в этих долях несомненно у Гильпина имеется погрешность. В следующем столбце даны удельные веса, таким же способом найденные из данных Гей-Люссака (§ 72). Числам этих двух наблюдателей при выводе среднего нельзя было придать одинакового «веса» с другими наблюдениями, потому уже, что безводного спирта под руками этих исследователей не было. Отступления от предварительного среднего у Гильпина однако в три раза меньше[1], чем у Гей-Люссака, а потому если вес последнего обозначить через 1, то вес данных Гильпина надо принять = 3. По отношению к данным Баумхауера должно заметить, что вес его данных средний между предшествующими. Степень точности данных Фоунса, судя по уклонениям от предварительно выведенных величин удельного веса, по крайней мере в два раза превосходит точность Гей-Люссака, а у Дринкуотера[2] еще в два раза меньше средняя погрешность, хотя число данных мало. Еще менее размер уклонений от среднего представляют данные Дюпре и Педжа и мои данные для удельного веса. А числа Сквиббов представляют, судя по средним уклонениям от среднего вывода, почти такой же вес, как данные Фоунса. По этой причине, выводя средние вероятные из совокупности данных, я умножил показания каждого исследователя на вышеупомянутые целые[3] числа («вес» наблюдений) и делил получаемую сумму на сумму весов. Хотя таким образом в среднем результате получились числа наиболее вероятные, но и в них должна существовать некоторая погрешность и притом в одних данных большая, чем в других. Так, например, для 15% из новейших исследователей, изменяющих уд. веса прежних, нет ни одного определения, а потому вероятно ему свойствен немного иной истинный уд. вес, чем дает среднее (9768). Но все же общая средняя погрешность вывода, судя по большому согласию данных, вероятно много менее ± 2, хотя в отдельных числах может быть погрешность большая этой. Судить о ней можно только по отступлению от истинного закона, управляющего изменением удельного веса с процентом состава. А такой закон еще надо открыть. Для этой-то цели, выводя вероятные средние уд. веса, я определил затем по вышеуказанному способу (§ 63) значения производной ds/dp. Они даны в последнем столбце таблицы.

---

[1] Надо не забыть, что данные Гей-Люссака не исправлены в отношении крепости его исходного спирта, как у Гильпина.

[2] Данные Фоунса и Дринкуотера (§ 72) исправлены 1) на пустоту, 2) на воду к 4° и 3) на t = 15°.

[3] Средний вес наблюдений данного исследователя определен мной только приближенно и полученные числа округлены в целые числа. Ныне я считаю необходимым изменить цифры веса, но не делаю этих изменений в уверенности, что только с открытием полного общего закона можно будет дать точные цифры.

Удельный вес S водяных растворов спирта, при 15°, считая воду при 4° за 10000, в пустоте, по весовому проценту p.

p	1792 Англ. Гильпин	1824 Франц. Гей-Люссак	1847 Англ. Фоунс	1848 Англ. Дринкуотер	1860 Голланд. Баумхауер	1865 Менделеев	1869 Англ. Дюпре-Педж	1884 Америк. Сквибб	Среднее по „весу"	$\frac{ds}{dp}$ [1]
0%	Удельный вес воды 15°/4° по § 12 принят								**9991 6**	19.04
5	9904	9905	9906	9904,0	9902	—	—	—	**9904 1**	16 02
10	9831	9832	9834	9831.0	9830	—	9830.8	—	**9831 2**	13,13
15	9768	9769	9771	—	9766	—	—	—	**9768 4**	12,12
20%	9708	9708	9710	—	9707	—	9707,4	—	**9707 9**	12.20
25	9644	9645	9646	—	9642	9644 5	—	—	**9644 3**	13,63
30	9570	9571	9573	—	9569	9570 2	9569,6	—	**9570,2**	16 00
35	9483	9486	9486	—	9483	9485 0	—	—	**9484,5**	18 14
40	9389	9392	9391	—	9388	9390,7	9389.1	9388,2	**9389 6**	19,71
45	9288	9289	9288	—	9289	9287.3	9288.4	9285,4	**9287,8**	21.13
50%	9177	9182	9180	9178.8	9180	9179,7	9178.5	9178,0	**9179 0**	22,12
55	9068	9070	9065	—	9068	9067,6	-	9066.4	**9067 4**	22.54
60	8954	8958	8953	—	8955	8953 2	8953.4	8953 6	**8953 8**	22,85
65	8839	8843	8837	—	8840	8838,0	—	8837.8	**8838 6**	23,47
70	8721	8723	8719	—	8719	8719 8	8719.1	8716 8	**8719 5**	23.73
75	8602	8606	8601	-	8603	8601,1	—	8597,6	**8601 4**	23.90
80	8480	8484	8482	—	8481	8479,4	8479.4	8476,8	**8479,8**	24 64
85	8356	8359	8355	—	8356	8354,2	—	8351.4	**8354,8**	25,40
90%	—	—	8227	—	8225	8224,8	8225,3	8222,7	**8225,0**	26 65
95	—	—	8089	—	—	8087,1	—	8084,4	**8086 9**	28 68
100	—	—	7938	7937.9	—	7936,3	7936.0	7935.1	**7936,6**	31,24

[1] Производная ds/dp для растворов спирта при p отрицательна.

Для определения производных около 0% и 100% взяты подробные данные Дринкуотера (§ 72), Сквибба и мои (Соед. спирта с водою, стр. 99 и 100). Данные Дринкуотера для слабейших спиртов по приведении к 15°/4° и после поправки на взвешивание в воздухе, отлично выражаются параболой 15°/4° $S = 9991{,}6 - 19{,}036\ p + 0{,}302\ p^2$, значение которой нигде не отличается от наблюдения более чем на 0,3, погрешность же определений конечно не менее этой величины:

	По опыту	По формуле		По опыту	По формуле
0%	9991.6	9991,6	5%	9904.0	9904,0
0.5	9982 7	9982 2	6	9888,2	9888,3
1	9973 0	9972 9	7	9873,4	9873,1
2%	9954 6	9954,7	8%	9858.9	9858,6
3	9937,1	9937,2	9	9844,9	9844,7
4%	9920.1	9920.3	10%	9831.0	9831,4

По этой формуле производная ds/dp при 0% = —19,04, [1] при 5% = = —16,02. Большое согласие полученных по формуле удельных весов Дринкуотера дают ручательство за справедливость вывода, если не вообще, то по крайней мере по отношению к производной. Данные каждого отдельного исследователя могут однако заключать систематические погрешности, которые в производной могут уменьшаться, а потому хотя отдельные наблюдения не дают полного ручательства в истине, если удовлетворяют эмпирическому выражению, они могут однако служить к приближенному выводу о производной. Но, обращаясь затем к рассмотрению изменения производной, мы будем иметь случай сличить вывод из Дринкуотера с результатом всей совокупности современных сведений.

Из данных Сквиббов (§ 77) для 88—100%, считая несомненным уд. вес безводного спирта, выводится следующая параболическая зависимость: 15°/4° $s = 7935{,}1 + 31{,}2\ (100 - p) - 0{,}25\ (100 - p)^2$. Она удовлетворяет степени точности данных, как видно из сличения:

p =	88	92	96	98	99
По Сквиббу	8274,8	8168,0	8055,6	7996,7	7966,8
По формуле	8273,5	8168,7	8055,9	7995,5	7966,1

А из формулы этой следует, что производная ds/dp при 100% = = 31,20, при 95% = 28,70.

В моем исследовании (О соед. спирта с водою, 1865) уже рассмотрен вопрос о производной от 100% до 85% и (на стр. 100) дано выражение ее для 15°/4°:

$$ds/dp = 31{,}2785 - 0{,}592\,(100 - p) + 0{,}014568\,(100 - p)^2 - 0{,}00010967\,(100 - p)^3.$$

[1] Формула, данная на стр. 118 моего соч. «О соед. спирта с водою» 1865 г., дает при p = 0 величину производной — 19,02.

Из этого выражения следует, что ds/dp при 100% = 31,28, при 95% = = 28,67. Эти величины настолько близки к вышевыведенным, что, принимая средние, мы можем надеяться избежать крупной погрешности. Эти средние и внесены в последний столбец таблицы. Сходство результата, полученного для производной ds/dp из моих исследований и Сквиббов, подтверждает сделанное выше замечание, потому что в области крепчайших спиртов уд. веса Сквиббов постоянно ниже моих, но различие наших показаний исчезает в производных. Однако я считаю необходимым высказать ясно, что близ безводного спирта величина производной сильно зависит от того уд. веса, который именно для него будет принят, тогда как производная промежуточных растворов зависит от совокупности полученных результатов, так как находится из разности уд. веса более или менее крепких растворов, а потому согласие полученных величин особенно важно в отношении к 95% спирту. Если предположим, что причиной хотя малого, но все же ощутимого различия в уд. весе безводного спирта Сквиббов, моего и других исследователей служит некоторая подмесь (воды или продуктов изменения спирта), то ее влияние на производную исчезнет уже при разбавлении водой, хотя разности в удельных весах и сохраняются в том порядке, в каком были при безводном спирте. Так, все уд. веса крепких спиртов, как и безводного спирта, у Сквиббов вышли меньше, чем у Дюпре или у меня, а эти меньше, чем у Гей-Люссака или Фоунса.

По отношению к способу нахождения производных ds/dp от 10% до 90% считаю необходимым заметить, что третьи разности (§ 63) вышли вообще очень малыми, а потому они скорее зависят от неизбежных погрешностей опыта, чем от существа дела. Поэтому с другой стороны становится вероятною возможность, как и в серной кислоте, выразить зависимость S от p параболическими функциями второго порядка, для которых третьи разности = 0. А так как вторые разности при различных концентрациях сказались различными по величине и даже по знаку (+ или —), то следовало ждать и здесь, как в серной кислоте, нескольких парабол, своей совокупностью выражающих изменение уд. веса с переменой процентного состава. Но если допустить для спирта, как для H^2SO^4, несколько парабол и прямолинейность производных, пересекающихся ли между собой или разорванных, то в местах разрыва или пересечения, очевидно — определение производных по нашему способу (§ 67) будет сопряжено с большими погрешностями, потому что способ этот предполагает сплошность функции. [1] Притом необходимо заметить, что производные, находимые из разностей (конечных), будут содержать двойную погрешность отдельных чисел; так, если в отдельных числах S есть погрешность ± 2, то в их разности погрешность может доходить до ± 4. Эти соображения необходимо иметь в виду, приступая к дальнейшему расследованию предмета.

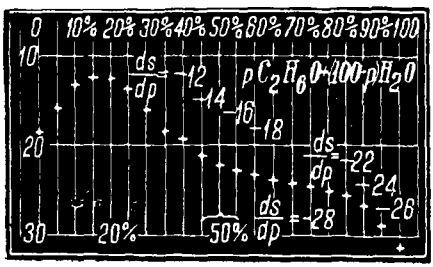
[1] Напр., 98% серной кислоты 1,8554, 102% 18802 и можно было бы думать что при 100% ds/dp близка к 62,0, а здесь разрыв и ds/dp = — 21 и 129.

Степень точности величин производных ds/dp не только там, где переменяется направление их изменения, но даже и в других местах, вообще не велика, т. е. в десятых долях (если для воды s = 10000 при 4°) производной ds/dp уже будет погрешность, если в уд. весах средняя погрешность около ± 2. Представим, что при p уд. вес определен с погрешностью + 2, при p + 5 с погрешностью —2, тогда в разности, деленной на разность p, будет погрешность ±0,8, а следовательно, такой может быть даже при благоприятнейших условиях погрешность и ds/dp. В местах же перелома или разрыва погрешность может быть еще большей. И только тогда, когда находится явная зависимость S от p — легко иметь производную с значительной степенью точности. По этой причине и могло получиться вышеуказанное согласие вывода производных (для 95% и 100%). А потому, хотя рассмотрение производных значительно облегчает изучение изменения удельных весов, нельзя для вывода законности или точного выражения опираться на величины производных, а необходимо иметь дело с самими удельными весами: как исходные данные для вывода численных отношений — дифференциальные свойства мало удобны (ошибка опыта в них может накопляться), необходимо брать свойства интегральные (§ 67), но для уразумения предмета выгоднее всего обращаться именно к дифференциальным свойствам.

§ 79. Таблица предшествующего параграфа дает легкую возможность повторить над растворами спирта все те испытания, которые мы производили над растворами серной кислоты. Над некоторыми сторонами предмета, напр., касающимися до объемов, я не остановлюсь, а перейду прямо к рассмотрению производной ds/dp, которая для растворов серной кислоты оказалась в пределе точности наблюдений состоящей из ряда прямых линий, разорванных при определенных соединениях в растворах, узнаваемых даже помимо данных о производных. Спрашивается: возможно ли применить к спиртовым растворам ту же гипотезу о прямолинейности производных и разорванности их при определенных соединениях? Вопрос тем более деликатен, что сродство спирта к воде, конечно, несравненно слабее, чем у серной кислоты, и хотя точность сведений об удельном весе больше, но величина изменений производной ds/dp несравненно меньше, чем в серной кислоте. Там ds/dp изменялось от +120 до —20, здесь же все изменение производной от —12 до —32. Эта малость изменения производной определяется, конечно, меньшим сродством, здесь действующим, а незначительность абсолютной величины производной зависит от того, что по уд. весу спирт сравнительно мало отличается от воды. Следовательно, здесь нельзя ждать ни крупных разрывов, ни быстрых или крупных перемен направления производной, видимых у серной кислоты. Сверх того, ни одно соединение спирта с водой до сих пор не известно в самостоятельном существовании, даже производные, заключающие целые частицы спирта, известны гораздо менее, чем производные, отвечающие серной кислоте. Известно однако, что многие соли образуют кристаллические соединения со спиртом, как с водой. Напр., $SnCl^4\,2C^2H^6O$ (Робике), $PtCl^4\,2C^2H^6O$ (Шютценбергер), $Mg(NO_3)^2\,6C^2H^6O$ (Ходнев)

и т. п. Известно затем, что наибольшее сжатие на 100 об. раствора и некоторые другие свойства указывают на определенный состав $C^2H^6O\ 3H^2O$ (46%), а раствор, содержащий около 17—18% спирта, при смешивании с водой дает (не сжатие) расширение, состав же этот отвечает формуле $C^2H^6O + 12\ H^2O$ (= 17,56%). С этим запасом данных мы приступаем к рассмотрению производных и к выводу затем зависимости уд. веса от состава.

На прилагаемом рисунке нанесены величины производных, считая начало координат при воде (p = 0), хотя для параллелизма с серною кислотою и солями следовало бы началом взять безводный спирт, потому что он легче воды. Тогда все производные, ныне отрицательные, вышли бы положительными, и получилось бы то сходство с серною кислотою, что около тяжелейшей части растворов — производные оказались бы наиболее быстро меняющими направление. Около воды, как мы уже видели в § 78, уд. веса отлично выражаются параболою 2-го порядка, следовательно, производная ds/dp есть прямая. Не обращая внимания на знак, величина ds/dp сперва довольно быстро падает и достигает между 15% и 20% наименьшей величины, а затем вплоть до безводного спирта возрастает. В этой восходящей ветви можно ясно видеть следы прямолинейности производных и именно три прямых: от 15—20% до 45—50%, отсюда до 80—90% и затем до 100%. Перемена уклонов и направлений производной ds/dp показывает, значит, три особые точки между 0 и 100%. Одна около $C_2H_6O\ 12H_2O$ = =17,56%, другая около $C^2H^6O\ 3H^2O$ = 46% и третья или около 83,64 = $H^2O\ 2C^2H^6O$ или около 71,875 = $C^2H^6O\ H^2O$ или ближе к 100%.



Производные ds/dp для растворов спирта суть ординаты, весов. проценты безв. спирта p — абсциссы.

Все эти составы обозначены не резко (особенно последний), а потому ближайшею нашею задачею теперь становится рассмотрение тех следствий, которые вытекают из предположения о трех вышеуказанных соединениях спирта с водою. Спрашивается, значит, можно ли выразить с желаемою степенью точности удельные веса всех растворов спирта, допустив четыре прямолинейных производных между указанными составами? Если это допущение возможно, то следует найти четыре параболы: I (начало у воды), II от 17,56 до 46%, III от 46 до 83,64 и IV от 83,64 до 100%, они должны взаимно пересекаться в указанных трех точках и выражать уд. вес с точностью, достижимою для опыта, т. е. в среднем выводе вычисленные уд. веса не должны отличаться от среднего наблюдений более ±2 или много ±3, потому что и уклонения опытных чисел от этих средних не более указанных величин. Если же наша гипотеза не применима, то изменение производной

ds/dp от 0% до 100% ясно показывает, что выразить действительную зависимость s от p нельзя простой функцией, а парабола необходима не ниже 5-го порядка, потому что в производной есть два перегиба и минимум. Это заключение согласуется с тем результатом, который получен мною в 1865 г. (Соед. спирта с водою, стр. 117), когда я захотел одною функциею выразить всю изменчивость уд. веса от содержания спирта. Формулы же подобной сложности, во-первых, не могут претендовать на какую-либо точность, во-вторых ничего не говорят существенного, а потому не подвигают знания вперед, хотя и дают возможность интерполирования, и в третьих они ничем не облегчают практическое дело, потому что расчеты по ним в конкретных случаях очень неудобны. Поэтому, если наша гипотеза об отдельных кривых, по частям выражающих изменение s по p, окажется не пригодною, надо отложить до времени всякую попытку обобщить сведения о зависимости плотности растворов от их состава. Пусть выбранные мною точки встречи отдельных кривых окажется необходимым при дальнейшем изучении предмета переместить, это не изменит существа дела, если подтвердится — на взгляд очевидная — прямолинейность производных. Я еще не окончательно убеждаю в этом утверждении, а только пытаюсь охватить дело, до сих пор анализу не поддававшееся, новым приемом, основанным на рассмотрении производных ds/dp. Они указали точки встречи парабол при трех определенных соединениях, и теперь мы должны обратиться от производных к самим удельным весам.

§ 80. За исход — берем несомненное число: уд. вес воды. Парабола I получает поэтому вид: $s = s_0$ (а оно = 9991,6) + Ap + Bp², следовательно: $(s - s_0)/p = A + Bp$. Значения A и B найдены способом наименьших квадратов из средних (§ 78) уд. весов, а затем даны параболические уд. веса:

p =	5%	10%	15%
Наблюд.	9902—9906	9830 - 9834	9766—9771
Среднее опыт.	9904,1	9831,2	9768,4
Парабола s =	9904,3	9830,2	9769,1

$$s = 9991{,}6 - 18{,}76p + 0{,}262p^2.$$

Хотя найденная парабола отличнейшим образом удовлетворяет средним табличным данным, но я не могу считать в рассматриваемой области такой результат удовлетворительным, потому что найденная парабола дает для 15% еще больший уд. вес, чем средний табличный, а в этом последнем для трех первых растворов почти вовсе нет новейших данных, а они, как видно по таблице, во всех прочих концентрациях понижают уд. веса. Дав развитие этому замечанию, я вычислил вероятные значения удельных весов при 5,10 и 15% в том предположении, что новейшие исследователи определили бы удельные веса указанных растворов, затем принял во внимание «вес» каждого данного и пришел к параболе, которую считаю гораздо более вероятной, чем предшествующая:

$$S = 9991{,}6 - 18{,}44\,p + 0{,}228\,p^2.$$

Разочтенные по ней уд. веса:

$$5\%\ s = 9905{,}2;\quad 10\%\ 9830{,}2;\quad 15\%\ 9766{,}6$$

Различие этих чисел от данных Дринкуотера и Дюпре, а также и от общего среднего для 5 и 10% равны ± 1, а для 15% = 1,8, но именно в ту сторону, в которую различия ждать должно, потому что получился меньший уд. вес, чем найденный средний. Притом найденные числа не выходят из области наблюденных и очень близки к выводу, сделанному из Гильпина в том предположении, что его исходному спирту свойствен состав, из совокупности новейших данных выводимый.

Найденная парабола, судя по выше (§ 79) изложенному, должна быть предположительно применима до 17,557% или до $C^2H^6O\ 12H^2O$. При этом составе она дает $15^c/4^\circ$ s = 9738,1. Неприменимость этой параболы далее такого предела очевидна из того, что при 20% s = = 9714,0, а среднее из определений 9707,9, а именно от 9707 до 9710, так что получаемое число вне предела опытных данных и притом оно выше среднего, а это в указанной области данных невероятно.

Так как II парабола должна пройти через точку, которой координаты суть p = 17,56 и s = 9738,1, то для нее:

$$9738{,}1 = C + A\,17{,}56 + B\,(17{,}56)^2\ .$$

А так как вообще для этой области (от $C^2H^6O\ 12H^2O$ до $C^2H^6O\ 3H^2O$): $s = C + Ap + Bp^2$, то, вычитая соответственные части обоих равенств и деля на p — 17,56, получим:

$$\frac{s - 9738{,}1}{p - 17{,}56} = A + B(p + 17{,}56).$$

Таким образом данное для 17,56% оставлено для определения из него постоянного C, когда будут известны вероятнейшие A и B.

Из 6 средних (табл. § 78) от 20 до 46% получается таким образом 6 равенств, из которых постоянные A и B нельзя уже извлекать способом наименьших квадратов, потому что погрешность дроби, составляющей первую часть последнего равенства, весьма не одинакова, если в s была одинаковая погрешность. Чем больше знаменатель (p — 17,65), тем погрешность дроби очевидно меньше, а потому «вес» дроби был принят пропорциональным ее знаменателю. Так при p = = 20 знаменатель = 2,44, а при p = 45 знаменатель = 27,44, а потому последнее данное около 11 раз точнее первого, если в уд. весе оба раза была сделана одна и та же ошибка. Полученные числа затем распределены, сообразно весу, на две или несколько групп так, чтобы сумма веса каждой группы была почти одна и та же и тогда, сличая данные каждой группы, получались почти при равном весе уравнения, из которых и определены A и B. Так как подобный прием весьма часто применяется мною в этом исследовании, то я привожу для примера весь расчет. Шесть равенств, отвечающих вышенаписанному, были:

p = 20%	— 12,38 = A + 37,56 B	Вес 2,4
25	— 12,61 = A + 42,56 B	» 7,4
30	— 13,49 = A + 47,56 B	» 12,4
35	— 14,54 = A + 52,56 B	» 17,4
40	— 15,53 = A + 57,56 B	» 22,4
45	— 16,41 = A + 62,46 B	« 27,4

Отделяя 4 первых в одну, а 2 последних в другую группу и деля на число слагаемых, имеем 2 уравнения: 1) —13,255 = A + 45,06 B и 2) — 15,97 = A + 60,06 B, откуда A = —5,10 и B = —0,1810. Но при этом вес первой группы оказался = 39,6, а второй 49,8. Для второй комбинации взято было последнее (45%) данное вместе с отвечающим 35%, а остальные вместе: 1) — 13,502 = A + 46,31 B и 2) — 15,475 = A + 57,56 B, откуда A = —5,38, B = —0,1754. Из этого видно, что такой простейший способ не вполне достаточен для уверенного определения A и B, а потому пришлось прибегнуть к делению на несколько групп, и я остановился на том, что из трех первых данных взял среднее: — 12,83 = A + 42,56 B, затем взял данное для 35% и 45%, оставив, ради возможности проверки вывода, данное для 40%. Хотя вес этих данных неодинаков (22, 17 и 27), но различия весов на столько не велики, что можно было применить способ наименьших квадратов, по которому оказалось A = —5,186 и B = = —0,1790. Если по ним найдем значение функции при 40%, то получаем — 15,49 вместо 15,53, а эта разность отвечает малозначащему изменению уд. веса, а потому найденные значения A и B можно считать удовлетворяющими совокупности данных в достаточной мере. Проверку этих величин A и B можно видеть также в сличении с производными данными в таблице (§ 78). Если $s = C + Ap + Bp^2$, то $ds/dp = A + 2Bp$, а потому:

	20%	25	30	35	40	45%
Таблица ds/dp =	— 12,2	—13,6	—16,0	—18,1	—19,7	—21,1
A + 2 Bp =	— 12,4	—14,1	—15,9	—17,7	—19,5	—21,3

Лучшего согласия, судя по способу вывода табличных значений производной, ждать было невозможно, а потому, приняв найденные A и B, должно было определить C из условия 9738,1 = C + A 17,56 + + B(17,56)², откуда C = 9884,4, а потому постоянное C не равно уд. весу воды. Следовательно, значение второй параболы:

$s = 9884{,}4 - 5{,}186\ p - 0{,}1790\ p^2$

p =	20	25	30	35	40	45%
Средн. опыт s =	9707,9	9644,3	9570,2	9484,5	9389,6	9287,8
Парабола s =	9709,1	9642,9	9567,7	9483,6	9390,6	9288,6
Разность =	— 1,2	+ 1,4	+ 2,5	+ 0,9	— 1,0	— 0,8

Хотя вычисленные уд. веса мало отличаются от средних наблюденных, но так как разности, идя от 30%, в обе стороны правильно изменяются, то я не мог счесть достигнутый результат совершенно удовлетвори-

тельным, и зная, как много он зависит от удельного веса для C^2H^6O 12 H^2O, разочтенного по вышеприведенной первой параболе, я решился вновь расчесть обе параболы, тем более, что проба расчета показала, что при чуть пониженном удельном весе для 17,56% получается удовлетворительность совпадения данных во всей области растворов от от 0% до 46%. А так как в области второй параболы более данных, чем в первой, и достоверность их выше (потому что здесь много новых согласных определений), то я начинаю теперь со второй параболы, данные же для 25—45% в среднем отличнейшим образом согласовались с моими определениями.

§ 81. Взяв (§ 78) средние данные для 20, 25, 30, 35, 40 и 45%, к ним можно применить способ наименьших квадратов, потому что вероятность возможной погрешности во всех почти одинакова. Эти данные дают:

$$s = 9869{,}4 - 4.128\ p - 0.1959\ p^2.$$

p =	20	25	30	35	40	45%
Средн. опыт.	9707,9	9644.3	9570,2	9484,5	9389.6	9287.8
Вычисл.	9708,5	9643.8	9569,3	9485,0	9390,0	9287,0
Разность	— 0.6	+ 0.5	+ 0.9	— 0.5	— 1.3	+ 0,8

Сравнение это показывает, что в области 20—45% параболическая зависимость приложима с достаточною степенью точности. Если для 40% и вышла разность — 1,3, то, во-первых, она по абсолютной своей величине невелика, а во-вторых, вычисленный уд. вес (9389,6) совершенно согласен с данными Гильпина, Дюпре и Педжа (9389), а данные других наблюдателей или немного выше, или немного ниже вычисленного.

По найденной параболе II для предполагаемой точки пересечения с I при 17,56% s = 9736,5, а потому в I параболе известны две точки: p = 17,56; s = 9736,5 и p = 0 s = 9991,6, следовательно из трех данных (5, 10 и 15%) следует найти только один коэффициент. Так найдено, что от 0% до 17,56%:

$$s = 9991{,}6 - 18{,}07\ p + 0{,}202\ p^2.$$

Эта парабола дает следующие значения уд. веса:

$$5\% = 9906{,}3; \quad 10\% = 9831{,}1; \quad 15\% = 9766{,}0.$$

Соответственные пределы наблюденных удельных весов:

9902—9906 9830—9834 9766—9771.

И хотя разности вычисления от среднего вывода доходят здесь до 2,4, но они еще не превосходят возможных погрешностей, тем более что в этой области нет более новых, друг друга подтверждающих наблюдений. Притом, как и можно было ожидать, единственное новейшее здесь наблюдение Дюпре и Педжа для 10% (s = 9830,8) отлично согласуется с найденною параболою, а для 15% она дает меньше, чем средний вывод, как и было желательно иметь (§ 80). Другими словами,

пока нет дальнейших указаний в виде точно известных парабол, пересечение I со II можно принять при 17,56%.

Таким образом, не подлежит сомнению, что современному запасу данных от 0° до 46% наша гипотеза о прямолинейности производных отвечает в достаточной мере совершенства. Не только при усовершенствовании данных, но даже и при дальнейшем улучшении вывода могут изменяться более или менее выше найденные постоянные и точка пересечения I со II, но прямолинейность производных едва ли возможно будет поколебать. [1] Убеждение в справедливости этой гипотезы возрастает по мере изучения предмета.

§ 82. Предел применимости II параболы ограничивается, по нашей гипотезе, 46% [2] и тогда 15°/4° s = 9265,0. [3] Числа эти должны определять одну точку III параболы, а потому для нее должно быть:

$$y = \frac{s - 9265{,}0}{p - 46} = A + B(p + 46).$$

Хотя применимость параболы III, судя по изменению производных (§ 79), можно признать до 83,64%, но так как производные, выводимые прямо из данных опыта (§ 63), в местах излома или разрыва могут определяться неточно, то отыщем значение предшествующей дроби (y) от 50% до 100%.

p =	50	55	60	65	70	75%
y =	21.50	— 21,96	— 22.23	— 22.44	— 22.73	— 22 88
		0,46	0,27	0,21	0,29	0,15
p =	80	85	90	95	100%	
y =	— 23.09	— 23.34	— 23.64	— 24.04	— 24.60	
	0,21	0,25	0,30	0,40	0,56	

Первые числа (y) получены при небольших значениях знаменателя (p — 46), а потому определены недостаточно верно (вес их мал), и если они изменяются неравномерно, судя по разностям, то это отнюдь не говорит против применимости здесь параболы III. Иное дело для данных, начиная с 70%. Здесь y определяются точно, и здесь очевидно постепенное возрастание разности от 0,15 до 0,56, следовательно быть может, что в эту область парабола III не распространяется, т. е. быть может, что применимость ее ограничивается составом, содержащим

---

[1] Я однако могу допустить не только то, что точка пересечения парабол лежит не при C^2H^6O $12H^2O$, а где-либо около, но даже и то, что около 17,56% окажется не излом или разрыв производной, а постепенный переход от одной прямой к другой, но и это предположение маловероятно, я его испытывал и надобности в нем не нашел.

[2] При p = 50 она дает s = 9173, а среднее из опытов 9179.

[3] Из моих данных (Соед. спирта с водою, 1865, стр. 87) выводится для 46% 15°/4° s = 9266,5, и это наводит на сомнение в точности. Прежде я думал (стр. 88), что у меня нет в среднем погрешности более ± 0,5, но ныне я полагаю, что бо́льшая погрешность хотя и мало вероятна, но возможна, даже до ± 2. В прежнем моем исследовании я опирался исключительно на свои одни определения, ныне я воспользовался всею совокупностью известных достовернейших сведений. Притом тогда я имел в виду главным образом сжатие, а ныне этот путь изучения растворов мне кажется играющим второстепенную роль.

частицу спирта на одну частицу воды C^2H^6O H^2O = 71,875%. По этой причине, не решая вопроса о верхнем пределе применимости III параболы, мы первоначально определим A и B в этой параболе по найденным значениям y для данных только от 50 до 70%. Из них получается A = —16,338, B = —0,05504, а тогда по данному для 46% C = 10133,0. Если в этой параболе ($s = 10133{,}0 - 16{,}338\,p - 0{,}05504\,p^2$) положим p = 100, то получим s = 7948,8. Так как получаемый уд. вес очень близок к безводному спирту, то невольно рождается попытка допустить прохождение III параболы через безводный спирт, для которого средний s = 7936,6. Для него y = —24,90. Следовательно, имеем — 24,60 = A + B 146. Вычитая из этого равенства те, которые отвечают 50—70%, исключаем A и находим B. Его значение:

p =	50%	55	60	65	70%
B =	—0.0620	—0.0587	—0.0592	—0.0617	—0.0623

Среднее B = —0,0608 можно было бы допустить, но правильность (при 55% минимум, а затем в обе стороны возрастание) изменения, хотя и небольшая, показывает, что либо в удельном весе 46% раствора, или в уд. весе безводного спирта есть небольшое отступление от действительности, а это заставляет вновь улучшить всю систему парабол. Но прежде чем приступить к этому улучшению, долженствующему лишь немного изменить параметры парабол, следует убедиться еще в точке пересечения III и IV парабол, а также узнать, проходит ли III через безводный спирт, и показать возможность IV параболы, потому что иначе, сделав желаемое улучшение, мы вновь можем встретиться с небольшими уклонениями, которые заставят еще искать новых улучшений и вновь перечислять все параболы. [1]

Предположим, что III парабола идет не до $2C^2H^6O + H^2O$, а до $C^2H^6O + H^2O$ = 71,875%. Это предположение имеет за себя не только вышеприведенные расчеты, но и то соображение, что здесь приходится одна частица на одну, а химическое воздействие именно и ожидается при таком простейшем отношении числа частиц. Далее предположим, что III и IV параболы, пересекаясь при 71,875%, проходят через безводный спирт. Если вытекающие следствия окажутся допустимыми, то и гипотезы можно будет принять, а это облегчает весь дальнейший расчет. Пусть III парабола есть $s_3 = s' + A_3(100-p) + B_3(100-p)^2$ и IV парабола есть $s_4 = s' + A_4(100-p) + B_4(100-p)^2$, где s' есть уд. вес безводного спирта. Обе параболы дают один уд. вес при p =

[1] Излагая весь извилистый путь гипотез и расчетов, которые я вел для получения результатов, мне желательно было между прочим показать, чем и как я убеждался в правде, мною разыскиваемой, а затем я хотел демонстрировать способ, которым и в других случаях следует, по моему мнению, поступать при исследованиях этого рода. И я надеюсь, что те, которые пойдут по пути, проходимому мною, не осудят меня за длину изложения и за то, что я лишь в одном, притом классическом примере спирта, описываю все способы получения *возможно совершенного заключения*. Иногда в других случаях мне приходилось идти таким же путем, как здесь, но я его не описываю.

= 71,875 или при q = 100 — p = 28,125, а потому из комбинации двух парабол имеем: $A_3 + B_3 28{,}125 = A_4 + B_4 28{,}125$ или $A_3 - A_4 = (B_4 - B_3) 28{,}125$. Величины A и B можно определить по производным, потому что в области III $ds/dq = A_3 + 2B_3q$, а в области IV $ds/dp = A_4 + 2B_4q$. Табличные значения (§ 78) производной можно считать установленными сколько-либо точно только вдали от начала и конца параболы, следовательно только для III параболы можно с некоторою уверенностью найти уравнение производной. Из того, что (§ 78) при 75% производная = 23,90, при 80% = 24,64 и при 85% = = 25,40, заключаем, что около 80% $ds/dq = 24{,}65$, а из значений для 85%, 90% и 95% (q = 20, 15 и 10) находим среднее при p = 90% или q = 10% $ds/dq = 26{,}91$. Из этих двух данных в области IV получаем приблизительно $ds/dq = 28{,}77 - 2.0{,}113$. Следовательно A_4 можно положить = 28,77 и B_4 и B_4 = —0,113. Подставляя в предшествующее равенство, имеем $A_3 = 25{,}59 - B_3 28{,}125$. Для определения B_3 возьмем ds/dq при 60% или q = 40, когда среднее (из p = = 55,60 и 65%) значение производной $ds/dq = 22{,}95$. Но эта производная = $A_3 + 2B_3$, 40, откуда, вместе с предыдущими, находим B_3 = = —0,051 и $A_3 = 27{,}0$. Значения эти очень близки к предшествующему вычислению ($s = 10133 - 16{,}338p - 0{,}0550\ p^2 = 7948{,}8 + 27{,}35\ q - -0{,}0550\ q^2$), которое дало $A_3 = 27{,}3$ и $B_3 = -0{,}055$, а потому продолжаем приложение сделанных гипотез. По сделанному выводу в области III $ds/dq = 27{,}0 - 0{,}102\ q$ или $ds/dp = -27{,}0 + 0{,}102\ p$, а это не далеко от выведенных в таблице производных:

p =	50	55	60	65	70
ds/dp табл.	— 22,1	— 22,5	—22,9	—23,5	—23,7
гипотезы	—21,9	—22.4	—22.9	—23.4	—23.9

Если и вышла ощутимая разность, то только по концам предполагаемой применимости параболы, а этого по существу дела ждать необходимо.

Остановимся еще на одном замечании, прежде чем перейти к дальнейшей проверке гипотез. Если в области III параболы можно принять указанные значения A_3 и B_3, то можно из уд. веса при 50% расчесть уд. вес при 46%, не зная величины C, входящей в эту параболу, потому что для 50% имеется $9179{,}0 = s = C + 27{,}0 \cdot 50 - 0{,}51 \cdot 50^2$, а для 46% или для q = 54 имеем $= C + 27{,}0 \cdot 54 - 0{,}051 \cdot 54^2$, вычитая, получаем: $s - 9179{,}0 = 27{,}0 \cdot 4 - 0{,}051 \cdot 4 \cdot 104$, откуда уд. вес при 46% = = 9266,8, а мы вывели из II параболы в начале § 82 s = 9265,0. Следовательно, принимаемые гипотезы должны служить к некоторому изменению и II параболы, которое тем настоятельнее, что мои исследования дали для 46% число 9266,5, более близкое к вычисляемому по исследуемым гипотезам, чем по параболе II. А потому, установив значение III и IV парабол, обнимающих область наиболее крепких спиртов, мы должны будем вновь перейти к области II и I парабол, исходя из уд. веса 46% спирта.

§ 83. Итак, если s′ есть уд. вес безводного спирта, то, пока нет других указаний, мы можем принять:

1) от 50 до 70% $s_3 = s' + A_3q + B_3q^2$
2) » 75 » 100% $s_4 = s' + A_4q + B_4q^2$
3) при $q = 28.125$, обе параболы пересекаются.

Из совокупности данных от P 50% до 100% должно отыскать такие значения s′, A_3, A_4,, B_3 и B_4, которые бы удовлетворили не только условиям, но и среднему выводу (§ 78) в возможной степени точности, да сверх того дали бы при 46% уд. вес, близкий к 9266,5. Таким образом в области III параболы мы имеем предельное равенство для 46% и пять, взятых из опыта, а в области IV шесть равенств по числу табличных средних величин уд. веса и еще одно равенство из условия 3-го, в сумме 13 уравнений, а неизвестных всего 5. Решение по способу наименьших квадратов очевидно возможно— строгое, но оно сопряжено с таким утомительным расчетом, что я предпочел [1] другой более скорый и не менее, думаю, точный способ, который представляет еще ту выгоду, что при нем можно все время следить за степенью уклонения результата от табличных средних данных, а их достоверность очевидно не совершенно одинакова. А именно, я предварительно решил определить величину уд. веса при $p = 71,875$ или $q = 28,125$. Возможность здесь этого пути зависит от того, что параболы III и IV имеют одно постоянное, а величины A_3 и A_4 не сильно различны. Это значит, что пересечение параболы III и IV происходит под очень острым углом и следовательно около точки пересечения расчет уд. веса по обеим параболам дает почти те же удельные веса. Но можно идти и строже различными путями. Возьмем, например, приближенные значения предшествующего параграфа. $A_3 = 27,0$ и $B_3 = -0,051$ и, пользуясь ими, найдем уд. вес при $q = 28,125$ из уд. веса при $q = 30$ ($p = 70\%$), как сделано это выше (§ 82) для 46%. Из данного для p = 70% получим искомый уд. вес s = 8674.4. Исходя из уд. веса для 75% (q = 25) и взяв приближенные вышенайденные значения $A_4 = 28,77$ и $B_4 = -0,118$, получим искомый уд. вес для 71,875% s = 8672,6. Разность вычисленных значений 1,8 не превосходит возможной в опыте погрешности, а потому средний уд. вес 8673,5 становится вероятным, но, судя по табличным данным, средняя квадратическая погрешность среднего для 70% равна $\pm 1,8$, а для 64% она $= \pm 2,5$ или в 1,4 раза более, притом и расстояние от 70% равно 1,875, а от 75% оно 3,125, т. е. в 1,7 более, а потому можно считать «вес» данного, извлеченного из 70%, в 2,4 раза большим, чем извлеченного из 75%, а потому вероятное среднее s для q = 28,125 будет: $(2,4 \cdot 8674,4 + 8672,6)/3,4 = 8673,9$.[2] Этот удельный вес я и принимаю за исходный для дальнейшего расчета.

---

[1] Тем более, что весь расчет не считал иным, как предварительным.

[2] Почти тот же результат (8674,1) получен был прямым интерполированием моих наблюдений.

Приняв это условие, имеем вместо наших двух парабол прямые:

$$y_3 = \frac{8673{,}9 - s_3}{28{,}125 - q_3} = A_3 + B_3 (q_3 + 28\ 125)$$

$$y_4 = \frac{8673{,}9 - s_4}{28{,}125 - q_4} = A_4 + B_4 (q_4 + 28{,}125).$$

Но для q = 0 обе параболы должны дать, судя по второму нашему гипотетическому условию, один и тот же уд. вес s′, следовательно:

$$\frac{8673{,}9 - s'}{28{,}125} = A_3 + B_3\, 28.125$$

$$\frac{8673{,}9 - s'}{28{,}125} = A_4 + B_4\, 28.125.$$

Если действительно обе параболы проходят через q = 0, s = s′, то все данные должны дать одно и то же значение для уд. веса s′ и притом близкое к 7936,6. Это и должно утвердить наши гипотезы, а иначе их следует видоизменить или некоторые из них бросить.

Вычитая друг из друга соответственные равенства, исключаем A_3 и A_4, а искомые означая M = 28,125 B_3 и N = 28,125 B_4, получаем:

$$z_3 = 8673{,}9 - 28{,}125\, y_3 = s' - Mq_3$$
$$z_4 = 8673.9 - 28.125\, y_4 = s' - Nq_4$$

Данные для z берем из таблицы § 78.

q_3 =	51 [1]	50	45	40	35	30
z_3 =	8029.8	8024.5	8018.1	8011.0	8000.1	7989.9
Вычисл.	8030 2	8024.1	8017.4	8009.6	8001.9	7994.2

Вычисленные величины относятся к выражению z_3 = 7946,92 + + 1,543 q.

В области IV параболы имеем также:

q_4 =	25	20	15	10	5
z_4 =	8021.4	8002.0	7990.1	7977.3	7960,0
Вычисл.	8018.8	8004.5	7990.2	7975.8	7961.5

По равенству z_4 = 7947,14 + 2,868 q. Это и предшествующее равенство найдены, принимая во внимание вес z, а так как около q = 30 вес z мал, то уклонения от расчета здесь не имеют значения. Вдали от q = 25 и 30 расчет не далеко уходит от опыта. Важнее всего для нас то обстоятельство, что обе параболы дали почти один и тот же удельный вес s′ и притом почти тот же самый (7948,8), какой получен в § 82 из данных для 50—70%. А так как при q = 0 или для безводного спирта удельный вес несомненно ниже этого, то должно считать доказанным, что парабола III не проходит через точку, безводному спирту

[1] Для q = 54 или p = 46% взят удельный вес, найденный мною 9266,5 (Соед. спирта с водою, стр. 87).

отвечающую, и сверх того, что точка пересечения парабол III и IV избрана неверно, потому что иначе нельзя допустить, чтобы IV парабола дала при q = 0 величину, далекую от 7936.

Оставляя поэтому в стороне всякие дальнейшие предположения, непосредственно из опытных средних найдем значения C, A и B в III параболе, а потом из нее пойдем в обе стороны, т. е. в сторону I и II парабол, которые надобно еще окончательно улучшить, и в сторону IV параболы, которую должно определить.

§ 84. Взяв данные [1] для 50, 55, 60, 65 и 70%, имеем из них по способу наименьших квадратов:

$$s = 10160{,}6 - 17{,}264\ p - 0.04743\ p^2$$ [2]

p =	50	55	60	65	70
§ 78 наблюд.	9179.0	9067.4	8953,8	8838.6	8719.5
Расчет	9178,8	9067.6	8954.0	8838,2	8719,7

Согласие опыта с параболой III оказалось полным, и это тем важнее, что для 50 и 60% наблюдений много, и средний вывод представляет самые согласные числа с новейшими наблюдениями. Так, для 60% данные Дюпре и Педжа, Сквиббов, мои и средние не отличаются более, как в стотысячных долях, и по параболе расчет дает такое же согласие. А потому полученную параболу можно взять за исход дальнейшему. Она дает для p = 71,875 s = 8674,7 и для p = 46% s = 9266,1. [3] Эти удельные веса можно принять за исходные для парабол IV и II, судя по тому, что развито выше. Но так как вопрос о месте пересечения парабол III и IV еще не ясен из предшествующего, то испытываем, насколько применима парабола III далее 70%. Она дает при 75% s = 8599,0, а среднее из наблюдений 8601,4, разность = 1,4 не превосходит возможных погрешностей, и даже полученное число очень близко к среднему из определений Сквиббов и моих = 8599,3. Для p = 80% III дает s = 8476,0, разность от среднего (8479,8) хотя довольно значительна, равна 3,8, но полученное число очень близко к найденному Сквиббом 8476,8, а потому допустимо, тем более, что найдено экспол ированием, ясно доказывающим, что парабола III идет далее, чем до 70%,[4] и следовательно пределом ее можно предполагать соединение $2C^2H^6O + H^2O = 83{,}63$, при нем она дает s = 8384,9. Но полученному числу нельзя особо доверять, потому что уже при 80% полу-

---

[1] В предшествующем, так сказать, пробном разыскании парабол исходом служил (§ 80) уд. вес воды и затем уд. вес 46% и безводного спирта, но проба показала, что начинать лучше всего с самой длинной параболы, где есть наибольшее число хорошо определенных растворов.

[2] При p = 100 эта парабола дает s = 7959,9.

[3] Полученный уд. вес совершенно согласен с найденным мною 9266,5.

[4] Причиной всех тех сомнений в этом обстоятельстве, которым посвящены два предшествующих параграфа, служило неверное число, найденное для уд. веса при 46%. Развивая этот пример, я имел целью не только указать путь, которым шел и рекомендую идти, но и желал разбором подробностей содействовать укреплению уверенности в основной гипотезе о прямолинейности производных между пределами определенных химических соединений.

чилось уклонение от среднего, и надо думать, что истинный уд. вес при p = 83,636 более найденного примерно на + 3.

Убедившись, с одной стороны, что парабола III никоим образом не доходит до безводного спирта, [1] а с другой, что она приложима к 75 и 80%, необходимо было узнать, где же конец приложимости? При 90% III дает еще возможное число 8222,6, так как среднее опытов 8225,0, а Сквиббы дают 8222,7. При 95% парабола III дает 8092,5, при 100% 7959,9. Оба эти числа, особенно последнее, так далеко удаляются от средних (8086,9, и 7936,3), что предел применимости надо искать близ 90%. Рассчитывая каждый раз по способу наименьших квадратов, получаем:

1) взяв, как выше, данные от 50 до 70%:

$$s = 10160{,}6 - 17{,}264p - 0{,}04743p^2.$$

Средняя арифметическая погрешность (не обращая внимания на знак) $\Delta = 0{,}24$, средняя квадратическая $\delta = \pm 0{,}8$. При 50% s = = 2178,8, при 100% s = 7959,9.

2) Взяв данные от 50% до 80%:

$$s = 10191{,}9 - 18{,}344\,p - 0{,}03823\,p^2.$$

$$\Delta = 0{,}31,\ \delta \pm 1{,}5;\ 50\% = 9177{,}9;\ 100\% = 7975{,}2.$$

3) Взяв данные от 50% до 85%:

$$s = 10166{,}6 - 17{,}549\,p - 0{,}04433\,p^2.$$

$$\Delta = 0{,}46,\ \delta = \pm 2{,}1;\quad 50\% = 9178{,}4;\quad 100\% = 7968{,}4.$$

4) Взяв данные от 50% до 90%:

$$s = 10157{,}9 - 17{,}252\,p - 0{,}04677\,p^2$$

$$\Delta = 0{,}98,\ \delta = \pm 3{,}2;\quad 50\% = 9178{,}3;\quad 100\% = 7965{,}0.$$

Если идти еще далее, то уклонения сильно растут, и, по совокупности произведенных расчетов, я полагаю, что применимость III параболы ограничивается между 85 и 90%. Главным поводом для этого служит то указание, что при расчете, включающем 90% (4), замечается быстрая перемена в знаке отступлений именно между 85% и 90%, а именно— последняя формула дает:

При	75	80	85	90%
s =	8600,9	8478 4	8353,5	8226,3
Средн. набл.	8601,4	8479,8	8354,8	8225,0
Разность	— 0,5	— 1.4	— 1,3	+ 1,3

Разности эти, конечно, сами по себе, не велики, но своей быстротой перемены указывают, что IV парабола уже пересекла III между 85

[1] Кроме того, что приведено выше, я в этом убедился прямо, взяв все данные от 50 до 100%. Вероятнейшая парабола дала большие отступления, доходящие до 13 в уд. весе.

и 90%, а малость отступления зависит только от того, что обе параболы III и IV, как мы и видели уже выше (§ 83), встречаются под очень острым углом.

В пространстве между 85 и 90% лежит из простейших определений состав $3C^2H^6O + H^2O$, которому соответствует 88,462% и, пока нет других указаний, пересечение парабол III и IV я считаю при этом проценте.

§ 85. Итак от 46% до 88,46% удельные веса отвечают одной параболе:

$$\text{III} \ldots\ldots s = 10166{,}6 - 17{,}549\,p - 0{,}04433\,p^2.$$

p	Средн. набл.	Параб. III	p	Средн. набл.	Параб. III
46%	—	9265,6	70%	8719,5	8721,0
50	9179,0	9178,4	75	8601,4	8601,1
55	9067,4	9067,3	80	8479,8	8479 0
60	8953,8	8954,1	85	8354,8	8354,7
65	8838 6	8838 6	88 462	—	8267,4

Уклонения от средних вообще очень малые, только при 70% разность 1,5, но здесь очевидно причина лежит в слишком низком уд. весе этого спирта, выведенном из данных Сквиббов. Если взять прямо среднее из остальных, то получится 8720, а определения Гильпина, разочтенные по совокупности сведений о составе его исходного спирта, дают то самое число 8721, какое дает парабола III. Притом для 65 и 75% ощутимых уклонений нет и следовательно при 70% среднее из наблюдений (8719,5) мало согласуется с остальными данными.

Убеждение в верности III параболы возрастает, когда мы обратим внимание на то, что (§ 78) средние для 50, 55 и особенно для 60% очень согласны с новейшими наблюдениями, и они выражены параболою III с полною точностью, какую только возможно ожидать. Нечего и говорить о том, что производным удовлетворяет сделанный вывод также со всей возможною точностью.

Следовательно, параболу III, как наиболее длинную (длина около 40%) и точно установленную должно принять за исходную.

Параболу IV определить теперь легко, взяв тот уд. вес (8267,4), для граничного спирта (88,462%), который дает парабола III.

$$s = 7936{,}7 + 30{,}92(100 - p) - 0{,}1957\,(100 - p)^2$$

$$\text{или } s = 9071{,}7 + 8{,}22\,p - 0{,}1957\,p^2.$$

	p = 88,462	90	95	100%
Средн. набл.	s = 8267,4	8225,0	8086,2	7936,6
Расчет	8267,4	8226,3	8086,4	7936,7

Так как при расчете II параболы (§ 81) коэф. В при p^2 вышел (—0,1959) почти такой же, как здесь, то я его принимаю в обеих параболах (II и IV) одинаковым и равным—0,1958 и рассчитываю для данных обеих парабол $s - Bp^2 = C + Ap$. Так получено для области IV параболы при вышеуказанных процентах:

$$s + 0{,}1958\ p^2 = 9799{,}6 \quad 9811{,}0 \quad 9854{,}0 \quad 9894{,}6.$$

Отсюда, приняв первое число (как отвечающее точке пересечения) за несомненное, получаем:

IV..... $s = 9074{,}9 + 8{,}192\,p - 0{,}1958\,p^2$

или $s = 7936{,}1 + 30{,}968(100 - p) - 0{,}1958(100 - p)^2$

	p = 88,462	90	95	100%
Дано	8267,4	8225,0	8086,9	7936,6
Вычисл. IV	8267,4	8226,2	8086,1	7936,1

Удельный вес безводного спирта вышел очень близким к среднему и производная при p = 100 оказывается = —30,97, т. е. очень близкой к той, которую можно было ожидать (§ 78). [1]

Точно так же как для IV поступаем в области II параболы; и исследование о месте пересечения того же рода, какое выше описано, для отыскания места пересечения III и IV показало, то II парабола не идет далее 15%, а потому я окончательно принял гипотезу о том, что действительным местом пересечения II и I служит соединение $C^2H^6O + 12\,H^2O$, которое отвечает p = 17,557. Привожу полученное в результате выражение для параболы и сравнение ее показаний со средним выводом наблюдений.

II..... $s = 9868{,}4 - 4{,}0975\,p - 0{,}1958\,p^2$

p	Дан s	Вычисл. II s	p	Дан s	Вычисл. II s
17,557%		9736,1	35%	9484,4	9484,1
20	9707,9	9708,1	40	9389,6	9391,2
25	9644,3	9643,6	45	9287,8	9287,5
30	9570,2	9569,3	46%	9265,6	9265,6

По отношению ко II параболе, занимающей почти такую же длину как III, считаю полезным заметить: 1) что ее уравнение, данное в § 81 ($s = 9869{,}4 - 4{,}128\,p - 0{,}1959\,p^2$) и найденное прямо по данным, вместе с уравнением III параболы ($s = 10166{,}6 - 17{,}549\,p - 0{,}04433\,p^2$), также найденным без всяких добавочных гипотез, показывает, что нет места пересечения обеих этих парабол, и они около 44—46% сближаются почти до касания. Оставляя в этом виде дело, пришлось бы признать в удельных весах растворов разрыв, а это при современном запасе данных недопустимо, хотя и не представляет невозможности и быть может в природе осуществляется. 2) Наиболее подходящим во многих отношениях, судя по запасу имеющихся данных, местом пересечения двух этих парабол можно было бы признать спирт, содержащий около 44—46%, но признание пересечения при 46%, т. е. при той точке, при которой, судя по совокупности данных, проис-

[1] По IV при p = 80% s = 8477 вместо 8479 по III, точно так же по III для 90% s = 8228 вместо 8226 по IV. В обоих случаях разность мала, что зависит от того, что обе параболы между 80 и 90% двукратно пересекаются и следовательно здесь дают почти тождественные значения удельных весов.

ходит наибольшее сжатие [1] — не влечет, как видим из сличения опыта с расчетом, к следствиям, недопустимым или противоречащим наблюдениям. 3) Принятие тождества B_2 с B_4 или коэф. при p^2 у II и IV парабол составляет вторую гипотезу, лежащую в основании II параболы, но и она не вызвала отступлений от действительности, а потому обе гипотезы (пересечение с III = 46% и $B_2 = B_4$) можно считать оправдавшимися. [2] 4) Наибольшее уклонение от среднего получалось при 40%, но и здесь оно равно 1,6 и вычисленный уд. вес (9391,2) одинаков с тем, который получен Фоунсом и мною. 5) Для 17,557% полученная парабола дает s = 9736,1, т. е. почти тот же, что мы получили прежде (§ 81).

Взяв этот уд. вес и уд. веса при 10% и 0% получаем коэфф. при p^2 или B = 0,1972. Он так близок к отрицательному коэффициенту B, принятому во II и IV параболах, что я решился и здесь ему придать величину 0,1958. Тогда получилась парабола:

$$\text{I} \ldots\ldots\ s = 9991{,}6 - 17{,}99\,p + 0{,}1958\,p^2.$$

	p = 0	5	10	15	17,557%
Дано	s = 9991,6	9904,1	9831,2	9768,4	9736,1
Параб. I	s = 9991,6	9906,5	9831,3	9765,8	9736,1

Если для 15% получился уд. вес менее среднего, то этого и должно было ждать (§ 81), а что касается до 5%, то здесь отступление не может быть сочтено большим, чем возможные погрешности, тем более, что для этого раствора, как для 15% нет новейших определений, а единственное в этой области такое данное (Дюпре и Педжа для 10% = = 9830,8) отлично согласуется с расчетом по найденной параболе.

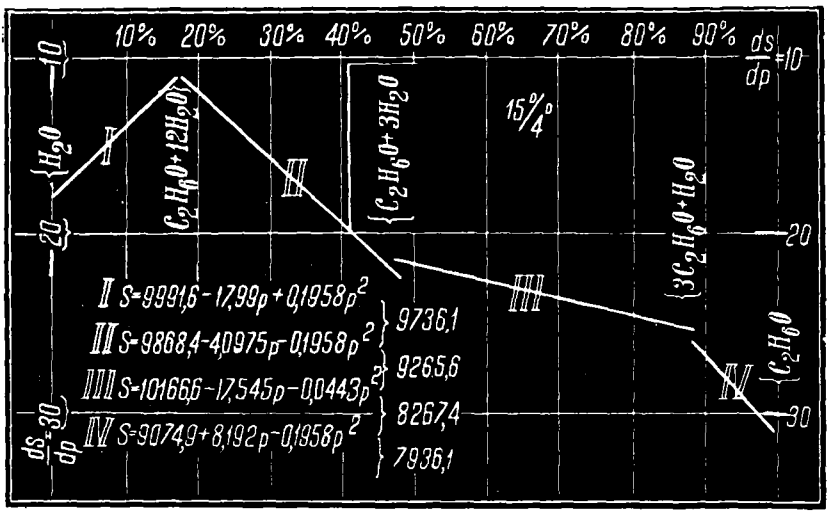
---

[1] К вопросу о его положении в этом исследовании я не возвращаюсь, не только потому, что ранее его рассматривал (Соед. спирта с водою, 1865), но и потому, что считаю объемные отношения менее поучительными, чем весовые — в первых только наглядность.

[2] Если бы не делать упомянутых гипотез, дело бы облегчилось и согласие было бы еще чуть-чуть большим, но в новой области, мною испытываемой, я решил где возможно, не нарушая основного положения (производные ds/dp — прямолинейны), испытывать и все мне казавшиеся допустимыми предположения, но их я не удерживаю, а скорее просто испытываю или пробую. Упомяну например о двух пробах, не лишенных, быть может, некоторого значения. Для нескольких парабол, рассчитываемых по способу наименьших квадратов, я определил следующий член с p^3 и всегда выходило, что его введение изменяло величины удельного веса лишь на величины, меньшие, чем возможные пределы погрешностей. Испытывал я также заменять совокупность двух парабол 2-го порядка одною параболою 3-го или 4-го порядка, но точность не возрастала, а уменьшалась, вся простота утрачивалась, и простой эмпиризм формул выступал. Так, одно время я думал, что в спирте есть только одно соединение с водою $C^2H^6O + 3H^2O$ и думал от воды до 46% найти одну параболу. И без того мое изложение выходит длинно, если же описывал бы все сделанные попытки — выигрыш в ясности изложения едва ли бы получился. Конечно, мысль людская не может идти вперед иначе, как путями ошибок, наведений, даже ошибки мысли и наводят на правду и ведут к убеждению, но все их описывать так же неосновательно и напрасно, как обосновывать образование на классицизме, ошибки которого и коренная лживость демонстрированы и падением классических империй, и господством христианства на классической почве развития этого самого классицизма, и наконец развитием точных наук,

§ 86. Когда нам стали известны с достаточной достоверностью самые параболы, выражающие удельные веса между данными пределами, тогда мы можем вновь обратиться к производным ds/dp, потому что их изучение проще — по геометрической их простоте. Четырем параболам спирта отвечают четыре производных $ds/dp = A + 2Bp$, а именно:

I	$ds/dp = -17{,}991 + 0{,}3916\ p.$	От 0 до 17,556%
II	$ds/dp = -4{,}0975 - 0{,}3916\ p.$	От 17,556 до 46%
III	$ds/dp = -17{,}549 - 0{,}08866\ p.$	От 46 до 88,462%
IV	$ds/dp = +\ 8{,}192 - 0{,}3916\ p.$	От 88,462 до 100%



Прямолинейность производных ds/dp (отложены на ординатах) спиртовых растворов, состав которых выражен весовым процентом p (отложен по абсциссам).

Они изображены на прилагаемой диаграмме. Не считая их окончательным выражением действительности, я привожу их как первую цельную попытку, как опыт, подлежащий еще усовершенствованию и подробной оценке каждой отдельной части. Когда производные будут точно известны, тогда переход к удельным весам или нахождение интегральных постоянных C будет прост, исходя из удельного веса воды, потому что при $p = 0$, первая парабола дает s_0 (уд. вес воды),

---

которые, возродившись, открыто стали в лице Декартов и Галилеев в борьбу с началом классического мышления, хотя от него наследовали многое, как новый завет от старого. Без ошибок до истины не достичь, они даже поучительны, но, говоря просто, поучительность их тем больше, чем короче демонстрация их ошибочности, и чем яснее и подробнее показание той правды, которая одна ведет к истине. Понятия эти часто упускают из виду и много зла от того развивается, много времени и сил на борьбу с ним затем тратится.

а когда первая парабола известна, она даст C для второй параболы, потому что при предельном составе обе параболы дают один и тот же уд. вес. Так все постоянные могут быть определены по уд. весу воды, если известен состав предельных растворов. Следовательно, весь интерес дела заключается в производных. Над ними мы теперь и остановимся.

В виду того, что спирт во всяких пропорциях дает с водою растворы, удельные веса которых определены лучше, чем растворов каких-либо других тел и даже тех, которые имеют ограниченную растворимость, а прямолинейность производных ds/dp оказывается здесь ясно приложимой, если допустить три соединения очень простого состава:

3 : 1	или	$3C^2H^6O + H^2O$	или	88,462%;	$s\ 15°/4° = 8267,4$
1 : 3	»	$C^2H^6O + 3H^2O$	»	46,000 »	» 9265,6
1 : 12	«	$C^2H^6O + 12H^2O$	»	17,557	» 9736,1,

в виду этого я решился именно над спиртом испытать те побочные гипотезы, которые приняты выше, сверх основной гипотезы о прямолинейности производных ds/dp, а именно: 1) гипотезу разрыва производных при определенных соединениях, среди растворов существующих, при которых в удельных весах разрыва не совершается, и 2) гипотезу о простоте соотношения или равенства одного или двух постоянных разных парабол $s = C + Ap + Bp^2$, отвечающих различным областям растворов. Для того, чтобы совершенно твердо идти в испытании этих двух гипотез, должно предварительно решить следующий алгебрический вопрос:

Дана парабола $s = C + Ap + Bp^2$, где s и p переменны, приложимая от p_1 до p_2 к действительному явлению природы с точностью Δ, спрашивается: насколько будет велико изменение C, A и B, если в указанном пределе изменения s не превзойдут $\pm\Delta$?.

В общей форме вопрос этот я не решил известными способами математического анализа, [1] но он легко разрешим для нашей цели, при

[1] Профессор Марков доставил мне в последнее время, после того как мои личные опыты были уже выражены в том виде, как они излагаются в тексте, полное решение вопроса, и я считаю долгом выразить ему глубокую благодарность за возможность сообщить его исследование в результате, который может иметь прямое практическое применение к подробному разбору отношений, встречающихся в исследованиях, подобных моим. В следующей форме ставит задачу профессор Марков. Даны параболы $y = C + Ax + Bx^2$ и $y_1 = C_1 + A_1x + B_1x^2$, применимые в пределах изменения x от x_1 до x_2, т. е. $x_1 < x < x_2$, а разность $y_1 - y$ менее Δ и не более $-\Delta$, т. е. $+\Delta > y_1 - y > -\Delta$, следует найти наибольшие значения разностей $C_1 - C$, $A_1 - A$ и $B_1 - B$. Для решения полагается $2x = (x_1 + x_2) + (\alpha x + \beta)(x_2 - x_1)$, где $\alpha = 2/(x_2 - x_1)$ и $\beta = -(x_2 + x_1)/(x_2 - x_1)$. В нашем конкретном случае, когда x суть проценты и пределы суть процентные содержания спирта в определенных растворах, нами признаваемых, величина β всегда отрицательна и в области I параболы $= -1$, а в области последней IV $\beta = -16{,}4$. *Результат* расследования профессора Маркова: 1) наибольшее значение $C_1 - C = \Delta$, при β большем -1 и меньшем $+1$, а при иных значениях β, т. е. когда $\beta^2 > 1$, наибольшее значение $C_1 - C = \Delta(2\beta^2 - 1)$. При $\beta = 1$ оба решения дают Δ. 2) При $\beta = 0$ наибольшее значение разности $A_1 - A$ равно $\alpha\Delta$, при β большем чем 0, но меньшем 0,5 ($0{,}5 > \beta > \Delta$) оно $= \alpha\Delta/(1 - \beta)$, когда

некоторых частных замечаниях и предложениях. Прежде всего надо заметить, что мера допустимой погрешности Δ в определениях удельного веса не может точно быть известна, она у одного наблюдателя и в данном растворе одна, а в иных отношениях другая; из отступления среднего нельзя извлечь достоверного понятия о величине Δ, потому что число достаточно хорошо обставленных данных невелико и погрешность их самих твердо не может быть определена. Поэтому о величине Δ можно судить лишь с грубым приближением или в общих чертах. Так, в средних величинах § 78 нельзя ждать в среднем большей погрешности чем $\Delta = \pm 3$, но вероятно она не менее ± 1, а потому, приняв $\Delta = +2$, мы будем иметь некоторое понятие о порядке погрешности, но не об ее истинной величине. Если при этом предположим, что при пределах p_1 и p_2 разность нового значения s доходит до наибольшей $\pm\Delta$ в одну сторону, а в середине, т. е. при $(p_1 + p_2)\,0{,}5$ эта разность тоже наибольшая, но в другую сторону, т. е. равна $\mp\Delta$, то мы будем иметь одно из наибольших изменений кривизны параболы и следовательно постоянных C, A и B, и в этом предположении легко найти, какие тогда совершаются с ними изменения. А именно изменение в C или c при этом будет $c = \pm\Delta(p_1^2 + 6p_1p_2 + p_2^2) / (p_1 - p_2)^2$, изменение в A или $a = \pm 8\,\Delta(p_1 + p_2) / (p_1 - p_2)^2$, а изменение в B или b опять будет с тем же знаком, как изменение C и опять, как в остальных, в знаменателе будет квадрат разности пределов, а именно $b = \pm 8\,\Delta\,(p_1 - p_2)^2$: [1] Здесь всего важнее заметить для нас, что изменения постоянных C, A и B пропорциональны Δ и обратно пропорциональны квадрату разности пределов, т. е. будут тем больше чем погрешность больше, но уменьшаются очень быстро по мере возрастания разности пределов применимости параболы, а потому тем точнее определяются, чем больше область параболы. Если сделать другое отдельное допущение, например, в одном пределе допустим

β более $-0{,}5$, но менее 0 $(0 > \beta > 0{,}5)$, тогда оно $= \alpha\Delta / (1 + \beta)$, а когда, наконец, β^2 более $(\pm 0{,}5)^2$, т. е. $\beta^2 > 0{,}25$, тогда наибольшее значение разности $A_1 - A$ есть $\pm 4\alpha\beta\Delta$. Этот последний случай в нашем примере, и, подставляя значения α и β, получаем $\pm 8\,\Delta\,(x_2 + x_1) / (x_2 - x_1)$, т. е. то именно, что получено в моем элементарном расследовании предмета. 3) При всяком β наибольшая возможная разность $B_1 - B$ равна $2\alpha^2\Delta$. И это решение профессора Маркова совпадает с найденным мною, потому что дает так же как оно наибольшую разность $B_1 - B$ (у меня означена b) $8\Delta / (x_2 - x_1)^2$. Что касается до разности $C_1 - C$, то ее наибольшее значение по исследованию профессора Маркова, $= 2\,(x_2 + x_1)^2\,\Delta / (x_2 - x_1)^2 - \Delta$ в том случае, какой существует в трех последних наших параболах, следовательно и он совершенно согласуется с моим выводом, если представить его в виде $= \Delta\,(x_2^2 + 6x_1x_2 + x_1^2) / (x_2 - x_1)^2$. Сравнивая мой конкретный вывод с общим, сделанным проф. Марковым, я имею в виду подкрепить свое заключение общею теориею предмета, обнимающего все возможные случаи, могущие представиться в исследованиях.

[1] Вывод этот основывается на решении трех, по условию задачи составленных, равенств: $\pm\Delta = c + ap_1 + bp_1$; $\pm\Delta = c + a(p_1 + p_2)/2 + b(p_1 + p_2)^2/4$; $\pm\Delta = c + ap_2 + bp_2$. В этом решении однако остается недоказанным невозможность еще бо́льших уклонений, а потому и необходимо строгое решение. То, которое представил профессор Марков, показывает, что в нашем конкретном случае, когда β отрицательно и более или $= -1$, наше решение точно, но могут быть случаи, когда оно будет неприложимо.

изменение $+\Delta$, в другом $-\Delta$, а в средине 0, то получим: $c = \pm\Delta (p_1 + p_2) / (p_1 - p_2)$; $a = +\Delta^2 / (p_1 - p_2)$; $b = 0$. Если примем и еще некоторые иные предположения — все получаем, особенно для B. изменения очевидно меньшие чем в первом предположении, а если примем при этом $\Delta = 2$, то несомненно, что значения B не будут отличаться от ранее найденного более чем на величины $\pm 8\Delta / (p_1 - p_2)^2$ или $\pm 16 (p_1 - p_2)^2$. Если же знаем предел изменений B, узнаем и возможные изменения других постоянных.

Приложим эти понятия к решению вопроса о том: существуют ли разрывы в прямолинейных производных ds/dp спирта. За исход возьмем III параболу, как обширнейшую, а потому наиболее точно определяемую, судя по вышесказанному ($p_1 - p_2$ — для нее наибольшая величина). Очевидно, что в ее области ds/dp = —17,549—0,08866 p, и так как погрешность в определении B или —0,04433 не превосходит при $\Delta = 2$, $p_1 = 88{,}5$ и $p_2 = 46$ величины $\pm 8\Delta / (p_1 - p_2)^2 = \pm 0{,}008859$, следовательно на 2B может достигать $\pm 0{,}01772$. При этом изменении наклонения производной очевидно не может сохраниться ее постоянное A. Но общее изменение в A и 2B не может изменить сумму производных более чем на $\pm 2\Delta$, потому что иначе бы удельный вес изменился бы для предельных процентов более чем на Δ, а потому простейшее предположение, которое следует допустить, состоит в том, что прямолинейная производная, изменяя свой уклон, сохранит в средине свое первоначальное положение, то есть $A + B (p_1 + p_2) = A + a + (B + b) (p_1 + p_2)$, а отсюда $a = -b (p_1 + p_2)^2 = \pm 8\Delta (p_1 + p_2) / (p_1 - p_2)^2$ [1] $= +1{,}192$. Следовательно III производная ds/dp может меняться от —18,7—0,106 p до —16,36 — 0,071 p. [2] Но если такое изменение происходит, то все же в пределах p_1 и p_2 изменение производной не может превосходить $+\Delta$. Так при 46% оба крайние предела возможной изменчивости дают близкие величины ds/dp. Низший предел дает — 23,6, а высший 19,6, а по действительной формуле (—17,549—0,08866 p) ds/dp = —21,6, следовательно ясно, что уклонения в производной не могут быть больше $\pm\Delta$. В этом можно убедиться, перенося начало координат в пределы p_1 и p_2. А потому можно принять как лемму: *Если переменная* (удельный вес) *y выражается параболой* $y = C + Ax + Bx^2$ *от переменной* (процентного состава) x, *с точностью* Δ, *то и производная* ds/dx $= A + 2Bx$ *выражается тою же точностью* Δ. Следовательно, в нашем примере: точность, с какой известна производная ds/dp, не больше точности, с какою известен удельный вес. Другими словами, только те разрывы сплошности прямолинейных производных, которые слишком в два раза превосходят возможные в удельном весе погрешности, можно признать как несомненные. Так, разрыв при H^2SO^4 достигает величины от —20,4 до +129, следовательно = 149, а погрешность удельного веса здесь не более ± 2, следовательно разрыв этот несомненен. По-

[1] Это значение *a* совершенно то же, что и в предшествующем случае.

[2] Действительный расчет, произведенный в предшествующем параграфе, показывает, что в самом деле производная ни разу не переходила в области III указанных предельных значений.

смотрим, каковы величины разрывов в спирте. Мы обозначаем величину разрывов так: идя от воды до предела применимости данной параболы, определяем при нем ds/dp и эту величину вычитаем из величины ds/dp, при том же пределе получающейся, но отвечающей другой параболе. Так, напр., по II параболе при 46% ds/dp = —22,06, а по III = —21,62, следовательно разрыв = +0,44. Его величина очевидна менее возможных погрешностей в определении уд. веса, а потому этот разрыв нельзя признать за несомненно существующий, и можно так изменить коэффициенты II и III парабол, что он совершенно исчезнет, а чрез то не введется в удельных весах чувствительной погрешности. Еще более справедливо это замечание для первого разрыва, отвечающего $C^2H^6O + 12\ H^2O$, потому что по I параболе здесь ds/dp = 11,116, а по II = —10,974, следовательно величина разрыва всего только—0,15. Для третьего определенного раствора $3C^2H^6O + H^2O$ обе производные суть — 25,39 и —26,45, размер разрыва здесь = = +1,06, а так как погрешность в удельном весе достигает в этой области вероятности не меньшей величины, чем 1, то и этот разрыв нельзя считать несомненным.

Словом, в пределе точности существующих определений, для спирта быть может и нельзя признать разрывов сплошности прямолинейных производных, а тогда вместо разрывов получатся переломы прямолинейных производных. Основной гипотезы нашей такое допущение не нарушает, а потому посмотрим на те следствия, которые произойдут, если допустить: 1) что прямолинейные производные ds/dp пересекаются (разрывов нет) и 2) что место их пересечения отвечает тем же определенным соединениям, при которых пересекаются сами параболы. [1]

Исследуем в этом отношении прежде всего место встречи II и III парабол, относящихся к p = 46, и примем, что III есть именно та, которую мы выше нашли: s = 10166,6—17,549—0,04433p², а станем искать вторую параболу $s = C_2 + A_2p + B_2p^2$ при указанных предположениях. Так как параболы пересекаются при 46%, то очевидно, что тогда уд. веса одни и те же, следовательно $9265{,}7 = C_2 + A_246 + B_22116$. Производная ds/dp при 46% по III параболе = —21,6233 и если производные пересекаются при 46%, то $A_2 + B_292 = -21{,}6233$, откуда определяем A_2 и вставляем в предшествующее равенство: $10260{,}4 = C_2 - B_22116$. Взяв (§ 78) уд. вес при 20% и подставляя значение A_2, получаем другое равенство: $10140{,}4 = C_2 - B_2\,1440$, а из этого и предшествующего равенства $B_2 = -0{,}177$. Взяв уд. вес для 30%, получаем $B_2 = -0{,}036$. Взяв уд. вес для 40%, получаем $B_2 = -0{,}164$. Так как значение B сильно изменяется, а не остается постоянным, то и очевидно, что испытываемая гипотеза не приложима. Следовательно, ныне нет основания допустить вместо разрывов сплошности производных — только их переломы, хотя в растворах спирта разрывы и малы. В этом можно убедиться и многими другими способами. Так, я пробовал принять средние значения произ-

[1] Мы следовательно признаем также отсутствие разрыва сплошности в изменении удельных весов, но и это еще нельзя считать строго доказанным и общим, хотя это более вероятно, чем допущение разрыва в изменении производных.

водных в местах разрыва [1] и затем испытывал единовременное допущение отсутствия разрывов сплошности во всей (от 0 до 100%) производной [2] и пришел к тому результату, что, признавая погрешность в уд. весах и производных не более ± 2, ныне нельзя допустить сплошности (отсутствия разрывов) даже для растворов спирта. Однако главным поводом допущения разрывов служит H^2SO^4 при ее переходе к соединению с водою и с SO^3. Здесь быть может не излишне упомянуть о том, что этилен C^2H^4 и эфир $(C^2H^5)^2O$ относятся к спирту C^2H^6O так же, как серный ангидрид SO^3 и пиросерная кислота $(SHO^3)^2O = H^2SO^4SO^3$ к серной кислоте H^2SO^4, хотя здесь развита способность прямого реагирования с водою, которой нет вовсе у этилена и эфира. Если прибавлять к спирту эфира (уд. вес при 15°/4° близок к 7140), то удельный вес так бы изменялся с возрастанием содержания эфира, что, выразив состав процентами спирта, как это сделано в серной кислоте, мы получили бы ds/dp близким к—36, а в сторону воды ds/dp при безводном спирте около —31. Следовательно, у спирта разрыв сплошности будет мал даже тогда, когда мы перейдем к эфиру, т. е к такому ангидридному раствору, при котором у серной кислоты разрыв сплошности ds/dp огромный. На основании этих соображений и попыток я думаю, что должно признать даже для спиртовых растворов существование разрывов сплошности производных ds/dp, хотя эти разрывы очень невелики по своим размерам. Если это заключение признать, то параллелизм отношения спирта и серной кислоты к воде будет полный, вся разница будет состоять лишь в том, что: 1) сер-

---

[1] При 17,56% производные по I и II столь близки, что здесь допущение перелома на месте разрыва вполне возможно.

[2] При этом предположении я шел двумя путями. При одном составил 12 уравнений с 12 коэфф. 4-х парабол, именно 6 уравнений прямо составлены были по удельным весам для 0, 20, 40, 60, 80 и 100%, три уравнения получены на основании пересечения парабол при p_1, p_2 и p_3 (проц. определенных соединений) и три на основании пересечения в этих точках производных. Другой способ расчета я основал на том, что при указанных предположениях уд. вес есть сумма определенных интегралов:

$$s = s_0 + \int_0^{P_1} (A_1 + 2B_1 p)\,dp + \int_{P_1}^{P_2} (A_2 + 2B_2 p)\,dp + \int_{P_2}^{P_3} (A_3 + 2B_3 p)\,dp + \int_{P_3}^{100} (A_4 + 2B_4 p)\,dp,$$

где s_0 есть уд. вес воды, а полный (до 100) интеграл даст уд. вес безводного спирта. Для определения искомых коэффициентов взяты были при p_1, p_2 и p_3 и при 100% удельные веса и производные. Оба способа расчета дали близкие результаты и показали, что уклонения в уд. весе для промежуточных (не взятых в расчет) значений p получаются бо́льшими, чем можно допустить по пределу возможных погрешностей, но, если допустить погрешность до $\pm$ 3 или 4, то гипотезу принять можно. Я не решился сделать подобное допущение, но не решаюсь резко отвергать возможность ее приложения. Во всяком случае есть места, напр., при p_1=17,56% (для серной кислоты при $SH^2O^4H^2O$), в которых и ныне можно смело применить гипотезу, но за отсутствием точного доказательства и общности думаю, что решение этого частного вопроса должно оставить будущим исследованиям.

ная кислота тяжелее, а спирт легче воды, 2) серная кислота имеет большее сродство к воде, чем спирт, и 3) соединения с водою, обоими веществами образуемые, имеют своеобразный, особый состав. Но если тригидрат и т. п. соединения серной кислоты с водою, поныне не уединенные, можно надеяться получить как самостоятельные определенные соединения при значительном холоде, то эта надежда также существует и по отношению соединений $C^2H^6O + 12H^2O$, $C^2H^6O + 3H^2O$ и $3\,C^2H^6O + H^2O$. А потому считаю очень полезным сделать опыты этого рода, если получу возможность иметь под руками все необходимое для удержания на некоторое время постоянных низких температур, примерно до —120°—130°. По смыслу всего того, что мы видим в растворах, надо думать, что они суть ничто иное, как продукты диссоциации или распада немногих определенных соединений, в растворах находящихся, а потому из растворов эти соединения должны выделяться в условиях, диссоциацию нарушающих, т. е. при низких температурах.

§ 87. Если бы спирт (уд. вес означим s_1), растворяясь в воде (уд. вес s_0), изменял ее плотность пропорционально своему содержанию, которое мы выразим теперь через $P = p/100$, то уд. вес изменялся бы по прямой линии: $s = s_0\ (1 - P) + s_1P = s_0 - (s_0 - s_1)P$ и производная ds/dP была бы равна постоянной $(s_0 - s_1 = 9991{,}6 - 7936{,}6 = -2055$. А в действительности производная или более этой, до того, что при P_1 или $C^2H^6O\,12H^2O$ она $= -1105$, то ниже ее до того, что при $P = 1$ она $= -3097$. Действительное общее среднее конечно будет —2055, но и среднее двух указанных предельных значений мало от него отличается, потому что $= -2101$. Если, с другой стороны, мы представим, что спирт растворяется в воде без сжатия, т. е. если будет прилагаться равенство: $P/s_1 + (1-P)/s = 1/s$ или $s = 10000/(1{,}0008 + 0{,}2592\,P)$, то производная ds/dP была бы равна $-2592/(1{,}0008 + 0{,}2592\,P)^2$, а потому при $P = 0$ (вода) была бы $= -2588$, а при $P = 1$ (спирт) была бы $= -1633$. [1] В действительности же мы видим совершенно иное: при воде производная около —1800, а при спирте около —3100, но истинные величины производных, изменяющихся по содержанию спирта, представляют величины тех порядков, как и выше разочтенные. Это обстоятельство имеет свое значение, показывая, что в растворах действуют силы, сравнительно с обычными химическими слабые, от механических мало отличающиеся. В этом легко убедиться, взяв данные Дюпре и Педжа для сжимаемости (§ 75) растворов, содержащих от 50 до 80% спирта (из области III), и применяя способ рассуждения тот самый, как в § 29. Давление в атмосферах выразится для 50% 762, для 60% 621, для 70% 497 и для 80% 350 атм.[2] Напр. для 50%

[1] Среднее этих пределов = 2110 близко к предшествующим средним.

[2] Числа эти довольно близко выражаются прямою: 1448 — 13,7 p, потому что она дает для p = 50, 60, 70 и 80% следующие давления: 763, 626, 489 и 352 атм. Поэтому при 46% давление = 818 атм. Быть может, что и в других областях между определенными соединениями, открываемыми при изучении производных, также будет существовать прямолинейное выражение для этого и ему подобных дифференциальных свойств.

уд. вес=9179, сжатие на 1 об. происходящего раствора будет (0,0001001 + + P 0,0000259) s — 1 = 0,0372, а коэфф. сжимаемости на одну атмосферу 0,0000488, следовательно происходящее сжатие отвечает 762 атмосферам. В области II получается для 20% 569, для 30% 835, для 40% 865 и для 45% 833 атмосферы. Очевидно, что некоторому раствору, содержащему около 40%, отвечает наибольшее давление, но и оно не велико, менее 900 атмосфер, а даже у NaCl оно доходит до более значительного. Слабые же силы притяжения не могут, даже при значительной сжимаемости, очень много изменить плотностей. По этой причине производные ds/dp для растворов спирта близки к средней —2055 и мало заходят за пределы—1600 и —2500. По этой же, надо думать, причине параболические коэффициенты очень часто близки к указанным величинам. Так для I области, если вместо p мы вставим P = p/100, парабола примет вид: s = 9991,6 — 1799,1 P + 1958 P^2. Прилагая выше (§ 86) указанные понятия для определения размера возможных погрешностей параболических коэффициентов, найдем, что для коэфф. при P возможна погрешность ±91, а при P^2 ±519, если в удельном весе погрешность допустить ±2. Если же к —1799 прибавить +91, а к +1958 прибавить 519, то получим —1708 и +1439, из чего можно думать, что оба коэффициента, хотя имеют противоположный знак, — численную величину представляют ту же = B. Тогда в I области $s=s_0 - BP + BP^2 = s_0 - BP(1-P)$. Если бы это было так, то можно было бы понять множитель P (1—P), как произведение действующих масс, потому что P есть масса спирта, а (1 — P) масса воды, в растворе содержащейся, а надо именно ждать, что если в растворах есть химическое воздействие воды, спирта и немногих определенных между ними соединений, то в выражение его свойств взойдут произведения действующих масс, как они входят в равенства, химические равновесия выражающие. Однако, с другой стороны, в I области воду в виде частиц воды ждать должно, но спирта в виде безводного ожидать нельзя, а он будет преимущественно, если не исключительно, в виде частиц предельного для этой области соединения $C^2H^6O + 12H^2O$, а потому на место водяного множителя (1 — P) должно ждать иной, так как часть воды взойдет в гидрат, а это должно повести к тому, что вместо 1 взойдет некоторое постоянное, меньшее чем 1, которое означим через q, а тогда получим $s = s_0 - qBP + BP^2$, что в действительности и найдено выше, потому что qB = 1799, а B = 1958. Таким образом можно, хотя до некоторой степени, понять причину той параболической зависимости, которая управляет удельными весами растворов, и ждать тех различий коэффициентов при P и P^2, которые вытекают из наблюдений. Хотя, судя по сказанному, мало вероятности ждать одинаковости величины коэфф. при P и P^2, тем не менее считаю не излишним доказать числами, что этого равенства ныне допустить даже в I области нет основания. Сделав указанное допущение, придав формуле вид $s = s_0 - BP(1-P)$ и взяв средние данные (§ 78) для 0, 5, 10 и 15%, способом наименьших квадратов получаем $s_0 = 9989{,}7$ и B = 1749, но эти постоянные мало допустимы,

потому что для воды дают слишком малый удельный вес. Если же удельный вес признать за 9991,6, то формула оказывается очевидно не подходящею, потому что для 5% дает B=1837, для 10% B=1793 и для 15% B=1745, т. е. величина B постоянно падает. Можно конечно принять среднее сообразно весу данных = 1776,3, но и тогда (например, при 5% s = 9907,2) разность опыта от расчета будет более возможных погрешностей. Таким образом можно считать доказанным, что коэффициенты A и B в I параболе $s = s_0 - AP + BP^2$ не равны между собою, а именно A меньше B.

Если мы теперь перейдем к другому концу растворов, т. е. к безводному спирту или области IV параболы, то для параллелизма с I должны выразить состав здесь содержанием воды Q в единице веса раствора. Тогда IV получит вид: $S = 7936{,}1 + 3096{,}8\,Q - 1958\,Q^2$, или $S = S_1 + AQ - BQ^2$. Здесь очевидно прежде всего, что знаки при A и B, как и следует ждать, вышли противные и иные, чем в I, потому что прибавка воды (Q) к спирту его удельный вес увеличивает, тогда как прибавка спирта (P) к воде уменьшает. Неравенство A и B здесь очень значительно. Если допустим погрешность в уд. весе = $= \pm 2$, то в A может быть погрешность до ± 140, а B ± 1212, а при такой погрешности A и B могут приравняться, а потому я и здесь считал полезным испытывать возможность формулы с равными A и B, т. е.: $S = S_1 + B(1 - Q)Q$.

Взяв данные для 100, 95 и 90%, т. е. для Q=0; 0,5 и 0,1, по способу наименьших квадратов получаем $s = 7935{,}7 + 3209{,}7\,Q(1-Q)$. Эта парабола дает для безводного спирта немного меньший уд. вес, чем средний, но все еще не такой малый, как у Сквиббов. Для 95% получается больший уд. вес (8088), чем средний (8087), но разность не велика и допустима, равно как и для 90% (среднее 8225,0, парабола 8224,6), а потому для IV параболы можно принять равенство коэфф. при Q и Q_2 с большим правом, чем для I. Если же принять для IV параболы предшествующее значение постоянных и выразить ее обычным способом (по p), то получим $s = 7935{,}7 + 31{,}097\,p - 0{,}32097\,p^2$. В этом виде различие от первоначальной параболы ($s = 9074{,}9 + 8{,}192\,p - 0{,}1958\,p^2$) так резко, что достаточно одного подобного примера, чтобы убедиться, помимо общего решения вопроса о погрешностях параболических коэффициентов, в возможности удовлетворения имеющимся средним данным многими параболами, дающими однако почти тождественные уд. веса и производные ds/dp в данной области. Так при новом виде IV параболы производная при 90% = —25,68, при 100% = —32,10, а прежний ее вид даст ds/dp при 90%=—27,05, при 100%=30,97, разность обоих значений = +1,37 и—1,13, т. е. не превосходит возможных погрешностей опытного определения удельных весов и производных ds/dp.

Чтобы идти еще далее в этом направлении, мы должны однако перейти от парабол I и IV, область которых мала, к II и III, у которых область приложения велика, а потому и точность определения параболических постоянных значительна, так как мы выше (§ 86) видели, что погрешность их обратно пропорциональна квадрату разности

пределов приложимости. При этом в обеих параболах изойдем из общего их предела или из состава, отвечающего точке их пересечения, т. е. 46% или P=0,46. Перенося в эту точку начало координат для III параболы, имеем: s = 9265,7—2162,7 (P—0,46) — 443,3 (P—0,46)². Так как теперь предел приложимости этой параболы будет от (P—0,46)= = 0 до +0,425, то возможные погрешности в трех постоянных, при допущении $\Delta=2$, суть: $\pm 2{,}0$; ± 37 и ± 88, а потому равенства коэффициентов здесь быть не может ни в каком случае. При том здесь оба коэффициента при первой и второй степени получались не только разными по величине, но и отрицательными, тогда как в I и IV они имели разные знаки. Парабола II при исходе от 46% получает вид s=9265,7— —2211,1 (P—0,46)—1958,0 (P—0,46)². Так как пределы этой параболы суть P—0,46 = 0 до —0,284, то при $\Delta = 2$ в ее постоянных возможны погрешности $\pm 2{,}0$, ± 57 и ± 200, а потому здесь возможно равенство коэффициентов при первой и второй степени переменной.

Предшествующее рассмотрение сделано мной только для той цели, чтобы, во-первых, оправдать возможность того допущения равенства некоторых коэффициентов, которое сделано нами в § 85 при выводе параболических формул, во-вторых, для того, чтобы убедиться в степени общности допущения равенства некоторых коэффициентов, а в третьих, чтобы разобрать пути, при помощи которых возможно дальнейшее изучение предмета, т. е. достижение точного ответа на задачу: даны плотности воды и спирта и состав тех определенных соединений, которые между ними происходят, требуется определить удельные веса всяких спиртовых растворов. Мне кажется, что при дальнейшем изучении предмета подобная задача может оказаться или решимою или поставленной неправильно и напрасно. Первое будет тогда, когда все дело растворения, хотя бы даже связанное с образованием определенных соединений, окажется все-таки по существу чисто механическим, а второе окажется, когда станет необходимым признать особое химическое воздействие в каждом случае, между каждыми двумя определенными соединениями. Здесь кроются источники решения задачи растворения Но я думаю, что ныне еще рано приступать, нужны еще многие добавочные данные, и потому оставляю эту сторону предмета до предстоящих усовершенствований изучения и до времени возможности построения теории растворов. То, что мною найдено, составляет не более, как гипотезу — прямолинейности производных ds/dp, а все остальные (разрывы сплошности в ds/dp, ограничение определенными соединениями и одинаковость некоторых коэффициентов) гипотезы суть не более, как добавочные предположения, находящиеся в связи с основным положением (прямолинейностью производных), но настолько от него независимые, что их изменение или даже устранение не может колебать основной гипотезы.

На основании того, что мы нашли в этом и предшествующем параграфе, следует оставить те 4 параболические формулы, которые мы нашли в § 85, хотя должно видеть, что они при дальнейшем изучении предмета могут претерпеть значительные изменения в абсолют-

ных величинах своих постоянных C, A и B с тем условием, чтобы при новых постоянных уклонения от находимых удельных весов и производных в данном пределе применимости оставались не превосходящими погрешности, возможной в удельных весах. Допустив, например, при известных условиях, равенство постоянных A и B в IV параболе, мы получили для нее выражение совершенно иное на вид, чем нами принятое. Из всех постоянных, судя по способу нахождения и по величине области, наиболее точно найденными должно считать постоянные III параболы: $s = 10166{,}6 - 17{,}549\ p - 0{,}04433\ p^2$ или $s = 10166{,}6 - 1754{,}9\ P - 443{,}3P^2$. Здесь, например, можно допустить что $4B = A = -1763$, потому что это изменение коэффициентов лишь очень мало влияет на согласие с опытами, но ныне нет твердых оснований сделать подобное допущение, а потому оно было бы новою гипотезою, ни на что не опирающеюся. В своем же исследовании я стараюсь по возможности избегать напрасных гипотез, потому что считаю особенно настоятельным хотя бы не полное, а лишь первичное обобщение фактов, которое по сих пор вижу только в двух нами испытанных предположениях: во-первых, в существовании среди растворов «особых точек», отвечающих определенным соединениям, а во вторых — в прямолинейности производных ds/dp. Можно видеть, испытать и указать их взаимную связь, признав, что прямолинейность ограничивается именно определенными соединениями, но и эту связь нельзя считать столь несомненной, как, напр., прямолинейность производных.

§ 88. Предшествующее касается уд. веса растворов спирта при 15°/4°. Теперь мы перейдем к изменению удельных весов и параболических постоянных при перемене температур, потому что для спиртовых растворов есть достаточный запас сведений об этом предмете, хотя точность данных здесь не так велика, как для 15°.

Мы изображали (§§ 71—77) данные об изменении удельного веса с температурою формулами $S_t = S_0 + A_p t + B_p t^2$, т. е. за исход принимали уд. вес при $0° = S_0$, а теперь возьмем исходом уд. вес при 15°, который и означим, как выше, через S. Тогда коэффициенты при t и t^2 изменятся и их в этом виде означим через D и E, т. е. примем $S_t = S + D\ (t - 15) + E\ (t - 15)^2$. Очевидно, что $S = S_0 + A_p 15 + B_p 15^2$, что $D = A_p + 30B_p$ и что $E = B_p$, а потому мы можем отдельно изучить перемену D и E с переменой состава, как мы изучили выше изменение S с переменой состава.

Величина D имеет реальное значение температурной производной от удельного веса при 15°, т. е. $D = ds/dt$ при 15°.[1] В самом деле, если $S_t = S + D(t - 15) + E\ (t-15)^2$, то при t производная $ds/dt = D + 2E\ (t-15)$, следовательно при $t = 15°$, $ds/dt = D$. Это замечание в том отношении важно, что, например, от Дюпре и Педжа (§ 75) нельзя взять других сведений о температурных изменениях, как только данные для ds/dp при 15°, и следовательно при нахождении средних вероятных значений D можно принять во внимание их данные и через то получить более сведений о предмете. На основании предшествую-

[1] То есть изменение уд. веса около 15° при перемене температуры на один градус.

щих замечаний делаем в прилагаемой таблице свод сведений об изменении величин D и E с переменой состава p. Для удобства печати знак— (минус) везде отброшен как при D, так и при E, т. е. принято, что

$$S_t = S - D(t-15) - E(t-15)^2.$$

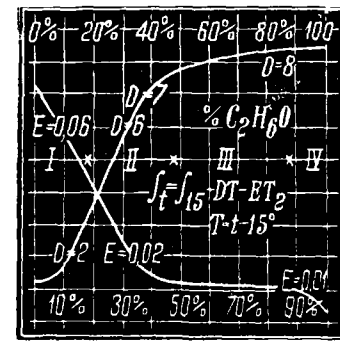
Для получения данных, относящихся к процентным содержаниям (через 5%), взятым в таблице, пришлось сведения всех наблюдателей подвергнуть отдельному интерполированию и регулированию, результат которых приведен в прилагаемой таблице. Данные для воды взяты из § 12. Для вывода средних «вес» данных Рекнагеля принят = 4, моих = 3, Гильпина = 2, Дюпре и Педжа = 1 и Сквиббов = 1.

Данные для изменения удельного веса, считая от 15°/4 по формуле $S_t = S-D(t-15)-E(t-15)^2$.

% безводного спирта p	Величина D = ds/dt при 15°: Гильпин	Менделеев	Рекнагель	Дюпре-Педж	Сквибб	Среднее E	Величина E: Гильпин	Менделеев	Рекнагель	Среднее E
0	—	—	—	—	—	**1,47**	—	—	—	**0 072**
5	1.61	—	—	—	—	**1,61**	0,064	—	—	**0 064**
10	1.86	—	—	2.07	—	**1,93**	59	—	—	**0 059**
15	2.56	—	—	—	—	**2 56**	52	—	—	**0.052**
20	3.94	—	—	3.95	—	**3,94**	0.042	—	—	**0,042**
25	5.03	—	4.95	—	—	**4.98**	31	—	0.030	**0 030**
30	5.92		6,08	6 03	—	**6 03**	24	—	22	**0 023**
35	6,66	6.56	6.68	—	—	**6 64**	19	0 022	16	**0 019**
40	7.14	7.12	7,16	7,33	7.12	**7,16**	16	18	12	**0.015**
45	7 53	7.60	7.54	7.66	7 51	**7 56**	14	16	11	**0,013**
50	7.83	7.82	7.77	7.95	7.71	**7 81**	0.015	0,013	0,010	**0,012**
55	7.92	7.99	7.95		7.86	**7,95**	16	11	10	**0 013**
60	8.08	8.21	8.09	8.16	8.06	**8,12**	16	9	10	**0 011**
65	8.27	8,23	8,19	—	8,17	**8,25**	16	9	9	**0 011**
70	8.37	8,30	8,27	8.52	8,27	**8 32**	15	11	9	**0 011**
75	8 45	8.43	8.33	—	8.36	**8 40**	14	14	8	**0,011**
80	8.48	8.50	8,42	8.62	8,40	**8,47**	13	15	8	**0,011**
85	8.48	8.55	8,46	—	8.44	**8 49**	12	16	7	**0,011**
90	8.48	8 54	8,48	8.61	8.42	**8 50**	0.011	0.014	0,006	**0 010**
95	—	8.48	8,42	—	8.46	**8,45**	—	11	4	**0 007**
100	—	8,49	8,38	8,60	8,38	**8,44**	—	5	2	**0 003**

Степень доверия или погрешность средних чисел, данных в таблице, весьма неодинакова для D и E и для разных областей. Так, в области III средняя квадратическая погрешность для 50% и 80% для D=±0,08, а для E = около ± 0,0025, а в области I есть наблюдения одного

Гильпина, а его погрешность по всей вероятности много более предшествующей. Таким образом, взвешивая всю совокупность данных, можно полагать, что в среднем выводе D есть погрешность не менее ± 0,05, но не более ± 0,20, а для E погрешность не менее ± 0,002, не более 0,010. Эти величины погрешностей, взяв их меньшее значение, повлекут за собой в удельном весе разности не бо́льшие, чем ± 3,3, если даже взять температуры —15° и +45°, т. е. наиболее удаленные (на 30°) от 15°, но при большем значении этих погрешностей может оказаться погрешность в отдельном случае до ± 10, даже ± 12. А так как мы отдельные средние данные сводим в областях применимости парабол в параболические формулы, то надо думать, что в вычисляемых плотностях ошибка удельного веса против действительности не будет превосходить ± 4, но уклонения в отдельных случаях от средних данных опыта могут превосходить эту последнюю не только в два, а даже больше того раз, если взять крайние температуры, удаленные от 15°. Что касается до температур обыкновенных, от 0° до 25°, то здесь точность данных для D и E такова, что они не введут большей погрешности, чем та, которая имеется в удельных весах при 15°, а именно ± 2 в общем среднем.



Изменение температурных коэффициентов D и E с процентным составом спиртовых растворов.

В указанных пределах погрешности не подлежит сомнению, что как D, так и E выражаются в отдельных вышеуказанных областях строго параболами:

$$D' = C' + A'p + B'p^2 \text{ и } E = C'' + A''p + B''p^2$$

и гранями раздела или точками пересечения отдельных парабол служат именно те самые соединения $C^2H^6O + 12H^2O$, $C^2H^6O + 3H^2O$ и $3C^2H^6O + H^2O$, которые разделяют параболы, удельному весу при 15° отвечающие. Так, для значений D очевидно, что в I области (от p = 0 до p = 17,56%) кривая обращена выпуклостью к оси p, во II области выпуклость опять велика, но обращена в обратную сторону, в области III (от 46% до 88,46%) изменения слабы, и выпуклость мала, но D все растет, хотя слабо, наконец в IV области изменения и выпуклость малы, а значения D падают Совершенно то же в E. В I области изменения быстры, а выпуклость обращена к оси p, во II области E еще довольно велико, но к оси p обращена выпуклость, а не вогнутость, в III области E постоянно, в пределе возможных погрешностей, а в IV E быстро уменьшается, и выпуклость кривой обращена к оси p, как все это видно на прилагаемой диаграмме, где нанесены обе кривые для D и E.

§ 89. Для исхода расчетов берем опять длиннейшую из областей III и ее рассчитываем независимо от остальных областей.

	Данное	Расчет	Данное	Расчет
p = 46%	D = —	7,639	E = —	0,012
50	7,81	7,79	0,012	0,012
55	7,95	7,96	13	12
60	8,12	8,11	11	12
65	8,25	8,25	11	11
70	8,32	8,33	11	11
75	8,40	8,42	11	11
80	8,47	8,47	11	11
85	8.49	8,51	11	11
88 46	—	8,526	—	0,0105

Разочтенные величины найдены по параболам:

$$\text{III} \ldots \begin{cases} D = 4{,}89 + 0{,}080\ p - 0.00044\ p^2 \\ E = 0{,}014 - 0{,}00004\ p \end{cases}$$

В этой области, как видно, расчет совершенно точно согласуется со средним выводом опыта. Переходя к области IV, мы берем за исход D и E для 88,46%, как пограничного состава:

	p = 88,46	90	90	100%
D данное	8,526	8,50	8,45	8,44
D расчет	8,526	8.51	8,47	8,44
E данное	0,0105	0,010	0,007	0,003
E расчет	0.0105	0.010	0.007	0,003

$$\text{IV} \ldots \begin{cases} D = 10.33 - 0{,}031\ p + 0{,}00012\ p^2 \\ E = -0.162 + 0.00425\ p - 0{,}000026\ p^2. \end{cases}$$

Точная приложимость этих парабол в IV области определяется ее относительно малыми размерами. Приложимость ко II области менее полна, между прочим потому, что здесь нет той численности наблюдений, какая имеется для III и IV областей.

	p = 20	25	30	35	40	45	46%
Дано D =	3,94	4,98	6,03	6,64	7,16	7,56	7,64
Расчет	3,87	5,00	5,96	6.70	7,25	7,59	7,64
Дано E =	0,042	0,030	0,023	0,019	0,015	0,013	0,012
Расчет	0.041	0,032	0,025	0,019	0,015	0,013	0.012

$$\text{II} \ldots \begin{cases} D = -2.71 + 0{,}409\ p - 0{,}0040\ p^2 \\ E = 0{,}092 - 0{,}0032\ p + 0{,}000032\ p^2 \end{cases}$$

По этим параболам при p = 17,56, D = 3,24 и E = 0,046, а потому для I области, где данные наименее полны, имеем:

	p = 17,56	15	10	5	0%
Дано D =	3,24	2,56	1,93	1,61	1,47
Расчет	3,24	2,70	1,93	1,52	1,47
Дано E =	0,046	0,052	0,059	0,064	0,072
Расчет	0,046	0,050	0,059	0,066	0,072

$$\text{I} \ldots \ldots \begin{cases} D = 1{,}47 - 0{,}0265\,p + 0{,}007249\,p^2 \\ E = 0{,}072 - 0{,}00106\,p - 0{,}000024\,p^2. \end{cases}$$

Таким образом во всех областях параболическая зависимость для D и E настолько же оправдалась, насколько и для S или уд. веса 15°/4°. Но так как степень точности и полноты наблюдений в двух последних областях I и II меньше, чем в двух остальных, то немудрено, что применимость оказалась при этом менее полною, хотя нигде нет уклонений, превосходящих возможные погрешности. Особенно примечательная точность применения к коэфф. E, что весьма важно в том отношении, что он не переменяется при перемене исходной температуры.

Итак в растворах спирта и воды должно отличить четыре области. Область первая от воды до соединения $C^2H^6O + 12H^2O$, содержащего 17,557 весовых частей спирта. Для этой области данные менее точны (конечно помимо данных для воды), а потому и в коэффициентах парабол здесь больше сомнительности, чем в коэффициентах других парабол.

Здесь: [1]

$$\left.\begin{aligned} S = {} & 9991{,}6 - 17{,}99\,p + 0{,}1958\,p^2 - \\ & - (1{,}47 - 0{,}0265\,p - 0{,}00725\,p^2)\,(t - 15) - \\ & - (0{,}072 - 0{,}00106\,p + 0{,}000024\,p^2)\,(t - 15)^2 \end{aligned}\right\} \ldots \text{I}$$

Главную особенность этой области слабых растворов спирта составляет то, что здесь вторая производная имеет иной знак (+), чем первая (—), т. е. ds/dp здесь представляют прямую восходящую, тогда как в других областях она нисходяща по мере возрастания p. Но для серной кислоты (§ 67) мы имеем такой же случай как в первой (близ H^2O), так и в последней (близ H^2SO^4) области. В зависимости от указанной особенности I области спиртовых растворов находится и та особенность слабых растворов спирта, что они при смешении с водсю представляют расширение, а не сжатие. Так, напр., 100 *г* 10% спирта занимают при 15° 101,716 *см*³. Если перемешать их с 100 *г* воды, объем

[1] Если за исходную температуру взять 0°, т. е. принять $s = S_0 - D_0 t - E_0 t^2$, то очевидно, что S_0 или уд. вес при 0°/4° = S + 15 (D — 15E), а величина D_0 или ds/dt при 0° = D — 30 E, величина же E_0 = E. Не делаю всего этого перечисления потому, что температура 15° чаще чем 0° принимается в алкоголометрии за исходную. Четыре параболы при 0° будут: 1) $s = 9998{,}5 - 18{,}15p + 0{,}310p^2$ (эта парабола наименее точна); 2) $s = 9807{,}0 + 2{,}758p - 0{,}262p^2$ 3); $s = 10236{,}6 - 16{,}340p - 0{,}0509p^2$ и 4) $s = 9266{,}3 + 6{,}767p - 0{,}1882p^2$. Эти формулы ясно показывают, что численные значения коэффициентов значительно изменяются с температурой. Мы допустили при 15° (§ 85) равенство B в I, II и IV параболах, оно не сохранилось при 0°, а потому это допущение, сделанное выше, — не следовало делать.

которых равняется = 100,084 $см^3$, то произойдет не 201,800 $см^3$, а 201,888 $см^3$. Однако я не вдаюсь в область изучения объемных изменений спирта, потому что в прежних исследованиях Рудберга (1828) и Коппа (1841), а также в моих (1865) уже достаточно подробно обсужден этот предмет, и очевидно, что объемные изменения спирта при смешении его с водою представляют очень большую сложность, разбор которой потребовал бы, без особой выгоды для существа задач, нами преследуемых, продолжительного отступления.

Вторая область спирта, ограничиваемая с одной стороны раствором $C^2H^6O + 12H^2O$ с 17,557%, а с другой $C^2H^6O + 3H^2O = 46\%$, определяется параболами:

$$\left.\begin{aligned} S = (9868{,}4 &- 4{,}0975\,p - 0{,}1958\,p^2) - \\ -(&-2{,}71 + 0{,}409\,p - 0{,}0040\,p^2)(t-15) - \\ -(t-15)^2(&\ 0{,}092 - 0{,}0032\,p + 0{,}000032\,p^2) \end{aligned}\right\} \quad \ldots\,II$$

Для третьей области высшею гранью служит спирт состава $3C^2H^6O + H^2O = 88{,}462\%$:

$$\left.\begin{aligned} S = 10166{.}6 &- 17{,}549\,p - 0{,}04433\,p^2 - \\ -(&\ 4{,}89 + 0{.}080\,p - 0{.}00044\,p)(t-15) - \\ -(&\ 0{.}014 - 0{,}00004\,p)(t-15)^2 \end{aligned}\right\} \quad \ldots\,III$$

Наконец для четвертой области:

$$\left.\begin{aligned} S = (9074{.}9 &+ 8{.}192\,p + 0{,}1958\,p^2 - \\ -(&\ 10{,}33 - 0{.}031\,p + 0{,}00012\,p^2)\ (t-15) - \\ -(&\ 0{.}162 + 0{.}00425\,p - 0{,}000026\,p^2)(t-15)^2 \end{aligned}\right\} \quad \ldots\,IV$$

Таким образом в спиртовых растворах должно признать пять определенных соединений:

	При 0°/4°		При 15°/4°	
H^2O	$s = 9999$	$ds/dp - 18{,}2$		$s = 9992$ $ds/dp - 18{,}0$
$C^2H^6O + 12H^2O$	9774	$-7{,}3$ / $-6{,}4$	9736	$-11{,}1$ / $-11{,}0$
$C^2H^6O + 3H^2O$	9377	$-21{,}3$ / $-21{,}0$	9266	$-22{,}1$ / $-21{,}6$
$3C^2H^6O + H^2O$	9393	$-25{,}3$ / $-26{,}5$	8267	$-25{,}4$ / $-26{,}4$
C^2H^6O	8061	$-30{,}9$	7936	$-31{,}0$

Это сопоставление показывает прежде всего, что для всех указанных соединений кроме $C^2H^6O + 12H^2O$ с переменою температуры производная ds/dp изменяется очень мало, для воды же и безводного спирта остается в пределе погрешностей наблюдения и расчета совершенно постоянною.[1] Это значит, что и для промежуточных концентраций

[1] Быть может это указывает на закономерность немалого значения: производная ds/dp сохраняет свое значение для слабых растворов при всех температурах. Требуется особое опытное исследование.

производная изменяется очень мало с температурою. Но для первого соединения $C^2H^6O + 12H^2O$ изменение ясно и столь быстро, что при пониженной температуре, именно около — 20°, должно ожидать, что производная приравняется нулю. Иными словами, указанное явление дает уверенность в том, что с понижением температуры соединение $C^2H^6O + 12H^2O$ будет яснее и яснее выступать или индивидуализироваться и выкажется тем, что ему будет отвечать наибольшая плотность. Наименее различия в производной ds/dp наблюдается для $3C^2H^6O + H^2O$, но так как для воды и безводного спирта производная остается также постоянной (или почти постоянной) при перемене t, то определенности состава $C^2H^6O + 3H^2O$ и $3C^2H^6O + H^2O$ не противоречит постоянство производной.

Дальнейшие исследования должны уяснить эту сторону предмета и тем, по моему мнению, дело изучения растворов значительно подвинется вперед. Ныне же нельзя быть уверенным, существует ли абсолютное постоянство ds/dp, или же величина производной только приближенно сохраняет свое значение. Полагаю, что для серной кислоты мы видим совершенно подобное же явление (§ 66), именно при $H^2SO^46H^2O$.

С другой стороны вышеприведенное сопоставление показывает, что разрыв сплошности в пределе возможных погрешностей не возрастает с понижением температуры, так что и для других температур, как для 15°, есть повод думать, что либо разрывы малы, либо вместо них, быть может, следует допустить лишь переломы прямолинейных производных.

Всего же важнее для нашей основной цели тот вывод, что с переменою температуры не нарушается ни прямолинейность производных, ни положение точек встречи этих прямолинейных производных. А это утверждает наши выводы более, чем накопление многих примеров, тем более, что расширяемость спиртовых растворов очень значительна.

Если с переменою температуры остаются все те же определенные соединения, то, допуская нашу гипотезу о природе растворов (§§ 1 и 68), должно ждать, что при низких температурах вместо растворов — получатся только определенные соединения или их механическое смешение в твердом виде, подобное тем смешениям, какие известны в виде сплавов или, еще лучше, в виде кремнеземистых горных пород природы, между которыми также несомненны определенные химические соединения. Если растворы спирта содержат продукты диссоциации таких соединений, как $C^2H^6O + 12H^2O$ и $C^2H^6O + 3H^2O$, то эти соединения при низких температурах должны уединяться, а потому, прежде чем приступить к систематическому исследованию, требующему долговременной подготовки, изучения и соответственных приспособлений, я не мог утерпеть, чтобы не сделать со средствами, которые были под рукой, предварительного наблюдения, в котором мне помогал В. Е. Тищенко. Были составлены по удельному весу возможно точно два вышеуказанных определенных раствора спирта: 12-водный и 3-водный. В тонкостенных пробирных цилиндрах они были погружены в раствор твердого угольного ангидрида в эфире. Спустя немного

времени оба раствора застыли, сперва 12-, а потом 3-водный. Оба были вынуты, расплавлены и вновь погружены в ту же смесь. И опять в прежнем порядке они застыли. При медленном застывании 3-водного раствора получились хорошо образованные прозрачные кристаллы в несколько миллиметров величиной. Таких кристаллов нельзя было наблюсти в 12-водном спирте. По мере нагревания смеси эфира с угольным ангидридом, стал плавиться сперва 3-водный спирт, а затем температура дошла до того, что и 12-водный раствор расплавился. При этом температура смеси была около —18° Ц. В смеси льда с солью, когда температура была —17°, оба раствора оставались жидкими, и потому температура плавления или затвердевания 12-водного спирта лежит около —18°, а 3-водного гораздо ниже, вероятно даже ниже —30°. Оба раствора затвердевали вполне, так что при перевертывании не появлялось ни капли жидкости, а плавились при извлечении из охладительной смеси медленно, что показывает на значительное скрытое тепло плавления. Дальнейшие исследования должны показать, представляет ли полузастывшая масса тот же состав в жидкой и твердой части, что и должно решить вопрос о природе затвердевания, происходящего в вышеописанных наблюдениях. Решение этого вопроса особенно настоятельно в виду господствующих сведений и понятий о выделении льда из растворов и о криогидратах, а особенно в виду вышеупомянутых (§ 76) наблюдений Розетти. По тому значению, которое имеют вопросы этого рода для гипотезы о растворах, и по тому неожиданно легкому застыванию, которое оказалось для трехводного спирта, я считаю необходимым, лишь только получу возможность, подробно обследовать вышеописанные явления затвердевания.

§ 90. На основании сведений, собранных в предшествующих параграфах, и с помощью формул, выведенных с возможною ныне степенью точности, легко составить полные табличные данные, необходимые для практического применения или алькоголометрии. Но мы ограничимся одной таблицею, дающею через 5% удельные веса (в пустоте) при —15°, 0°, + 15° и 30°,[1] считая уд вес воды при 4° = 10000. Для удобства пользования присовокупляются средние изменения удельных весов как при перемене состава на 1%, так и при перемене температуры на 1°. Эти последние числа суть величины ds/dp и ds/dt. Они напечатаны более мелким шрифтом и помещены между величинами уд. весов, в промежутке которых должны быть применяемы. Так как удельные веса уменьшаются как при возрастании процентного содержания спирта, так и при увеличении температуры, то при ds/dp и ds/dt дол-

[1] Разность температуры в 15° производит в уд. весе почти такое же изменение, какое отвечает изменению состава на 5%, например при 0° и 65% уд. вес почти таков же, как при 15° и 60%. Здесь отношение подобно тому, как для газов по темп. и давлению. Линии равных удельных весов там определяются относительным изменением t и p (давление), а здесь t и p (процент спирта), там движением, выраженным в давлении, здесь движением, выраженным материально — составом. Где же и в чем тут сходство и разность? Подобные задачи будут решаться будущими веками, для нашего здесь существует различие основных категорий — движения и материи, но и в них искать сходства и различия не только занятно, но и важно и законно.

жно подразумевать знак минус, который не поставлен для удобства печати. Наши параболические формулы, особенно для II, III и IV области, можно применять даже от —40° до + 40°, но ниже —15° и выше + 30° в практике определения очень редки, а данные до —15° помещены мною в виду того, что в наших климатах подобные температуры в складах спирта встречаются довольно часто. Так как в нашем исследовании не только приняты во внимание все существующие достовернейшие данные, но и они регулированы при помощи оправданных опытом параболических формул, имеющих особый смысл, до сих пор у других исследователей в виду не имевшийся, то я думаю, что числа нижеприводимэй таблицы представляют гораздо большую достоверность, чем все до сих пор имеющиеся, включая в это число и мои выводы 1865 г., доныне многими учеными и практиками считавшиеся за наиболее вероятные. Сопоставление с общеупотребительными еще у нас данными Траллеса показывает, что погрешности в его числах достигают до нескольких десятых долей процента, т. е. ясно ощутимы в практическом отношении. Полные практические таблицы, основанные на вероятнейшем выводе нашего времени, вероятно рано или поздно сделаются теми проверочными комиссиями, которые существуют для спиртомеров у нас и в других государствах.

Так как в практической алькоголометрии дают и применяют не уд. веса, а плотности, т. е. не делается поправки на взвешивание в воздухе и за единицу плотностей берется вода при 15° или 15°,555 (= 60° Ф), то для перехода от данных нами удельных весов к плотностям следует к удельным весам прибавить величины, данные в прилагаемой таблице:

Уд. веса	7500	8000	8500	9000	9500	10000
Воды 15° =	3,4	4,4	5,4	6,5	7,5	8.5
—15°,55 =	4.1	5,1	6.2	7,3	8,4	9.4

и затем полученную сумму разделить на 10000. Погрешность наблюдений, в которых не делается поправки на взвешивание в воздухе, как показано в § 11, может достигать до 2 десятитысячных долей уд. веса. А так как в практике удельные веса определяются волчками (ареометрами), то через это возможная погрешность еще возрастает, а потому для обычных определений практики высшей возможной точностью должно считать одну десятую процента. За такую степень точности можно с полной уверенностью ручаться по нашей таблице.

Для примера определим, каково действительное весовое содержание того спирта, который по Траллесу заключает 97 объемных или 95,34 весовых (Landolt Tabellen, стр. 149) процентов безводного спирта и имеет при 15°,555/15°,555 уд. вес 8084? Удельный вес (в пустоте и по отношению к воде 4°) получился через вычитание 5,3, следовательно при 15°,55/4° он = 8078,7. Чтобы узнать уд. вес при 15°, должно прибавить, судя по главной нашей таблице, 8,6·0,555, потому что около этого удельного веса разность, отвечающая 1 градусу, равна 8,6, а уд. вес дан при 15° + 0,555. По приведении к 15°/4° получится таким образом s = 8078,7 + 4,8 = 8083,5. При 15°/4° уд. вес 95% спирта 8086,0, а соответственная разность, отвечающая прибыли 1%, равна

29,0 (среднее из ds/dp = 28 и 30, стоящих около указанного уд. веса). Найденный уд. вес ниже 95%-го на 2,5, следовательно в данном спирте содержится 95 + 2,5/29,0 или 95,086% безводного спирта, а не 95,34%, как принимается по Траллесу. В этом примере видно, что обычные таблицы Траллеса могут давать погрешность, доходящую до 0,26%, а эта разность отвечает погрешности в уд. весе до 7,5 десятитысячных.

Удельные веса (в пустоте) растворов спирта
(считая уд. вес воды при 4° = 10000)

% спирта по весу	— 15° Ц	ds/dt	0° Ц	ds/dt	+ 15° Ц	ds/dt	+ 30° Ц		
0		—	9998,7	—	9991,6	—	9957,7	Область I	$C^2H^6O + 12H^2O$ (17,56%)
			16,8		17,0		17,7		
5		—	9914,5	0,5	9906,6	2,5	9868,9		
			13,5		15,1		16,0		
10	При 15° эти растворы кристаллизуются	—	9847,0	1,0	9831,3	2,8	9789,1		
			10,4		13,1		15,0		
15		0,4	9795,1	2,0	9765,8	3,4	9714,1		
	2,9		7,6		11,5		14,6		
20	9787,3	2,0	9757,0	3,3	9708,1	4,5	9640,9	Область II	$C^2H^6O + 3H^2O$ (46%)
	4,5		9,1		12,9		15,9		
25	9764,8	3,6	9711,4	4,5	9643,5	5,5	9561,4		
	7,9		11,7		14,9		17,4		
30	9725,5	4,8	9653,0	5,6	9569,2	6,3	9474,2		
	11,5		14,3		16,8		18,8		
35	9669,0	5,8	9581,4	6,4	9485,1	7,0	9380,4		
	14,8		17,0		18,8		20,3		
40	9595,2	6,6	9496,6	7,0	9391,2	7,5	9279,1		
	18,3		19,6		20,7		21,9		
45	9503,5	7,0	9398,4	7,4	9287,5	7,8	9169,7		
	20,4		21,2		21,8		22,2		
50	9401,3	7,2	9292,6	7,6	9178,4	8,0	9058,8	Область III	$3C^2H^6O + H^2O$ (88,46%)
	21,2		21,7		22,2		22,7		
55	9295,3	7,4	9184,0	7,8	9067,3	8,1	8945,2		
	21,7		22,2		22,6		23,1		
60	9186,6	7,6	9073,1	7,9	8954,1	8,3	8829,7		
	22,1		22,6		23,1		23,5		
65	9076,2	7,8	8959,9	8,1	8838,6	8,4	8712,4		
	23,0		23,3		23,5		23,8		
70	8961,0	7,8	8843,5	8,2	8721,0	8,5	8593,6		
	23,4		23,7		24,0		24,3		
75	8843,8	7,9	8724,9	8,2	8601,1	8,6	8472,3		
	24,1		24,3		24,4		24,6		
80	8723,2	8,0	8603,6	8,3	8479,0	8,6	8349,5		
	24,6		24,7		24,9		25,0		
85	8600,1	8,0	8479,9	8,4	8354,7	8,7	8224,6		
	25,5		25,7		25,5		25,7		
90	8472,5	8,1	8351,6	8,4	8226,2	8,7	8096,3	Область IV	Грани областей
	27,7		28,0		28,0		27,8		
95	8333,8	8,2	8211,5	8,4	8086,0	8,6	7957,4		
	29,4		29,9		30,0		29,7		
100	8186,6	8,3	8061,9	8,4	7936,6	8,5	7809,0		

Кончая главу о растворах спирта, считаю необходимым обратить внимание на то, что нет в настоящее время других растворов столь полно и точно изученных, как спиртовые, а потому в других растворах мы не будем иметь возможности взойти в такие подробности, в какие здесь могли вдаваться. А все-таки даже для растворов спирта, особенно слабых, не достает многих проверочных данных, а потому и здесь есть еще не мало задач для дальнейшего изучения. Особенный же интерес представляют точные измерения механических, физических и химических свойств спиртовых растворов, потому что в них, надо думать, отразятся те самые отношения и будут вероятно видны те определенные соединения между водой и спиртом, какие мы старались показать и уяснить.

15 мая 1887 г. Баблово.

ГЛАВА V

РАСТВОРЫ ЩЕЛОЧЕЙ

§ 91. Начнем это исследование *растворами аммиака*, потому что они, будучи легче воды, представляют до некоторой степени переход от спиртовых растворов к растворам обычных щелочей.

Из систематических исследований о расширении аммиачных растворов я знаю только одну работу Никольса и Веелера (E. L. Nichols and A. W. Wheeler), которые определили изменение объемов для температур от —16 до + 20° для пяти растворов. Их числа суть:

Проц. NH^3р =		29,00	16,19	7,96	5,61	2,12
Уд. вес 14° =		0,9009	0,9397	0,9676	0,9766	0,9913
Объемы, считая объем при 4° = 1	при — 16°	—	0,99403	—	—	—
	— 12°	—	0,99516	0,99875	—	—
	— 10°	—	—	—	0,99928	—
	— 8°	0,99293	0,99615	0,99879	17	—
	— 4°	0,99519	0,99725	898	29	1,00017
	— 0°	0,99788	0,99855	940	50	0,99995
	+ 8°	1,00260	1,00144	1,00078	1,00059	1,00024
	10°	1,00387	—	—	—	—
	12°	1,00516	1,00289	1,00174	1,00134	1,00069
	14°	1,00654	342	234	177	92
	16°	1,00778	463	298	221	1,00132
	18°	—	545	—	—	—
	20°	—	636	—	1,00323	—
Темп. наибольшей плотности . . .		—	—	— 10°,5	— 7°,2	+ 0°,8
Темп. кристалл. .		—	—	— 14°,1	— 10°,6	— 5°,4?

При чтении мемуара мне осталось не ясным, исправлены ли уд. веса на взвешивание в пустоте и отнесены ли они к воде при наибольшей плотности, но так как мы воспользуемся этими данными главным образом для нахождения температурных коэффициентов, то указанные сведения не могут значительно изменить результата, а потому я принимаю, что данные уд. веса исправлены во всех отношениях и по ним рассчитывают удельные веса при других температурах. Так, напр., для 29% раствора имеем:

t =	— 8°	— 4°	0°	4°	8°	10°	12°	16°
S при t°	9132,5	9111,7	9087,2	9067,9	9044,4	9033,0	9021,4	8997,9

если при 14° s = 9009,0 и если вода при 4° = 10000. Эти удельные веса выражаются достаточно точно прямой s = 9088,6—5,6 t. По ней получаются для вышенаписанных температур:

s = 9133,4 | 9111,0 | 9088,6 | 9066,2 | 9043,8 | 9032,6 | 9021,4 | 8999,0

Другие же растворы требуют параболического выражения. Так для раствора, содержащего 16,19% s = 9444,9 — 3,05t—0,0262 t^2 (наиб. плотн.—58°), для раствора, у которого p = 7,96% s = 9704,0—1,224 t— — 0,554 t^2. Эта формула дает наибольшую плотность при — 11°,0 (вместо—10°,5, по расчету авторов). Для раствора, содержащего 5,61% NH^3, получаем s = 9787,2—0,840 t — 0,0480 t^2, что дает наибольшую плотность при — 8,°7. Наконец, для раствора, заключающего 2,12% аммиака, s = 9922,6 + 0,20 t — 0,074 t^2, откуда наибольшая плотность при + 1°3. Так как для воды, хотя и не строго, а лишь приближенно (но и здесь для растворов аммиака возможно только приближенное решение — по недостатку проверяющих данных) s = 9998,7+ + 1,47 t — 0,072 t^2, то можно выразить изменение уд. веса растворов аммиака, считая $S_t = S_0 + D_0t + E^2$, где S_0 есть уд. вес при 0° и D_0 есть ds/dt при 0°, при чем S_0, D_0 и E суть параболические функции от p. Но сколько надо принять парабол, это не может быть ясно из одного изучения D_0 и E, а потому мы только сопоставим найденные их значения в зависимости от процентного содержания аммиака.

%NH^3	0	2,12	5,61	7,96	16,19	29,0%
D_0 =	+ 1,47	+ 0,20	— 0,84	— 1,22	— 3,05	— 5,60
E =	— 0,072	— 0,074	— 0,048	— 0,055	— 0,026	0
s 14° =	9992,9	9913	9766	9676	9379	9009
15° =	9991,6	9911	9764	9673	9393	9003

По этим данным уже возможно сделать поправку удельных весов в отношении к их температуре. А так как большинство данных, как далее увидим, дано около 14°, то мы приводим ту величину изменения уд. веса, которую имеют вышеуказанные растворы при этой температуре:

ds/dt при 14° = — 1,35 — 1,87 — 2,18 — 2,76 — 3,78 — 5,60

Эти величины изменяются почти пропорционально содержанию аммиака, а именно при 14°: ds/dt = — 1,47—0,142 p.

По этому равенству получаем:

= — 1,47 — 1,77 — 2,27 — 2,60 — 3,77 — 5,60,

а потому для приближенной поправки можем при всех концентрациях применять найденное равенство.

Для того, чтобы воспользоваться наблюдениями Никольса и Веелера в отношении к сведениям об изменении уд. веса с переменой состава, я интерполировал их данные по двум параболам. Первая служила только для 5%, вторая, найденная из 3 последних данных, послужила для всех остальных. Так получены для 15°:

p =	0	5	10	15	20	25	30
s 15° =	9991 6	9791	9601	9432	9271	9119	8975

§ 92. Из всех первоначальных определений плотностей аммиачных растворов наибольшего внимания заслуживают данные Юра (Ure, 1821 г. Shweiger's Jahrbuch, т. 32 стр., 456) тем более, что уд. вес слабых растворов он проверял тем, что синтетически исходил из того раствора, который имел плотность 0,9 и содержал 26,50% аммиака. Так как данные Юра не исправлены на пустоту, отнесены к 60°Ф = = 15°,555 Ц и вода при этой температуре принята за 1, то рядом с данными опыта (d) мы присовокупляем удельные веса при 15°, считая воду при 4° = 10000, при чем пользуемся формулой конца предыдущего параграфа. Из 4-х первых данных Юра, отвечающих близким процентам от 27,9 до 26,7, берем среднее.

p	d 60° Ф	s 15°/4	p	d 60° Ф	s 14°/4	p	d 60° Ф	s 15°/4
27,34	0,8950	8944	18,55	0,9275	9270	9,275	0,9614	9607
26,50	9000	8994	17,225	9320	9314	7,950	9662	9655
25,175	9045	9040	15,90	9363	9357	6,625	9714	9706
23,85	9090	9085	14,575	9410	9404	5,30	9768	9760
22,525	9133	9128	13,25	9455	9449	3,975	9828	9820
21,200	9177	9172	11,925	9510	9503	2,650	9887	9879
19,875	9227	9222	10,60	9564	9557	1,325	9945	9936

Отсюда интерполированием извлекаем следующие данные:

p =	3	5	10	15	20	25
s 15°/4° =	9862	9772	9581	9387	9218	9046

Сличая тот вывод с тем, который дают наблюдения Никольса и Веелера, видим столь большую разность, что необходимо или устранить одни из данных, как неверные, или доверять выводу лишь в пределе средней погрешности.

Наиболее употребительные в лабораторной практике при определении крепости нашатырного спирта данные Кариуса публикованы в 1856 г. в Анналах Либиха (т. 99, стр. 148, 163). Все 9 растворов были Кариусом анализированы, и плотности d даны без поправки на пустоту. Температура, как пишет Кариус, была почти постоянной, а именно изменялась от 13°8 до 14°,2, так что автор принимает, что его данные относятся к 14°. Вода при этой температуре принята = 1. Судя по данным предшествующего параграфа, изменение темп. на 0°,2 могло влиять только на стотысячные доли градуса, а потому не могло оказать существенного влияния на точность результата, данного лишь в десятитысячных. В третьем столбце мы даем уд. веса при 15°, исправленные во всех отношениях, считая воду = 10000.

p	d14°/14°	s 15°/4°	p	d14°/14°	s 15°/14°
0	1,0000	**9991,6**	10,275%	0,9568	**9583**
0,882	0,9953	**9945**	14,430	9437	**9427**
3,345	9863	**9854**	18,718	9277	**9267**
4,929	9792	**9783**	23,857	9100	**9090**
6,905	9713	**9704**	30,270	8970	**8959**

Из этих данных, интерполируя, получаем:

p =	1	3	5	10	15	20	25	30%
s 15°/4° =	9940	9868	9780	9600	9406	9221	9050	8968

В этих данных видно, во-первых, большое различие от Юра для растворов, содержащих менее 20%, хотя для 20 и 25% замечается большое сходство с Юром, во-вторых, различие от Никольса и Веелера еще более велико, хотя для 10% и 30% и здесь есть близость.

Герлах (Spec. Gew. d. Salzlösungen 1859 — 42) изошел из раствора, имеющего уд. вес 0,9701,23 при 15°/15°, но его содержания не определил, а потому, прежде чем идти далее, определим его состав по данным Кариуса. Данные Герлаха исправлялись на взвешивание в воздухе, а потому взятый им раствор имел уд. вес при 15°/4° = 9692,9. у Кариуса при уд. весе (15°/4) 9704, содержание = 6,905%, а так как ds/dp около 7% = —39,2, судя по его же данным, то для раствора Герлаха p = 6,905—11,1/39,2 = 7,188%. Герлах смешивал одну весовую часть своего исходного раствора с $^1/_3$, с 1 и с 3 весов. частями воды и получил плотности d, которые мы приводим затем в виде s 15°/4°, рассчитывая на процентное содержание аммиака по найденному выше:

На 1 *г* раств.	0	$^1/_3$	1	3 *г* воды
Плотность 15°	0,97012	0,97723	0,98463	0,99228
%NH^3 p =	7,188	5,391	3,594	1,797%
Уд. вес 15°/4°	9692,9	9764,0	9837,9	9914,3
По параболе s	9692,4	9764,5	9838,4	9914,1

Последняя строка разочтена по параболе:

$$s = 9991{,}6 - 43{,}647p + 0{,}281p^2,$$

которая совершенно удовлетворяет данным Герлаха. Она дает для 1% s = 9948,2 (Кариус 9940), для 3% s = 9863,2 (Кариус 9868), для 5% s = 9780,4 (а Кариус 9780), что показывает, что в данных Кариуса существует погрешность, достигающая 8,2. С этою сравнительно грубою погрешностью данные Юра также согласуются с выводами из наблюдений Герлаха. Должно при этом заметить, что Кариус принимает, что его данные отвечают параболе: $10002{,}5 - 44{,}25p + 0{,}3349p^2$, которая недалека от вышенайденной, но столь же плохо согласуется с его наблюдениями, как и данные Кариуса с выводами по Герлаху.

Ф. Кольрауш при своих определениях гальванопроводности растворов дает (Wied. Annalen 1879, т. VI) следующие наблюдения:

% содерж. NH^3 p =	4,01	8,03	16,15
Уд. вес в пустоте =	9819	9657	9367
При	14°,6/4°	14°,3/4°	14°,1/4°
След. при 15°/4°	s = 9818	9655	9364
Парабола	s = 9817,9	9655,6	9364,3

Последняя строка отвечает параболе:

$$s = 9991{,}6 - 44{,}80p + 0{,}369p^2,$$

которая, проходя через воду, отлично выражает данные Кольрауша. Она дает для 5% 9776, 8, для 10% 9580,5 и для 15% 9402,6, и эти числа должно считать за столь же достоверные, как и Кариуса, но представляющие большую стройность. Для проверки возьмем еще из объемно-химических исследований Оствальда (§ 7 и 25) его данное (J. f. pr. Chemie 1878, т. 18, стр. 328) для раствора, содержащего в 1000 *г* пай или 17 грамм NH^3, следовательно p = 1,7%. При 20°/20° его уд. вес = = 1/1,00744 или 0,9926,7, следовательно при 20°/4° s = 9909,4, а судя по § 91 при 15°/4° s = 9920,9. По формуле, выведенной из данных Кольрауша, при p = 1,7 s = 9916,6. Разность = 4,3 в таких неполных исследованиях, какие имеются для растворов аммиака, не может быть считаема большою, так что наблюдения Кольрауша и вытекающую из них параболу можно считать подтвержденными данным Оствальда. В то же время очевидно, что от 0% до 15% одною параболою можно вполне довольствоваться. И наш вопрос теперь сводится к определению высшего предела применимости I параболы.

Для суждения об этом, необходимо принять во внимание еще наблюдения Мейснера и Бертело.

Мейснер (Gerlach's Sp. G. d. Salzlös., стр. 40) имел под руками раствор, для которого d 17°,5/17°,5 = 0,8830, но он его не анализировал, а только, разбавляя определенным по весу количеством воды, определял при той же температуре плотность полученного раствора. Так, смешав с равным весом воды, он получил раствор плотностью 0,93€0. Если мы эту плотность исправим в отношении к пустоте, к воде при 4° и к температуре, то при 15°/4° для полученного раствора s = 9359. По параболе, перед этим нами выведенной, этот уд. вес отвечает 16,3%, следовательно исходный раствор Мейснера содержал около 32,6% и имел плотность при 17°,5/17°,5 = 0,8830. Исправляя ее во всех отношениях, получаем при 15°/4° s = 8834. Число это вероятно не точно до ± 5 или даже более, не только потому, что ареометрические наблюдения Мейснера вообще такую погрешность содержат, но еще и потому, что изменение уд. веса при перемене температуры столь крепких растворов аммиака неизвестно. Допустив погрешность еще большую, все же можно думать, что парабола I до такого раствора как p = = 32,6 едва ли доходит, потому что она дает при этом содержании s = 8891, вместо 8834, но с другой стороны очевидно, что если в этой области приложима другая парабола, она близка к первой, т. е. прямолинейные производные имеют для обеих областей близкий наклон. Судя по данным Кариуса, можно думать (но уверенности иметь нельзя— по малочисленности и непроверенности чисел), что I парабола приложима только до состава $NH^3 3H^2O$, который отвечает p = 23,94%.

Бертело в Comptes rendus de l'Académie 1873 т. (т. 76, стр. 1106) показывает, что раствор состава $NH^3 + 1{,}07H^2O$ (= 46,9%) имеет плотность 0,860, не упоминая, при какой температуре сделано определение. Надо однако думать, что при 0°, потому что растворы подобной крепости при высших температурах выделяют массу аммиака. Если принять ds/dt для такого раствора равным — 8, то при 15° уд. вес = 8480. Считая же ds/dt = — 6, при 15° s = 8510, если наблюдение Бертело

относится к 0°. Парабола же, выведенная из данных Кольрауша, при p = 46,9 дает s = 8699, что явно указывает на то, что для растворов слабых должно принять одну, а для более крепких другую параболу.

§ 93. Если принять в расчет данные Кариуса, Герлаха, Кольрауша и Оствальда от 0% до 20%, то получаем параболу:

$$s = 9991{,}6 - 42{,}53p + 0{,}210p^2 \quad \ldots\ldots\ldots \text{I}$$

p	По параболе	По наблюдениям: S 15°/4°		
1	9949,3	9948	Герлах	
1,7	9920,0	9921,9	Оствальд	9918,2 Герлах
3	9865,9	9868	Кариус	9863 Герлах
5	9784,2	9780	Кариус	9777 Кольрауш
10	9587,3	9600	Кариус	9581 Кольрауш
15	9400,9	9406	Кариус	9403 Кольрауш
20	9225,0	9221	Кариус	
23,94	9093,8			

Приняв эту последнюю плотность за несомненную и взяв данные для 25, 30 и 32,6%, получаем для высшей области

$$s = 9560{,}3 - 13{,}5p - 0{,}25p^2 \quad \ldots\ldots\ldots \text{II}$$

Эта парабола, дающая вышеуказанный уд. вес для 23,94%, для 25% дает s = 9116, а по Юру 9046, по Кариусу 9050, по Никольсу и Веелеру 9119. Для 30% она дает s = 8930, а по Карнусу 8968. Для 32,6% парабола дает s = 8854, а по Мейснеру 8834. Для 46,9% парабола II дает s = 8348, то есть число довольно далекое от данного Бертело, а потому быть может следует принять применимость II параболы только до некоторого предела меньшего 40%. Числа II параболы однако вообще мало надежны.

Прежде чем идти далее, остановим внимание на том, что с давних пор (Юр, Копп, Герлах, Бертело и др.) аммиачные растворы приводятся в пример того расширения, которое в некоторых растворах существует при смешении с водою. Если возьмем, судя по выше приведенной таблице, 1000 граммов воды при 15°, то объем их = 1000,84 *см*³, для 5% раствора объем = 1022,05, для 10% = 1043,04, для 15% = 1074,37, для 20% = 1084,01, для 30% = 1114,7. Следовательно, если взять 1000 *г* воды и 1000 *г* 20% раствора, то получится до смешения объем 2084,85 *см*³, а после смешения 2086,08, т. е. произойдет увеличение объема. Также взяв воду и 10% раствор получим до смешения 2043,88 *см*³, а после смешения 2044,10, т. е. увеличение объема; если взять 30% раствор, то до смешения 2114,5, после 2147,8, значит расширение возрастает. Вопрос об этом расширении приобретает однако, как мне кажется, истинный интерес только тогда, когда от конечных масс прибавляемой воды мы перейдем к бесконечно малым и когда, обратно, представим определенную массу воды, смешиваемую с бесконечно малым количеством раствора различной концентрации. Но я не желаю здесь вдаваться в сложный анализ явлений изменения объемов,

потому что, долго изучая объемные изменения, я пришел к заключению о больших трудностях исследования растворов со стороны их объемных изменений, хотя они имеют за собой достоинство наглядности. Сверх того все современные сведения о химическом воздействии показывают необходимость изучения подробностей именно при одинаковых объемах и суждение переводить на массы, действующие в равных объемах. А так как все, что мы видели выше, убеждает в химическом воздействии, совершающемся в растворах, то, так как уд. вес показывает именно массу, содержащуюся в определенном объеме, то и очевидно, что гораздо плодотворнее исследовать явление с обратной стороны, то есть при постоянном объеме изучать изменение веса или исследовать удельные веса при различных концентрациях и их приращения при изменении состава. [1] Эти приращения уд. весов и суть те производные ds/dp, которые мы выше изучали и которые для аммиачных растворов от 0% до 23% представляют опять прямую линию в зависимости от процентного состава: $ds/dp = -42{,}53 + 0{,}42p$, а от 24% $= -13{,}5 - 0{,}50p$. Обращу внимание на то, что здесь близ воды, как видели в спирте, если выразим состав не процентами, а в единице веса, — вышло простое отношение обоих коэффициентов: $A = 4253$ и $B = 2100$, т. е. B почти в два раза менее A, и A близко к разности удельных весов воды и аммиака, потому что уд. вес жидкого аммиака при 15°, по определениям Е. Н. Андреева = 6160, следовательно разность уд. весов $H^2O - NH^3 = 3931$. Если вместо NH^3 принять в растворах едкий аммиак $NH^4HO = NH^3H^2O$, содержащий 48,57% NH^3, то содержание его $p' = p/0{,}48{,}57$, а потому I парабола получит вид $s = 9991{,}6 - 87{,}15p' + 1{,}00p^2$. Оказывается следовательно и здесь, как для спирта (§ 87), что коэффициент B при p^2 больше чем A, если состав выразим не в процентах, а к единице веса. Сверх того, здесь, как и для слабейших растворов спирта и серной кислоты, при A и B в параболе $s = C + Ap + Bp^2$ знаки получились разные, именно при A минус, при B плюс, как у спирта, именно потому что аммиак легче воды.

Мне остается дать следующую практическую таблицу:

% NH^3	15°/4° S	ds/dp	ds/dt	% NH^3	15°/4° S	ds/dp	ds/dt
0	9991,6	—42,5	—1,5	12	9511	—37,5	—3,2
2	9907	—41,7	—1,8	14	9437	—36,7	—3,5
4	9825	—40,9	—2,1	16	9365	—35,8	—3,7
6	9744	—40,0	—2,3	18	9294	—35,0	—4,1
8	9665	—39,2	—2,6	20	9225	—34,1	—4,3
10	9587	—38,3	—2,9	22	9158	—33,3	—4,6

[1] Вышеприведенное соображение, повидимому, заставляет состав выражать весом вещества, заключающегося в определенном объеме, т. е. через те переменные, которые в § 14 означены через q и q′ и названы объемно-весовым составом, но тогда получится то существенное неудобство, что состав явится переменным с температурою, а при этом очень трудно уловить простоту отношения между растворами и определенными соединениями. При том выражение состава объемно-весовым способом, как я испытал для спирта, не дает прямых упрощений или выгод.

Если процент = p + Q, а температура = 15 + T, то к уд. весу s, данному для p% и 15% следует прибавить величину = Q (ds/dp) + + T (ds/dt). Если в практике будет дан более крепкий раствор, то, смешав его с равным весом воды, следует по уд. весу этой смеси определить весовой процент, а умножив его на 2 получится процент крепкого раствора.

По параболе же II я не считаю возможным рассчитывать плотности аммиачных растворов именно потому, что не считаю ни ее, ни данные, для нее послужившие, надежными. Вообще же в отношении к аммиачным растворам требуются новые, полнейшие и точнейшие, чем ныне известные опытные данные, без которых нет основания долее останавливаться на этом предмете.

§ 94. Если мы приняли в аммиачных растворах содержание NH^3, а не NH^4OH, тогда как в сернокислых принимали H^2SO^4, а не SO^3, и в спиртовых C^2H^6O, а не эфир $C^4H^{10}O$, то это лишь по той причине, что при различии содержания воды в исходном соединении (p = 100) существо всех отношений нисколько не изменяется, а изменяются лишь абсолютные величины коэффициентов. Поэтому в растворах едких, постоянных щелочей мы принимаем содержание не безводной окиси, а водного соединения KHO, но этим вовсе не хотим сказать, что та вода, которая входит в гидрат, существенно иная, чем служащая для раствора, хотя эту последнюю можно удалять испарением, а гидратную нельзя.

Едкий натр NaHO в растворах столь часто применяется в заводской и лабораторной практике, что следовало бы иметь для него полнейшие данные, но поныне нет ни одного систематического наблюдения над расширением этих растворов от нагревания и во многих частях нет достаточного согласия данных. Тюннермана в фармацевтическом журнале Тромсдорфа (1830? 18,2 II) публиковал обширную таблицу (52 концентрации) уд. весов натровой щелочи. Но мне подлинник не известен. Числа взяты из Gmelin Handb. d. Chemie 5. Aufl., T. III—71 и, вследствие общераспространенности этой книги, не считаю надобным воспроизводить их в том виде, в каком они там даны. Состав выражен в виде процентного содержания безводной окиси (от 30,22% до 0,302%). Удельные веса даны при 15° [1] и вероятно отнесены к воде при той же температуре и не приведены к пустоте. Оба эти перевода делаются мною для тех средних чисел, которые даны ниже в таблице. Из данных Тюннермана через местное интерполирование я нашел сперва плотности d, соответствующие каждым целым 3% окиси натрия, а потом по ним расчел как уд. вес s, так и процентное содержание едкого натра. Так как автор дает 52 данных, а мы получили из них только 19, то каждое число нашей таблицы отвечает около 5 числам Тюннермана и притом частные погрешности отдельных определений значительно уменьшились, хотя, конечно, общие погрешности, как аналитических приемов, так и способов опред. уд. веса, сохранились. Удельные веса даны нами как и Тюннерманом в десятитысячных долях плотности воды.

[1] Не сказано Реомюра или Цельсия. Весьма возможно, что Реомюра, но я за Герлахом считаю, что дано по Цельсию.

%Na^2O	d 15°/15°	s 15°/4°	%NaHO	%Na^2O	d 15°/15°	s 15°/4°	%NaHO
30	1,4251	14234	38,71	15	1,2365	12352	19,35
27	1,3807	13791	34,84	12	1,1826	11814	15,48
24	1,3403	13388	30,97	9	1,1319	11308	11,61
21	1,3035	13021	27,10	6	1,0848	10838	7,74
18	1,2694	12680	23,22	3	1,0141	10402	3,87

Из этих данных извлекаем следующие:

%NaHO	S 15°/4°	ds/dp	%NaHO	S 15°/4°	ds/dp
0	9991,6	—	20	12407	108
5	10529	108	25	12836	85
10	11113	122	30	13296	97
15	11751	140	35	13809	111

Столь значительные и столь быстро изменяющиеся производные ds/dp, какие получились из данных Тюннермана, требуют проверки, которую можно искать в совокупности других наблюдений. Из них я считаю необходимым остановиться на данных Бертело и Кольрауша,[1] потому что они наблюдали при температурах близких к 15°, а потому их наблюдения можно сличить с данными Тюннермана. По той же причине возьмем еще несколько отрывочных данных других исследователей.

Бертело в Comptes rendus de l' Ac. 1873 (T. 76—1046), исследуя количество тепла, отделяющееся при растворении едкого натра, дает для 14° плотности d и число частиц воды m на частицу едкого натра NaHO. Надо думать, что уд. веса отнесены к воде, при той же температуре 14° (одно данное m = 27,8 d = 1,088 дано при 7°), а потому по данным Бертело рассчитываем s и p.

m	14°/14°	p	s 15°/4°	m	d 14°.14°	p	s 15°/4°
2,57[2]	1,494	46,4	14917	15,4	1,140	12,6	11386
2,84	1,470	43,8	14678	37,4	1,067	5,6	10659
3,29	1,436	40,3	14339	55,8	1,046	3,83	10450
4,09	1,383	35,2	13810	70,2	1,035	3,07	10340
5,58	1,312	28,5	13102	111,4	1,023	1,47	10221
8,78	1,220	20,2	12184	H^2O	1,000	0	99916

Бертело показал, что растворы крепкие до m = 6, смешиваясь с водою, выделяют тепло, а слабейшие m = 6, — охлаждаются при раз-

[1] Данные Шиффа, Томсена и нек. другие уже потому нельзя здесь применить, что они относятся к высшим температурам (18°—20°), а температурные поправки здесь неизвестны. Всего одно наблюдение Гротриана (Wied. Ann. 1879, VIII—539) может быть цитировано об изменении уд. веса от температуры растворов едкого натра. Он показал, что раствор при 19°,31, имеющий s = 12124, при 29°,31 = 12070, при 35°,79 = 12033. След. для него ds/dt = — 5,4 при 24°,3 и — 5,7 при 32°,5. След. изменение плотностей растворов едкого натра при одинаковом уд. весе менее чем для серной кислоты.

[2] Это раствор, насыщенный по Бертело.

жижении водою; наибольшее поглощение тепла отвечает раствору m = 9. Сокращение же идет все время, в крепких и слабых растворах при смешении с водою и притом оно более чем для KHO. Эти отношения вновь показывают (§ 61) такую сложность термохимических и объемных данных, которая заставляет устранять их из первоначального рассмотрения предмета, но когда дело растворения сколько-либо уяснится и установится со стороны изменения удельных весов и зависимости от химического воздействия, тогда будет возможно приступить к анализу объемных и термических отношений, представляющих великий теоретический и практический интерес.

Ф. К о л ь р а у ш (Wied. Ann. 1879, VI, Heft, 1 и 2) исследовал пять растворов едкого натра и его уд. веса исправлены во всех отношениях, так что нам остается только привести их к 15°. Это мы делаем, руководясь сведениями о других растворах, без наблюдений для NaHO, но лишь потому, что температуры у Кольрауша мало отличаются от 15°

%NaHO	4,87	10,80	19,66	29,67	42,72%
s^1 при t°/4°	1,0552	1,1219	1,2222	1,333	1,4683
t =	15°,2	16°,1	15°,3	15°,8	15°,3
s 15°/4°	10553	11223	12223	13337	14685

Теперь мы сопоставим выводы из данных трех исследователей:

p		Тюннерм.	Бертело	Кольрауш	Среднее	Параб.	ds/dp
0	s 15°/4° =	9992	9992	9992	9992	9992	116
5		10529	10588	10563	10555	10566	114
10		11113	11093	11132	11113	11133	112
15		11751	11614	11694	11686	11692	111
20		12407	12170	12262	12280	12241	109
25		12836	12720	12866	12807	12782	107
30		13296	23272	13380	13316	13315	106
35		13809	13788	13937	13845	13840	104
40		—	14307	14410	14358	14356	102

Числа Бертело и Кольрауша интерполированы по частям отдельными параболами.

Приведу еще наблюдение Г е р л а х а (Sp. Gew. d. Salzlös., p. 56), желавшего убедиться — так ли велико сжатие при растворении NaHO, как выходит по данным Тюннермана. Герлах нашел, что в действительности оно еще более, т. е. что объем слабых растворов едкого натра меньше объема той воды, которая содержится в растворе. Для этой цели Герлах взял нормальный раствор чистого едкого натра, содержащий в литре при 15° ровно 31 *г* Na^2O или 4% NaHO, и получил для него d 15°/15° = 1,04342, исправив на пустоту, следовательно s 15°/4° = = 10425,3. А так как около 4% ds/dp близко к 113,5, то для 5% s 15°/4° = 10538,8, что действительно больше, чем у Тюннермана, но менее, чем у Бертело и Кольрауша. Это наблюдение Герлаха принято во внимание при выводе среднего в предшествующей таблице.

Оствальд в своих исследованиях 1876 г. (Pogg. Ann. Ergänz., VIII—154) определяет уд. вес (среднее из двух данных) 1,04051 при 20°/20° раствора Na^2O + 102,5 H^2O, то есть содержащего 4,195% NaHO. Считая, что поправка на взвешивание в воздухе сделана, уд. вес s 20°/4° = 10387,0, а полагая ds/dt = — 2,2 при 15°/4° для 5% s=10489. Число это гораздо ниже всех и во внимание при выводе среднего не могло быть принято. Тот же автор в 1876 г. дает (j. f. pract. Ch. T. 18—328) для раствора, содержащего 4% NaHO, уд. об. 0,956632 или плотность при 20°/20° 1,04533, что даст 15°/4° s = 10446, а для 5% 10559. Это число близко к Герлаху и взято при выводе среднего.

У Николя (Philos. Magaz. 1883, Aug.—122) есть также одно наблюдение для раствора NaHO + 50 H^2O = 4,255%. Он дает ему плотность 20°/20° = 10471,2, что дает по приведении к пустоте 15°/4° = = 10463,6, а потому при 5% 15°/4° s = 10548. И это число взято для вывода среднего, так что для 5% среднее в предшествующей таблице взято из 6 определений. А потому в этом числе вероятно менее погрешности, чем во всех остальных, но в и нем средняя квадратическая погрешность среднего числа ± 21, следовательно в других числах, взятых только от трех или двух наблюдений и притом мало между собой согласных, погрешность среднего будет очень значительна. Во всяком случае ошибки средних чисел не менее ± 30, а так как производная ds/dp около 100, то средний результат дает состав с точностью до $^1/_3$ процента, параболический же вывод вероятно увеличил точность в среднем еще более, и надо думать, что вышеприведенная таблица не содержит большей погрешности как в $^2/_{10}$%. Не имея поводов предпочитать данные одного наблюдателя другим, я придал всем наблюдениям одинаковый вес.

Судя по средним, оказалось достаточно одной параболы:

$$s = 9991{,}6 + 115{,}8p - 0{,}167p^2.$$

Следовательно те особенности производной, которых можно было здесь ожидать по данным Тюннермана, зависят, по всей вероятности, от погрешностей наблюдения. Они сказываются явственно при сопоставлении разных наблюдателей и при сличении с ходом параболы. Но не следует забывать, что при наблюдениях столь несовершенных, как для растворов NaHO, нет уверенности ни в одном числе, а потому нельзя и делать сколько-либо точных заключений. Тем не менее, прежде чем явятся новые, более точные определения, я считаю возможным, на основании того, что узнано в предшествующем, обратить внимание на несколько сторон, касающихся растворов едкого натра. Прежде всего бросается в глаза то обстоятельство, что здесь, как у растворов H^2SO^4, C^2H^6O и NH^3 в параболе, ближайшей к воде, коэффициент A (при p) имеет иной знак,[1] чем B (при p^2), и что важнее, величина A того же порядка, как и разность уд. весов растворенного тела и воды. Для серной кислоты эта разность = 8530, следовательно одному проценту

[1] Это обстоятельство в других случаях не повторяется, напр., у растворов NaCl, KHO.

отвечает разность 85,3 и A у первой параболы серной кислоты = = + 76,5. Точно так же у спирта процентная разность = —18,0, у аммиака разность около — 36 и A = — 42. Здесь, для NaHO, уд. вес растворенного вещества 21300, следовательно одному проценту отвечает разность + 113,0 и здесь A = + 115,8. Поэтому первые данные внушают мысль, что *знак и величина A в первой параболе, близкой к воде, определяются разностью уд. веса растворенного тела и воды.* Это замечание, конечно, требует строгой проверки над большим числом примеров прежде, чем его принять, как вывод, а потому я его в дальнейшем изложении буду иметь в виду, чтобы отвергнуть или укрепить. Дело здесь в том, что выше рассмотренные числа не имеют еще достаточного разнообразия в отношении к воде (напр., по растворимости), а мы встретим соединения самого разнообразного характера и только при знакомстве с ними можно будет судить с уверенностью о зависимости A от тех или иных свойств растворенного вещества.

Можно думать, что найденная парабола не отвечает наиболее крепким возможным растворам NaHO. Для 46,4% она дает s = 15005, а наблюдения Бертело 14917, разность 88. Гермес (Pogg. Ann. 119—170) в 1863 году показал, что крепкие (1,385 при 0°) растворы едкого натра дают кристаллы, содержащие 29, 8% Na^2O, т. е. содержащие 2 NaHO + + $7H^2O$ или 38,83% NaHO. Можно думать, что этот состав и есть граневой для приложимости найденной (или к ней близкой) параболы. Гермес пишет, что кристаллы плавятся при + 6° и дают жидкость уд. веса 1,405, [1] а при 38,83 NaHO (= 30,1% Na^2O) парабола I дает s = = 1,424 при 15°. Если принять в полученном растворе 29,4% Na^2O или 37,9% NaHO, то вычисляется s = 1,414. Мне кажется, что без новых тщательных определений дальнейшие заключения будут лишены основательности, а потому со своей стороны я не считаю вопрос о пределе приложимости параболы I ныне разрешимым. Укажу однако на то, что Шифф дает (Frezenius Zeitschr. f. analyt. Chemie, VIII, статья Герлаха) для 50% NaHO d = 1,540, а по I s = 1,536, следовательно еще далеко за пределом наблюдений, взятых в расчет, быть может существует приложимость вышенайденной параболы.

В той области (до 40%), где применимость параболы весьма вероятна, изменение объемов можно сделать очевидным, если расчесть объемы растворов при постоянном числе частиц (как в § 55) или даже еще проще при постоянной массе раствора. Эти последние числа получаются прямо через деление взятой массы раствора (мы берем 1 килограмм) на уд. вес, частное покажет объем постоянной массы при переменном содержании растворенного вещества и воды.

NaHO =	0	100	200	300	400 *г*
H^2O =	1000	900	800	700	600 »
Вес 1 *см*³	0,9992	1,1133	1,2374	1,3315	1,4356 *г*
Объем V =	1000,8	898,2	808,2	751,0	696,6 *см*³
Об. воды	1000,8	900,7	800,6	700,6	600,5 «
Разность	0,0	—2,5	+7,6	+50,4	+96,1

[1] Не упомянуто в моей выписке при какой температуре.

Для слабых растворов (как давно известно) сжатие так велико, что объем раствора менее объема той воды, которая в нем содержится. Если мы сделаем такой же расчет для аммиачного раствора, содержащего 10% NH^3, то получим объем 1000 граммов = 1043,1 $см^3$. В этих 1000 *г* раствора содержится 900 *г* воды + 100 *г* NH^3 или 205,9 NH^4OH + 794,1 *г* воды. Объем воды во всяком случае на много здесь меньше объема раствора, а потому становится совершенно понятным различие в изменении объемов, происходящее при насыщении кислот растворами натровой или аммиачной щелочи (§ 7),—натр дает расширение, аммиак сжатие.

§ 95. Все то, что замечено выше по отношению к растворам NaHO, относится совершенно и к растворам едкого кали KHO. Даже все почти те же исследователи. Но здесь есть хотя одно полное наблюдение над расширением от нагревания. Именно Франкенгейм (1847 Pogg. Ann. т. 72—422) определил, что раствор, которого уд. вес при 0° = 1,2738, представляет объемы: 0° = 1; 20° = 1,00853; 40° = = 1,01752, 60° = 1,0298, 80° = 1,03689 и 100° = 1,04727. Относя уд. веса к воде при 4°, считая тогда ее = 10000 и сделав поправку на взвешивание в воздухе, имеем уд. вес:

t =	0°	20°	40°	60°	80°	100°
St/4°	12733	12625	12514	12398	12280	12158

Эти числа выражаются очень точно равенством:

$$S_t = 12733 - 5{,}30t - 0{,}00437t^2.$$

Следовательно $ds/dt = -5{,}30 - 0{,}00874t$; а определитель расширения $10000\ k = -ds/(dts_0) = 4{,}17 + 0{,}00688\ t$, т. е. при 0° = = 4,17, при 10° = 4,24. У растворов NaCl нет ни такого высокого уд. веса, ни столь больших величин определителя расширения. У серной же кислоты такой определитель расширения отвечает раствору, имеющему гораздо меньший уд. вес (около 1,1), следовательно растворы едкого кали расширяются при равных удельных весах гораздо менее чем растворы серной кислоты и почти как растворы NaCl. Судя по наблюдению Гротриана (§ 94) раствор NaHO меньшего удельного веса (1,22 при 0°) расширяется сильнее ($ds/dt = -5{,}4$).

Тюннерман (l. c.) сделал 26 определений уд. веса растворов KHO и они дают следующий результат:

%KHO = 5	10	15	20	25	30
$\%K^2O$ = 4,196	8,393	12,589	16,785	20,982	25,178
d 15°/4° = 1,0394	1,0809	1,1261	1,1748	1,2274	1,2845
S 15°/4° = 10385	10799	11250	11736	12261	12831

Бертело (Compt. Rend. 1873, T. 76—1044) дал следующий ряд наблюдений, если состав раствора есть $KHO + mH^2O$. [1]

[1] Я не привожу 4-х наблюдений, при которых не указана температура.

m	d	t	m	d	t	m	d	t
3,06	1,532	16°	4,11	1,452	12°.5	11.00	1.215	15°
3,28	1,512	12°	5,20	1,392	12°.5	15.30	1.167	10°
3,52	1,499	13°	7,02	1,307	14°.5	55.3	1.052	11°.5

Чтобы от этих чисел перейти к сравнимым, должно сделать, кроме перевода m в p, поправку удельного веса в отношении к температуре воды, принятой за 1, и к температуре раствора, а эти поправки невозможны без предположений, а потому я предположил, что уд. веса Бертело дает по отношению к воде при 15°, потому что такая норма во Франции довольно распространена, а затем исходя из чисел, данных Франкенгеймом, я предположил, что изменение ds/dt для растворов едкого кали совершается с переменой плотности подобно тому, как это происходит в растворах поваренной соли. Так получены следующие числа, погрешность которых вероятно не превосходит погрешностей определений, сделанных Бертело:

p =	50,4	48.7	46,9	43.1	37,4	30,7	22,0	16,9	5,33
S 15°/4° =	1.531	1,507	1.495	1.448	1,389	1,305	1.214	1.164	1,050

Из этих данных имеем:

p =	5	15	20	30	35	40	45	50
S 15°/4° =	10469	11454	11954	12976	13590	14160	14719	15260

Все данные Бертело выше, чем Тюннермана, и разность столь велика и так постоянна, что вероятно зависит от какой-либо систематической погрешности. Данные К о л ь р а у ш а (l. c.) ближе к Бертело и исправлены во всех отношениях, а потому остается только их привести к 15°

p = 4,19	8,42	16,78	25,11	33,33	41,7	%KHO
S t/4° = 1,0382	1,0773	1,1582	1,2424	1,3295	1,4255	
t = 14°,7	16°,7	16°,4	16°,3	16°.3	16°.7	
S 15°/4° = 10381	10777	11588	12431	13303	14263	

Отсюда, вследствие близости к данным Бертело и бо́льшей отчетливости наблюдений, прямо выводим параболическую зависимость:

$$s = 9991{,}6 + 90{,}43p + 0{,}280p^2.$$

По этой параболе для растворов Кольрауша:

s 15°/4° = 10375 10773 11588 12439 13316 14250.

Различия наблюденных и вычисленных удельных весов не превосходят разноречий между Кольраушем и Бертело. Для растворов столь, сравнительно, недостаточно изученных, как щелочные — нельзя ждать лучшего согласия и сомнению подлежит всякий вывод. Для проверки предшествующих данных, приведу отрывочные наблюдения Оствальда и Николя. О с т в а л ь д (l. c.) для 20°/20° определил уд. вес раствора, содержащего 5,6% = 1,0519, следовательно 15°/4° = 10513, а по па-

раболе = 10508. Николь (l. c.) для раствора KHO + 50H²O = = 5,858% дает d 20°/20° = 1,05325, следовательно s 15°/4° = 10526. а по параболе 10525. Следовательно, можно считать найденную параболу достаточной для современного запаса данных, но этот запас, по большому интересу дела, требует настоятельным образом дополнения более тщательными наблюдениями. Особенно примечательно здесь то, что производная ds/dp = 90,43 + 0,56p с возрастанием процента растет, а для NaHO ds/dp = 115,8—0,334p уменьшается. Около 28,4% обе производные приравниваются. Замечу при этом, что Бертело (l. c.) пишет о том, что до m = 5,6 или именно дальше упомянутого процентного содержания, крепкие растворы едкого натра выделяют такое же количество тепла, смешиваясь с водой, как и растворы едкого кали. Что касается до объемов этих растворов, то килограмм 5% раствора (s = 1,0451) занимает объем 956,9 *см*³, а вода, в нем содержащаяся, 950,7 *см*³, следовательно здесь нет уже для самых слабых растворов того явления, какое существует для NaHO. Если близ воды, которой уд. вес = s_0, растворы следуют параболе $s = s_0 + Ap + Bp^2$, то объем 100 весовых частей раствора 100/s, а объем воды, в растворе содержащейся, = (100—p)/s_0. [1] Эти объемы могут быть или больше или меньше друг друга, и если мы определим условие равенства обоих объемов, то будет ясно, когда произойдет то или другое из явлений. Это условие есть следующее: $100/(s_0 + Ap + Bp^2) = (100—p)/s_0$. Отсюда $s_0 = (A + Bp)(100—p)$. Так как p есть величина большая 0 и меньшая 100, а s_0 или плотность воды близка к 10000 (по способу выражения парабол, нами применяемому), то $s_0/(100—p)$ всегда, при всяком p, будет более 100 и тем больше чем меньше p. Следовательно, и A + Bp должно быть более 100, и равенство возможно только при малых p. A потому, если A есть величина отрицательная (спирт, аммиак), то условие не соблюдается при малых p, так как B всегда мало сравнительно с A. Условиями возможности того, чтобы объем раствора был равен объему воды, в нем содержащейся, должно считать, во-первых, малое содержание растворенного вещества, во-вторых, большую положительную величину A, а именно, лучше всего, если A больше чем 100. У едкого натра она = + 115,8, при отрицательном B. Если же B, как у едкого кали, положительная величина, а A менее 100, то при малом p величина A + Bp будет менее 100, и следовательно не наступит условие равенства объемов воды и раствора, а при более значительной величине p частное $s_0/(100 — p)$ будет уже более 100, и вероятность наступления условия уменьшается. Всего явственнее выступает следовательно значение величины A. Если она положительна и более 100,

[1] Если плотность воды s_0 принять = 1 и взять слабые растворы, т. е. малые p, для которых одних и существует явление (объем раствора менее объема воды, в нем содержащейся), то условие равенства объемов видно тотчас, потому что тогда $s = 100/(100 — p)$ или так как p мало, то можно эту дробь представить в виде 1 + p/100. Следовательно, если удельный вес 1%-го раствора более 1,01, а 5%-го более 1,05 и т. д., тогда объем воды будет более объема раствора, из нее получаемого. Такой случай и есть для NaHO, Na^2CO^3, $MgSO^4$, LiHO, $Ba(HO)^2$. Но даже для тяжелейших солей, удельный вес менее вышеуказанного (напр. для 5% BaJ_2 1,045, для 1% $Pb(NO^3)^2$ = 1,008.

то может наступить рассматриваемое явление. А есть ничто иное, как ds/dp при p = 0, и мы видели, что величина А зависит от разности удельных весов растворенного тела и воды. Однако не подлежит сомнению, что величина А определяется еще несомненно иными обстоятельствами и условиями. Это видно из того, что для растворов едкого кали А = = 90,43, а для растворов NaHO А = 115,8. Если бы величина А определялась исключительно одним условием плотности растворенного вещества, то разность величин А для NaHO и KHO была бы равна $^1/_{100}$ разности их удельного веса или была бы к ней близка. Уд. вес NaHO = 21300, KHO = 20440, по определениям Филоля (Ann. de Ch. et de Phys,, T. 21, III), сотая их разности = 8,6, а разность А достигает 115,8 — 90,4 = 25,4, т. е. в три раза более. И это повторяется в других случаях. Чтобы разобрать причину этого, достаточно обратить внимание на химизм растворов с той стороны, с которой мы еще не касались до сих пор, но с которой станем рассматривать растворы неоднократно в дальнейшем изложении.

Какова бы ни была причина растворения, оно во всяком случае есть явление рассеяния вещества, и это всего виднее в слабых растворах. Растворенное вещество в них рассеяно, разбито на частицы и этим подобно превращению в пар. В недавнее время, как я уже упоминал (§ 69), Вант-Гоф эту мысль превосходнейшим образом демонстрировал параллелизмом осмотического давления с газообразным. Рассеянные или уединенные от взаимного воздействия—частицы вещества должны—в растворе ли или в паре — оказаться со свойствами, явно зависящими от их веса или массы. Объемы частиц в парообразном виде и оказываются одинаковыми. Нечто подобное этому должно ждать в растворах и тем в большей мере, чем частицы удаленнее друг от друга или раствор разбавленнее. А потому веса частиц должны сказаться в плотностях растворов, особенно разбавленных, а в производной при p=0 или в А, выражаются плотности разбавленнейших растворов. Следовательно, А должно зависеть не только от плотности растворенного вещества, но и от его частичного веса или от того частного P/d (P—вес частицы, d—плотность), которое называется частичным или удельным объемом. Для NaHO уд. объем = 40/2,13 = 18,7, т. е. почти такой же, как объем частиц воды, для KHO уд. объем = 56/2,044 = 27,4 гораздо более объема частиц воды, а потому приращение удельного веса менее, чем от NaHO, и А меньше у растворов KHO, чем у растворов NaHO. Пропорциональности ждать нельзя, отношения сложны, их надо расследовать, накопляя взвешенные и проверенные факты.

Не могу оставить таких обычных щелочей, как аммиак, кали, натр, не заметив еще раз, что предмет этот изучен до сих пор столь не полно и столь мало точно, что дальнейшая разработка быть может приведет к иным результатам, чем ныне возможны. Гуго Шифф (§ 22) считал возможным одной параболою выразить изменение плотностей всех растворов спирта, но для того должен был допустить в существующих определениях не существующие погрешности значительной величины. Мы нашли необходимым 4 параболы. Но если бы допустить возможность погрешности ± 10, много 20, то вместо II, III и IV па-

рабол, можно было бы принять одну. А для растворов щелочей, погрешность среднего много более ± 10, вероятно доходит в некоторых случаях до ± 50, даже 100, а потому там, где мы могли признать лишь одну параболу (от 0% до 40% KHO, NaHO), быть может придется признать современем несколько. Есть даже поводы для допущения этого, но я не считаю их довольно вескими, чтобы высказывать.

§ 96. Растворы *водной окиси лития* или едкой литины, были исследованы К о л ь р а у ш е м в том самом мемуаре, который указан в § 94. Он дает:

p = 2,50	4,99	7,71
$s_{t/4°}$ = 1,0276 (t = 17°,8),	1,0540 (t = 20°,5).	1,083 (t = 18°.0)

Из наблюдений Кремерса и Герлаха, которые мы приведем в следующей главе, известно, что при обыкновенных температурах расширение растворов хлористого лития меньше, чем NaCl и KCl, и мало отличаются от расширения самой воды, т. е. «характерная температура» (§ 17) невысока, а потому можно думать, что ds/dt для растворов литины малы. Приняв, что при уд. весе 1,1 ds/dt = —3, а при более слабых растворах изменяется пропорционально уд. весу, доходя для воды до —1,7 при тех температурах (от 15° до 20°), при которых нам должно сделать поправку, я думаю, что не значительно изменю результат Кольрауша.

p =	2,50	4,99	7,71
$s_{15°/4°}$ =	10281	10553	10838
Парабола	10280	10554	10837

$$s = 9991{,}6 + 118{,}06p - 1{,}084p^2.$$

Следовательно здесь A, вышло не только положительным и бо́льшим, чем 100, но и еще бо́льшим, чем у едкого натра. А так как соединения лития имеют меньший уд. вес чем соответственные соединения натрия (LiCl 2,04, NaCl 2,15, Li^2SO^4 2,21, Na^2SO^4 2,65 и т. д.), то можно думать, что и LiHO имеет меньшую плотность, чем NaHO, а потому если бы величина A исключительно зависела от плотности растворенного вещества, она должна была бы быть здесь меньшею, чем у растворов NaHO. Так как A более 100, то здесь должно ждать (§ 95), что объем раствора будет менее объема воды, в растворе содержащейся. Парабола дает для 5% s = 1,0555, для 10% 1,1064, следовательно 1000 *г* первого раствора имеют объем 947,4 $см^3$, а вода 950,8. Объем килограмма 10%-го раствора = 903,9, а воды, содержащейся в растворе, 900,7. Если парабола, найденная нами, будет применяться далее 8%, что и должно ждать, то объем воды будет равен объему раствора при содержании p, которое определится равенством: 9991,6 = (118,6—1,084 p) (100—p), отсюда p = 8,4, т. е. при 8,4% LiHO раствор занимает ровно такой же объем, как вода, в нем содержащаяся, при большем содержании объем раствора будет более воды, а при меньшем — сжатие таково, что объем воды более, чем раствора, из нее происходящего. Из веществ, до сих пор исследованных в растворах, это явление было известно для NaHO, Na^2CO^3, можем прибавить сюда еще LiHO и, вероятно, найдутся еще

другие вещества, сравнительно с малым частичным весом, но более тяжелые, чем вода, а особенно при малом p или в самых разбавленных растворах. Серная кислота, хотя ее сжатие велико, не представляет рассматриваемого явления близ воды, потому что ее I парабола имеет A менее 100. Если взять и самую серную кислоту, то, несмотря на увеличение плотности, происходящее при прибавлении малого количества воды, все же объем раствора больше объема самой серной кислоты. Так при 0° 1000 *г* H^2SO^4 занимают объем 539,7 *см*^{3}, а 1000 *г* 99%-го раствора 539,2 *см*^{3}, но объем серной кислоты, в этом растворе содержащейся, меньше объема раствора, потому что он = 534,3 *см*^{3}. Из этого примера, как и из анализа явления, очевидно, что явление, замечаемое при NaHO, Na^2CO^3 и LiHO зависит, как и вообще объемные отношения, не от силы химического воздействия, а от искусственного способа рассмотрения явлений, совершающихся при растворении. По совокупности подобных соображений у меня и сложилось вышевысказанное убеждение о том, что, изучая объемные изменения растворов, мы только усложним задачу и без того многосложную. А потому в дальнейшем изложении я только вскользь предлагаю касаться объемных отношений растворов, тем более, что от удельных весов переход к объемам чрезвычайно легок.

Из плотностей щелочных растворов известен еще *едкий барит* в виде одного раствора, содержащего 2,67% BaH^2O^2. Его уд. вес 18°, 2/4° по Кольраушу (l. c.) 1,0271. При 15°/4° он вероятно около = = 10277, а потому A в параболе должно быть близко к + 106,7.

§ 97. Кончая главу, относящуюся к растворам щелочей, я приведу сопоставление удельных весов и удельных объемов определенных частичных растворов изученных нами тел. Все уд. веса отнесены к пустоте, к 15°, к воде, считая уд. вес ее при 4° = 1. Таблица составлена, изображая состав M + mH^2O. Через v обозначен уд. объем раствора.

Веса атомов приняты: H = 1, O = 16, S = 32, N = 14, Na = 23, K = 39, Li = 7, Ba = 137.

M	+ 200H^2O		+ 100H^2O		+ 20H^2O		+ 10H^2O	
	s15°/4°	v	s15°/4°	v	s15° 4°	v	s15°/4°	v
LiHO = 24	1,0069	3599	1,0145	1798	1,0687	359,3	1,1230	181,7
NaHO = 40	1,0119	3597	1,0252	1795	1,1133	359,3	1,2042	182,7
KHO = 56	1,0131	3609	1,0266	1808	1,1275	369,0	1,2249	192,7
NH^4HO = 35	0,9972	3645	0,9952	1845	0,9813	402,6	0,9669	222,4
$Ba(HO)^2$=171	1,0475	3600	—	—	—	—	—	—
$SO^2(HO)$ =98	1,0172	3636	1,0339	1836	1,1525	397,4	1,2646	219,8
NH^3 = 17	0,9972	3627	0,9951	1826	0,9804	384,5	0,9640	204,3
C^2H^6O = 46	0,9979	3651	0,9949	1855	0,9816	413,6	0,9704	232,9
mH^2O	—	3603	—	1801,5	—	360,3	—	180,15

Это сопоставление показывает прежде всего, что удельные объемы растворов не могут сами по себе дать твердой опоры для суждения об

явлениях при растворении происходящих. [1] Николь (Philos. Magaz. 1883 August, Berl. Berichte XVII стр. 492) утверждает равноостаточность уд. объемов, хотя Бертело за 10 лет перед тем (Comptes rendus 1873, т. 76 стр. 1046) уже показал, что эта равноостаточность лишь приближенна, и замена натрия калием не дает постоянной разности уд. объемов = = 10, а от 9 до 11. В растворах едких щелочей при большом разбавлении (100 или 200 H^2O) разность близка к 12, при меньшем (10 или 20 H^2O), она близка к 10. Еще виднее это постоянство разности уд. объемов при сравнении растворов LiHO и NaHO, или KHO и NH^4HO. В этом последнем случае разность NH^4—K изменяется от 36 до 29,7 при переходе от растворов с + 200 к растворам с + $10H^2O$. Отношение C^2H^6O—NH^5OH имеет обратный характер. Удельные объемы зависят от частичного веса и уд. веса, и не подлежит сомнению, что удельные веса растворов находятся в зависимости как от плотности растворенных веществ, так и от их частичного веса. Оттуда и ведет свое начало та отдаленная зависимость, которая существует между удельными объемами растворов и их составом. Но дело становится, мне кажется, более способным к разработке, когда обратимся прямо к удельным весам растворов. Очевидно, прежде всего, что плотность растворяемого тела влияет на величину удельного веса растворов очень ясно, спирт и аммиак оттого и дают растворы меньшего удельного веса (и большего уд. объема) чем вода, что сами легче ее. И соединения калия, более легкие чем натриевые, дают при равном процентном содержании растворы KHO более легкие чем NaHO. Но литиевые соединения, более легкие чем натриевые, дают при равных процентных содержаниях щелочные растворы более тяжелые. Здесь явно, а в других случаях сокрыто, проявляется влияние частичного веса, потому что у литиевых соединений он менее чем у натриевых. Оттого и выходит, что при равных частичных количествах плотность растворов LiHO менее чем NaHO, а растворы KHO и $Ba(HO)^2$ имеют гораздо больший уд. вес. Но должно ограничиваться теперь этим заключением, потому что только при умножении числа растворов явится возможность установить ясно влияние частичного веса растворенного тела же на плотность растворов.

В заключение прилагаю таблицу [2] уд. весов растворов едкого кали и едкого натра для 15°/4° в пустоте, считая уд. вес воды при 15° =

[1] В удельных объемах есть одна незаменимая выгода наглядности и другая, также немаловажная — различие растворов большего и меньшего чем у воды удельного веса исчезает. Так уд. объемы растворов серной кислоты оказываются близкими к уд. объемам растворов NH^4HO, но разность изменчива и здесь. При m = 200 она для NH^4HO — H^2SO^4 = 9, при m = 100 она почти та же, но при m = 20 она = 5,2, при m = 10 она уже только 3,6. Следовательно это преимущество удельных объемов—только кажущееся и, так сказать, лишь соблазняющее, а не истинное.

[2] Полученный мною вывод очень сильно отличается от того, который сделал Герлах (в Zeitsch. f. Anal. Ch. 1869, т. стр. VIII — 279) для едкого кали:

10%	20%	30%	40% KHO	
1,083	1,177	1,288	1,411	при 15°/15°
Разность — 9	— 14	— 8	+ 5	

Для едкого натра выводы сходствуют. Различие от выводов Шиффа еще значительнее для KHO, но опять для NaHO вывод близок к тому, который сделан мною.

= 0,99916, и так как точность данных сомнительна, до ± 7/10000, то даю лишь тысячные.

P =	5	10	15	20	25	
NaHO =	1,057	1,113	1,169	1,224	1,278	15°/4°
KHO =	1,045	1,092	1,141	1,191	1,243	15°/4°

P =	30	35	40%	
NaHO =	1,332	1,384	1,436	15°/4°
KHO =	1,296	1,350	1,406	15°/4°

22 мая 1887 г. Баблово

ГЛАВА VI

РАСТВОРЫ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

§ 98. Из растворов кислот, кроме серной (гл. III), *соляная* или *хлористоводородная* HCl изучена лучше всех, именно потому, что Кремерс (Poggend. Ann. 1859 т. 108 стр. 141), и Мариньяк (1870 § 19) определили зависимость s от t и от p. Мариньяк прямо придал своим определениям, сделанным от 0° до 30°, тот вид $S_t = S_0 - Dt - Et^2$, который мы применяли при исследовании растворов спирта (гл. IV); его удельные веса исправлены во всех отношениях, так что можно прямо дать его результаты, а затем и исследования Кремерса привести к тому же виду. Состав выражен $HCl + mH^2O$.

$m =$ 6.25	$s =$ 11304,0 — 5,049t + 0,00005t^2;	p = 24.16 [1]
12.5	10736.7 — 3.001t — 0,01666t	13,96
25	10394.6 — 1,580t — 0,03253t^2	7,50
50	10206.5 — 0.673t — 0 04378t^2	3.90
100	10107.1 — 0,313t — 0.04845t^2	1,99
200	10056.0 — 0.173t — 0.04847t^2	1.00

Если сличить эти расширения *при одинаковых удельных весах* с расширением растворов NaCl и H^2SO^4, то у NaCl они менее чем у HCl и H_2SO_4, а у растворов этих двух кислот они почти одни и те же. Для сличения сопоставим значения—ds/dt при 0° (§ 37):

$S\ 0°/4°$ =	1,13	1,07	1,04	1,02	1,01
ds/dt 0° HCl	5,05	3,00	1,58	0,67	0,31
ds/dt 0° H^2SO^4	5,16	2,97	1,63	0,68	0,40

Очевидность сходства выступает особенно в том, что знак у коэфф. при t^2 для слабых растворов HCl отрицательный, а для раствора, имеющего уд. вес 1,13, малый, но положительный. Это значит, что около плотности 1,13 этот коэфф. = 0. Конечно, такое же явление мы видели у серной кислоты (§§ 33, 34 и 37) и притом перемена знака там отвечает раствору, имеющему плотность около 1,2. Вообще же изменение D и E в формуле $S = S_0 - Dt - Et^2$ явно зависит от удельного веса. Для NaCl, Na_2SO_4 и т. п. величины D меньше при тех же S_0, и за-

[1] Атомные веса приняты: H = 1, Cl = 35,5, O = 16. Замена Cl = 35,37 может иметь реальное значение только для очень крепких растворов.

висимость D от плотности выражается проще чем, например, от n или p. [1]

К р е м е р с относит (как § 16) уд. веса и объемы к 19°,5.

c	19°,5/19°,5	0°	40°	60°	80°	100°
8,9	1,0401	v = 0,99557	1.00707	1,01588	1.02639	1,03855
16,6	1,0704	379	781	1665	2676	3801
25,5	1,1010	221	877	1794	2791	3867
35,8	1,1330	079	990	1969	2986	4056
46,6	1,1608	0,98982	1,01063	2108	—	—

Переводя концентрации c в проценты, исправляя уд. веса на температуру воды, т. е. относя их к воде при 4° = 10000, получаем:

p	0°/4°	19°,5	40°	60°	80°	100°/4°
8,18	s = 10130	10384	10311	10222	10117	9999
14.24	10753	10686	10603	10511	10408	10295
20,32	11077	10991	10896	10797	10693	10582
26,36	11415	11310	11199	11092	10982	10869
31,79	11706	11587	11465	11348	—	—

Эти числа выражаются равенствами: [2]

$$\begin{aligned} p = 8{,}18; \quad s_t &= 10429 - 2{,}05t - 0{,}0225t^2 \\ 14{,}24 \quad\quad &= 10754 - 3{,}25t - 0{.}0137t^2 \\ 20{,}32 \quad\quad &= 11077 - 4{,}24t - 0{,}0071t^2 \\ 26{.}36 \quad\quad &= 11415 - 5{,}21t - 0{,}0025t^2 \\ 31{,}76 \quad\quad &= 11706 - 6{,}16t + 0{,}0032t^2 \end{aligned}$$

О степени согласия этих формул с наблюдениями можно судить из примера среднего раствора, p = 20,32%:

t =	0°	19°,5	40°	60°	80°	100°
Опыт	11077	10991	10896	10797	10693	10582
Формула . .	11077	10991	10896	10797	10692	10582

Из этого согласия очевидно, что прием здесь примененный в достаточной мере отвечает действительности и облегчает всякие исследования, касающиеся расширяемости растворов.

К о л ь б (Comptes rendus de l'Acad. 1872, t. 74, pag. 737) дал обширный ряд определений плотностей при 0°/0° и при 15°/0°. Его удельные веса исправлены в отношении к взвешиванию в воздухе и следовательно требуется только их отнести к 4°, но эта поправка всего со-

[1] Этому можно, а быть может и должно, дать объяснение в зависимости от того, что S, так и D и E стоят в параболической зависимости от p, если справедлива вообще найденная нами для спирта (гл. IV) неизменность (с переменой температуры) состава определенных соединений, составляющих грани применения парабол.

[2] Применяемый здесь способ перехода от данных Кремера к величинам, дающим возможность сравнения с другими наблюдателями — гораздо легче, прямее и точнее, чем те способы, которые приняты в § 16 и § 33.

ставляет менее 2 (если уд. вес воды 10000) при высшей концентрации и притом одинакова для 0° и 15°, а потому я прямо вывожу разности $s_0 - s_{15}$.

p	d 0°/0°	d 15°/0°	$s_0 - s_{15}$	p	d 0°/0°	d 15°/0°	$s_0 - s_{15}$
0	10000	9993	7*	25,96	11370	11308	62
2,22	10116	10103	13*	29,72	11569	11504	65
3,80	10202	10189	13	31,50	11666	11588	78*
6,26	10335	10310	25*	34,24	11806	11730	76
11,02	10581	10557	24	36,63	11931	11844	87*
15,20	10802	10751	51*	38,67	12026	11938	88*
18,67	10988	10949	39	40,51	12110	12021	89
20,91	11101	11048	53	41,72	12165	12074	91*
23,72	11258	11196	62*	43,09	12216	12124	92

Разности $s_0 - s_{15}$ возрастают вместе с p и могут быть выражены с возможною точностью равенством:

$$s_0 - s_{15} = 7{,}1 + 2{,}241p - 0{,}0010p^2 \qquad (a)$$

Хотя эта формула дает для половины данных Кольба бо́льшие цифры, чем опыт, но для другой половины и притом в перебивку — меньшие. Напр. для 2,22% опыт 13, формула 12,07, для 3,80% опыт 13, формула 15,60, для 15,20% и 18,67 опыт 51 и 39, формула 41,83 и 48,48. Сличая числа Кольба с данными Кремерса и Мариньяка легко видеть, что некоторые числа Кольба очень далеки от правды, а другие, которые отмечены звездочкой, к ней ближе. Поэтому я расчел затем лишь эти последние и получил:

$$s_0 - s_{15} = 7{,}1 + 3{,}00p - 0{,}0233p^2 \qquad (b)$$

Но мы увидим далее, что и в этом виде числа Кольба для расширения нельзя считать достоверными.

Гротриан (Pogg. Ann. 1877, CLX—256), определяя вязкость растворов, дает следующие уд. веса (они отнесены к 4° и пустоте, судя по Wied. Ann. 1879, VII—539):

3,99%;	8°,20 = 10202;	20°,90 = 10176;	27°,66 = 10156
[1] 8,79%;	9°,14 = 10434;	20°,39 = 10410;	27°,78 = 10385
17,95%;	10°,12 = 10904;	20°,10 = 10862;	29°,76 = 10819
29,95%;	10°,52 = 11527;	19°,42 = 11478;	32°,05 = 11403

По этим данным находим уд. веса при 15° и 30°.

p = 3,99	15°/4° = 10190;	30°/4° = 10148;	$s_{15} - s_{30}$ = 42
8,79	10422	10379	43
17,95	10884	10818	66
29,95	11502	11415	77

[1] В этих наблюдениях вероятно есть ошибка.

Числа эти недостаточно многочисленны и стройны, а потому не могут служить для установки истинных значений в виду более обширных и точных данных.

Значения разностей $s_0 - s_{15}$ и $s_{15} - s_{30}$ легко выводятся из формул, данных в начале параграфа. Так, по формулам, выведенным из данных *Кремерса*:

p =	8,18	14,24	20,32	26,36	31,79%
s_{15} =	10393	10702	11012	11336	11614
$s_0 - s_{15}$ =	36	52	65	79	92
$s_{15} - s_{30}$ =	46	58	71	80	90

А эти данные отлично выражаются параболами:

$$s_0 - s_{15} = 16{,}9 + 2{,}296\,p + 0{,}0035\,p^2$$
$$s_{15} - s_{30} = 28{.}7 + 2{.}164\,p + 0{,}0071\,p^2$$

Так эти параболы для вышеуказанных процентов дают:

$s_0 - s_{15}$ =	36,0	50,3	65,0	79,8	92
$s_{15} - s_{30}$ =	45.9	58.1	69.7	80.8	90.3

Из данных Мариньяка находим:

p =	1,00	1.99	3,90	7,50	13,96	24,16
s_{15} =	10042,5	10091,5	10186.6	10363,6	10687,9	11228,2
$s_0 - s_{15}$ =	13,5	15,6	19,9	31,0	48,8	75,8
$s_{15} + s_{30}$ =	35,3	37,4	39.7	45,7	56.2	75,8

Должно заметить, что для слабейших растворов (от 1% до 4%) данные Мариньяка относительно расширения показывают иную зависимость от состава, чем более крепкие растворы, потому что для воды (p = 0) $s_0 - s_{15} = 9998{,}7 - 9991{,}6 = 7{,}1$, а судя по ходу изменения крепких растворов здесь должно получиться большее число. Но мы введем эти точные числа, т. е. сочтем $s_0 - s_{15} = 7{,}1$ и $s_{15} - s_{30} = 33{,}9$ и получим для параллелизма с другими данными одну общую, так сказать, предварительную параболу:

$$s_0 - s_{15} = 7{,}1 + 3{,}25\,p - 0{,}0194\,p^2$$
$$s_{15} - s_{30} = 33{,}9 + 1{,}55\,p + 0{,}0063\,p^2$$

Интерполируя одною параболою всю совокупность данных, я желаю только достичь возможность простейшим и скорейшим образом получить возможность сличать данные разных наблюдателей, а вовсе не хочу утверждать о точной применимости одной параболы для всей совокупности данных от 0 до 40%. Вопрос о числе парабол должно решать, конечно, по удельному весу, а не по его изменениям от нагревания.

Для сличения данных и для дальнейшего пользования ими сопоставим теперь сделанные выводы:

	p =	5	10	15	20	25	30	35	40%
$s_0 - s_{15}$	Мариньяк	—	40,2	52,1	64.2	76,5	88,9	—	(?)
	Кремерс	22,9	37,7	51,5	64.8	76,2	—	—	(?)
	Кольб (a)	18,3	29,4	40,5	51,5	62,5	73,4	84,3	95,1
	» (b)	21,5	34,8	46,9	57,8	67,6	76,1	73,5	89,8

Это сопоставление заставляет считать данные Кольба для расширения недостаточными, а потому мы станем пользоваться далее только средним выводом из Мариньяка и Кремерса.

$s_{35} - s_{30}$								
Кремерс	—	49,6	59,6	68.1	78,4	87.2	—	(?)
Мариньяк	41,8	50.0	58.6	67.5	76.7	—	—	(?)
Гротриан	40	51	61	69	74	78	—	—

Согласие этих данных показывает, что на данные Кремерса и Мариньяка можно вполне опираться в дальнейших выводах о расширении растворов соляной кислоты. Поэтому после сличения сведений об удельных весах при 15° мы обратимся вновь к сведениям о расширении.

§ 99. Обращаясь к удельным весам растворов HCl, мы должны прежде всего привести данные Ю р а (Dictionary of Chemistry 1881, мною взяты из Schweiger's J. f. Ch. и Ph. 1882, т. 35, стр. 440), который, исходя из раствора 37,6%, d 60°Ф/60° Ф = 1,1920 дает через проценты содержания этой кислоты плотность растворов, но из мемуара неясно — которые плотности определялись опытом и какие расчетом, а потому я привожу 10 данных через ровные промежутки. Под знаком d даны подлинные плотности, а затем разочтенные из них уд. веса при 15°,[1] производя поправку на пустоту и считая воду 4° = 10000.

p	d 15°,55/15°,55	s 15°/4°	ds/dp	p	d 15°,55/15°,55	s 15°/4°	ds/dp
37,60	1.1920	11910	47	18,80	1.0960	10951	52
33,84	1,1735	11725	47	15,04	1,0765	10756	52
30,08	1,1550	11540	51	11,28	1,0571	10562	51
26,32	1,1351	11342	52	7,52	1,0380	10371	51
22,56	1,1155	11146	52	3.76	1,0190	10181	50

Юр заметил (а затем Кольб), что плотности изменяются почти пропорционально содержанию HCl, и это облегчает возможность интерполирования. Действительно значения ds/dp, приведенные в последнем столбце, почти постоянны. Из этих данных получаем:

p =	5	10	15	20	25	30	35%
s 15°/4° =	10243	10497	10753	11013	11273	11536	11786

За Юром по времени следуют исследования Кремерса (§ 98), выше приведенные к 15°/4°. Чтобы их интерполировать я нашел из трех первых данных (8,18; 14,24 и 20,32%) параболу: $s_{15} = 9975{,}8 + 51{,}01\,p - 0{,}001p^2$. Она применена для определения s при 5—20%. Для 20—30% взяты данные для 20,32; 26,36 и 31,79%. Они дали $s = 9812{,}3 + 63{,}21\,p - 0{,}2051p^2$. Эти параболы дали:

p =	10	15	20	25	30
s 15°/4° =	10486	10741	10996	11264	11524

[1] Для перехода к 15° служили сведения предыдущего параграфа, а именно средние Кремерса и Мариньяка. Находилась ds/dt при 15°,3 по проценту HCl и через помножение на разность температур находилась поправка. Так сделано и далее в других случаях.

Все без исключения уд. веса вышли меньше Юра и притом разность почти постоянна. Должно у Мариньяка и др. исследователей искать решения, где действительность. Числа Мариньяка дали от 0% до 3,9% при 15°/4° $s = 9991{,}6 + 60{,}95p - 0{,}25p^2$, а от 7,5% до 24,16% $s = 10004{,}5 + 46{,}633\ p + 0{,}1663\ p^2$. Отсюда по данным Мариньяка:

p =	5[1]	10	15	20	25
s 15°/4° =	10241,0	10487,5	10741,4	11003,7	11274,3

Для низших процентов согласие с Кремерсом полное, а для двух последних числа выше, так что числа Юра для 25% согласуются с Мариньяком.

Данные Кольба (§ 98) для 15° сперва были приведены к воде при 4°, считая ее = 10000, потом интерполированы по частям:

p =	5	10	15	20	25	30	35	40
s 15°/4° =	10247	10503	10740	11002	11258	11517	11767	11995

Эти данные по согласию с средним выводом имеют значение большее, чем числа Юра, но меньшее, чем Кремерса. Очевидно, следовательно, что при 15° данные Кольба точнее, чем его числа при 0°, потому что разность $s_0 - s_{15}$ у него, как видели выше, заключает много неточностей.

Оставляя в стороне другие систематические данные (напр. Томсона, Вагнера и др.) мы остановимся еще на ряде чисел Бертело и Кольрауша, потому что их числа представляют значительную ширину концентраций, особенно числа Бертело (Comptes rendus 1873, т. 76 стр. 679), который выразил состав через $HCl + mH^2O$. Наблюденные плотности d мы считаем (не указано в оригинале) относящимися к воде при 15° и не исправленными на взвешивание в воздухе, а потому их приводим к пустоте, 15°/4° и состав перечисляем на проценты:

m	d	t	s 15°/4°	%	m	d	t	s 15°/4°	%
2,745	1,215	13°	12121	42,5	6,70	1,116	17°	11158	23,2
2,93	1,203	13°	12004	40,9	10,54	1,082	13°,5	10804	16,1
3,20	1,196	13°	11934	38,8	14,90	1,063	14°	10616	12,0
3,45	1,190	17°	11902	37,0	22,31	1,042	14°,5	10409	8,3
3,56	1,183	17°	11831	36,3	48,0	1,0205	13°	10194	4,1
3,99	1,171	17°	11711	33,7	50,4	1,020	13°	10190	3,9
5,07	1,144	17°	11439	28,6	∞	1,000	15°?	9992	0

Интерполируя по частям, отсюда получаем:

p =	5	10	15	20	25	30	35	40
s 15°/4° =	10240	10505	10757	10995	11251	11513	11771	11976

Числа эти очень сходны с выводом Кольба.

---

[1] Для 5% взято среднее; по первой параболе 10240,1 и по второй 10241,8.

Ф. Кольрауш (Pogg. Ann. 1876, т. 159 стр. 233) дает 6 определений, из которых мы выводим уд. веса при 15°/4°.

p =	4,74	9,81	19,50	29,48	29,54	39,03
t°/4° =	1,0231	1,0482	1,0980	1,1497	1,1505	1,1988
t =	14°.1	14°,6	13°,9	14°,9	14°,2	12°,0
s 15°/4° =	10229	10481	10975	11496	11500	11967

Отсюда получаем:

p =	5	10	20	30	40%
s 15°/4° =	10242	10492	11001	11524	12013

Эти числа представляют тождество, в пределе погрешностей наблюдения ± 3, с результатами наблюдений Мариньяка.

§ 100. При выводе среднего, «вес» определений Юра принят за 1, Кольба и Бертело 2, Кремерса и Кольрауша 3, Мариньяка 5:

	Уд. вес 15°/4°				Уд. вес 15°/4°			
% HCl	Средн. набл.	Параб. I	ds/dp	% HCl	Средн. набл.	Параб. II	ds/dp
0	9991,6	9991,6	49,4	30	11522	11522	50,7
5	10242	10210	50,0				
10	10490	10492	50,6	35	11773	11770	48,3
15	10744	10746	51,1				
20	11001	11003	51,7	40	11997	12005	45,9
25	11266	11263	52,3				

Качество наблюдений, послуживших для вывода среднего таково, что и в нем еще остались, без сомнения, погрешности немаловажные, вероятно в среднем не менее ± 5, а именно от ± 3 до ± 10.

Прежде всего должно обратить внимание на то, что возрастание плотности соляной кислоты почти пропорционально процентному содержанию HCl, и если бы не было точных наблюдений, то уд. вес можно было бы считать стоящим в прямолинейной зависимости от p. Напр. 0% = 1,00; 10% = 1,05; 20% = 1,10; 30% = 1,15; 40% = 1,20, т. е. принять d = 1 + 0,005p. И если бы это допустить, а затем экспол ировать, то плотность жидкой HCl (p = 100) была бы 1,5. А между тем по наблюдению первых исследователей плотность жидкой HCl считалась 1,27, а Андзель (Landolts Tabellen—91) дает 0° = 0,908; 22°,7 = 0,808, т. е. во всяком случае в растворах HCl, где-то между 40% и 100% должна быть наибольшая плотность и следовательно для крепчайших растворов должно ждать изгиба или перехода от прямолинейного возрастания (ds/dp > 0) к постоянству (ds/dp = 0). Начало такого изгиба уже повидимому заметно в 40% растворе, потому что еще 30% раствор представляет плотность более 1,15, а 40% уже не более 1,20. Наблюдения, произведенные Дейке (Deicke, Pogg. Ann. 1863, т. 119, стр. 156, 169) над насыщенными растворами HCl (в абсорбциометре), показывают повидимому, что уже при 45% изгиб

явственно наступает. Берем его первые 6 чисел для насыщенных растворов:

$t = 0°$		4°	8°	12°	14°	18°
$s\,t°/t° =$	1.22572	1,22655	1,21851	1,21476	1.20743	1,20641
$p =$	45.148	44,361	43,828	43,277	42,829	42.314 [1]
$s\,15°/4° =$	12139	12181	12129	12119	12058	12070

Для перехода от s при $t°/t°$ [2] я исправил сперва данные Дейке в отношении к воде при 4° (§ 12), а потом привел к 15°, руководясь средним выводом из эксполирования формул Кремерса и Мариньяка. Они дают для 10° ds/dt при 40% = — 7,1, при 45% = — 7,8. Эти числа едва ли далеки от действительности и во всяком случае для растворов, содержащих 42—43%, не портят чисел Дейке более, как на стотысячные доли уд. веса, а в наблюдениях автора вероятно содержатся погрешности по крайней мере десятитысячных и ими должно объяснить, например, тот maximum, который виден при 44,4%

Если возьмем общее среднее из всех разочтенных нами данных Дейке, то при p = 43,63% s 15°/4° = 12116, и тогда изгиб в сторону уменьшения меры возрастания удельного веса уже очевиден, потому что по $s = 1 + 0{,}005p$ надо ждать s = 1,218, а он вышел 1,212. [3] Но и здесь изгиб слаб, т. е. во всей шкале растворимости уд. веса соляной кислоты едва отступают от прямолинейности. Это обстоятельство весьма затрудняет расследование, потому что нужны очень точные определения, чтобы решить с точностью число парабол, которыми выражается зависимость плотности от процентного содержания. Попытаемся сделать что возможно при собранном запасе данных.

Пробуем сперва одну общую параболу. Для нахождения ее постоянных возьмем данные для p = 0, 15 и 30%, потому что первое несомненно, а два других данных равно отстоящих от 0° довольно согласно определены разными наблюдателями, так что в среднем едва ли ошибка более ± 3. Эти данные дают: $s = 9991{,}6 + 49{,}107p + 0{,}06355p^2$. Эта парабола дает для 40% 12058, т. е. гораздо более наблюденных чисел, потому что даже по Кольраушу 12013, а у всех других менее, [4] в среднем 11997. Для 5% получается 10239, а у всех наблюдателей более, в среднем 10242. Для 10 и 20% числа параболы сходятся с наблюденными. Из этого ясно, что одной параболы недостаточно. Какие же определенные соединения между HCl и H^2O признать в растворах, чтобы найти грани парабол? Известно (Дальтон, Бино), что перегонка

---

[1] Титрование KHO = 42,507, 42,464, титров. $AgNO_3$ = 42,515, приведены же числа как их дает автор.

[2] В мемуаре Дейке мне осталось не ясным — действительно ли он относил свои уд. веса к воде при температуре насыщения, но так принимает он сам и Линдольт в своих таблицах.

[3] Невольно напрашивается замечание, что быть может предел растворимости находится именно в зависимости или связи с теми изменениями в плотностях, которые должны наступить около предела.

[4] Kane дает (Gmelin Kraut Chemie 6. Aufl. 1877, I — 383) для 40,3% при 0° уд. вес 1,2109, что дает при 15°/4° s=11994, если исправить на пустоту, а это показывает также, что при 40% s менее 1,2.

растворов соляной кислоты дает при обыкновенном давлении определенный раствор состава $HCl + 8H^2O$ или $p = 20{,}22\%$. Хотя прекрасные исследования Роско и Дитмара (1859) и показали, что при других давлениях состав получается другой (от 23% при давлении около $^1/_{10}$ атмосф., до 18% при 3 атмосфер.), но, допуская некоторое влияние давления на диссоциацию, можно было бы еще объяснить существующие уклонения, если бы при других условиях опыта выступал все тот же состав $HCl + 8H^2O$. Но, пропуская струю воздуха, растворы соляной кислоты дают опять постоянное соединение близкое при обыкновенной температуре, по показанию Бино, к $HCl + 6H^2O$ или 25,26%. И здесь исследования Роско и Дитмара показали изменчивость состава с температурой опыта, а именно при 0°25%, при 50° 23,4%, при 100° 20,7%. Следовательно, понижая температуру и давление, в обоих случаях приходим примерно к одному и тому же составу, а именно близкому к $HCl + 6H^2O$. Так, например, исходя из того, что при 0° получается кислота состава 25,0%, при 50° 23,4% и при 100° 20,7, очевидно, что переход от 100° к 50° даст разность состава 2,7%, а переход от 50° к 0° даст лишь 1,6%, т. е. что при дальнейшем понижении температуры дойдем до неизменного с температурой состава. За такой состав мне кажется следует принять именно $HCl + 6H^2O$. Это допущение требует, чтобы растворы высшего содержания при всех температурах и давлениях разлагались, как от уменьшения парциального давления, так и от увеличения температуры. Но это так и есть. С другой стороны из сделанного допущения следует, что при низких температурах $HCl + 6H^2O$ будет кристаллизоваться целиком или обособляться, как определенное вещество — иными способами, а разлагаться через уменьшение давления не будет. Это следствие требует опытной проверки, и я ее постараюсь сделать, когда приступлю к опытам при низких температурах. Далее из сделанной гипотезы очевидно, что $HCl + 6H^2O$ при высших температурах, напр. при обыкновенной, диссоциирует и дает в определенных условиях давления и температуры определенные жидкие продукты диссоциации, называемые растворами. Наконец, если наше предположение справедливо, оно должно вести к тому, что состав $HCl + 6H^2O$ должен образовать одну из граней парабол, выражающих уд. веса растворов в зависимости от процента, если при этом и наша гипотеза прямолинейности производных справедлива. А потому, положив $p = 25{,}26$ гранью, испытаем две параболы, для растворов большей и меньшей крепости.

Для высших чем 25% концентраций остаются три средних данных: 30, 35 и 40%. Они дают параболу

$$s = 9449 + 85{,}3p - 0{,}540p^2.$$

Парабола эта своими коэффициентами сильно отличается от вышенайденной и к данным меньшей концентрации не подходит вовсе, напр., для 20% дает 10939 вместо 11001. Что же касается до высших концентраций, то таких данных немного и они сомнительны, но для 43,63% она дает 15°/4° $s = 12143$, что более числа (12116), вытекающего из

определений Дейке, но точность его данных сомнительна. Для испытания в этом отношении можно еще взять числа Кольба (§ 72)

p =	38 67	40 51	41,72	43 09	
s 15°/4° =	11936	12019	12072	12122	Кольб
Парабола =	11940	12018	12068	12122	
	— 4	+ 1	+ 4	0	

Согласие достаточно полное для эксполирования и для точности данных Кольба, которые менее средних для высших концентраций. Следовательно найденная парабола идет за предел известных растворов. А она дает ds/dp = 85,3—1,08p, т. е. дает наибольшую плотность около 79%, следовательно она отвечает и требованию наибольшей плотности, выше нами выведенному. Наибольшая плотность раствора, если до него парабола наша будет применима, будет иметь плотность около 1,282.

Соединению HCl + $6H^2O$ отвечает при 15°/4° s = 11259,1. Эта плотность должна служить для расчета следующей параболы. Но так как растворы высшей крепости менее известны чем низшей, то мы сделаем расчет параболы от 0 до 25% независимо от найденного удельного веса и тогда обратно перечислим вышенайденную параболу, с которой я начал расчет лишь для того, чтобы связать вышеизложенные соображения о наибольшей плотности с признанием соединения HCl + $6H^2O$.

§ 101. Так как предварительные расчеты уже показали, что от 5% до 25% можно принять одну параболу, то по средним уд. весам для 5, 10, 15, 20 и 25% и по способу наименьших квадратов получилась парабола (a): s = 9999,4 + 48,01p + 0,1057p^2, она вполне удовлетворяет данным, отступая от них только в стотысячных, но ее постоянное 9999,4 не отвечает воде (p=0), а потому я испытал принять постоянное воды 9991,6, но при этом взял в расчет еще данное для 3%, чтобы иметь близ воды большее число данных. Из определений Мариньяка (§ 74), для 3% при 15°/4° s = 10142,2, и производная при 3% = = 50,45. Пользуясь этой производной, находим из данного (для 3,99%) Гротриана для 3% = 10140. Кроме того, для 3,65% Оствальд (J. f. pr. Chemie 1877, т. 16, стр. 385 и 1878, т. 18, стр. 328) дает при 20°/20° 1/d = 0,982420; 0,982378 и 0,98240, среднее 0,98240, а потому d20°/20° = 10179,2 или s 20°/4° = 10161,5. Оствальд же дает для этого раствора, считая объем при 0° = 1, объемы при 20° = 1,003043, 40° = = 1,009444 и 60° = 1,018456, т. е. уд. вес 0°/4° = 10192,4; 20°/4° = = 10161,5; 40°/4° = 10107,1, а отсюда при 15°/4° s = 10171,4 для 3,65%, следовательно для 3% 10138,6. Среднее (Мариньяк, Гротриан, Оствальд) для 3% 15°/4° = 10140. Таким образом получено из данных для 0, 3, 5, 10, 15, 20 и 25%:

$$s = 9991{,}6 + 49{,}43\ p + 0{,}0571\ p^2. \qquad I$$

Вычисленные по этой параболе удельные веса даны рядом со средними в начале § 100. Хотя для 3% вычисленное s совпадает с наблюденным,

и хотя ни разу различие от среднего не превосходит погрешностей опыта, тем не менее есть повод думать, что для самых слабых растворов быть может и здесь, как в растворах серной кислоты, нужна добавочная парабола. Однако данные здесь не достаточно совершенны и согласны, чтобы можно было без новых определений решиться искать такую параболу, которая удовлетворяла бы слабейшим растворам. А потому я принял от 0% до $HCl + 6H^2O$ одну параболу. I. Она дает для 25,26% 15°/4° s = 11276,6. Приняв его за несомненный, из средних для 30, 35 и 40% находим:

$$s = 9785{,}1 + 65{,}10p - 0{,}240p^2. \qquad II$$

По этой параболе удельный вес для 30 и 35% выходит очень близким к среднему, а для 40% выше среднего на 8, но все же полученный уд. вес 12005 еще меньше того, который вытекает из данных Кольрауша (12013).

Считаю необходимым сказать, что по причине недостаточно точных наблюдений и по малой изменчивости производной ds/dp, я признаю параболические постоянные для растворов HCl установленными с малою точностью и одно только достоверным и даже несомненным: одною параболою от 0 до 43% довольствоваться нельзя, необходимо по меньшей мере две, грань которых лежит между 20 и 30%. До 20% ds/dp возрастает с возрастанием процента, а после 30 или 25% быстро падает.

Теперь мы можем вновь обратиться к температурному изменению плотностей или к величинам $S_0—S_{15}$ и $S_{15}—S_{30}$. Прежде всего заметим, что они, прямо выражая (в конечных разностях) величины изменения уд. веса, легко могут служить как для вывода выражений $S_t = S_0 - Dt - Et^2$, так и для нахождения ds/dt и определителя расширения k, потому что $S_0 - S_{15} = 15\,(D + 15\,E)$ и $S_{15} - S_{30} = 15\,(D + 45\,E)$, откуда $E = [(S_{15} - S_{30}) - (S_0 - S_{15})]/450$ и $D = [3\,(S_0 - S_{15}) - (S_{15} - S_{30})]/30$. А когда D и E известны, тогда $ds/dt = -(D + 2Et)$. Чтобы знать определитель расширения, должно знать S_0, а если S_{15} известно и $(S_0 - S_{15})$ также, то их сумма $= S_0$, а потому $k = (D + 2Et)/S_0$. Этими выражениями определяется переход от применяемых здесь способов к тем, которые мы применяли в предыдущих главах для представления о расширении растворов от теплоты—и обратно.

В § 98 даны значения $(S_0 - S_{15})$ и $(S_{15} - S_{30})$ по данным Кремерса, Мариньяка и Гротриана. Из них берем среднее для области I:

p =	0	5	10	15	20	25
$S_0 - S_{15}$ =	7,1	23	39	52	64	76
$S_{15} - S_{30}$ =	33.9	41	50	60	68	76

Из этого видно, что при пределе $HCl + 6H^2O$ значения $S_0 - S_{15}$ и $S_{15} - S_{30}$ приравниваются, а потому тогда E = 0 и k есть величина постоянная, с температурой неизменяющаяся. [1]

[1] А так как это постоянство k отвечает соединению $HCl + 6H^2O$, несомненно диссоциирующему, то непостоянство его напрасно Де-Геен и др. приписывают диссоциации.

Исходя отсюда и из величин, свойственных воде, легко было получить для I области:

$$I\ \begin{cases} S_0 - S_{15} = 7.1 + 3{,}376\,p - 0{,}0256\,p^2; & \text{при } 25.26\% = 76{,}06 \\ S_{15} - S_{30} = 33{,}9 + 1.669\,p & : \ \text{»} \ 25.26\% = 76{,}06 \end{cases}$$

Разности этих формул от опыта нигде не превосходят погрешностей в опыте возможных, т. е. $\pm$ 2. Так как для $HCl + 6H^2O$ при 15°/4° s = 11276,6, то удельный вес этого раствора:

$$S_t = 11352{,}7 - 5{,}07t = 11352{,}7(1 - 0{,}000447t).\ ^1$$

Что касается до расширения растворов II области, то для них нет достаточного числа и согласия определений. Лишь очевидно: 1) что с возрастанием концентрации разности $S_0 - S_{15}$ и $S_{15} - S_{30}$ возрастают, как это обычно и бывает у растворов, и 2) что здесь уже $S_{15} - S_{30}$ не более как в I, а менее чем $S_0 - S_{15}$, т. е. что k здесь не возрастает с температурой, а уменьшается.

§ 102. Растворы *бромистого* и *иодистого водорода*, HB и HJ, мы рассмотрим рядом. Изучались мало и неполно, сведений о расширении от теплоты вовсе нет, а потому для перехода к 15° я беру поправку из данных для серной кислоты равного удельного веса (§ 70 и 98). Конечно в этом есть произвол, [2] но он не должен повести к большим погрешностям, потому что у Топсое и Бертело температуры наблюдения лишь на 2—3° отличаются от 15°.

Топсое (Topsoë, Berl. Berichte, 1870, т. III, стр. 403, 404) дал для растворов HBr следующую таблицу:

p	d при t/t	t	p	d при t/t	t	p	d при t/t	t
7,67	1,055	14°	24,35	1,200	13°	43,12	1,419	13°
10 19	1,075	14°	27,62	1,232	13°	43 99	1,431	13°
11,94	1,089	14°	29 68	1,253	13°	44 62	1,438	13°
12,96	1,097	14°	33 84	1,302	13°	45 45	1,451	14°
15 37	1,118	14°	36 67	1,335	13°	46 09	1,460	13°
16 92	1,131	14°	37,86	1,349	13°	47 87	1,485	14°
20,65	1,164	14°	39,13	1,368	13°	48,17	1,490	14°

[1] Так как для воды определитель расширения около 48° достигает (§ 12) величины 0,000447, свойственной HCl + 6H O, то надо ждать (§§ 17, 32, 37), что характерная температура слабых растворов соляной кислоты лежит около 48°, если она вполне определяется выше высказанными соображениями и представляет действительное постоянство. Для испытания возьмем первый раствор Кремерса (§ 71) Для него (p = 8,18) $S_t = S_0(1 - 0{,}000197t - 0{,}00000215t^2)$, следовательно k или $-\,ds/dt/S_0 = 0{,}000197 + 0{,}0000043t$, а потому величина 0,000447 достигается около 58°. Уже эта температура много выше 48°, а для растворов более крепких k достигает 0,000447, напр., для 20,32% около 100°. а потому понятие о характерной температуре должно здесь усовершенствоваться. Но так как предмет этот представляет самостоятельный интерес, то я, быть может, перейду к нему в особой статье, чтобы не усложнять задач этого исследования, для которых понятие о характерной температуре имеет лишь второстепенное значение

[2] Расширение соед. Br и J более чем Cl, при том же уд. весе.

Эти числа приведены затем к пустоте, к 15°/4° и интерполированы; а полученный результат приведен в сопоставлении, данном в этом же параграфе. То же самое сделано и с определениями, сделанными тогда же, тем же, Топсое для иодистого водорода. Его данные для HJ:

p	d при t/t	t	p	d при t/t	t	p	d при t/t	t
2,29	1,017	13°,5	28,41	1,2535	13°,5	49,13	1,542	13°,5
7,12	1,0524	13° 5	30,20	1,274	13°,5	50,75	1,5727	13°
10,15	1,077	13°,5	33,07	1,309	13°	52,43	1,603	12°,5
12,21	1,095	13°	36,07	1,347	13°	53,93	1,630	14°
13,09	1,102	13°,5	38,68	1,382	13°	56 15	1,674	13°,7
15,73	1,126	13°,5	40 15	1,413	13°	57,28	1,696	13°
19,97	1,164	13°,5	43 39	1,451	13°	57,42	1,703	12° 5
22,63	1,191	13°,8	45,71	1,4865	13°	57,64	1,706	13°,7
25,86	1,225	13°,8	48,22	1,528	13°	57,74	1,708	12°

Бертело (Comptes rendus 1873, т. 76, стр. 681 и 683) дает удельные веса растворов HBr и HJ, выражая состав числом частиц m воды на частицы HBr или HJ.

Бромистый водород				Иодистый водород			
m	d при t/15°?	t	p [1]	m	d при t/15°?	p	s 15°/4° [2]
2,045	1,792	15°	68,7	3,00	2,031	70,7	20269
3,46	1,600	14°	56,5	3,25	1,984	68.6	19800
7,04	1,365	14°	39,0	3,67	1,912	64 4	19082
9,78	1,280	13	31 5	4,35	1,808	62,0	18044
22,0	1,131	14°	17,0	8,02	1,536	47,4	15331
32,17	1,093	13	12,3	10,18	1,413	41,1	14105
65,7	1,016	18	6,4	10,67	1,400	40 0	13975
133	1,023	18	3,3	19.5	1,256	26 7	12539

У Ф. Кольрауша (Pogg. Ann. 1876, т. 159, стр. 244) есть три данных для HBr и одно для HJ, но он упоминает, что растворы содержали свободные галоиды.

	5,25% HBr	10,52% HBr	15,66% HBr	5,09% HJ
S_t =	1,0341 (14°,0)	1,0708 (14°,5)	1,1089 (16°,2)	1,0379 (14°,0)
S 15°/4° =	10339	10706	11094	10376

Интерполируя эти данные, после приведения к пустоте и 15°/4°, получаем:

[1] H = 1, Br = 80, J = 127.

[2] Эти уд. веса приведены для примера, чтобы показать, как веден расчет.

%	Бромистый водород HBr				Иодистый водород HJ			
	Топсое	Бертело	Кольр.	Парабола	Топсое	Бертело	Кольр.	Парабола
5	—	1,035	1,0322	1,0330	1,034	—	1,0372	1,0355
10	1,072	1,073	1,0669	1,0705	1,075	—	—	1,0752
15	1,113	1,113	1,1015	1,1103	1,116	—	—	1,1182
20	1,157	1,157	—	1,1569	1,164	—	—	1,1645
25	1,204	—	—	1,2055	1,214	—	—	1 2141
30	1,256	1,260	—	1,2580	1,270	1,288	—	1,2670
35	1,313	1,316	—	1,3141	1,332	1,342	—	1,3275
40	1.375	1,375	—	1,3740	1,40	1,398	—	1,3986
45	1,437	—		1,4375	1,473	1,485	—	1.4784
50	—	—	—	1,5018	1,556	1,578	—	1,5668
55	—	1,575	—	1,5758	1,649	1,665	—	1 6639
60	—	—	—	1,6505	—	1,765	—	1,7695
65	—	1,728	—	1,7290	—	1,918		1,8838
70	—	—	—	—	—	2,012	—	2,0067

Определения Топсое идут стройнее, чем Бертело, но числа последнего для HBr очень близки к числам Топсое, для HJ у Бертело вообще выше. Погрешность чисел Бертело видна уже в том, что для 5% HBr у него получилось число выше, чем для HJ. Если же данные столь разноречивы, как здесь, то уверенности выводы конечно иметь не могут, особенно в отношении числа парабол и места их пересечения. Мы видели в III и IV главах, что при уверенности только в тысячных долях уд. веса решение было бы очень сомнительным во многих случаях, а здесь нет часто уверенности даже в сотых. Напр., для 30% HJ. Поэтому остается ограничиться предпочтительно числами одного наблюдателя— именно Топсое — и лишь самыми первыми выводами.

Ни для HBr, ни для HJ нет уже той близкой пропорциональности приращения уд. весов с приращением процентного содержания, какое характеризует растворы HCl и некоторых других тел (напр., SO^2), здесь ds/dp быстро растет с возрастанием p, т. е. B в параболах $s = C + Ap + Bp^2$ велико и положительно. Притом и величина производной ds/dp сравнительно больше, чем у HCl, т. е. при равных процентах уд. веса больше. Близ p = 0 ds/dp у HCl близка к 49, у HBr—к 64, у HJ к 70, т. е. возрастает вместе с плотностью растворенного тела, но не пропорционально ей, а еще и в зависимости от величины частичного веса, но конечно нужны гораздо лучше изученные растворы, чтобы судить точнее об этой сложной зависимости. Однако, несомненно, как видели уже Бертело, Кеммерер и др., что не в равенстве уд. объемов галоидов должно искать решения этой зависимости. Так если уд. вес $15°/4°$ $HCl + 6H^2O = 1{,}1277$, уд. объем = 128,1. Для $HBr + 6H^2O$ (p = 42,86) уд. вес = 1,409, уд. объем = 134,1, для $HJ + 6H^2O$ (p = 54,23) уд. вес = 1,641, уд. объем = 143,8. Притом при различном числе паев воды разность уд. объемов будет

неодинакова, потому что изменения уд. весов весьма неодинаковы для трех галоидных кислот, т. е. строение растворов их различно. Это видно уже из того, что постоянно кипящие или от пропускания воздуха остающиеся растворы HBr и HJ содержат иные количества частиц воды, чем такие же растворы HCl. Постоянно кипящий (126° Бино, Топсое) раствор HBr содержит около 48% HBr, т. е. не около $8H^2O$, как для HCl, а только около $5H^2O$. Такой же раствор HJ, кипящий около 127°, содержит около 57% HJ, т. е. также около $5H^2O$. Растворы, не меняющие концентрации для HBr и HJ, имеют почти такой же состав, как постоянно кипящие, а у HCl — более концентрированы. Связующие силы частиц HBr и HJ значит меньше, чем HCl в отношении к числу частиц воды. Это выразилось в термохимических исследованиях Бертело (C. R. 1873—76, 741) тем, что он, признавая $HCl + 8H^2O$ или $9H^2O$ и $HCl + 6H^2O$, признает $HBr + 4H^2O$ и $HJ + 4H^2O$. Однако должно согласиться с Розебомом (Bakhuis Roozeboom, Recu il de travaux chimiques de Pays-Bas. 1886, V—326), что способы, которыми знаменитый французский термохимик руководится в своих выводах, не должны быть считаемы за могущие привести к достоверному заключению. Мне кажется, что изучение плотностей растворов, но, конечно, лишь подробное и возможно точное, может решать подобные вопросы с определенностью и ясностью большей, чем термохимические определения. Но я совершенно убежден в том, что два гидрата $HBr2H^2O$ и $HBrH^2O$, которые установил Розебом (l. c.), существуют как самостоятельные, хотя и легко диссоциирующие соединения, однако ныне нет еще сведений об изменении уд. веса около подобных гидратов, существующих при низких температурах и высоких давлениях, а потому над имеющимся запасом сведений возможно лишь испытание относительно гидратов, содержащих от 4 до $6H^2O$. Насколько можно судить по неотчетливым наблюдениям, ныне известным, ни для HBr, ни для HJ такие гидраты в растворах не выражаются. Это видно из того, что для HJ от 40 до 70% вполне достаточно одной параболы, а в этой среде заключаются упомянутые гидраты. Для бромистого же водорода даже на всем протяжении известных растворов оказывается достаточно одной параболы

$$HBr \ldots\ldots s = 9991{,}6 + 63{,}98\ p + 0{,}743\ p^2.$$

Согласие этой параболы с запасом имеющихся данных совершенно отвечает их степени точности, как это видно из сличения наблюденных и вычисленных величин в предшествующей таблице. Что касается до растворов иодистого водорода, то для удовлетворения имеющемуся запасу необходимо взять две параболы: одну для растворов ниже 35%, другую для высших. И это не от того, что первые определялись почти исключительно одним Топсое, а вторые преимущественно Бертело, но для данных одного Топсое нельзя довольствоваться одной параболой. Взяв данные до 35%, получаем

$$HJ, I \ldots\ldots s = 9991{,}6 + 69{,}47\ p + 0{,}660\ p^2.$$

Эта парабола, вполне удовлетворяющая слабым растворам, как видно из предшествующей таблицы, совершенно не подходит к крепким

Так для 40% она дает 1,3826, а Топсое 1,400, Бертело 1,398, для 50% парабола 1,5115, а Топсое 1,556, Бертело 1,578. Поэтому должно где-то около 30% искать грань приложимости I и начала II. Для 35% I дает S = 1,3232, а среднее опыта 1,337, именно: Топсое 1,332, Бертело 1,342. Их разность = 0,010, а разность среднего от расчета по I = 0,014. И хотя разность от Топсое = 0,009, но в его определениях, как видно из слабейших растворов, нельзя ждать столь большой погрешности, а им приходится, по стройности данных, довериться по преимуществу. Поэтому я думаю, что грань лежит около HJ + + 15H²O (p = 32,16%), точнее же между 12 и 20H²O.

Здесь ожидать точного определения грани невозможно, по разноречию и неполноте данных, а потому уверенности быть не может, хотя есть уверенность в недостаточности одной параболы. Для HJ + + 15H²O по I s = 12909. Это сомнительное число (до ± 100) приходится взять за несомненное и тогда, по совокупности мало согласных данных Топсое и Бертело, получается

$$HJ, II \ldots\ldots s = 10709 + 12{,}93\,p + 1{,}725\,p^2.$$

Считаю необходимым заметить, что по моему мнению для HJ надо от 0% до 70%, вероятно, не 2, а 3 параболы, но числа, имеющиеся в распоряжении, не допускают изучения здесь подробностей. Они представляют тот особый интерес, что три галоидные кислоты относятся в растворах, при множестве пунктов сходства, в некоторых отношениях различно. Это различие становится очевидным, если сравнивать производные.

p =	0	10	20	30	40	50	60%
HCl ds/dp =	49,4	50,4	51.5	50,7	45,9	—	—
HBr ds/dp =	64,0	78,9	93.8	108,7	123,6	138 5	153,4
HJ ds/dp =	69,5	82,7	95,9	108,1	150,9	185,4	219,9

Для HCl производная слабо возрастает, а потом слабо уменьшается. Для HBr все время она быстро возрастает и много больше чем у HCl. Для HJ она сперва явно больше чем у HBr, но растет медленнее чем для HBr, а потому около 30% почти приравнивается с производной для HBr, но потом так быстро растет и достигает таких величин, какие нам еще не встречались.

Во всяком случае, ds/dp для HBr ближе к ds/dp для HJ, чем к ds/dp для HCl. Необходимо ограничиться этими замечаниями, потому что все данные для растворов галоидоводородных кислот не допускают более подробных и уверенных заключений. Интерес теории растворов и самой природы галоидов, равно как постоянное применение в лабораторной и технической практике растворов этих кислот, заставляют желать скорейшего собрания более точных наблюдений, относящихся как к слабым, так особенно к возможно концентрированным растворам HCl, HBr и HJ. Сведений же о плотностях растворов фтористоводородной кислоты я не имею под руками, но в них должен выступить особо важный интерес, потому что HF очень близок к H²O по весу входящих элементов, и сродство этих тел очень значительно. В следующей

главе мы встретим сравнение растворов хлористых и фтористых щелочных металлов и по нему увидим, что можно ждать для растворов плавиковой кислоты. К растворам кислородных кислот хлора и иода мы обратимся, ознакомившись с растворами азотной.

§ 103. Расширение восьми растворов азотной кислоты определил Кремерс (Pogg. Ann. 1861, т. 114, стр. 63), дав их плотности (в безвозд. простр.) при 19°,5/19°,5, а содержание азотной кислоты придется определить из других данных. Расчет ведем как для HCl (§ 98), дав сперва подлинные числа.

d 19°5/19°,5	0°	19°,5	40°	60°	80°	100°
1,0682	$w_t = 0{,}99340$	1	1,00916	1,01998	1,03268	1,04689
1,1264	99014	1	01142	2399	3804	5356
1,1780	98826	1	1343	2772	4344	6066
1,2280	639	1	1530	3144	4902	6803
1,2580	527	1	1645	3373	5252	7283
1,3048	363	1	1827	3736	5802	8032
1,3518	201	1	1997	4078	6326	8735
1,3820	115	1	2100	4281	6636	9154

Отсюда выводятся уд. веса, считая H^2O 4° = 10000

	t = 0°	19°,5	40°	60°	80°	100°
st°/4° =	10736	10665	10568	10456	10328	10187
	11354	11246	11118	10982	10834	10674
	11901	11761	11605	11444	11271	11088
	12429	12260	12075	11886	11687	11479
	12747	12559	12356	12149	11932	11707
	13244	13027	12793	12558	12313	12059
	13743	13496	13232	12967	12693	12412
	14062	13797	13513	13230	12939	12641

Эти числа выражаются равенствами:

	$S_t = S_0$	Dt	Et^2	$S_0 - S_{15}$	Вычислено [1]	$S_{15} - S_{20}$
S_t =	10736 —	3,37 t —	0,0213 t^2	55	54,7	65
	11354 —	5,25 t —	0,0156 t^2	82	81,8	89
	11901 —	6,88 t —	0,0125 t^2	106	106,0	112
	12429 —	8,47 t —	0,0100 t^2	129	129,4	134
	12747 —	9,40 t —	0,0100 t^2	143	143,4	148
	13243 —	10,75 t —	0,0110 t^2	164	165,3	169
	13743 —	12,41 t —	0,0090 t^2	188	187,4	192
	14062 —	13,41 t —	0,0080 t^2	202	201,5	207

Числа последних столбцов представляют величины: 1) изменяющиеся пропорционально удельному весу и 2) очень близкие для слабых растворов с числами серной и соляной кислот. Так как оба эти заме-

[1] По прямолинейному уравнению (A).

чания могут иметь при дальнейшем исследовании значение, то мы над ними остановимся; это тем более полезно, что здесь нет состава, а одно температурное изменение удельных весов.

Значения $s_0 - s_{15}$ и $s_{15} - s_{30}$ очень близко к действительности выражаются в линейной зависимости от уд. веса при 0° или S_0; а именно:

$$s_0 - s_{15} = 0{,}04420\, S_0 - 420{,}0 \quad ^1$$
$$s_{15} - s_{30} = 0{,}04284\, S_0 - 397{,}2 \qquad (A)$$

Степень близости в действительности видна из сличения данных для $s_0 - s_{15}$ в предшествующей таблице. [2] Выведенные отношения дают легкую возможность определить изменение удельного веса для всякого раствора азотной кислоты, имеющего уд. вес от 1,07 до 1,41. Но экполировать вне этих пределов не следует без соответственных наблюдений, как видно из примера серной кислоты, что далее доказывается. Сверх того, для воды, когда $s_0 = 9998{,}7$, формула дает $s_0 - s_{15} = 21{,}9$, а в действительности эта разность тогда = 7,1. Это показывает, что для слабейших растворов найденные формулы не прилагаются.

Чтобы сличение с растворами серной кислоты облегчить, я привожу таблицу значений $s_0 - s_{15}$ и $s_{15} - s_{30}$, вычисленную по данным § 37. Мы ею не раз будем пользоваться.

	H_2SO_4	s_0	$s_0 - s_{15}$	$\frac{s_0 - s_{30}}{30}$	$s_{15} - s_{30}$
p =	0	9999	7,1	1,4	33,9
	2,65	10192	21	2,1	43
	5,16	10372	32	2,7	50
	9 82	10716	51	3 7	59
	17 88	11336	80	5,5	84
	24 62	11870	96	6,4	97
	30.34	12345	105	7,0	105
	35 25	1.760	111	7,4	110
	40 50	13229	113	7,5	113
	47 58	13886	116	7,7	116
	52,13	14306	121	7,9	117
	57,65	14889	126	8 2	121
	73,13	16655	145	9 6	142
	84,48	17943	167	11,0	163
	91,59	18435	161	10,6	157
	100	18528	157	10,3	151

Из сравнения этих чисел с соответственными числами азотной кислоты видна большая близость до уд. веса около 1,2, но все же при тех

---

[1] Совокупность равенств дает при 15° $ds/dt = 0{,}0029 s_0 - 27{,}24$. Можно выразить, конечно, разность и в уд. весе при 15°, напр. $s_0 - s_{15} = 0{,}04624\, s_{15} - 439{,}4$.

[2] Из него ясно, что, строго говоря, нужна парабола, но ее ветвь здесь очень близка к прямой линии, т. е. коэфф. при s_0^2 очень мал.

же удельных весах азотная кислота дает бо́льшие $s_0 - s_{15}$ чем серная, а после уд. веса 1,2 близость чисел прекращается: для азотной кислоты разности $s_0 - s_{15}$ и $s_{15} - s_{30}$ все продолжают быстро расти и $s_0 - s_{15}$ менее $s_{15} - s_{30}$, а для серной возрастание становится медленным и $s_{15} - s_{30}$ становится меньше чем $s_0 - s_{15}$. При уд. весе 1,4 для азотной кислоты $s_0 - s_{15}$ около 200, а у серной кислоты только 120. Следовательно сюда продолжается еще для азотной кислоты прежняя законность изменения плотностей с температурой, а у серной уже ранее наступила другая. И нам известно (§ 65), что при p = 47,57 или s = 1,3844 для серной кислоты надо признать грань II и III парабол.

Кольб (Comptes rendus 1886), [1] дает:

p	0°/0°	15°/0°	p	0°/0°	15°/0°	p	0°/0°	15°/0°
0	1,000	0,999	50.99	1,341	1,323	80,96	1,488	1,463
7,22	1,050	1.045	52 33	1.349	1,331	86.17	1,507	1,482
11,41	1.075	1.067	56 10	1,371	1,353	87,45	1,513	1,486
17,47	1,115	1,105	59 59	1 391	1,372	89 56	1,521	1,494
25,71	1,171	1,157	61 21	1,400	1,381	93,01	1,533	1,506
28,00	1,187	1,172	65 07	1,420	1,400	95,27	1,542	1,514
33 86	1,226	1.211	69,20	1 441	1.419	97,89	1,551	1,523
37,05	1,253	1,237	71,24	1,450	1,429	99 52	1,557	1,529
43,53	1 291	1,274	72,39	1,455	1,432	99,72	1,558	1,530
47,18	1,315	1,298	74,01	1,462	1,438	99,84	1.559	1,530

Хотя данные Кольба и для азотной кислоты, как для серной (§ 43, 69) и соляной (§ 98), очевидно страдают недостаточной точностью, особенно для 0°, тем не менее они по полноте (от 0% до 100%) и однообразию выполнения наблюдений — поныне не имеют себе равных, особенно в двух отношениях: наблюдения доведены почти до 100%, и для крепких растворов расширяемость или $s_0 - s_{15}$ определена. Но определения этой последней разности для слабых растворов очень нестройны и далеки от несомненно более точных данных Кремерса. Так величина $s_0 - s_{15}$ для 11,41% $s_0 - s_{15}$ = (если воду принять 10000) 80, а по Кремерсу 55, при уд. весе 1,4 по Кольбу $s_0 - s_{15}$ = = 190, а по Кремерсу 203, т. е. у Кольба есть погрешность в тысячных долях уд. веса (следовательно ± 20) и надо думать, что эти погрешности сосредоточились именно в определениях, сделанных при 0°. Тем не менее в указанном пределе погрешностей, числа Кольба в отношении к расширению ясно показывают, что крепкие растворы изменяют свой удельный вес так же, как слабые. Так мы видели, что до уд. веса 1,4 величина $s_0 - s_{15}$ = 0,0442 s_0 — 420,0, а потому при уд. весе 15000 должно ждать величины 243, а из определений Кольба получается тогда $s_0 - s_{15}$ = 250, при удельном весе 15500 эта разность вычисляется = 265, а наблюдения Кольба дают для 97,89%, когда s_0 = 155100, величину 280. Разность вычисляемой и наблюден-

[1] Числа Кольба взяты мной из таблицы Ландольта, потому что оригинал, по случайности, не был под руками.

ной величины не превосходит погрешностей Кольба, а потому можно считать выше выведенные формулы для $s_0 - s_{15}$ и $s_{15} - s_{30}$ приложимыми до конца, т. е. до p = 100. Другими словами расширение растворов азотной кислоты не указывает ни на какие «особые точки». Исправляя данные Кольба в отношении к воде в 4° = 10000 и интерполируя по частям его удельные веса при 15°/4°, получаем:

	s 15°/4°		s 15°/4°		s 15°/4°		s 15°/4°
p = 5	10300	p = 30	11849	p = 55	13470	p = 80	14602
10	10596	35	12183	60	13751	85	14776
15	10891	40	12515	65	14003	90	14964
20	11209	45	12810	70	14243	95	15122
25	11525	50	13163	75	14421	99	15265

Гротриан (Pogg. Ann. 1877, т. 160, стр. 256) определил при трех температурах уд. веса шести растворов азотной кислоты. Судя по статье его и Кольрауша (Pogg. Ann. 1875, т. 154, стр. 215) все поправки уд. весов уже введены, а потому прямо рассчитываем из данных s_{15} (уд. вес при 15°) и $s_{15} - s_{30}$.

p =	6,03%	12,80%	19,59%	25,93%	32,93%	38,83%
$t_1/4^c$ =	1,0335	1,0741	1,1175	1,1606	1,2051	1,2460
t_1 =	9°,45	9°,62	8°,46	7°,94	10°,34	9°,87
$t_2/4^c$ =	1,0312	1,0701	1,1121	1,1537	1,1993	1,2377
t_2 =	20°,82	20°,41	19°,71	19°,15	18°,36	18°,88
$t_3/4^c$ =	1,0279	1,0655	1,1058	1,1479	1,1889	1,2278
t_3 =	29°,26	30°,08	30°,07	27°,62	30°,61	29°,79

Отсюда выводится:

$s\,15°/4^c$ =	10324	10723	11143	11562	12017	12411
$s_{15} - s_{30}$ =	49	64	85	99	121	134

Если по s_{15} найти s_0, то зависимость $s_{15} - s_{30}$ от s_0 оказывается совершенно тою же, как у Кремерса. Так напр. 12,8% отвечает $s_0 = 10723 + 48 = 10771$, а следовательно, по формуле, вышевыведенной из наблюдений Кремерса, $s_{15} - s_{30} = 64{,}2$. То же число находится по данным Гротриана. Это не только укрепляет наблюдения и выводы из Кремерса, но и заставляет считать наблюдения Гротриана над уд. весами столь же точными, как данные Кремерса (следовательно погрешн. около ± 5). Интерполируя уд. веса Гротриана при 15°/4° по p, получаем:

p =	5	10	15	20	25	30	35%
$s\,15°/4° =$	10275	10571	10881	11204	11541	11852	12194

Оствальд (J. f. pr. Ch. 1877, т. 16, стр. 385 и т. 18. стр. 328) определил и плотность и расширение раствора, содержащего 6,3% HNO^3. Среднее из 4 определений 1/d = 0,96660, а потому d 20°/20° = = 1,03456, а потому 20°/4° = 1,03278, а так как объем при 20° 1,004578,

если $v_0 = 1$, то при 0°/4° s = 1,03744. Данные для расширения, кроме сейчас указанного: 40° v = 1,012204 и 60° = 1,022265, следовательно уд. веса 40°/4° = 1,02492, 60°/4° = 1,01484, а потому $s_t = 10374{,}5 - 1{,}735\,t - 0{,}0340\,t^2$, следовательно уд. вес 15°/4° = 10340,9; $s_0 - s_{15} = 33{,}6$ и $s_{15} - s_{30} = 49{,}0$, а по равенствам (A) они были бы 38,4 и 46,9, если бы эти равенства можно было экспонировать в сторону слабейших растворов и воды. Так как других данных для слабых растворов нет, то, взяв воду (p = 0) и раствор, содержащий 6,3% (Оствальд), имеем для слабых растворов:

(B) . . . . $s_0 - s_{15} = 7{,}1 + 4{,}20\,p$; $s_{15} - s_{30} = 33{,}9 + 2{,}40\,p$

Применение этих равенств не должно вести далее 10%. При 10%, когда s_0 близко 10570, (A) дает 47,2 и 55,5, а (B) 49,1 и 57,9. Числа эти для практической степени точности или для поправки уд. веса между собой достаточно согласны, но вероятно либо у Кремерса, либо у Оствальда в определении расширения имеются немаловажные погрешности, которые можно устранить только новыми наблюдениями.

§ 104. Юр (Schweiger's Journal f. Chemie u. Phys. 1822, т. 35, стр. 446) принял за 100% кислоту, имеющую при 60°Ф/60°Ф плотность d = 1,5, но для нее дал, вероятно судя по количеству образующейся соли, содержание 79,70% «сухой» кислоты или ангидрида, а это показывает, что исходная кислота Юра содержала 92,98% HNO^3. Следовательно проценты p', данные Юром, следует умножить на 0,9298, чтобы получить p, или содержание HNO^3.

p'	d	p	s 15°/4°	p'	d	p	s 15°/4°
100	1,5000	92,98	14989	50	1,2947	46,49	12937
95	1,4880	88,33	14869	45	1,2644	41 84	12634
90	1,4730	83,68	14719	40	1 2341	37,19	12331
85	1,4570	79,03	14559	35	1,2019	32,54	12010
80	1,4385	74 38	14374	30	1,1709	27,89	11700
75	1,4189	69,74	14178	25	1,1403	23 25	11394
70	1,3978	65,09	13968	20	1,1109	18 60	11100
65	1,3732	60 44	13722	15	1,0821	13,95	10812
60	1,3477	55,79	13467	10	1,0540	9,30	10531
55	1,3216	51,14	13206	5	1,0267	4,65	10258

Значения s 15°/4° получены по d 60°Ф/60° Ф, которое исправлено на взвешивание в пустоте, на отношение к воде при 4° и на температуру, руководясь числами предшествующего параграфа. Интерполирование дало:

p	s 15°/4°	p	s 15°/4°	p	s 15°/4°	p	s 15°/4°
5	10279	30	11841	55	13423	80	14592
10	10573	35	12180	60	13698	85	14761
15	10877	40	12524	65	13963	90	14912
20	11188	45	12840	70	14189	93	14990
25	11509	50	13140	75	14387		

Юр считает, что от $p' = 0$ до $p' = 40$ log d пропорционален проценту p', а от 5% до 70% = 0,0002 p' и от p' = 70 до p'= 100% прилагает иные формулы и более сложную зависимость (§ 40, 52).

Кольрауш и Гротриан (Pogg. Ann. 1875, т. 154, стр. 210) дают:

p =	6,32	12,31	25,00	30,95	37,36	49,82	62,07
t/4° s =	1,0354	1,0711	1,1537	1,1945	1,2382	1,3202	1,3871
=	17°,0	18°,3	18°,5	16°,9	18°,6	18°,4	19°,8
15°/4° s =	10360	10725	11559	11959	12414	13241	13935

Последняя строка разочтена по § 103. Интерполирование дает:

5% 15°/4° s =	10281	25% 15°/4° s =	11559	45% 15°/4° s =	12926
10	10582	30	11897	50	13252
15	10895	35	12246	55	13545
20	11220	40	12592	60	13826

Эти числа, начиная с 20%, все выше чем у Кольба, как числа Юра ниже. Нет оснований предпочесть одни другим, а потому из всех данных берем прямо *средний вывод*. Он для слабых растворов будет точнее, [1] чем для крепких, потому что для первых имеется более наблюдений и они между собою согласнее, чем для крепких растворов, где остаются только данные Юра и Кольба.

Удельные веса азотной кислоты HNO^3 при 15°/4° (в пустоте):

p	Наблюд.	Вычисл.	p	Наблюд.	Вычисл.	p	Наблюд.	Вычисл.
0	9992	9991,6	35	12201	12198	70	14216	14214
5	10284	10283	40	12544	12547	75	14404	14408
10	10580	10582	45	12869	12872	80	14597	14594
15	10886	10889	50	13185	13179	85	14779	14773
20	11205	11204	55	13479	13474	90	14938	14943
25	11538	11528	60	13758	13757	95	15102 [2]	15106
30	11855	11859	65	13983	14011	100	—	15260

Так как разности двух соседних уд. весов от 0% до 30% правильно возрастают, и только после 40% начинают падать, то прежде всего я испытал применить к данным от 0° до 30% параболу $s = 9991{,}6 + 57{,}339\,p + 0{,}1653\,p^2$. Парабола эта дает для 35% 12201,0, т. е. как раз среднее наблюденное число. Для 40% она дает s = 12549,6, что разнится от среднего только на + 5,6, погрешность же определений конечно не менее этого. Для 45% парабола дает 12906,6, а среднее опыта 12869, притом однако у Юра и Кольба 12840 и только у Кольрауша 12926. Для 50% по параболе 13272, по опыту 13185, т. е. много менее. Из этого надо сделать заключение, что приложимость параболы I прекращается около 40% и ранее 50%, т. е. между $HNO^3 + 6H^2O$ (= 36,84%) и $HNO^3 4H^2O$ (= 46,67%). Для того, чтобы судить сколько

[1] Но и здесь квадратическая погрешность не менее ± 15, т. е. приняв воду = 1, ± 0,0015.

[2] Это число получено как среднее из: 1) Кольба 95% 1,5122 и 2) из Юра 93% = = 1,4990 и Кольба 99% 1,5265 выведено 95% = 1,5082.

либо точнее, взяты были данные от 45% до 65% и по ним найдена парабола: $s = 8710{,}5 + 117{,}73\ p - 0{,}5628\ p^2$. Парабола эта, удовлетворяя в пределе точности взятым данным, для 40% дает 12599,3, т. е. более среднего и даже больше чем наблюдения Кольрауша, а потому в сторону слабейших растворов не приложима. Найденная парабола с предшествующею не пересекается, но около 41,4% сближается почти до прикасания, а формула $HNO^3 + 5H^2O$ отвечает $p = 41{,}18\%$, а потому этот состав я принял за предельный для I и II парабол. Поэтому I парабола должна быть рассчитана по данным 0 — 40%. Тогда:

$$s = 9991{,}6 + 57{,}395\ p + 0{,}1620\ p^2 \ldots\ldots \text{I}$$

Эта парабола отлично удовлетворяет среднему выводу наблюдений, как видно из сопоставления предшествующей таблицы (до 40%). Для 6,3% она дает $s = 10359{,}6$. Это число значительно отличается от данного Оствальда 10340,9, так что можно даже думать, что для слабейших растворов здесь, как для серной кислоты (§ 65), необходима другая парабола, [1] но чисел, подтверждающих наблюдение Оствальда, не имеется, а напротив того данное Кольрауша для 6,32% = 10360 заставляет думать, что в области слабейших растворов прилагается та же I парабола, которая приложима до 41,18% $HNO^3 + 5H^2O$. Этому раствору по I отвечает $s = 12630$. Для II области этот уд. вес будем считать несомненным.

Чтобы определить высшую границу II области, мы должны бы итти со стороны наиболее концентрированных растворов, но здесь нет чисел, установленных с достаточной точностью, а потому следует итти от $NHO^3 5H^2O$ в сторону HNO^3 так сказать шаг за шагом. Мы выше видели, что парабола $s = 8710{,}5 + 117{,}73\ p - 0{,}5628\ p^2$ приложима от 45% до 65%, следовательно от $HNO^3\ 5H^2O$ до $HNO^3\ 2H^2O$ (= 63,64), но Кольб признает, что наибольшее сжатие отвечает $HNO^3\ 3H^2O$, а с другой стороны известно (Дальтон, Smith, Бино и др.), что растворы азотной кислоты дают постоянно кипящий около 121° гидрат, содержащий около 70% HNO^3 или отвечающий составу $2HNO^3 + 3H^2O$ (= 70%) и хотя Роско показал (как для HCl), что состав этот изменяется при перемене давления (при 1220 *мм* = 68,6%, при 735 *мм* = = 68%, при 70 *мм* = 66,7%), но так как Грем, изучая вязкость, также признал упомянутый состав (его данные указывают скорее на $HNO^3 2H^2O$), то мне кажется было бы возможным решить спорные вопросы о гидратах азотной кислоты при помощи изменений уд. веса и путем кристаллизации на холоду. Современные данные для уд. веса выше 50% очень мало точны, а из наблюдений над замерзанием мне известно только, что Дальтон наблюдал понижение температуры застывания при переходе от крепких кислот к кислоте уд. веса около 1,3 и я думаю, что наблюденная им температура застывания при —19° относится именно к вышеуказанному гидрату $HNO^3\ 5H^2O$. Здесь по моему мнению предстоит обширное поле для новых точных наблюдений, особенно в виду разнообразия, которое представляет азотная кислота различной

[1] Это можно думать и на основании данных о расширении слабых растворов.

концентрации в отношении нитрирования и окисления металлов, низших окислов и органических веществ. Вероятно многие различия укажут на самостоятельность реакций определенных соединений, образуемых HNO^3 и H^2O. Ныне, по удельному весу, мало что можно прибавить к сомнительным вопросам от этих соединений, потому что в грубой форме даже все растворы от 45 до 100% могут быть выражены одной параболой. Так как для 41,18% s = 12630, то разочтем сперва величины y = (s — 12630) (p — 41,18):

p = 45	y = 62,6	p = 60	y = 59,9	p = 75	y = 52 5	p = 90	y = 47,3
50	62,9	65	56,8	80	50,7	95	45,9
55	61,5	70	55,0	85	49,0	100	44,5

При этом расчете мы приняли для HNO^3 (p = 100) s = 15250, как можно судить по совокупности определений Гей-Люссака, Тюннермана, Кольба и др. По найденным числам получаем параболу:

$$s = 9389 + 93{,}00\ p - 0{,}3473\ p^2.$$

Парабола эта для 45—55%, а также для 80—95% дает уд. веса, очень близкие к средним, напр., для 90% 14964 вместо 14938 (Кольб 14964), но около 70% параболические удельные веса ясно менее наблюденных. Напр., для 60% получается 13719, а Кольб 13751, Кольрауш 13826, для 70% по параболе 14197, а по Кольбу 14243, и хотя по Юру 14189, но его числа все в этих областях ниже среднего, других же так сказать урановешивающих — наблюдений здесь нет. Эти высшие уд. веса против разочтенных приходятся именно около соединения $HNO^3 + 2H^2O$ (63,64%), а потому я склонился к допущению именно этого соединения, тем более, что если для серной кислоты высший тип есть тип $S(OH)^6 = H^2SO^42H^2O$, а переходный $SO(OH)^4 = H^2SO^4H^2O$, то для азотной высшим типом должно считать $N(OH)^5 = HNO^32H^2O$, а между переходными прежде чем $2HNO^3H^2O$, должно принять $NO(HO)^3 = HNO^3H^2O$ (орто-кисл.) и $N^2O^3(OH)^4 = H^4N^2O$ (аналог пирофосфорной кислоты). Признавая HNO^32H^2O как отдельное соединение, я не отрицаю других соединений, но руковожусь лишь тем, что от 40% до 100% повидимому необходимо признать промежуточное соединение, и по запасу существующих данных одного достаточно. Следовательно область II идет от HNO^35H^2O (и это соединение установлено не твердо) до HNO^32H^2O, а потому из данных для 45—60% получается:

$$s = 9570 + 84{,}18\ p - 0{,}2400\ p^2 \ldots\ldots \text{II, } HNO^3.$$

Эта парабола удовлетворяет данным от 45 до 60%, но для 70% дает 14287, а Кольб 14243, Юр. 14189, следовательно далее не прилагается. Для HNO^32H^2O она дает s = 13955. Приняв это число для остальных растворов, если довольствоваться одной параболой, при современных данных должно принять:

$$HNO^3 \text{ III} \ldots\ldots s = 10652 + 62{,}08\ p - 0{,}1600\ p^2.$$

Предшествующая таблица показывает, что вычисленные по этой параболе уд. веса удовлетворяют в пределе точности наблюдений

среднему выводу определений. Если для 65% видна довольно значительная разность, то это лишь потому, что число Юра очень низко, а число Кольба (14003) очень близко к вычисленному по параболе.

К параболе III B или коэффициент при p^2 вышел почти равным по величине с B в I параболе, только отрицательный.

Итак для азотной кислоты должно принять не менее трех областей, и в них прямолинейные производные изменяются так:

I	$ds/dp = 57.395 + 0{,}324\,p$	0% = 57,4	41,18% = 70,7
II	$= 84{,}18 - 0{,}48\,p$	41,18% = 64.4	63,64% = 53,6
III	$= 62{,}08 - 0{,}32\,p$	63,64% = 41,7	100% = 30,1

Сперва производная возрастает, достигая от 57 до 71, а потом падает, доходя при HNO^3 до 30. Эти изменения представляют некоторое подобие с теми (§ 101), которые мы видели для HCl (и для спирта) и известно, что во множестве отношений эти две кислоты представляют большое сходство.[1] При том здесь, как в серной кислоте и спирте, величина ds/dp находится в явной зависимости от разности уд. веса азотной кислоты и воды. Эта разность на 1% = 52,3, и величина производной все время от этой цифры удаляется немного. Только около самой HNO^3 она значительно менее этой величины.

§ 105. Из кислот, составленных аналогично азотной, т. е. ангидрид которых имеет состав R^2O^5, наиболее исследована *фосфорная*, которую мы будем по обычаю представлять в виде орто-гидрата H^3PO^4. Расширение не определялось, но и у Шиффа и у Кольрауша температура 15°, только у Уаттса 60° Ф, для перехода к 15° взяты числа растворов серной кислоты того же уд. веса.

Г. Шиффф (Lieb. Ann. 1860, т. 113, стр. 183) дает d, выводим s:

p = 6	12	18	24	36	54
$d\,15^0/15^0 = 1{,}0333$	1,0688	1,1065	1,1463	1,2338	1,3840
$15^0/4^0\,s = 1{,}0324$	1,0678	1,1054	1,1451	1,2325	1,3824

Уаттс (John Watts, The Chemical News W. Crookes 1865, стр. 160) дает обширную таблицу плотностей d растворов при 15°,55/15°,55, выражая состав процентами ангидрида P_2O_5:

$\%P_2O_5$	d	$\%P_2O_5$	d	$\%P_2O_5$	d	$\%P_2O_5$	d	$\%P_2O_5$	d
49,60	1,508	40,86	1,392	32,71	1,293	22,07	1,185	10,44	1,081
48,41	1,492	40,12	1,384	31,94	285	20 91	173	9,53	73
47,10	1,476	39.66	1,376	31,03	276	19 73	161	8.62	66
45,63	1,464	39.21	1,369	30.13	268	18 81	153	7 39	56
45,38	1,453	38 00	1,356	29 16	257	17.89	144	6.17	47
44.13	1,442	37,37	1,347	28 24	247	16,95	136	4,15	31
43,95	1,434	36,74	1,339	27,30	236	15,64	124	3,03	1,022
43,28	1,426	86,15	828	26 36	226	14,33	113	1.91	1,014
42.61	1,418	34 82	315	24 79	211	13 25	109	0,76	1,006
41,60	1,401	33,49	302	23,25	197	12,18	095	0	1 000

[1] Можно думать, что «жадность» (Avidität) кислот, определенная Томсеном, находится в связи с их отношением к воде.

Заметив, что 1 весовая часть H_3PO_4 содержит 0,7244 P^2C^5, разочтем по данным Уаттса плотности d для целых процентов H^3PC^4, а потом исправим их и сделаем через то сличимыми с другими данными:

$\%_0PH^3O^4$	$\%_0P^2O^5$	60° Ф	s 15°/4°	$\%_0H^3PO^5$	$\%_0P^2O^5$	d 60°Ф	s 15°/4°
0	0	1.000	9992	35	25,35	1,217	12160
5	3,62	1.027	10261	40	28 98	1.255	125.8
10	7.24	1.055	10541	45	32 60	1,292	12907
15	10 86	1,084	10831	50	36 22	1 331	13296
20	14,49	1,114	11131	55	39 84	1,379	13775
25	18 11	1,146	11450	60	43.46	1,428	14265
30	21,73	1,181	11800	65	47,08	1,476	14744

Ф. Кольрауш (München Acad. Ber. 1875. 3. Math. phys. Klasse 287, числа взяты мной из Gmelin-Kraut. Handbuch d. anorg. Chemie 1877 т. I, стр. 736), определяя гальваническое сопротивление растворов фосфорной кислоты, дает для уд. веса s при 15°/4°:

p =	5	10	20	30	50	70	80	85	87
s =	10270	10548	11151	11808	13328	15155	16192	16763	17001

Они очень близки к числам Уаттса. Числа же Шиффа по интерполированию параболой дают:

	p =	5	10	20	25	35	50
15°/4°	s =	10267	10557	11185	11520	12249	13475

Числа Шиффа все, кроме 5%, более Кольрауша и Уаттса, но разности таковы, что следует руководиться средними числами, которые и даны здесь.

p	s15°/4°	параб. I	p	s 15°/4°	параб. I	p	s 15°/4°	параб. II
5	10266	10263	30	11804	11829			
10	10549	10549	35	12204	12184	70	15155	15152
20	11156	11161	50	13366	13331	80	16192	16202
25	11485	11488	57,6	—	13962	85	16763	16756

До 50% прилагаем параболу:

$$15°/4°\ s = 9992 + 52{,}95\,p + 0{,}2765\,p^2 \ldots\ldots \text{ I } H^3PO^4$$

Ее числа не удаляются от опытных далее существующих для них погрешностей. Но далее 50% параболу I прилагать нельзя, потому что для 60% она дает 14164, а для 70% 15053, что уже много ниже наблюденных чисел. Для 55% по I s = 13741, что ниже числа Уаттса (13775), но не настолько на сколько числа Кольрауша для 50% выше числа Уаттса, а потому можно думать, что грань приложимости I параболы находится между 55 и 60%. В этом пространстве имеется определенное соединение того же состава, какой мы выше признали для

азотной кислоты: $H^3PO^4\ 4H^2O$ или $HPO^3 5H^2O$ = 57,65 H^3PO^4. Взяв его за исход из данных для 70, 80 и 85%, получается, парабола: $s = 9985 + 46{,}59\ p + 0{,}389\ p^2$. Но так как постоянное здесь вышло, как для II области серной кислоты (§ 64), близким к уд. весу воды, то я его принял за 9992, как в I:

$$\text{II}\ H^3PO^4\ 15°/4^c \ldots\ldots\ s = 9992 + 46{,}33\ p + 0{,}3912\ p^2.$$

Хотя получаемые по параболе числа близки, в пределе допустимых здесь погрешностей, к найденным по опыту, как видно из предшествующей таблицы, но есть повод думать, что дальнейшие исследования большей точности покажут необходимость для средних концентраций принять еще одну промежуточную параболу. Очевидно лишь, что существующим определениям одной параболой удовлетворить нельзя и что между азотной и фосфорной кислотами существует в водяных растворах ограниченная аналогия. Так у азотной кислоты во II и III области производное убывает, у фосфорной же возрастает до предела растворимости. Если сличить при одинаковом процентном содержании растворы азотной HNC^3 и фосфорной H^3PO^4 кислот, то окажется, что слабые растворы первой тяжелее второй, а крепкие растворы азотной кислоты легче чем фосфорной. Если счесть проценты ангидрида, то разность слабых растворов уменьшается, а если счесть на эквивалентные количества или выразить состав $HNC^3 + mH^2O$ и $PH^3O^4 + (m - 1)\ H^2O$, то при m = = 100 уд. вес азотной кислоты 1,0187, фосфорной 1,0275; при m = 5, азотной 1,263, фосфорной 1,396; при m = 2, азотной 1,395, фосфорной 1,547, а уд. объемы при m = 100 для азотной 1829, фосфорной 1829; при m = 5 азотной 121,1, фосфорной 121,8, т. е. немного более, при m = 2 азотной 70,9, фосфорной 74,9, т. е. различие уд. весов и уд. объемов становится ясно видным — фосфорная и тяжелее и объемом более. Отсюда следует: 1) что самостоятельность растворов отдельных веществ (а ее следует знать и показать) яснее всего выступает при сличении удельных весов эквивалентных растворов, как это уже давно показали Кремерс, Герлах и др.; 2) что сличение удельных объемов скрывает особенности в действительности существующие; 3) что в удельных объемах аналогов нет постоянной разности, при помощи которой Николь и др. исследователи хотели выразить природу растворов, и 4) что в уд. объемах слабых растворов, где скрывается индивидуальность растворенных тел, выступает то общее начало, по которому становится очевидной зависимость плотностей растворов от частичного или эквивалентного веса. Мы видели (§ 27), что объем частицы NaCl в слабых растворах близок к 18, а в более крепких увеличивается. Здесь мы видим, что объем HNC^3 и HPC^3 в слабых растворах близок к 27,5 (потому что объем 100 H^2O при 15° = 1801,4), но в NHC^3 еще находятся элементы получастицы воды, следовательно, объем эквивалента ангидрида или $^1/_2\ N^2C^5$, $^1/_2\ P^2O^5$ близок также к 18. Уд. вес H^2SO^4 $100H^2O$ при $15°/4° = 1{,}0339$, следовательно, уд. объем = 1835,9, следовательно, объем $H^2SC^4 = 34{,}5$, а объем $SC^3 = 16$, и в слабейших растворах действительно (§ 55) замена частиц воды частицами SO^3

уменьшает объем. Все это показывает, что при больших различиях растворенных тел, в слабых растворах объемы их особым образом сходственны. А это, с одной стороны, напоминает именно парообразное состояние, в котором объемы частиц одинаковы, а с другой стороны,—требует искать в A (если парабола $s = C + Ap + Bp^2$) связи с частичными и эквивалентными весами. Это последнее потому, что ds/dp при $p = 0$ равно A, т. е. A показывает изменение уд. веса в слабейших растворах. Эту зависимость мы уже видели в прошлой главе. Она видна и при сравнении азотной кислоты с фосфорной, но ни для той, ни для другой нельзя считать параболические формулы особо твердо установленными, чтобы здесь еще подробнее вникать во влияние как плотности растворенного вещества, так и его частичного веса на параболические постоянные. Необходимы многие и разнообразные случаи, чтобы установить сколько либо общие и твердые начала.

§ 106. В этом отношении имеет значение ряд чисел, данных Шиффом для *мышьяковой кислоты* AsH^3O^4 (Lieb. Ann. 1860. T. 113, стр. 183):

p = 7,5	15,0	22,5	30,0	45,0	67,4% H^3AsO^4
$d15^0/15^0$ 1,0495	1,1052	1,1666	1,2350	1,3973	1,7346
$15^0/4^\circ$ s 10486	11041	11654	12338	13956	17322
Парабол. 10481	11035	11654	12337	13956	17322

Одной параболой нельзя выразить эти данные, не предполагая очень грубых погрешностей, доходящих до ± 100, а потому необходимы две параболы с гранью около 40%, потому что парабола I, выведенная из первых 4 данных:

$$\text{I } AsH^3O^4\ 15^\circ/4^\circ\ s = 9992 + 60{,}89\,p + 0{,}576\,p^2$$

плохо применима к 45% (даст 13898) и совершенно не отвечает 67,4% (s = 16712 вместо 17322). Поэтому для 45 и 67,4% приложима другая парабола, элементы которой рассчитываются из того, что грань приложимости определяется соединением $H^3AsO^4 + 12H^2O$, которому отвечают p = 39,66 и s = 13313. Получается парабола:

$$\text{II } H^3AsO^4\ 15^\circ/4^\circ\ s = 10468 + 28{,}9\,p + 1{,}08\,p^2.$$

Можно заметить в отношении к этой параболе, уверенности в точности которой быть не может, за недостатком проверочных данных, что A вышло малое, а B очень большое, что представляет сходство со II параб. HJ (§ 102). Для более же слабых растворов мне известно одно наблюдение Оствальда (J. f. pr. Ch. 1878, т. 18, стр. 328), который определил, что при $20^\circ/20^\circ$ раствор, содержащий 4,73%, имеет 1/d = 0,970628 или $d\ 20^\circ/20^\circ = 1{,}03026$, а потому $s\ 20^\circ/4^\circ = 10284{,}7$, а если счесть ds/dt для столь слабого раствора между 15° и 20° = — 2,4, что вероятно не далеко от истины, то $s\ 15^\circ/4^\circ = 10297$. По I параболе s = 10293, что представляет явное подтверждение вывода, сделанного из определений Шиффа.

У Оствальда (l. c.) есть также соответственное наблюдение над эквивалентным раствором (p = 3,273) H^5TO^4, для которого 1/d при 20°/20° = 0,98074. Его мы приводим для того только, чтобы указать, что тот же наблюдатель дает объем эквивалентного (p = 4,1) раствора *фосфористой кислоты* H^3PC^3. Объем или 1/d при 20°/20° очень близок к данному для фосфорной кислоты, а именно = 0,980703, d 20°/20° = = 1,01968, s 15°/4° = 1,0191. Состав этого раствора $H^3PC^3 + 106{,}5\,H^2O$, следовательно, удельный объем = 1962,6. Для такого же раствора фосфорной кислоты $H^3PC^4 + 106{,}5H^2O$ (p = 4,86) s 15°/4° = 1,0256, а удельный объем = 1964,8, т. е. и плотность и объем увеличились через окисление раствора или от перехода низшей степени в высшую. Значит кислород, присоединяясь в растворе столь слабом, занимает объем и увеличивает плотность, подобно тому как это мы имеем в некоторых определенных соединениях, хотя в большинстве явление иное: или от прибавки кислорода (Na, K) плотность увеличивается, но объем уменьшается, или (Hg, Pb, Ca) плотность уменьшается, но объем увеличивается. Случай возрастания уд. веса и уд. объема от прибавки кислорода в углеводородных соединениях встречается очень часто. Следовательно, есть все возможные случаи. [1] А для того чтобы над растворами проследить эти отношения мы будем иметь много случаев и некоторые вслед за сим излагаются.

§ 107. Для сравнения растворов соединений, содержащих различное количество кислорода, особенно подходящий пример доставляет иодноватая кислота HJO_3 потому особенно, что она отвечает иодистому водороду HJ и иодной кислоте HJO_4. Кеммерер (Pogg. Ann., 1869, т. 138, стр. 402), дал первые в этом отношении сведения, но к сожалению не привел оригинальных (7, как он пишет) данных, а только интерполяционный из них расчет, в котором вероятно есть для слабых растворов или ошибка, или быть может просто опечатка. Это мнение я основываю на том, что отнеся число, даннее для 10%, к 5% получим полную стройность чисел, которые без того при переходе от 10% к 15% представляют такой скачок, что я принужден отбросить данные до 15% при дальнейшем расчете. Содержание дано в процентах ангидрида, а потому рассчитываем содержание гидрата HJO^3. Плотности d даны при 14° и надо думать отнесены к воде также при 14° и не исправлены в отношении взвешивания в воздухе, а потому даем при 15°/4° исправленные удельные веса, считая изменение плотности с температурой таким же, как у азотной кислоты (§ 103) при одинаковой плотности. Приводя к 15°/4°, мы конечно вводим некоторую погрешность, потому что расширение растворов HJO^5 неизвестно, но ошибка не может быть большая, потому что поправка вся ограничивается несколькими десятитысячными. Такую же поправку вводим затем в данных Томсена, которые отнесены к 17°, а если бы не вводить поправки, то

---

[1] Невозможен случай при окислении уменьшения плотности и уменьшения уд. объема, потому что уд. объем есть дробь, и ее числитель при окислении возрастает, следовательно, при уменьшении уд. веса должен быть всегда увеличенный объем.

дело сличения как чисел двух наблюдателей, так и растворов HJO^3 и HJ не могло бы стать явственным. Наблюдения Кеммерера:

% J^2O^5	d 14°	s 15/4°	pHJO^3	% J^2O^5	d 14°	s 15°/4°	pHJO^3
1	1,0053	—	—	35	1,4428	14398	36,89
5	1,0263	—	—	40	1,5371	15336	42 16
10	1,0525	—	—	45	1,6315	16275	47,43
15	1,1223	11209	15,81	50	1,7356	17312	52,69
20	1,2093	12075	21,08	55	1,8089	18038	57,96
25	1,2773	12751	26,35	60	1,9954	19898	63,23
30	1,3484	13459	31,62	65	2,1269	21208	68,50

Последний раствор есть почти насыщенный (65,2% J^2C^5), который кристаллизуется при — 17°, плавится при — 15° и содержит, по показанию Кеммерера, J^2C^5 $10H^2O$. Такой состав требует 64,98% J^2C^5, следовательно растворы иноватой кислоты превосходят такой состав JHC^35H^2O (= 62,4% J^2C^5), который соответствует растворам азотной и фосфорной кислот, и раствор $2HJC^39H^2O$ вероятно составляет одну из форм гидратов, целиком переходящих в твердый вид.

Томсен (Berl. Ber. d. d. Chem. Gesells. 1874—4) дает для растворов состава HJC^3 mH^2O плотности при 17°/17°, которые мы перечисляем к 15°/4° (в пустоте):

m =	10	20	40	80	160	320	
d 17°/17° =	1,6609	1,3660	1,1945	1,1004	1,0512	1,0258	
p =	49,44	32 83	19,64	10 89	5,76	2,96%	HJO^3
15°/4° s =	16623	13662	11942	10998	10505	10251	

Томсен выражает удельные объемы растворов или $(176 + m18)/d = v$ равенством: $v = 18\ m + 39{,}1 — 13{,}1\ m/(m + 18)$.

Если для первых растворов Томсена найти уд. вес по данным Кеммерера, то получатся числа близкие, напр., для 32,83% 13678 по Кеммереру и 13662 по Томсену, а потому интерполируем отдельно данные того и другого для 15°/4°; а для вывода среднего все же данным Томсена даем двойной вес.

%HJO^3	Кеммерер	Томсен	Среднее	Параболы	ds/dp
5	—	10434	10434	10431	91,8
10	—	10910	10910	10910	99,7
20	11957	11982	11974	11987	115,6
30	13229	13245	13240	13222	131,5
40	14951	14831	14871	14776	184,8
50	16772	16738	16749	16787	217,7
55	17975	—	17975	17915	233,7
60	19123	—	19123	19125	250,0
65	20312	—	20312	20415	266,3

После предварительного испытания оказалось, что необходимы по крайней мере [1] две параболы с гранью около $HJO_3\ 18H_2O$ = = 35,20%, когда уд. вес 15°/4° = 13927.

I HJO^3 . . . . $s = 9992 + 83{,}87\,p + 0{,}7933\,p^2$
II . . . . . $s = 9992 + 54{,}41\,p + 1{,}630\,p^2$.

Хотя нельзя считать ни данные ни выводы из них точными, тем не менее при помощи их можно видеть, как отличаются между собою растворы HJ и HJO^3. При одинаковых процентных содержаниях растворы иодноватой кислоты тяжелее растворов иодистого водорода, следовательно, эквивалентные растворы $HJO^3 + mH_2O$ гораздо плотнее растворов $HJ + mH^2O$, как видно из сравнения. Напр., при m = = 100 раствор HJ (6,64%) s = 1,0482, уд. об. = 1839,4, а раствор HJO^3 (8,91%) s = 1,0802, уд. об. 1829,3. При m = 15 для HJ s = = 1,291, уд. об. 308,3, а для HJO^3 s = 1,468, уд. об. = 303,8, т. е. уд. вес эквивалетных растворов HJO^3 более чем HJ, а уд. объем менее. Чрез прибавку кислорода здесь, значит, возбудились такие сжатия, что объем стал меньше, как, напр., при окислении натрия или калия. Это тем примечательнее, что в твердом состоянии уд. объем KJ (166/3,07 = 54,1) менее, чем KJO^3 (214/3,89 = 55,0). Очевидно, что объемные изменения в растворах зависят от сродств воды к растворенному в ней веществу. И по мере насыщения объемы эквивалентных растворов HJ и HJO^3 приравниваются, что представляет переход к свободному состоянию, в котором HJ вероятно занимает меньший удельный объем, чем HJO^3.

Уменьшение объема от значительного возрастания удельного веса, происходящее при переходе растворов HJ в растворы HJO^3, — продолжается и при образовании *иодной кислоты* HJO^4, растворы которой Томсен (l. c.) исследовал вместе с растворами иодноватой кислоты. Эти числа мы приводим к 15°/4°, так же как и для HJO^3.

$JHO^4 +$	22	42	82	162	322 H^2O
d 17°/17° =	1.4008	1,2165	1,1121	1.0570	1,0288
% HJO^4 =	32 65	20,25	11,51	6,18	3.21
s 15°/4° =	14013	1.2163	11116	10563	10282

Томсен утверждает, что уд. объемы (17^0/17°) растворов иодной кислоты (которую он пишет $H^5JO^6 = HJO^42H^2O$) возрастают прямо пропорционально количеству воды, а именно, для растворов $HJO^4 + + mH^2O$ уд. объемы = 18 m + 23,8. Это значит, что от прибавки воды здесь нет ни сжатия, ни расширения. Если в других случаях то и другое существует, то, конечно, может быть и переходное явление, т. е. то, которое Томсен признает.

Удельные веса здесь могут быть с достаточной, как я думаю, точностью выражены одной параболой:

HJO^4 15°/4° ..... $s = 9992 + 85{,}71\ p + 1{,}113\ p^2$.

[1] При 30—50% быть может нужна еще парабола, но неуверенность в цифрах не позволяет входить здесь в большие подробности. В данных разноречие есть в ± 100, а потому я эту степень точности выражения и принял.

Для растворов Томсена она дает:

13977 12184 11126 10564 10279.

Полученная парабола имеет ту особенность между всеми до сих пор нам встречавшимися, идущими от воды, что в ней коэф. В при p^2 очень велик, при положительной величине, а это показывает, что производная растет чрезвычайно быстро. И если мы сравним производные I области:

для HJ $ds/dp = 69\,5 + 1.32\,p^2$, при 10% = 82,7
» HJO^3 $= 83\,9 + 1.59\,p^2$ » 10% = 99 8
» HJO^4 $= 85,7 + 2,23\,p^2$ » 10% = 108,0

то увидим, что производная растет при переходе от HJ к HJO_4 и при $p = 0$ возрастание ее (величины A) гораздо более для первых трех паев прибавленного кислорода, чем для четвертого. При переходе от HCl к HBr и HJ производная также возрастает (A = 49,4; 64,0, 69,5), а так как, при переходе от LiHO к KHO или даже NaHO с увеличением атомного веса величина производной около воды напротив того уменьшается, то на первый раз кажется, что величина A не имеет прямой связи с частичным весом. Однако, в следующей главе мы ее увидим над случаями, более точно разработанными, чем те, которые мы теперь рассматриваем, и со временем вероятно удастся формулировать эту связь в более точное обобщение.

Что же касается до сокращения объема, происходящего при переходе, особенно слабых растворов, из HJO^3 в HJO^4, то оно очевидно из самых формул Томсена, потому что, напр. для $HJO^3 + 100H^2O$ формула Томсена дает уд. объем 1828,0, а для $HJO^4 + 100H^2O$ только 1823,8. По формуле Бертело (Comptes rendus 1873, т. 76, стр. 741) для растворов иодистого водорода ($v = 18\ m + 35,5$) уд. объем $HJ + 100H^2O = 1835,5$, т. е. явно более чем эквивалентных растворов HJO^3 и HJO^4. И если формула Бертело для HJ так же справедлива, как формула Томсена для HJO^4, то и для HJ смешение с водой не сопровождается изменением объемов. Для того, чтобы проверить это замечание, я расчел прямо по данным (17°/17°) Томсена удельные объемы растворов для m = 22, 42 и 82. Они получились: 419,76; 779,26 и 1499,9. Если вычесть объем воды m 18, то по Томсену должно получиться постоянное 23,8, а в действительности получается 23,76; 23,29 и 23,9. Следовательно, отношение, замеченное Томсеном, вероятно только приближенно.

В отношении изменения объемов при переходе растворенного вещества в высшее кислородное соединение имеем сличение наблюдения Кеммерера над тремя растворами *хлорноватой кислоты* $HClO^3 + 7H^2O + 15H^2O$ и $+ 20H^2O$, хотя автор не указывает температуры растворов, а дает только плотности: 1,262; 1,161 и 1,128. По ним вычисляются уд. объемы: 166,8; 305,3 и 394,1. Эквивалентные растворы соляной кислоты HCl + 7 + 15 и + 20H^2O (что отвечает 22,46; 11,91 и 9,21% HCl) имеют уд. веса: 1,1131, 1,0589, и 1,0452 и удельные объемы: 146,0; 280,0 и 379,4, т. е., от присоединения или от перехода

HCl в $HClO^3$ объем не уменьшается, а увеличивается (около на 20), другими словами, здесь происходит то же явление увеличения плотности и уд. объема, какое мы выше вывели из данных Оствальда для фосфористой кислоты. Уд. вес поэтому через прибавку кислорода к растворенному веществу возрастает во всех рассмотренных случаях, а уд. объем или возрастает (HCl), или уменьшается (HJ), что вновь указывает на то, что, вводя в рассмотрение вместо уд. весов уд. объемы, мы выигрываем в наглядности, но не выгадываем в прочности выводов.

§ 108. Между всеми данными для растворов *сернистой кислоты* H^2SO^3 наибольшего доверия заслуживают определения Giles und Shearer (J. Soc. Chem. Industrie IV—308), известные мне по реферату в Журн. немецкого химич. общества (Berl. Berichte 1885, Ref. 458):

% SO^2	t	d	% SO^2	t	d	% SO^2	t	d
0,99	15°,5	1,0051	4 99	15°,5	1,0252	8 68	15°,5	1,0438
2,05	„	1,0102	5 89	„	1,0297	9,80	„	1,0492
2.87	„	1,0148	7.01	„	1.0353	10,75	„	1,0541
4,04	„	1,0204	8,08	„	1.0399	11.65	12°,5	1,0597
						13,09	11°,0	1,0668

Авторы принимают, что $d = 1 + 0{,}005\ p$, но точнее будет (отнеся два послед. числа к 15°,5) принять параболу: $10000\ d = 10000 + 50{,}7\ p_1 - 0{,}033\ p_1^2$. Введя поправку на взвешивание в воздухе, должно прибавить 0,0012 (1 — d), отнеся к воде при 4° и считая ее уд. вес при 4° = 10000, должно умножить на 9990,8, а для того, чтобы привести к 15°, если считать ds/dt таким же, как в серной кислоте, должно прибавить $0{,}8 + (s - 9990{,}8)\ 0{,}0016$. Тогда получаем:

SO^2 15°/4° . . . . . $s = 9991{,}6 + 50{,}13\ p - 0{,}0326\ p^2$.

По этой параболе определяем удельный вес для раствора состава:

$SH^2O^3 + 200\ H^2$	$SH^2O^3 + 100\ H_2O$	$SH^2O^3 + 20\ H^2O$
1,74% SO^2	3,40% SO^2	14,48% SO^2
15°/4° s = 1,0079	1,0162	1,0711

А потому удельные объемы этих растворов:

3653	1852	412,7

Для эквивалентных растворов серной кислоты (§ 97) удельные объемы:

3636	1836	397,4

гораздо менее, чем для сернистой кислоты, т. е. с фактической стороны здесь как для $HJ — HJO^3 — HJO^4$ объем при окислении уменьшается, потому что удельный вес сильно возрастает. Внутренний же смысл явления, конечно, зависит от того, что SO^3 с водою соединяясь образует, хотя и диссоциирующие, но сравнительно с SO^3 прочные и значительнейшими сродствами определяемые соединения, оттого и много тепла при своем происхождении выделяющие. Не надо думать, что SO^2 с водою не соединена, а только в ней распределяется, потому

что — ведь если растворение совершается — это уже признак возможности соединения. Да и известно, не только косвенно, из образования кислых солей ($NaHSO_3$) или из химических аналогий, но и прямо из кристаллических соединений, полученных Деларивом, Пьером, Шёнфельдом, Дёппингом и др. Розебом (§ 102) прямо показывает полную аналогию таких гидратов, как $HBrH^2O$ и $SC^2 7H^2O$ или $Cl^2 8H^2O$ или $Br^2 10H^2O$. Соединение с водой SC^2 происходит, как и SC^3, но мера сродства, связующая сила, соединение производящая, — очень различны. Отношения различны количественно, но качественно те же. Так хлор или фтор с водородом соединяются в тела более прочные, чем иод. Это порядок высший, но и в нем постепенности различия в сущности количественные, а не качественные. SC^3 с водой или SO^2 с нею дают соединения другого порядка, но не по существу, а по количеству, и между собой рознятся эти соединения также не существом действующих сил, а только их размером. Еще нет приема, чтобы эти отношения точно мерять, но не справедливо при отсутствии сведений этого рода отделять или обособлять слабое от сильного в особые породы, виды или роды, как это делают нередко, говоря что SC^3 с водою соединяется, дает гидрат или гидраты, а SC^2 только растворяется в воде, с ней не соединяясь. Глядя с этой точки зрения, можно было бы даже видеть в объемах растворов доказательство в пользу отсутствия соединения SC^2 с водою. В самом деле, вычтя из уд. объема H^2SC^3 $200H^2O = 3653$ объем всей воды, элементы которой там находятся (для H^2O при 15°/4° об. = 18,015) получим остаток = 31 об., и вычтя из уд. объема H^2SC^4 $200H^2O = 3636$ объем $200H^2O$ получим в остатке 33, т. е. почти тот же объем для H^2SC^4 как для SC^2. С другой стороны, в растворе сернистой кислоты можно было бы признавать лишь частицы SC^2 и H^2O, и следовательно во взятом растворе H^2SC^3 $200H^2O$ было бы всего 202 частицы и средний их объем = 3653/202 = 18,08, а в растворе серной кислоты признать частицы H^2SC^4 и H^2O, а потому всего 201 частицу, средний объем тогда = 3636/201 = 18,08. Подобные приемы мне кажутся неверными уже потому, что для раствора $SC^2 21H^2O$ сред. объем = 412.7/22 = 18,76, а для H_2SO_4 $20H_2O$ он = 397,4/21 = = 18,92, т. е. гораздо более, сверх того, по величине остатка или частного нельзя судить об объеме растворенного вещества, а потому не следует применять уд. объемы растворов или вообще соединений для нахождения объема составных начал. Проще всего, мне кажется, смотреть на дело с такой точки: сернистая кислота окисляясь дает серную и если бы ее сродство к воде было так же не велико, как сродство сернистой кислоты, тогда бы объем от окисления увеличился, но происходящая серная кислота имеет большее сродство к воде, а потому и производит сжатие. Оттого объем $H^2SC^4mH^2O$ менее объема $H^2SC^3mH^2O$. То же при HJ или HJO^3 в отношении к HJO^4, но иное для H^3PC^3 и H^3PC^4 или HCl и $HClO_3$, потому что здесь высшая степень окисления не обладает значительно большим сродством к воде, сравнительно с менее окисленным веществом. Наведением еще может служить образование растворов из жидкого ангидрида. По определению Е. Н. Андреева SO^2 в жидком виде при 15° имеет уд. вес 1,391

следовательно, уд. объем = 46,0. $201H^2O$ занимают объем 3621, сумма = 3667, а объем раствора 3653, т. е. происходит сжатие, равное 14 об. По Веберу уд. вес жидк. SO^3 = 1,940, следовательно, уд. объем = = 41,2. Складывая с объемом $201H^2O$, в сумме имеем 3662, а объем раствора 3636, сжатие = 26, т. е. почти вдвое больше, чем для SO^2. А потому здесь — чем сродства с водою меньше, тем и сжатия меньше. Уд. вес жидкого *синеродистого водорода*, по Гейлюссаку 7° = 0,7058, при 16° = 0,6969, следовательно, 15° = 0,6979, а потому уд. объем 15° = 38,7, а Бертело (C. R. 1873. т. 76, стр. 741) для растворов его $HNCmH^2O$ дает уд. объем 34,6 + m18, [1] что указывает на весьма незначительное сжатие при растворении. Такое же явление представляет хромовая кислота. Ее насыщенный раствор, по определениям Цеттнова, которые мы вслед за сим приведем, содержит 62,23% CrO^3 и при 17°,5 имеет плотность 1,7023, а хромовый ангидрид 2,788. Состав раствора поэтому есть $CrO^3 + 3,38H^2O$ и уд. его объем = 94,4, а сумма уд. объемов воды и CrO^3 = 60,9 + 35,4, = 96,4, следовательно, при растворении сжатие = 2,0 об. А известно, что HCN и CrO^3 постоянных гидратов не дают и выделяются легко в безводном виде из растворов.

Из аналогов сернистой кислоты, для *селенистой* H^2SeO^3 известно определение Оствальда (J. f. pr. Chemie 1878, т. 18, стр. 328): 20°/20° 1/d = 0,955932, d = 1,04610 при содержании 6,45% H^2SeO^3 (Se = = 79) или 5,65 SeO^2. Если принять расширение таким же как для раствора равного уд. веса серной кислоты, то 15°/4° s = 1,0457. Эквивалентный раствор сернистой кислоты состава $SO^2 + 103H^2O$. или 3,33%SO^2, имеет уд. вес 15°/4° = 1,0158, т. е. гораздо меньший, а удельный объем селенистого раствора = 1877, сернистого = 1888.

§ 109. Для *хромовой кислоты* или правильнее для ее ангидрида ряд определений дан Цеттновым (Pogg. Ann. 1871, т. 143, стр. 474):

% CrO^3	d	t	s 15°/4°	% CrO^3	d	t	s 15°/4°
62.23	1,70230	17°,5	17009	31,83	1,20264	20°,1	—
37.80	1,34414	22°,0	12447	—	1,20269	20°,9	—
—	1,34480	19°,2	—	19,33	1,15690	19°,0	11571
32.59	1,22384	9°,7	12194	12,24	1,0957	19°,5	10957
—	1,22100	15°,2	—	8,79	1,0694	14°,2	10673
—	1,21914	18°,6	—	—	1,0679	18°,0	—
—	1,20940	35°,0	—	8,25	1,0606	16°,2	10591
31.83	1,20714	12°,0	12041	—	1,0600	17°,0	—

Судя по мемуару я считаю, что Цеттнов определил емкость своего пикнометра при 17°,5 по весу вмещающейся воды и затем наблюденные веса растворов делил на полученное для воды число, что и дало его плотности d. Если это так (в чем однако я не убежден), то d при других температурах чем 17°,5 следует прежде всего исправить на расширение стекла. Затем d исправлены на взвешивание в пустоте и на отношение к воде при наибольшей плотности. Чтобы найти уд. веса при 15°, я взял из определений Цеттнова числа для 32,59%, где есть

[1] Соответственные наблюдения мне не известны.

данные для нескольких температур, и так как ds/dt оказалась близкой к производной для раствора соляной кислоты равного содержания (а именно ds/dt = — 6,0), то я руководился числами для растворов соляной кислоты. Так получены s 15°/4°, данные в последнем столбце предшествующей таблицы. Эти числа лишены стройности [1] (или показывают большие особенности растворов CrO_3); особенно же сомнительны удельные веса для 31,8 и 32,5%. Если их отбросить, то можно принять параболу s = 9992 + 70,7 p + 0,63 p^2, но без всякой уверенности в степени ее точности. [2] Она (и прямые данные Цеттнова) показывает, что при первом прибавлении CrO_3 плотность растет менее быстро, чем при прибавке SO^3, но при большем содержании возрастание идет быстрее. Около 0% ds/dp = 71, а при 50% = 134. При содержании 8,25% SO^3 или 10,1% H^2SO^4 s 15°/4° = 10686, а по Цеттнову при содержании 8,25% CrO^3 s 15°/4° = 10596. Если же возьмем эквивалентные растворы, то хромовая кислота дает более плотные растворы, чем серная. Так раствор состава H^2CrO^4 + 200H^2O или CrO^3 + + 201H^2O (2,70% CrO^3) имеет уд. вес 15°/4° = 1,0187, а раствор H^2SO^4 + 200H^2O 1,0172. Уд. объем первого = 3632, второго 3636, т. е. у эквивалентного, слабого раствора CrO^3 объем меньше, а уд. вес больше чем у сернокислого.

Таким образом, хотя нет уверенности в числах, но можно думать, что для слабых растворов при равных процентах CrO^3 дает более легкие растворы, чем SO^3, но при равенстве эквивалентного содержания уд. вес хромовокислого раствора более, чем сернокислого. Это очень поучительное и часто повторяющееся явление, смысл которого становится очевидным, если принять во внимание влияние сродства воды к растворенному водой веществу и его плотности на уд. вес раствора. Но однако числа, имеющиеся для хромовой кислоты, не достаточно хорошо проверены, чтобы можно было, исходя из них, итти далее в развитии этих соображений.

Для *метавольфрамовой* кислоты дал числа Шейблер (J. f. pr. Chemie 1861. т. 83, стр. 311).

$\%WO^3$ =	43,75	27,61	12,68	2,79
d 17°,5/17°,5 =	1,6343	1,3274	1,1275	1,0257
s 15°/4° =	16343	13271	11275	10251

Для перехода к 15° взяты были ds/dt растворов серной кислоты того же уд. веса (§ 103). Мне кажется очень рискованным выводить параболическую зависимость из столь малого числа данных, как для WO_3, особенно потому, что одной параболой, очевидно, довольствоваться нельзя, и я только интерполирую данные:

---

[1] По этой причине весьма желательно повторение этих определений, что я и постараюсь сделать, когда будет возможно.

[2] По ней разочтены уд. веса, данные на следующей странице.

p		CrO^3	WO^3	p		CrO^3	WO^3
0	15°/4° s =	0,9992	0 9992	30	15°/4° s =	1.268	1,366
5		1,036	1,047	35		1,324	1,458
10		1,076	1,098	40		1,383	1.555
15		1,119	1,153	45		1,445	1,581
20		1,166	1.214	50		1,510	—
25		1,215	1,285	55		1,579	—

Числа эти показывают, что в водяных растворах существует постоянный перевес плотности метавольфрамовой кислоты над хромовою, и если мы сравним эквивалентные растворы, то перевес будет очень большой. Так для $WO^3 + 20IH^2O$ (= 6,03%) s = 1,099, а мы видели, что для эквивалентного раствора CrO^3 s = 1,019, для SO^3 = 1,017, считая атомные веса S = 32, Cr = 52, W = 184. Уд. объемы этих растворов: WO^3 = 3503; CrO^3 = 3632, SO^3 = 3636. Большая плотность самого вольфрама и всех его соединений сказалась в большой плотности раствора и в малом его удельном объеме. Нельзя думать, что то изомерное состояние, в котором находится метавольфрамовая кислота и которое отличается от состояния хромовой и серной кислот, значительно влияло бы на плотность раствора, потому что изомерные формы веществ представляют вообще очень близкие плотности, как увидим в органических веществах.

Из минеральных кислот еще упомянем о *борной кислоте* BH^3O^3, для раствора которой Фавр и Вальсон (Comptes rendus 1873. т. 77, стр. 577) дали плотность при 20,2 = 1,0106 при содержании 12,4 *г* гидрата на 100 воды, p = 11,03%, если я не ошибаюсь в том способе, которым авторы выразили концентрацию. Этот уд. вес столь мал, что его можно объяснить только малой плотностью самой борной кислоты (= 1,493 по определению тех же авторов). Малый уд. вес раствора при малом атомном весе бора и при довольно значительной растворимости борной кислоты указывают на то, что подробное изучение плотностей растворов этого вещества представит значительный интерес.

§ 110. Особый интерес имеют водяные растворы *угольной кислоты* не только потому, что в природе и технике они играют особую роль, но еще и потому, что при сходстве во многих отношениях с сернистой кислотой, углекислота представляет сравнительно с ней меньшую растворимость, служит явным переходом к газам малорастворимым, таким как воздух, водород и проч., и обладает очень слабыми кислотными свойствами. Способность CO^2 образовать с водой определенное соединение, существующее только в пределах низких температур и высоких давлений, указанных Вроблевским, показывает, что, несмотря на то что жидкий ангидрид не смешивается с водой, существует такая же склонность у CO^2, как у SO^2 или SO^3 давать с водой соединения, продукты диссоциации которых и составляют, по представлению мною развиваемому, обычные растворы угольной кислоты.

Известно, что при обыкновенной температуре 1 об. воды растворяет около равного себе объема CO^2 и принимается, что такой раствор имеет

плотность 1,0018. По Бунзену (Gasometrische Methoden 1857, стр. 162) один объем воды при t° поглощает 1,7967—0,07761 t + 0,0016424 t^2 объемов CO^2, измеренных при 0° и 760 *мм* давления, а так как один литр CO^2 при этих условиях весит 1,976 *г*, то литр воды при t° поглощает при насыщении 3,549—0,1533 t + 0,00324 t^2 граммов CO^2. Поэтому при 15° один литр воды поглощает 1,0406 литров или 2,056 граммов CO^2 или 0,206% по весу. Если именно такому раствору приписать вышеуказанную (1,0018, и часто приводимую (напр., Gmelin Kraut Handbuch I, стр. 279) плотность, то оказывается, что близ p = 0 приращение уд. веса воды (10000) на 1% или ds/dp = 87,3, т. е. больше многих до сих пор встречавшихся приращений уд. веса на 1% растворенного вещества. Уже по этой одной причине исследование предмета заслуживает полного внимания и общепринятое показание — проверки точными измерениями.

Такие наблюдения находятся в исследовании Мекензи и Никольса (J. J. Meckenzie und N. L. Nichols, Wiedemann's Ann. 1878. III, стр. 134). Авторы определяли на сколько v *см*³ увеличивается литровый объем воды при насыщении углекислым газом при разных температурах. Даются два ряда наблюдений, и средний результат есть следующий:

t =	6°	8°	12°	14°	16°	18°	22°
v =	1,70	1,61	1,43	1,37	1,35	1,28	1,21 *см*³

Следовательно, при 15° 10000 *см*³ воды дают 1001,36 *см*³ насыщенного раствора. А так как по Бунзену для насыщения литра воды требуется при 15° 2,056 *г* CO^2, то 999,16 (вес литра воды при 15°) + 2,056 или 1001,216 граммов раствора занимают объем 1001,36 *см*³. Поэтому уд. вес раствора, содержащего 0,2056% CO^2 при 15°/4° s = 0,999867, или плотность раствора по отношению к воде при 15°, d 15°/15° = = 1,00071, а не 1,00180. Следовательно, в действительности плотность раствора CO^2 меньше той, которую часто цитируют, и ds/dp также менее выше разочтенной.

Наблюдения Мекензи и Никольса таким образом дают возможность узнать уд. вес растворов, содержащих от 0,17 до 0,27% CO^2 при температуре от 6° до 22°. Расширение растворов CO^2 неизвестно, но так как растворы слабы, а слабые растворы расширяются во всех известных случаях лишь настолько больше чем вода, насколько их удельный вес более чем воды, то мы имеем полное право принять и здесь это правило. Что же касается до приращения расширения против воды, то мы выше видели, что слабые растворы соляной (§ 98) и азотной (§ 103) кислот изменяют свой уд. вес с температурой почти так же как растворы серной кислоты при равном удельном весе, а потому можно допустить, что и здесь изменение уд. веса с температурой таково же. Для расчета возьмем воду и слабейший из известных растворов серной кислоты (§ 34):

	t =	0°	6°	12°	15°	18°	24°
Вода	t°/4 s =	9998,7	9999,7	9995,4	9991,6	9986,5	9973,9
H^2SO^4 + 400H^2O =		10100,1	10096,1	10083,6	10083,3	10077,3	10062,7

и примем для перевода удельных весов к 15°, что растворы CO^2 изменяют свой удельный вес как растворы серной кислоты того же уд. веса. Так если дан при 6° уд. вес 10010,2, то при 15° он будет менее на 8,6 или = 10001,6, потому что для перехода от уд. веса 9999,7 (при 6°) к уд. весу при 15° должно отнять 8,1, а при уд. весе 10006,1— 12,8.

Из формулы, выведенной по Бунзену, находим, что при:

t 6° 8° 12° 14° 16° 18° 22°

вес CO^2, идущий для насыщения литра воды:

2,75 2,56 2,18 2,04 1,94 1,84 1,75 *г*.

А вес литра воды при этих температурах (§ 12):

999,97 999,91 999,54 999,29 999,00 998,65 997,85.

Следовательно, процентный состав растворов:

p = **0 274 0 255 0,217 0,204 0,194 0.184 0,175%** CO^2.

Вес растворов будет:

P = 1002,72 1002,47 1001,72 1001,33 1000,94 1000,49 9 9,60 *г*.

А объем растворов по Мекензи и Николь:

V = 1001,70 1001,61 1001,43 1001,37 1001,35 1001,28 1001,21 $см^3$

Следовательно, при t°/4° удельный вес = P/V:

t°/4° s = 10010,2 10008,6 10002,9 9999,6 9995,9 9992,1 9983,9.

Чтобы получить уд. веса при 15°/4° вводим, судя по растворам серной кислоты, следующие поправки:

−8,6 −7,1 −4,0 −1,5 +1,6 +5,2 +13,2.

С этими поправками получим уд. вес при 15°/4°:

s = **10001,6 10001,5 9998,9 9998,1 9997,5 9997,3 9987,1.**

Если теперь вычтем отсюда уд. вес воды 9991,4 и остаток разделим на p, то получаем:

$(s = s_0)/p$ = 36,5 3,88 32,2 31,9 30,4 30,9 31,4.

Так как поправка сомнительна, то мне кажется совершенно точным принять $(s - s_0)/p = 27 (1 + p)$, т. е. принять: 15/4° $s = 9991,6 + 27p + 27p^2$. Например, при 0,204% вычисляется s = 9998,2, вместо 9998,1. Конечно, вследствие узости пределов, нет никакой уверенности в верности полученного расчета и даже проще для всех растворов принять s = 9991,6 + 36 p. Погрешность того и другого из этих допущений для строгого выражения всей совокупности данных зависит по всей вероятности от двух причин. Во-первых от того, что введенная поправка для приведения к 15° мала, а во-вторых от того, что при 15° и не могут под обыкновенным давлением существовать те растворы, которые насыщены были при низших температурах, при повышенном же давлении примет участие сжимаемость, которая не-

известна. Для испытания справедливости первого предположения я определил по уд. весу при t°/4° плотность при t/t:

t =	6°	8°	12°	14°	16°	18°	22°
t/td =	1,00105	1,00095	1,00075	1,00067	1,00059	1,00056	1.00054.

Эти данные однако так же как и предшествующие не выражаются в зависимости от p с достаточной удовлетворительностью ни прямой, ни параболой. Следовательно, причину этого нужно искать или во втором из указанных выше обстоятельств, или в неполной точности наблюдений. Если ее допустить, то можно выразить уд. веса при 15°/4° прямой:

$$s = 9991{,}6 + 36p.$$

Она дает разности лишь в стотысячных долях уд. веса. Допустив же такое выражение, мы имеем перед собой следующую совокупность следствий, касающихся слабейших растворов веществ, переходящих в парообразное состояние:

1. Плотность растворов CO^2 возрастает при малом содержании углекислоты так, что ds/dp = 36, если плотность воды при 4° = 10000. Это значит, что для малых концентраций раствор CO^2 в воде можно представить как проникновение или механическую смесь воды и CO^2 и ее плотность тогда = 13600. По определению же Е. Н. Андреева при 15° уд. вес жидкой CO^2 = 8635, а если ввести поправку на давление, то и того менее. Следовательно, при растворении, когда происходят слабые растворы, происходит громадное сжатие, что замечается и во многих других случаях (напр., §§ 27, 55), для множества твердых и жидких тел, а потому растворы газов существенно не отличаются от других растворов.

2. Для растворов SO^2 по наблюдению Giles и Shearer каждый процент SO^2 увеличивает уд. вес около на 50, если H^2O 4° = 10000, т. е. ds/dp = 50. Число это во столько же почти раз более 36 или ds/dp для CO^2, во сколько частичный вес или плотность в парообразном состоянии SO^2 более чем CO^2 . 50/36 = 1,39 и 64/44 (частичные веса SO^2 и CO^2) = 1,45. Можно, следовательно, думать, что в слабых растворах существует простота отношений между частичными весами растворенных веществ и производными ds/dp или приращениями уд. веса. По крайней мере для близких аналогов.

3. Если сравним эквивалентные растворы RO^2mH^2O для CO^2 и SO^2, то получим для SO^2 сильный перевес в плотностях. Напр. SO^2 + + $1000H^2O$ (= 0,35%) s = 1,0009, а $CO^2 + 1000H_2O$ (= 0,24%) s = 1,0000, если H^2O = 9991,6, а потому уд. объемы суть: 18048 и 18044. Вычитая объем воды 18015, получим объем для раствора SO^2 = 33, для CO^2 = 29. Объемы эти близки, но неодинаковы. И без новых специальных и особо точных определений нельзя сказать будут или нет приравниваться в слабых растворах аналогов — ds/dp или остатки удельных объемов.

§ 111. Важный для вопросов этого рода материал доставили исследования Кнут Онгстрёма (Knut Ångström Wiedem. Annal. 1882. XV.

297), который измерял приращение объема воды через поглощение малых количеств газов, между которыми исследовал и углекислый газ. До насыщения Онгстрём далеко не достигал, так что у него могло быть соблюдено условие постоянства температуры. Она была все время = 0°. Объем газа измерялся также при 0° и 760 *мм* давления. Мерой объемов служили куб. миллиметры. Вода вмещалась в двух сосудах, первый емкостью в 43, а второй в 48,9 $см^3$ или $U_1 = 43000$ объемов ($мм^3$), $U_2 = 48900$ об. Для ясности приведем опыт с первым сосудом и воздухом.

Объемы газа в растворе	101,5	101,7	101,6	145 5	147,7
Прирощение объема воды	0,154	0,154	0,135	0,231	0,212.

Слагая все последовательно поглощавшиеся объемы, получаем, что 598,6 об. воздуха, растворившись в 43000 об. воды, увеличили ее объем на 0,886 объемов. Следовательно, один объем газа, как рассчитывает Онгстрём, дает $\Delta = 0{,}00148$ объемов в растворе. Весьма важно заметить, что приближение к насыщенному состоянию у таких газов как воздух, почти не изменяет величины Δ. Так в вышеприведенном примере 43000 об. воды растворили 598 об. при 0°, а для насыщения (коэф. = = 0,0247) требуется 1062 об. газа, следовательно, процент насыщения = 56,3. Когда же процент насыщения дошел в опыте до 84% все же Δ осталось 0,0014. Приведем теперь результат определений Онгстрёма для отдельных газов, взяв общее среднее для каждого и высшее содержание в растворе.

	Водород I	Азот I	CO I	Кислород II
Объем газа	701,6	347.6	660,1	577 2
Уд. об. воды	0,731	0,499	0 960	0,670
% насыщ.	81	39	53	29
$\Delta =$	0,00104	0 00144	0,00126	0,00116

Большая близость Δ для разных газов (также для воздуха) представляет наибольший интерес исследований Онгстрёма. Близость эта показывает, что равные объемы газов, растворившись в воде, увеличивают ее объем почти одинаковым образом, т. е. разность объемов раствора и воды почти одинакова для частичных количеств растворенных веществ, так как в равных объемах газов содержится одинаковое число частиц. Другими словами, это значит, что плотность растворов или приращение ее при растворении газов, т. е. при малом процентном содержании, явно и сравнительно просто зависит от частичного веса растворенного газа. Мы сделаем расчет уд. весов и уд. объемов, когда рассмотрим растворы CC^2, которые также изучил Онгстрём. Для углекислого газа измерения производились во II сосуде. Следовательно объем воды = 48900 $мм^3$, а вес ее = 48,8936 *г*. Сперва поглощено 992,3 $мм^3$, и прибыль объема воды равнялась 1,215 $мм^3$, $\Delta = 0{,}00123$. Затем еще поглощено 390,0 $мм^3$ CC^2, объем воды увеличился еще на 0,585, а потому в сумме $\Delta = 0{,}00130$, а насыщение далеко не достиглося. При дальнейшем поглощении наблюдений не делалось.

Прежде всего сопоставим эти наблюдения для ненасыщенного раствора с данными Мекензи и Никольса для насыщенного раствора.

У них есть в первом ряде наблюдения при 2° (2,144 об.), но мы возьмем лишь те средние, которые даны, начиная с 6° в предыдущем параграфе. Параболически выразив для 6°, 8°, 12° и 14° приращение v объема воды при t°, получаем $v = 2{,}035 - 0{,}064\ t + 0{,}0012\ t^2$, а потому при 0° 1000 об. воды, насыщаясь CO^2, увеличиваются в объеме около на 2,04 об. (до 2,3 об., судя по единичному набл. при 2°). По Бунзену 1000 об. воды при 0° для насыщения поглощают 1791 об. CO_2. Следовательно, отношение, выше означенное чрез $\Delta = 2{,}04/1791 = 0{,}00114$. Это число менее чем Онгстрема, что, быть может, указывает на убыль Δ с приближением к насыщению, но все же результаты настолько близки, на сколько можно доверять первым данным подобных определений, и если вместо 2,04 взять в определениях М. и Н. 2,3 об., как следует из единичного наблюдения при 2°, то близость результатов с данными Онгстрема еще более возрастет. Это сличение показывает, что к определениям шведского ученого можно отнестись с полным доверием, конечно не более как до предела $\pm$ 0,0001 в Δ. В пределе этой точности Δ можно принять постоянным при перемене количества растворенного газа.

Если же для CO^2 примем $\Delta = 0{,}0012 \pm 0{,}0001$, то это значит, что объем воды v, растворяя n об. CO^2, увеличивается на n $(0{,}0012 \pm \pm 0{,}0001)$, если весовое процентное содержание CO^2 в растворе не превосходит 0,2%. Так как 1 литр CO^2 при 0° и 760 *мм* весит 0,001976 *кг*, то v литров воды, поглотив n · 0,001976 *г* CO^2 дадут объем $v + + n(0{,}0012 \pm 0{,}0001)$ литров, а потому уд. вес 0°/4° раствора будет $= [v\ 0{,}99987 + n\ 0{,}001976]/[v + n\ 0{,}0012 \pm n\ 0{,}0001]$. Так как вес и объем, отвечающие CO^2, очень малы сравнительно с весом и объемом воды и есть погрешность $\pm$ 0,0001 n, то можно с полным правом принять уд. вес (считая воду 4° = 10000):

$$0°/4°s = 9998{,}7 + (7{,}7 \pm 1)\frac{n}{v} = 9998{,}7 + 38{,}9p + 5p$$

Замена n/v через p 5,05 произведена по следующему соображению. Если раствор содержит n литров газа CO^2 + v литров воды, то вес $CO^2 = n \cdot 1{,}976$ *г*, а вес раствора = v 999,87 + n 1,976 *г*, следовательно в 100 ч. раствора содержание CO^2 выразится $p = n\ 197{,}6/(v\ 999{,}87 + + 1{,}976)$ n или с достаточным приближением: $p = \frac{n}{v} 0{,}198$. А отсюда и следует, что $n/v = p\ 5{,}05$. А потому удельный вес слабых (до 0,2%) растворов CO^2 при $0°/4° = 9998{,}7 + 44\ p$ до $9998{,}7 + 34$ p, судя по Онгстрёму. Этот вывод очень близок к тому, который мы сделали в предшествующем параграфе, а потому можно принять, что при t°, когда уд. вес воды $= s_t$, уд. вес раствора, содержащего p процентов CO_2,

$$s = s_t + 37{,}5\ p\ (\pm 5\ p),$$

а если содержание CO^2 выразить объемами газа w на объемы воды, то $s = s_t + 7{,}4\ w$. А потому если 1 об. воды поглотит 1 об. CO^2, то

получится раствор, плотность которого будет от 1,00064 до 1,00084, а не 1,0018, как цитируют на основании прежних наблюдений.

Отсюда следует также, что выводы конца предшествующего параграфа находят подтверждение в наблюдениях Онгстрема. Все то, что мы приложили к наблюдениям над растворами CO^2, очевидно приложимо и к растворам других газов, и следовательно, по причине существующей неизбежной погрешности определений, при столь слабых концентрациях все равно — объемы или удельные веса мы станем исследовать, одинаково ,возрастание объема или уд. веса можно считать пропорциональным количеству или проценту растворенного вещества. При значительных содержаниях растворенного вещества, конечно, для уд. весов будет явно иная зависимость, чем для уд. объемов, для отношения масс одна, для процентов другая, а при малых концентрациях из-за неизбежных погрешностей определений — разности не будет, простота отношений одного и того же рода выступит.

Считаю не бесполезным обратить здесь внимание на то, что при растворении вышерассмотренных газов, даже CO_2, даже до насыщения, объем, в котором они вмещаются и равномерно распределяются, разве немногим менее, а обыкновенно гораздо более того объема, который газ занимал первоначально. Так, 700 об. водорода в опыте Онгстрема распределялись после растворения в 43000 объемах воды. Произошло не сближение частиц водорода, а расширение в 60 раз. Частицы воды также раздвинулись, если объем раствора более объема воды. Но, с другой стороны, сумма объемов, представив газы в сжиженном виде, после распределения стала меньше, чем была до него, следовательно, происходит сжатие. На объемы, как на все наглядное, полезно обращать внимание, но должно глядеть со всех сторон.

§ 112. Так как в лабораторной практике очень часто встречается и применяется вода, содержащая в *растворе воздух*, и есть сомнение в ее плотности, то считаю полезным остановиться над ее плотностью по отношению к воде той же температуры, но лишенной воздуха. Если для воздуха принять $\Delta = 0{,}00148$, то n его объемов, растворившись в v об. воды, увеличат этот объем на $n \cdot 0{,}00148$ об. Вес одного объема растворяющегося в воде воздуха определяется [1] по его составу и = = 0,00132, если уд. вес воды = 1. Следовательно, плотность раствора будет $(v + n\ 0{,}00132)/(v + n\ 0{,}00148)$, что дает с достаточною точностью $d = 1 - 0{,}00016\ n/v$. Обыкновенно в 100 об. воды не более 2 об. воздуха, так что $n/v = 0{,}02$, потому для раствора $d = 0{,}999997$, а такая плотность не отличается от 1 на лучших лабораторных весах. Нередко принимается, что вода, содержащая воздух, имеет больший удельный вес, чем его лишенная. Судя по определениям Онгстрема, должно вывести обратное заключение и разность плотностей считать ничтожно малой. Исследуя уд. веса безводного спирта, я нашел (Соединение спирта с водою, 1865, стр. 69), что от растворения воздуха плотность увеличивается и считал, что то же увеличение плотности

[1] Считая вес 1 об. атмосф. воздуха = 0,00129, плотность его = 14,4, кислорода = 16, азота = 14, водорода = 1.

отвечает и воде. Теперь надо думать иначе по отношению к воде, хотя по отношению к безводному спирту прямые определения убеждают в увеличении плотности. Чтобы понять причину различия обратим внимание на то, что в опыте Онгстрема на один литр поглощенного воздуха, вес которого = 1,32 $г$, объем увеличивался на 0,00148 литра или на 1,48 $см^3$. Следовательно, сжиженный воздух в растворе имеет плотность 1,32/648 = 0,89. Такая плотность меньше чем воды, но больше чем безводного спирта (0,789 при 20°/4°, как в моих определениях l. c.) чем и объясняется увеличение плотности безв. спирта и уменьшение плотности воды через растворение воздуха. Известно также, что сжиженный охлаждением и давлением воздух легче воды. Если предшествующий расчет Онгстрёма повторить для кислорода, то окажется, что он увеличивает плотность воды (1,43/1,16 = 1,23), азот же (1,25/1,44=0,87) и особенно водород (0,0895/1,04=0,085)—уменьшают, и они в сжиженном виде легче воды.

Боблово 1887, июнь

ГЛАВА VII

РАСТВОРЫ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ

§ 113. *Хлористому литию* LiCl после хлористого водорода свойствен наименьший частичный вес = 42,5. Его растворы исследованы Кремерсом. Сперва (Pogg. Ann. 1856. т. 99, стр. 444) он определил:

	c=5.04	10,38	18,39	27,09	43,51	60,26	74,0
19°.5/19°.5	d=1.0278	1.0541	1,0896	1.1247	1.1832	1.2362	1.2801

Последнее число взято из его позднейшей статьи (Pogg. Ann. 1861. т. 114, стр. 41), где он определяет, что первоначальные растворы содержали подмесь Li^2CO^3, но в количестве около 1/100 LiCl, что должно влиять не более как на десятитысячные доли удельного веса. Из этих данных получаем:

	p = 4,70	9.40	15.54	22.10	30,31	37,60	42,64%
19°,5/4°	s = 10261	10524	10878	11229	11813	12342	12780

По этим исправленным данным получены две предварительные параболы для того, чтобы узнать уд. веса для тех концентраций, для которых Кремерс (Pogg. Annal. 1857. т. 100, стр. 394) определил расширение, но не дал удельных весов.

c	0°	40°	60°	80°	100°	s19°,5/4°
4,4	v = 0.99739	1.00614	1.01479	1.02560	1.03856	1,0231
9,0	671	611	1423	2418	3596	1.0464
13,5	630	599	1366	2291	3375	1,0671
19,8	601	584	1295	2136	3098	1.0929
24,0	588	575	1259	2053	2968	1,1079
55,8	—	585	1197 [1]	1863	2583	1,2214
74,0	491	614	1235 [1]	1899	2582	1.2780

Для шести первых концентраций удельные веса найдены по интерполяции, а для 7-й концентрация и удельный вес даны самим Кремерсом. Так как Кремерс принял объем при 19°, 5 = 1, то находим удельные веса и процентные содержания по его данным, но вместо уд. веса при 19°,5 приведем теперь уд. вес при 20°, находя его из уд. веса 19°,5 предшествующей таблицы.

[1] Числа эти без всякого сомнения составляют или опечатку или неверные наблюдения. При выводе парабол они не взяты во внимание.

p	$t = 0°$	20°	40°	60°	80°	100°
4,21	$s\frac{t}{4°} = 10258$	10230	10169	10082	9976	9851
8,25	10499	10463	10400	10317	10217	10101
11,90	10711	10670	10607	10527	10430	10322
16,53	10973	10928	10866	10790	10700	10601
19,27	11125	11078	11016	10941	10856	10760
35.82	—	12212	12144	12070	11991	11907
35,02	12214	12150	—	—	—	—
42,69	—	12778	12702	12637	12542	12458

Эти удельные веса удовлетворяют равенствам:

p =				
4,21	$s_t = 10263 - 1{,}55\,t - 0{,}025\,t^2$	$s_0 - s_{15} = 29$	$s_{15} - s_{20} = 40$
8,25	$10499 - 1{,}40\,t - 0{,}026\,t^2$	27	38
11,90	$10711 - 1{,}67\,t - 0{,}0226\,t^2$	30	40
16,53	$10973 - 1{,}91\,t - 0{,}0185\,t^2$	33	41
19,27	$11125 - 2{,}06\,t - 0{,}0162\,t^2$	35	42
35,82	$12276 - 3{,}06\,t - 0{,}0062\,t^2$	47	50
42,64	$12850 - 3{,}55\,t - 0{,}0037\,t^2$	54	56

Если сравним эти числа с данными для серной кислоты, даже для NaCl, то увидим, что здесь при тех же уд. весах расширение гораздо меньше. Так при $s_0 = 1{,}28$ для H^2SO^4 величины $s_0 - s_{15} = 112$, здесь 54. Для $s_0 = 1{,}1$ в растворах NaCl $s_0 - s_{15} = 56$, для LiCl = 34. Следовательно, расширение здесь имеет меньшее влияние на уд. вес, чем во всех ранее рассмотренных растворах. При малом содержании LiCl ds/dt сперва растет, потом повидимому уменьшается, достигая наименьшего значения около 8%, а потом возрастает очень медленно. Но в наблюдениях Кремерса, относящихся к LiCl, видны неправильности, каких его иные наблюдения не представляют, а потому ограничимся выводом, относящимся к целым процентам. Для $s_0 - s_{15}$ и $s_{15} - s_{30}$ взяты только что приведенные данные, а для уд. веса при 15°/4° найдены сперва по данным Кремерса уд. веса при 19°,5/4°; они переведены затем к 15° на основании данных о расширении.

	$s_0 - s_{15}$	$s_{15} - s_{30}$	15°/4° s		$s_0 - s_{15}$	$s_{15} - s_{30}$	15°/4° s
5%	28	39	10298	25%	39	44	—
10	28	38	10569	30	43	47	11805
15	32	40	10860	35	47	50	12181
20	35	42	11127	40	51	53	12583

Герлах (Spec. Gew. d. Salzlösungen, 1859. стр. 10) определил плотности d:

p =	0	10	20	30	40% LiCl
$d15°/15° =$	1,0000	1.0580	1.1172	1,1819	1,2557
$s15°/4° =$	9992	10571	11163	11809	12546

Для 20% разница от Кремерса довольно значительна, но при 30% получены почти тождественные числа. Герлах произвел следующие (l. c. p. 95) наблюдения над расширением, считая объем при 0° = 1.

5%	10%		15%	20% LiCl
32° 1,0069	1,0067	30°	1,00715	1,0072
49 1,01265	1,01285	52°,5	1,01475	1,0147
70°,5 1,0235	1,02255	81	1,0272	1,02535
71 1,02575	1,0228	81°,5	1,0274	1,02555
99 1,0406	1,03735	99°,6	1,0360	1,03335

25%	30%		35%	40%
36°,2 1,0093	1,0090	19°,4	1,0056	1,0055
42°,5 1,01015	1,01142	41°,8	1,0121	1,01235
53°,5 1,0146	1,0147	80°	1,0250	1,0247
62° 1,0174	1,01775	83°	1,02595	1,0254
67°,5 1,0194	1,0195	99°,8	1,0315	1,03105
100° 1,0311	1,0305			

Эти данные показывают, как и предшествующие, что крепкие растворы расширяются менее чем слабые, хотя и здесь, как у Кремерса, в расширении замечаются неправильности, которые параболами сглаживаются. Для интерполирования взяты 1/v, потом найден уд. вес при 0° и таким образом получено:

				$s_0 - s_{15}$	$s_{15} - s_{30}$	15°/4° s
5%	$s_t = 10307$	$- 1{,}41\,t$	$- 0{,}0263\,t^2$	27	39	10280
10%	10603	$- 1{,}82\,t$	$- 0{,}0201\,t^2$	32	41	10571
15%	10901	$- 2{,}26\,t$	$- 0{,}0154\,t^2$	37	45	10864
20%	11204	$- 2{,}49\,t$	$- 0{,}0113\,t^2$	41	44	11163
25%	11519	$- 2{,}38\,t$	$- 0{,}0108\,t^2$	38	43	11481
30%	11854	$- 2{,}93\,t$	$- 0{,}0057\,t^2$	45	48	11809
35%	12220	$- 3{,}40\,t$	$- 0{,}0034\,t^2$	51	54	12169
40%	12601	$- 3{,}73\,t$	$- 0{,}0016\,t^2$	55	58	12546

Так как для $s_0 - s_{15}$ и $s_{15} - s_{30}$ данные Кремерса и Герлаха довольно различны, то извлекаем средний вывод:

p =	5	10	15	20	25	30	35	40%
$s_0 - s_{15}$ =	28	30	35	38	39	44	49	53
$s_{15} - s_{30}$ =	39	40	43	43	44	47	52	55
$ds/dt\ 15°$ =	−2,2	−2,3	−2,6	−2,7	−2,8	−3,0	−3,4	−3,6

Ф. Кольрауш и Гротриан (Pogg. Ann. 1875, т. 154, стр. 215), а потом один Кольрауш (Wied. Ann. 1879, VI, Heft 1,2) сделали следующие определения:

p = 2,5	4,95	9,95	20	30	40% LiCl
t°/4° s = 1,0132	1,0274	1,0555	1,115	1,181	1,256
t = 18°,3	16°,3	20°,1	17°,4	18°,0	15°,5

Приводя к 15° и интерполируя, получаем:

p =	2,5%	5%	10%	20%	30%	40%
15°/4° s =	1,0139	10280	10570	11157	11819	12562

Бендер (§ 6) выразил состав числом граммовых частиц в литре q′ (§ 14) и уд. вес дал при 15°/4°. Процентное содержание LiCl рассчитываем по выражению p = q′4,25/s:

q′ =	1	2	4	5
15°/4° s =	1,0253	1,0464	1,0902	1,1110
p =	4,15	8,12	15,59	19,13

Эти числа при интерполировании дают:

p =	5%	10%	15%	20%
15°/4° s =	10302	10574	10868	11160

Средние взяты, придавая одинаковый „вес" всем:

% LiCl	Среднее	Параб.	ds/dp
5	15°/4° s = 10290	10282	58,1
10	10571	10572	58,1
15	10864	10863	58,1
20	11152	11153	58,1
25	—	11463	67,9
30	11811	11812	71,5
35	12175	12178	75,1
40	12564	12562	78,7

Первые четыре данных отвечают прямой линии (в параболе s = C + + Ap + Bp² величина B = 0):

I LiCl; 15°/4° ..... s = 9992 + 58,05 p.

Если же ввести B, то, судя по среднему, а особенно по Кремерсу и Бендеру, величина его должна быть отрицательною, но очень малою. Прямая I для 25% даст 11443, а Герлах 11481, для 30% 11733 вместо 11802, а потому границу ее приложимости должно считать около 20%. Соединение $LiCl\ 8H^2O$ отвечает (Li = 7) 22,79%, а потому здесь и принят предел. Для него 15°/4° s = 11315. В более концентрированных растворах достаточно хорошо применима парабола:

II LiCl; 15°/4° ..... s = 9992 + 49,85 p + 0,360 p².

Так как число исследованных растворов хлористых металлов довольно значительно, то прежде всего рассмотрим относящиеся к ним данные, и только тогда приступим к сравнению их друг с другом.

§ 114. *Хлористый бериллий* $BeCl^2$ (Be = 9,1) исследован был в моей лаборатории В. Я. Бурдаковым. Раствор был получен из кристаллической серноберилловой соли, особо им самим приготов-

ленной и очищенной. После того как раствор этой соли был исследован, двойным разложением с $BaCl^2$ получен был слабый раствор $BeCl^2$. Хотя следы бария остались, но в слишком малом количестве для определения и так как анализы раствора по определениям хлора и окиси бериллия дали согласные числа (а именно, по BeO для крепкого раствора 10,71% $BeCl^2$, по хлору 10,77 $BeCl^2$), то было несомненно, что подмесей во сколько-либо значительном количестве нет. Определения уд. веса производились многократно при разных температурах гидростатическими весами Сарториуса и Вестфаля и рядом определялся уд. вес воды. Для 10,74% и 3,52% определения повторены. По исправлении на расширение стекла, на взвешивание в воздухе и на расширение воды, интерполированием получено из отдельных данных для определенных температур как среднее:

	p = 10,74%	6,52%	3,52% $BeCl_2$
0°/4°	s = 10750	10450	10241
10°/4°	s = 10738	10443	10237
20°/4°	s = 10714	10428	10220
	$s_t = s_0 - 0{,}6\,t$	$-0{,}06\,t^2$ $s_0 - 0{,}3\,t$	$-0{,}04\,t^2$ $s_0 + 0{,}25\,t - 0.065\,t^2$
15°/4°	s = 10727	10436	10230
Парабола	10727	10435	10230

$BeCl_2$: 15°/4 . . . $s = 9992 + 67{,}21\,p + 0.111\,p^2$

Изменение уд. веса с температурой здесь еще менее, чем у LiCl. Так при $s_0 = 1{,}0750$, разность $s_0 - s_{15} = 22{,}5$, а притом же уд. вес для LiCl более 36, для H^2SO^4 более 52.

§ 115. В ряду металлических соединений аммиачные соли по весу металла следует поместить ранее Na, K, Mg и др. а потому мы остановимся теперь на растворах *нашатыря* или хлористого аммония NH^4Cl. Г е р л а х (Sp. G. d. Salzl. 11 и 96) наблюдал плотность и расширение растворов нашатыря:

	p = 5	10	15	20	25% NH_4Cl
15°/15°	d = 1,01580	1.03081	1,04524	1,05929	1.07304
15°/4°	s = 10149	10299	10443	10584	10721

Последняя строка рассчитана, введя одну поправку на отношение к воде при 4° = 10000, потому что Герлах уже исправил свои данные в отношении к взвешиванию в воздухе. Расширение наблюдено 1) для 10% и 2) для 20%, считая объем при 0° = 1.

1)	t = 26°.4	v=1,00625,	t=73°	v=1,0269,	t=76°,3	v=1,02855
	47°,5	1,0141	75°,5	1,02815	99°,9	1,0429
2)	24°,2	1,0070	38°,4	1,0116	62°	1,0216
	24°,4	1,00715	61°,6	1,02145	100°	1,0403

Заметим, что объем при 100° для воды = 1,04299, а для 20% раствора 1,0403, если объем при 0° = 1. Для растворов LiCl объем при 100° еще менее, напр., для 40% 1,0312. Для растворов NaCl или H^2SO^4—

объем гораздо более. Это тем примечательнее, что при низших температурах объемы растворов LiCl и NH^4Cl гораздо более, чем для воды, напр., при 25° вода 1,0028, 40% LiCl 1,0073, 20% NH^4Cl 1,0072.

Для 10% и 20% раствора нашатыря предшествующие числа дают:

1)	$s_t = 10332$	$-1{,}83\,t$	$-0{,}0247\,t^2$	$s_0 - s_{15} = 33$	$s_{15} - s_{30} = 44$
2)	$= 10628$	$-2.71\,t$	$-0{,}0139\,t^2$	44	50

Определитель расширения для первого 10000 $k = 1{,}77 + 0{,}048t$, для второго $2{,}56 + 0{,}026\,t$, а потому характерная температура растворов нашатыря около 40°. Тогда для воды 10000 $k = 3{,}6$, для 10% раствора 3,5, для 20% 3,6.

Гротриан (Pogg. Ann. 1877, т. CLX, стр. 256) для 4 растворов дает температурное изменение уд. веса и состав.

4,86%	$10°{,}26 = 1{,}0153$	$19°{,}20 = 1{,}0136$	$30°{,}93 = 1{,}0106$
9,64	$10°{,}34 = 1{,}0300$	$18°{,}99 = 1{,}0281$	$28°{,}84 = 1{,}0257$
14,48	$10°{,}55 = 1.0443$	$18°{,}80 = 1{,}0421$	$29°{,}96 = 1{,}0390$
19,29	$10°{,}65 = 1.0582$	$17°{,}42 = 1.0561$	$27°.59 = 1{,}0534$

Из этих данных находим:

4,86%	$s_t = 10165 - 0{,}9\,t$	$-0{,}034\,t^2$	$s_0 - s_{15} = 21$	$s_{15} - s_{30} = 37$
9,64	$10317 - 1{,}6\,t$	$-0{,}017\,t^2$	28	45
14,48	$10469 - 2{,}5\,t$	$-0{,}004\,t^2$	38	41
19,29	$10611 - 2.82\,t$		42	42

Эти числа по параболе дают для 15°/4° уд. веса:

	$5\% = 10148$;	$10\% = 10299$;	$15\% = 10448$;	$20\% = 10591$
Средние $ds/st\ 15° =$	$-2{,}0$	$-2{,}4$	$-2{,}8$	$-3{,}0$

Из данных для удельного веса известны очень многие, но мы возьмем лишь те из достоверных, где есть ряд определений.

Гуго Шифф (Lieb. Ann. 1858. т. 107, стр. 293)

$p =$	26,93	17,95	8,98
$19°/19°\,d =$	1,0767	1,0522	1.0264

Отсюда выводим, приведя к 15°/4° и интерполируя,

$p =$	10	15	20	25% NH^4Cl
$15°/4°\,s =$	10290	10443	10587	10720

Булыгинский (Pogg. Ann. 1868. т. 134, стр. 453) дал определения для 15°/4°, и надо думать, что они исправлены на взвешивание в воздухе:

$p =$	5,247	13,645	20,449	25,246% NH^4Cl
$15°/4°\,s =$	1,0156	1,0406	1.0587	1.0721

Отсюда определяем:

p =	5	10	15	20	25%
15°/4° s =	10149	10298	10443	10575	10715

Ф. Кольрауш и Гротриан (Pogg. Ann. 1875, т. 154, стр. 215) нашли:

p =	5,01	9,90	14,98	19,71	24,66% NH^4Cl
t/4° s =	1,0142	1,0286	1,0430	1,0561	1,0701
t =	18°,1	18°,0	17°,8	18°,9	18°,3

Пользуясь средними числами (Герлах и Гротриан) для изменений уд. веса с температурою:

15°/4° s =	10148	10293	10438	10572	10713

А отсюда интерполируя находим числа далее приведенные.

Бендер (l. c. § 6) содержание выразил числом граммовых частиц q′ на литр, удельные веса исправлены во всех отношениях:

q′ =	1	2	3	4	5
15°/4° s =	1,0157	1,0308	1,0451	1,0587	1,0728
p =	5,27	10,39	15,37	20,21	24,94%

Чрез интерполяцию найденные числа даны далее.

Томсен (Thermoch. Unters. т. I, стр. 49) дает состав NH^4ClmH^2O, а плотности d при 18°/18°:

m =	7.5	10	25	50	100	200 H^2O
d =	1.0718	1.0664	1.0314	1.0167	1,0086	1.0044

А отсюда вычисляются:

p =	28,38[1]	22,91	10.62	5.61	2,89	1,46% NH^4Cl
15°/4° s =	10714	10660	10307	10159	10077	10033

Чрез интерполяцию получено:

p =	5	10	15	20	25% NH^4Cl
Томсен	10141	10290	10435	10577	—
Бендер	10149	10296	10441	10581	10730
Кольр. и Гр.	10148	10296	10439	10580	10722

Среднее получено, придавая выводам Шиффа и Томсена одинаковый вес, а данным Герлаха, Кольрауша, Гротриана, Булыгинского и Бендера двойной вес, так как их определения потребовали наименее

[1] Это содержание отвечает 39,6 ч. на 100 воды, а по (Landolt's Tabellen) Аллюару при 20° растворяется не более — 37,3 ч. нашатыря, а потому это число в интерполяцию не взято.

поправок для приведения к 15°/4°. Однако замечу, что, придав всем наблюдениям одинаковый вес, получим ничтожные различия вывода.

p =	5	10	15	20	25% NH^4Cl
Средн. s =	10148	10296	10442	10582	10722 15°/4°
Параб.	10146	10296	10442	10583	10720
ds/dp =	30.4	29.6	28.7	27,9	27,0

Для средних данных, которые представляют большую достоверность, потому что у отдельных наблюдателей существуют лишь небольшие уклонения, достаточна в пределе возможных погрешностей одна парабола:

NH^4Cl; 15°/4°.....$s = 9992 + 31{,}26\ p - 0{,}0850\ p^2$.

Парабола эта дает производную, уменьшающуюся по мере возрастания p, так что при 0% ds/dp = 31,3, а при 25% = 27,0. У большинства солей производная возрастает, но уменьшение существует, как видели (§ 63, 65), также для слабой серной кислоты (§ 94), для крепких растворов соляной кислоты (§ 101), для едкого натра (§ 94) и многих других. Здесь же для самых слабых растворов уменьшение производной быть может даже не существует, судя по тем сведениям, какие имеются в отношении слабейших растворов. Уже для 5% парабола дает 10146, а данные Герлаха, Кольрауша, Булыгинского, Гротриана и Бендера дают от 10148 до 10149, только по Томсену выходит 10141. А у него одного и есть данные для более слабых растворов. Если принять для 5% 10148, то средняя производная от 0 до 5% = 31,2, т. е. близка к производной при 0% по параболе, а потому для слабых растворов существует сомнение в применимости общей параболы. Для уяснения приведем отрывочное наблюдение Оствальда (J. f. pr. Ch. 1877, т. 16, стр. 385 и т. 18, стр. 328). Он двукратно определил 1/d при 20°/20° раствора, содержащего 2,675% NH^4Cl, среднее 0,991648, что дает 20°/20° d = 1,00842, следовательно, 20°/4° s = 1,0067, 15°/4° s= 1,0076. По вышенайденной параболе для p = 2,675% при 15°/4° s= 1,0075. Следовательно, согласие и здесь существует. Для 1,46% парабола дает s = 10037, а из наблюдений Томсена s = 10033. Различие этих чисел должно приписать возможным погрешностям наблюдения. Поэтому — без новых особо тщательных наблюдений должно довольствоваться одной общей параболой от 0% до 25% NH^4Cl.

Что же касается до растворов более концентрированных чем 5%, то здесь вплоть до 20 слишком процентов согласие опыта с параболой полное. Для подтверждения рассмотрим еще данные Николя (Proceedings of the Royal Soc. Edinburgh 1881—82 и Philos. Magaz. 1883 Aug. стр. 129)

p =	20,68	14,84	12,94	8,64	6,92	5,61
20°/20° d =	1,06003	1,04408	1,03880	1,02603	1,02130	1,01741
15°/4° s =	10598	10437	10384	10254	10206	10167
Параб.	10602	10437	10382	10256	10204	10165

Очевидно, что разность от параболы и здесь не превосходит возможных погрешностей опыта и расчета.

Около раствора нашатыря с давних пор сосредоточились некоторые из вопросов, касающихся растворов, напр., нашатырь, как твердая соль, растворяясь в воде, дает не сжатие, как обыкновенно, а расширение; раствор аммиака с раствором соляной кислоты дает при насыщении сжатие, а не расширение, какое обыкновенно происходит при насыщении кислот щелочами (§ 7); растворы нашатыря выделяют при нагревании часть NH^3 и содержат часть свободной HCl, чем доказывается разлагающее действие воды и т. п. Все эти вопросы, как не прямо связанные с задачами нашего исследования, здесь не уместно рассматривать.

Но заметим, что иодистый аммоний, растворяясь в воде, по показанию Николя (Proceedings of the Royal Soc. Edinburg 1881—82, стр. 836) дает сжатие, хотя NH^4Br, как нашатырь, дает расширение. Притом растворы нашатыря при разбавлении водой дают сжатие. Да и сравнение объемов раствора с суммой объемов твердой соли и воды—не представляет само по себе поучительности, потому уже, что в растворах должно признать некоторые определенные соединения с водой, находящиеся в состоянии диссоциации. Отделение из растворов нашатыря части аммиака при нагревании — есть одна из тех реакций, которые показывают именно существование в растворах, как во всякой диссоциирующей среде, многих различных частиц, ассоциированных по причине возможных и действительно существующих соединений. Если нашатырь, как и многие соли аммиака, способен соединяться с аммиаком, то уже из этого одного можно заключить, что он способен соединяться с водой. Более подробное, чем ныне существующее, исследование явлений совершающихся при охлаждении растворов, конечно, должно уяснить этот предмет и вероятно покажет существование определенного соединения

$$NH^4Cl + mH^2O.$$

§ 116. Из хлористых щелочных металлов мы в главе II уже рассмотрели *хлористый натрий*, но здесь обратимся к нему еще раз, потому что: 1) нормальной температурой мы избрали 15° (а во II 20°), как такую, при которой сосредоточено наибольшее число определений и притом лежащую в средине между 0° и 30°, т. е. между пределами обычных температур наблюдения; 2) состав стали выражать процентным содержанием растворенного вещества, а в главе II он выражен числом частиц на 100 H^2O; 3) гиперболическая зависимость уд. веса от состава, которой подчинено все изложение II главы, оказалась непригодной, а параболическая привела нас к указанию определенных соединений среди растворов и 4) для определения влияния температуры на уд. вес мы взамен прежде применявшегося нами способа (определение модуля k), весь остальной запас данных обработаем в виде выражений ds/dt при 15° и s_0—s_{15}, s_{15}—s_{20}. С этого и начнем.

Пользуясь сводом (§ 20) данных о расширении растворов NaCl от 0° до 40°, получаем, выразив $st = s_0 (1000—Et—Dt^2)$:

p =	3,15	6,10	11,50	20 64	24,53% NaCl
D =	0,65	1,47	2,56	3,61	3,96
E =	0.042	0.035	0,023	0.012	0 009
$s_0 - s_{15}$ =	20	31	47	66	73
$s_{15} - s_{30}$ =	39	48	59	72	78
15° ds/dp =	— 2,0	— 2,6	—3,5	—4,6	—5 0

Эти числа с достаточною степенью точности выражаются параболами, начиная от 25% до воды, для которой $s_0 - s_{15} = 7$; $s_{15} - s_{30} = 34$ и ds/dt при 15° = — 1,5, а именно:

$$s_0 - s_{15} = 7 + 4{,}23p - 0{,}06p^2; \quad s_{15} - s_{30} = 34 + 2{,}5p - 0{,}03p^2$$

$$15°\, ds/dt = -(1{,}5 + 0{,}194p - 0{,}0022p^2).$$

Следовательно:

p =	5	10	15	20	25%
15° ds/dt =	— 2.4	— 3,3	— 4,0	— 4,6	— 5.1
$s_0 - s_{15}$ =	25	43	57	68	75
$s_{15} - s_{30}$ =	46	56	65	72	78

При помощи этих выводов приведены к 15°/4° данные для удельных весов и числа наблюдателей *отдельно* интерполированы, чтобы получить средний вывод для 15°/4°:

p =	5	10	15	20	25% NaCl
Кремерс	11353	10720	11104	11500	11908
Герлах	10354	10724	11105	11501	11913
Шмидт[1]	10356	10729	11112	11506	11919
Мариньяк	10353	10725	11108	11502	—
Томсен	10356	10736	11105	11501	11910
Николь	10354	10727	11109	11500	—
Бендер	10346	10723	11107	11498	11923
Среднее	10353	10726	11107	11501	11915
Парабола	*10352,8*	*10724,7*	*11107,3*	*11500,6*	*11904,6*
15° ds/dp =	73,3	75.4	77,6	79.7	81,9

[1] Его определения (Wilibald Schmidt, Pogg. Ann. 1859, т. 117, стр. 244), пропущенные мной во II главе, относятся к температурам от 15° до 25°. Поправка на взвешивание в воздухе сделана; плотности отнесены к воде при той же температуре и самим автором сведены к 16°/16°:

p =	4,833	8,693	14,801	17,828	21,378	25,389
16°/16°d =	1,03516	1,06380	1,11034	1,13400	1,16230	1,19605

Автор дает также поправку для приведения к другим температурам, но так как они у него в большинстве случаев были от 16 до 20°, то для приведения к 15° взяты мною вышенайденные числа, когда интерполирование дало уже удельные веса при кратных процентах. Для интерполирования Шмидт вывел параболу 3-го порядка:

$$16°/16°\,(d - 1)\,10000 = 72{,}56p + 0{,}053319p^2 + 0{,}0050778p^3,$$

Парабола найдена по данным от 0 до 20%. Уд. вес при 25%, как менее точно определенный, не был взят в расчет:

$$NaCl;\ 15°/4°.... s = 9991{,}6 + 71{,}17\ p + 0{,}2140\ p^2.$$

Для 25% парабола дает 11904,6, что ниже среднего и ниже всех отдельных чисел, но разность не велика, потому можно думать, что сюда парабола уже не применима, хотя совершенно отчетливо прилагается ко всем предшествующим концентрациям. Между 20 и 25% притом лежит тот раствор, состава $NaCl10H^2O$ (=24, 53%), который около —23° замерзает вполне, и можно думать, что это соединение ограничивает применимость двух парабол. Для него предшествующая парабола дает 15°/4° s = 11866,2. У Томсена есть наблюдение именно для $NaCl10H^2O$, оно дает (18°/18° = 1,1872) для 15°/4° s = 11869, что согласно с расчетом до предела погрешностей. Из данных для высших концентраций можно взять: 1) Кремерс c = 36,11, p = 26,57%, 19°,5/4° = 12014, 15°/4° s = 12038; 2) Шифф p = 26,46, 20°/20° d = = 1,2021, следовательно, 15°/4° s = 12024; 3) Педж и Кейтлей c = = 36,76, d 15°, 6/15°,6 = 1,20411; а отсюда p = 26,88; 15°/4° s = 12030; 4) Андрее для насыщенного при 15° раствора дает p = 26,33 и 15°/4° s = 12025. Взяв из этих чисел общее среднее, получаем при p = 26,56 15°/4° s = 12029, а по параболе 12032,2. Разность столь мала и насыщенный раствор столь не далек от $NaCl10H^2O$ и от 25%, что без новых особо тщательных наблюдений должно признать найденную параболу приложимою до насыщенного раствора. То же должно заметить о слабейших растворах. Для $NaCl200H^2O$ или 1,60% известно: 1) Мариньяк 15°/4° s 1,01057; 2) Николь 20°/20° 1,01145, а потому 15°/4° s = = 1,01066; 3) Томсен 18°/18° d = 1,0118, следовательно, 15°/4° s = = 1,0109, парабола дает 1,01060, что согласуется с двумя первыми определениями до тождества. На основании этого я считаю ныне (см. § 60) совершенно достаточным признать одну параболу для всех растворов поваренной соли и следовательно:

$$NaCl;\quad 0°/4° \ldots\ldots s = 9999 + 75{,}40p + 0{,}154p^2$$
$$NaCl;\quad 30°/4° \ldots\ldots s = 9958 + 68{,}67p + 0{,}244p^2$$

Она дает, напр.; для 10% 1,07360. Интерполируя прямо данные опыта, мы получили:

p =	5	10	15	20	25
16°/16° =	1,03639	1,07364	1,11189	1,15126	1,19258

Эти числа затем отнесены сперва к воде при 4°, считая ее уд. вес = 10000, а потом переведены к 15°, что и дано при своде. Точно также *вновь перечислены* данные других наблюдателей. При этом нашлись кое-какие однако не существенные погрешности в расчетах II главы. Напр., числа Герлаха были (§ 23) мною исправлены на взвешивание в воздухе, а между тем сам Герлах эту поправку уже ввел. В числах Кремерса вкралась опечатка. На стр. 81 напечатано c = 34,00, а следует 30,40, однако при расчете было взято верное число, а ныне число это не взято вовсе в расчет, потому что помещено в особой статье Кремерса не вместе с другими числами.

Таким образом свод данных, здесь помещенный для удельных весов, независим от свода, сделанного в § 26.

Следовательно, вообще $s_t = C + Ap + Bp^2$, где C есть уд. вес воды при t; A и B особые функции температуры. Чтобы их определить не для столь узкого, как выше, предела, а до 100, куда достигают определения Кремерса, [1] Герлаха и Сорби, были взяты удельные веса при 100° для воды (9585) и для растворов, содержащих 10% (0° = 10768; 100° = 10281), 20% (0° = 11569, 100° = 11029) и 25% (0° = 11980, 100° = 11455), и по ним получена парабола:

NaCl; 100°/4°..... $s = 9585 + 65{,}7\ p + 0{,}36\ p^2$.

А потому A при 0° = 75,4, при 30° = 68,67, при 100° = 65,7, B при 0° = = 0,154, при 30° = 0,244, при 100° = 0,36, следовательно можно принять, взяв числа 15° за несомненные:

$A = 75 - 0{,}28\ t + 0{,}0019\ t^2$, $B = 0{,}166 + 0{,}0034\ t - 0{,}000015\ t^2$.

Если сравнить степень согласия данных о расширении растворов спирта и соли, то окажется, что для этой последней степень точности во много раз менее, чем для спирта, а потому и выведенные формулы, относящиеся к другим, чем обыкновенные, — температурам,—должны быть считаемы только за приближенные до ± 20 в уд. весе (вода 10000). *При таком состоянии наблюдений не должно делать выводов для иных температур*, кроме обыкновенных, и если я коснулся здесь вопроса об уд. весе растворов NaCl при 100°, то лишь для того, чтобы выяснить над примером, — почему в других случаях я избегаю рассмотрения подобных вопросов. Будущим исследованиям здесь обширное новое поле, обещающее много интереса.

§ 117. Растворы *хлористого магния* $MgCl^2$ (Mg = 24) исследованы **Кремерсом** (Pogg. Ann. 1858, т. 104, стр. 133 и т. 105, стр. 360). Он определял содержание соли по количеству хлора и вероятно имел отчасти основную соль (Pogg. Ann. 1859, т. 108, стр. 115), но ввести точную поправку в этом отношении нельзя, хотя Кремерс показал, что 100 *г*, определенных им, отвечали в действительности 103,9 соли, т. е., что количество $MgCl^2$, данное Кремерсом, надо умножить на 1,039. Эта поправка прямо введена при переводе с в p, но остается неизвестным, насколько изменится плотность при замене кислорода основной соли хлором. Поэтому в удельных весах здесь должно ждать особой погрешности. Если взять эквивалентные растворы NaHO и NaCl, то оказывается, что с заменою кислорода хлором уд. вес растворов уменьшается, но неизвестно — останется ли явление таким же для соединения магния и для основных солей.

c =	10,7	22,0	35,3	51,5 × 1,039
19°,5/19°,5 =	1,0826	1,1592	1,2588	1,3235
p =	10,00	18,60	28,25	31,86
19°,5/4° s =	1,0808	1,1573	1,2568	1,3213

[1] По таблице § 16 (стр. 56) данных Кремерса об изменении уд. веса с температурой получены интерполированием значения s_t/s_0 для 10% и 20% = 0,9542 и 0,9526. Взято среднее из этих чисел и Герлаха, который дает v = 10467 и 10482 или s/s_0 = 0,9554 и 0,9540. А для 25% взято среднее из Герлаха (v = 1,0488) и Сорби (1,0430) (§ 18).

Эти числа интерполированием дают:

p =	10	15	20	25	30	35 %$MgCl^2$
19°,5/4° =	10808	11253	11719	12206	12750	13228

А по ним узнаем содержание $MgCl^2$ в растворах, которых плотности даны Кремерсом при определении расширения. Числа им данные, считая объем при 19°5 = 1:

d19°,5/19°,5	0°	40°	60°	80°	100°	s 19°,5/4°
1,0658	v = 0.99658	1.00634	1,01468	1,02497	1,03689	1,0641
1,1195	572	631	1406	2323	3369	1,1177
1,1702	533	622	1343	2171	3096	1,1683
1,2366	505	608	1273	2011	2811	1,2346
1,3016	490	570	1212	1880	2590	1,2995

Этот ряд чисел показывает, что с возрастанием плотности и концентраций объемы при данной t уменьшаются, как у LiCl, а не увеличиваются, как у NaCl и др., следовательно, расширение здесь невелико. Из предшествующих чисел находим, ограничиваясь пределом 0°—40°:[1]

	0°/4°	20°/4°	40°/4°	$s_0 - s_{15}$	15°ds/dt	$s_{15} - s_{30}$
p = 8,0	s = 10678	10640	10574	26	— 2,3	42
14,2	11225	11176	11107	35	— 2,7	46
19,6	11738	11681	11611	42	— 3,0	49
26.4	12408	12344	12272	47	— 3,3	52
32,3	13062	12993	12919	51	— 3,5	54

Из этой таблицы и данных об удельном весе получаем:

p =	5	10	15	20	25	30	35
15°ds/dt =	—2.0	—2.4	—2,7	—3,0	—3,2	—3,4	—3,6
$s_0 - s_{15}$ =	19	29	36	42	46	49	52
$s_{15} - s_{30}$ =	39	43	46	49	52	53	55
15°/4°s =	10396	10820	11266	11733	12221	12765	13244

В таком же виде даем вывод из следующих данных Герлаха (Spec. Gew. d. Salzlös. 1859, стр. 12 и 98):

p =	5	10	15	20	25	30 %$MgCl^2$
15°/15° d =	1,04222	1,08592	1,13166	1,17800	1,22737	1,27937
Объемы	27°.5 1,00595		26°.5 1,00705		27° 1,00795	
	44°,5 1,0121		40°.1 1,01155		38°,8 1,0114	
	60°,4 1,0191		62°,7 1,0205		71° 1,0224	
	65° 1,0212		100° 1,0357		71°,3 1,02255	
	66° 1,0216				100° 1,0325	
	99°.6 1,0401					

[1] Во-первых потому, что мы убедились в прошлом параграфе в малой надежности определений, относящихся к высшим температурам: во-вторых потому, что для цели нашего исследования необходимы лишь данные для обыкновенных температур.

Отсюда выводится:

p =	5	10	15	20	25	30%
15° ds/dt =	— 1,6	— 2,4	— 2,8	— 3,2	— 3,5	— 3,7
$s_0 - s_{15}$ =	19	28	36	44	51	56
$s_{15} - s_{30}$ =	38	44	48	52	55	56
15°/4° s =	10413	10850	11301	11770	12263	12783

Все уд. веса у Герлаха выше чем у Кремерса, и для крепких растворов изменение уд. веса заметно более чем у Кремерса, так что вероятно у обоих исследователей были растворы, довольно ясно различающиеся по составу. Достаточно предположить, что у Герлаха была чуть кислая или средняя соль, а у Кремерса основная, чтобы причина различий объяснилась. Далее мы пользуемся средним результатом их обоих.

Г. Шифф (Lieb. Ann. 1858, т. 107, стр. 293) ранее Герлаха публиковал ряд наблюдений над плотностью растворов, приготовленных им из кристаллической соли $MgCl^26H^2O$ (= 46,80% $MgCl^2$). Крепкий исходный (§ 22) раствор был утрачен, 10,268 *г* слабейшего дали 0,453 *г* $Mg^2P^2O^7$, следовательно, в растворе было 0,3877 *г* $MgCl^2$ = 3,776% $MgCl^2$ или 8,069 крист. соли, а Шифф принял 8,04 вероятно по случайной погрешности расчета. А он влияет на состав всех остальных растворов, потому что они в 2, 3, 4, 6 и 9 раз более содержали соли. Приняв однако расчет правильным, имеем по данным Шиффа:

	8,07	16,14	24,21	32,28	48,41	72,62%	Кристал. соли $MgCl^2$
p =	3,78	7,55	11,33	15,10	22,66	33,98%	
24°/24° d =	1,0268	1,0551	1,0843	1,1141	1,1756	1,2784	

Интерполируя эти плотности и исправив их затем по отношению к взвешиванию в воздухе и к воде при 4°, введя поправку на температуру раствора, получаем:

p =	5	10	15	20	25	30	35%	
15°/4° =	1,0351	1,0728	1,1126	1,1536	1,1961	1,2403	1,2871	Шифф
15°/4° =	1,0419	1,0863	1,1318	1,1740	—	—	—	Удеманс

В последней строке даны числа Удеманса, которые мы тотчас рассмотрим, но предварительно заметим относительно чисел Шиффа, что они настолько малы, сравнительно с Герлахом, Удемансом и даже Кремерсом, что их нельзя взять в расчет.

Удеманс младший (Oudemans jr. Fresenius Zeitschrift, 1868, т. 7, стр. 420) дал следующие данные, выразив состав содержанием кристаллической соли (46,8% $MgCl^2$), а удельный вес отнес к 4° и к пустоте:

0%	14°/4° s = 0,9993	20%	s = 1,0807	40%	s = 1,1673
5	1,0194	25	1,1018	45	1,1901
10	1,0395	30	1,1232	48	1,2042
15	1,0599	35	1,1451		

По содержанию водной соли было разочтено содержание $MgCl^2$, потом интерполированием найдены уд. веса 14°/4° через 5%, и полученный результат внесен в предшествующее сопоставление, приведя к 15°/4°. Числа Удеманса более чем Герлаха. Таким образом выходит, что числа Шиффа чересчур ниже всех, затем Кремерса ниже других, затем следуют числа Герлаха и Удеманса. Конечно, у всех были под руками разные растворы [1] и среднее мало надежно, но все же вероятнее каждого отдельного наблюдения:

%$MgCl^2$, p =	5	10	15	20	25	30%
15°/4° сред. s =	10409	10844	11295	11766	12242	12774
Парабола	10408	10842	11295	11767	12257	12766
15° ds/dp =	85,0	88,7	92,5	96,2	99,9	103,6
15° ds/dt =	— 1,8	— 2,4	— 2,7	— 3,1	— 3,3	— 3,5

Одной параболы оказывается достаточно:

$$MgCl^2;\ 15°/4° \ldots s = 9992 + 81{,}31p + 0{,}372p^2.$$

У Оствальда (J. f. pr. Ch. 1877, т. 16, стр. 385) есть наблюдение при 20°/20° для раствора, содержащего 2,37% $MgCl^2$ 1/d = 0,980499, следовательно, d 20°/20° = 1,01987, 20°/4° s = 1,01810, 15°/4° s = = 10189, а по параболе 10187, а потому можно считать, что наблюдения Оствальда согласуются со средним выводом.

§ 118. Для *хлористого алюминия* $AlCl^2$ мне известны лишь наблюдения Герлаха (Spec. Gew. d. Salzlös. 1859, 16 и 103) над плотностью и расширением. Раствор получен из осажденной водяной окиси при действии раствора HCl, а потому едва ли представляет среднюю, в химическом смысле, соль.

%$AlCl^3$	15°/15°d	15°/4° s	Параб.	%$AlCl^3$	15°/15°d	15°/4° s	Параб.
3.83	1.02754	10267	10263	22,98	1,17889	11779	11788
7,66	1,05545	10546	10544	26,81	1,21277	12117	12128
11,49	1 08479	10839	10838	30,64	1,24809	12470	12479
15,32	1,11501	11141	11143	34,47	1,28505	12840	12842
19,15	1,14651	11455	11460	38,30	1,32412	13230	13216

Для двух растворов определено расширение, принимая объем при 0° = 1.

1) 19,15% 24° = 1,00535; 27° = 1,0059; 30°,6 = 1,0075; 47° = = 1,0136; 66°,5 = 1,02188; 100° = 1,0369, откуда $s_0 - s_{15} = 38$; $s_{15} - s_{30} = 45$; 15° ds/dt = — 2,8.

2) 38,30% 19° = 1,00525; 34°,8 = 1,01052; 60° = 1,0193; 99°,6 = = 1,03328; откуда нельзя извлечь сколько-либо вероятных чисел, потому что неправильности наблюдений очевидны.

Удельные веса удовлетворяют параболе:

$$AlCl^2;\ 15°/4° \ldots s = 9992 + 69{,}11p + 0{,}3934p^2$$

[1] Основные или кислые, вероятность последнего при кристаллизации из кислой жидкости очень велика.

Так как способ приготовления растворов внушает некоторое сомнение, то к числам, относящимся до хлористого алюминия, нельзя относиться с доверием. А так как соли глинозема в растворе несомненно могут разлагаться, освобождая кислоту, то весьма возможно, что при новом исследовании растворов этого ряда получится совершенно иной вывод.

§ 119. Для растворов *хлористого калия* KCl К р е м е р с (Pogg. Ann. 1855, т. 95, стр. 100, т. 100, стр. 394 и 1861, т. 114, стр. 41) определил плотности в воздухе и расширения, выражая состав концентрациею, т. е. весом *c* соли на 100 воды. Сперва даем наблюдения плотностей:

c =	6,36	12,70	19,43	27,08	33,57
19°,5/19°,5 d =	1,0382	1,0733	1,1075	1,1436	1,1720
p =	5,98	11,27	16,28	21,30	25,13% KCl

Затем приведем данные для расширения (v при 19°,5 = 1), введя удельные веса на основании приведенных наблюдений:

c		10°	40°	60°	80°	100°	$s_0 - s_{15}$	$s_{15} - s_{30}$	p
5,2	v =	0,99803	1,00678	1,01604	1,02755	1,04144	22	40	5,0
11,2		757	729	1661	2789	4113	35	49	10,1
16,8		—	766	1693	2791	4070	—	—	14,4
17,9		717	768	1695	2784	4051	44	55	15,2
22,5		703	783	1711	2789	4008	43	62	18,4
23,2		700	791	1720	2797	—	45	60	18,8
33,4		—	816	—	—	3916	—	—	25,0
33,7		684	818	1730	2767	3929	53	64	25,2

Сверх того Кремерс дает, что растворы 1,1427 и 1,0767 при 19°,5 и при объеме, тогда равном 1 объему, при 0°, имеют объем = 0,99396 и 0,99531, а это показывает, что при p = 21,2 и 11,8% KCl величина $s_0 - s_{15} = 45$ и 38. Из этих наблюдений интерполируя вычисляем:

p = 5	10	15	20	25% KCl
19°,5/4° s = 1,0301	1,0629	1,0971	1,1323	1,1687
15°/4° s = 10311	10642	10987	11340	11705
15° ds/dt = — 2,1	— 2,8	— 3,3	— 3,6	— 3,9
$s_0 - s_{15}$ = 22	35	42	47	52
$s_{15} - s_{30}$ = 40	48	56	62	65

Г е р л а х (Spec. Gew. d. Salzlös. 1859—10 и 94) дает плотности d и расширения v, считая объем при 0° = 1.

p =	5	10	15	20% KCl
15°/15° d =	1,03250	1,06580	1,10036	1,13608
15°/4° s =	10316	10649	10994	11351

p = 10%. Объемы: 14°,3 = 1,00325; 26°,4 = 1,00685; 47°,5 = 1,0151; 73° = 1,0289; 75°,5 = 1,03015; 76°,3 = 1,03065; 99°,9 = 1,04475.
Отсюда $s_0 - s_{15} = 37$; $s_{15} - s_{30} = 49$.

$p = 20\%$. Объемы: 21°,2 = 1,00795; 44°,5 = 1,0176; 51°,5 = 1,0203; 79°,4 = 1,0357; 80°,4 = 1,03005; 100° = 1,04695.

Отсюда выводим: $s_0 - s_{15} = 62$; $s_{15} - s_{30} = 65$. Следовательно, числа Герлаха близки к Кремерсовым, но и уд. веса и расширения немного больше.

Сорби (Philos. Magaz. 1859, т. 18, стр. 81), определил (при 0° v = 1) расширение для 10% и для 25% и для последнего раствора дал уд. вес 0° = 1,1745, что дает 25% 15° s = 11689 — число близкое к Кремерсу. Для этого раствора Сорби принял: $v = 0{,}9997 + 0{,}000326\,t + 0{,}00000141\,t^2$, следовательно, если при 0° s = 11745, то при 15° = 11689, при 30° = 11621, $s_0 - s_{15} = 56$, $s_{15} - s_{30} = 68$; 15° $ds/dt = -4{,}1$. Эти числа немного выше чем у Кремерса. Для 10% Сорби не дал уд. веса, а потому примем среднее по Кремерсу и Герлаху, 0°/4° = 10682, а объемы по Сорби: $v = 0{,}9991 + 0{,}000215\,t + 0{,}00000251/t^2$, что дает $s_0 - s_{15} = 30$ и $s_{15} - s_{30} = 52$; 15° $ds/dt = -2{,}7$.

Взяв для изменений уд. веса [1] среднее из данных Кремерса, Герлаха и Сорби и прорегулировав его, имеем:

p =	0	5	10	15	20	25% KCl
15° ds/dp =	— 1,5	— 2,1	— 2,8	— 3,4	— 3,8	— 4,0
$s_0 - s_{15}$ =	7	22	34	43	50	55
$s_{15} - s_{30}$ =	34	41	51	58	63	66

Г. Шифф (Lieb. Ann. 1858, т. 107, стр. 293) дал:

p =	2,75	5,50	8,25	11,00	16,50	24,75
17°,5/17°,5 d =	1,0170	1,0360	1,0529	1,0730	1,1115	1,1729

Сделав сличимыми во всех отношениях эти данные с другими, результат исправления и интерполяции внесен в таблицу, далее помещаемую и заключающую сличимые выводы из всех других систематических наблюдений, которые мы теперь перечислим:

Кольрауш и Гротриан (Pogg. Ann. 1875, т. 154, стр. 215).

p =	4,94	9,93	15,91	20,95% KCl
t°/4° s =	1,0303	1,0636	1,1042	1,1409
t =	18°,5	17°,1	18°,0	17°,1

Бендер (§ 6) состав выразил через q′, которое перечислено здесь в p (§ 14).

q = 1,	p = 7,14%,	q = 2,	p = 13,69%,	q = 3,	p = 19,75%
15°/4° s =	1,0444		1,0887		1,1317

[1] Для расширения растворов KCl мне известны еще данные Николя (Philos. Magaz. 1883. Aug., стр. 129):

n = 1	20°/20° = 1,02561	40°/40° = 1,02507
2	1,04961	1,04864
5	1,11445	1,11278

Но для вывода сведений о расширении около 15° эти данные неприменимы.

Николь (Proceedings of the Royal Society, Edinburgh, 1881—82, стр. 823, Philos. Magaz. 1883, Aug., стр. 122):

p =	7,44	14,93	19,5%
20°/20° d =	1,04914	1.09954	1,13225

n =	0,5	1	2	4	5 KCl + 100H²O.
20°/20° d =	1,01810	1,02568	1,04959	1,09415	1,11445
p =	2,03	3,97	7,64	14,20	17.15

Томсен (Thermoch. Unters. 1882, т. I, стр. 48):

KCl +	15	30	50	100	200H_2O
18°/18°	1,1468	1,0800	1,0496	1,0258	1,0136
p =	21,63	12,14	7,64	3,97	2,03

В виду многих довольно согласных систематических определений, я не считаю здесь надобным останавливаться над отрывочными данными многих исследователей (Ф. Ф. Бейльштейна, Оствальда, Фавра и Вальсона и др.), а только коснусь определений Педжа и Кейтлея, сводя к среднему результату выводы из отдельных показаний:

p =	5	10	15	20	25% KCl
Кремерс 15°/4° s =	10311	10642	10987	11340	11705
Герлах	10316	10649	10994	11351	—
Шифф	10312	10653	11003	11366	11741
Кольр. и Гр.	10314	10647	10991	11346	Сорби:
Бендер	10306	10634	10978	11337	11689
Николь	10318	10655	11001	11354	Пед. и К.
Томсен	10316	10651	10995	11349	11721
Среднее 15°/4° s =	10313	10647	10993	11349	11714
Парабола	*10314*	*10647*	*10992*	*11348*	*11715*
15° ds/dp =	65,6	67,8	70,1	72,3	74.6

Для 25% взято данное Педжа и Кейтлея (§ 25), которые наблюдали, что для c = 32,88 и 33,06, т. е. для p = 24,74 и 24,84%, плотность 15°,6/15°,6 = 1,17158 и 1,17182, а потому 15°/4° s = 1,1706 при p = 24,79% и хотя при 15° насыщенный раствор не достигает 25%, но несомненно, что пересыщенные (хотя бы и временно) растворы не выделяются свойствами, такими как плотность, упругость пара и т. п. от ненасыщенных, а потому эксполяция возможна, и для нее я принял ds/dp при 25% = 74, что и дает при 25% 15°/14° s = 11721.

Совокупность данных совершенно выразима одною параболою:

$$KCl,\ 15°/4° \ldots s = 9992 + 63{,}29p + 0{,}2260p^2.$$

Производная ds/dp при 0% или A для KCl = 63,29 менее, чем для NaCl = 71,17, но вторая производная, или B, более: для KCl = 0,226, для NaCl = 0,214. Первое зависит явно от того, что KCl, как и вообще соединения калия, легче NaCl и соответственных соединений натрия.

Так плотность NaCl более 2, а KCl менее, а именно около 1,9. Если умножить ds/dp при 0% для NaCl на частичный вес, то получится 4164,— число меньшее чем для KCl = 4715; это значит, что эквивалентные слабые растворы KCl тяжелее таких же растворов NaCl. Отношение аналогов много бы выиграло в ясности, если бы известны были уд. веса растворов хлористого рубидия и цезия. Сведения о некоторых солях этих металлов мы встретим далее, но изучение растворов (RbCl и CsCl) хлористых металлов желательно особенно потому, что для многих установлены удельные веса с большою степенью строгости. Отношение аналогов может лучше всего выясняться сличением растворов $CaCl_2$, $SrCl_2$ и $BaCl_2$, к которым мы теперь и перейдем.

§ 120. *Растворы хлористого кальция* представляют по Кремерсу (Pogg. Ann. 1856, т. 99—25 и 1858, т. 105, стр. 360) следующие плотности и расширения, считая плотность и объем при 19°,5 = 1:

c =	6,97	12,58	23,33	36,33	50,67	62,90
19°,5/19°,5 =	1,0545	1,0954	1,1681	1,2469	1,3234	1,3806
p =	6,52	11,17	18,92	26,65	33,62	38,61

19°,5/19°,5	0°	50°	60°	80°	100°	p
d = 1,0852	v = 0,99541	1,00718	1,01615	1,02682	1,03911	10,1
1,1652	375	791	1672	2670	3772	18,6
1,2447	260	839	1728	2691	3710	26,4
1,3094	179	894	1801	2755	3758	32,5
1,3760	—	949	1887	2853	3850	38,2

Отсюда после таких же расчетов, какие многократно делались ранее, получаем по Кремерсу:

p =	5	10	15	20	25	30	35%
19°,5/19°,5 =	1,0411	1,0846	1,1305	1,1790	1,2298	1,2832	1,3389
$s_0 - s_{15}$ =	24	37	47	57	68	78	88
$s_{15} - s_{30}$ =	43	50	57	65	72	80	88[1]

Герлах (Salzlös. 1859, стр. 13,99) дает следующие определения плотностей, которые все выше Кремерса:

p =	5	10	15	20% $CaCl^2$
15°/15° =	1,04259	1,08695	1,13360	1,18222
	25	30	35% $CaCl^2$	
	1,23365	1,28789	1,34430	

По интерполяции для 40% Герлах дает d = 1,4033.

Расширение определено Герлахом несколько раз, и средний результат им самим дан по интерполяции, считая объем при 0° = 1. Рассчитываем оттуда $s_0 - s_{15}$ и $s_{15} - s_{30}$.

[1] Изменение уд. веса с температурой для растворов $CaCl^2$ возрастает почти строго пропорционально процентному содержанию $CaCl^2$, а для раствора близкого к насыщенному становится во всех температурах почти одинаковым, т. е. тогда: $s_t = s_0 - Kt$. Наблюдения Герлаха менее стройны.

$CaCl^2$	t = 15°	30°	60°	80°	100°	$s_0 - s_{15}$	$s_{15} - s_{30}$
p = 10%	1,0022	1,0075	1,0205	1,0314	1,0429	31	50
20	1,0043	1,0096	1,0305	1,0339	1,0432	51	62
30	1,0052	1,0114	1,0252	1,0348	1,0447	67	79
40	1,0065	1,0136	1,0280	1,0377	1,0472	92	97

Регулированные средние значения $s_1 - s_{15}$ и $s_{15} - s_{30}$ даны при своде всех данных.

Г. Шифф (Lieb. Ann. 1858, т. 107, стр. 293) дает:

% $CaCl^2 6H^2O$ =	80,70	53,80	35,88	26,90	17,94	8,97
18°,3/18°,3 =	1,3950	1,2455	1,1569	1,1115	1,0738	1,0368
% $CaCl^2$, p =	40,90	27,27	18,19	13,63	9,09	4,55

Фавр и Вальсон (Comptes rendus 1874, т. 79, стр. 968, 1036) выражают концентрации числом N граммовых эквивалентов кристаллической соли $CaCl^2 6H^2O$, весящих 109,5 *г* на 1000 *г* воды, и показывают, что эта соль имеет уд. вес 1,697, а безводная 2,127. Приводим % $CaCl^2$ = p и уд. вес 15°/4°, исправив на взвешивание в воздухе:

N	24°,3/24°,3	p	N	24°,3/24°,3	p	N	24°,3/24°,3	p
1	1,041	5,02	5	1,157	17,93	9	1,229	25,16
2	1,076	9,11	6	1,179	20,08	10	1,242	26,49
3	1,106	12,54	7	1,198	21,96	11	1,255	27,69
4	1,133	15,43	8	2,214	23,65			

Приведя все данные к 15°/4° и интерполируя, получаем:

% $CaCl^2$ =	5	10	15	20	25	30	35	40
Кремерс	10405	10841	11302	11789	12299	12834	13393	14002
Герлах	10417	10860	11326	11812	12326	12868	13431	14021
Шифф	10399	10814	11272	11735	12223	12736	13269	13838
Фавр	10400	10833	11294	11769	12281	12804	—	—
реднее	*10407*	*10841*	*11303*	*11789*	*12294*	*12827*	*13386*	*13984*
Параб.	10405	10842	11303	11787	12296	12828	13383	13963
ds/dp	85,0	89,8	94,5	99,3	104,0	108,8	113,6	118,3
ds/dt	— 2,2	— 2,8	— 3,4	— 4,0	— 4,6	— 5,2	— 5,7	— 6,3[1]
$s_0 - s_{15}$	23	34	46	56	66	75	85	94
$s_{15} - s_{30}$	43	50	57	64	72	80	87	95

[1] При печатании этой главы мне стали известны новые определения Мак-Грегора (§ 145) для слабых растворов $CaCl^2$:

	p =	0,191	0,381	0,570	0,759	0,947	1,320
9°,5/9°,5	d =	1,00168	1,00317	1,00465	1,00615	1,00765	1,01050.

Поэтому для p = 1,32 при 9°,5/4° s = 1,01027. Для воды уд. вес от 9°,5 до 15° изменяется на — 6,2, для раствора содержащего 5% на 9,0, а потому для p = = 1,32 изменение = — 6,9, следовательно, по наблюдению 15°/4° s = 1,0095,8, а по параболе 10098.

Данные Кремерса настолько стройнее остальных, что при выводе среднего я им придал двойной вес противу Герлаха, а данным Шиффа и Фавра половинный вес противу Герлаха. Полученные средние удовлетворяют и здесь, несмотря на значительную растворимость, одной параболе:

$$CaCl^2,\ 15°/4° \ldots s = 9992 + 80{,}24p + 0{,}4760p^2.$$

Сравнительно с KCl оба коэффициента A и B при p и p^2 вышли бо́льшими, а сравнительно с $MgCl^2$ коэфф. A менее (у $MgCl^2 = 81{,}3$), B более ($MgCl^2 = 0{,}37$), совершенно так, как KCl (A = 63,3, B = 0,23) относится к NaCl (A = 71,2, B = 0,21), вероятно потому, что Ca : K = = Mg : Na, или Ca : Mg = K : Na, что и выражается в атомных весах и периодическою системою элементов. Но есть и большая разность: производная ds/dp у NaCl более чем у KCl — от воды до насыщения, а у $MgCl^2$ более чем у $CaCl^2$ только около воды, т. е. при слабых растворах, а при крепких обратно, напр., при 30% для $MgCl^2$ ds/dp = 103,6, для $CaCl_2$ = 108,8; производные обеих солей, а следовательно, и уд. веса их растворов (потому что параболическое постоянное одно и то же) приравниваются около 5%, для KCl и NaCl этого нет.

Считаю не излишним обратить внимание на то, что для кристаллической соли $CaCl^2 + 6H^2O$ (p = 50,69), эксполируя параболу, получается уд. вес 1,528, а по Фавру и Вальсону ее плотность в твердом виде 1,697. Показания других исследователей близки к этому. Копп (Lieb. Ann. 1855, т. 93, стр. 129) дает для твердой соли при 10° плотность 1,612, объем, если при 0° = 1, при 10° = 1,0029, при 29° он = 1,020, следовательно, тогда твердая соль имеет плотность 1,585. Расплавляясь при этой температуре, соль дает объем 1,118, следовательно, плотность ее 1,447. Эта плотность уже меньше вычисляемой (но и температура выше), что показывает, быть может, приложимость вычисленной параболы до $CaCl^26H^2O$. Для p = 100 или для $CaCl^2$ парабола дает плотность 2,278, а Фавр и Вальсон дают 2,127, Шрёдер 2,216, что недалеко от расчета по параболе. Поэтому можно допустить, что одна и та же парабола приложима для всяких растворов $CaCl^2$ в воде. Между тем эти тела взаимно соединяются в кристаллическое, легкоплавкое, определенное соединение. Это дало бы повод думать, что не всякие определенные соединения составляют грани различных парабол, если бы не было здесь лишь одного грубого приближения. В действительности, если еще возможно допустить приложимость найденной параболы до $CaCl^26H^2O$, то должно ждать именно здесь грань приложимости. Для p = 100 парабола дает число большее, чем опыт для $CaCl^2$. Параболический вывод относится к жидкому состоянию, а наблюдаемый уд. вес еще должен убавиться, т. е. еще более удалиться от параболического расчета. Этим соображением устраняется вышеуказанный повод к сомнению в том, что определенные соединения стоят на грани парабол. Но полное решение вопроса может быть здесь легко достигнуто новыми, по возможности точнейшими, определениями уд. веса крепких растворов $CaCl^2$ при температурах высших чем 29°. Так при 80° можно получить растворы, содержащие до 60% соли. Если справедливо, что

определенные соединения составляют грани парабол, то около 50,69% должна лежать грань двух парабол, именно потому, что $CaCl^2 6H^2O$ есть несомненное определенное соединение, и его содержание в растворах едва ли подлежит сомнению, хотя весьма вероятно, что расплавленное вещество $CaCl^2 6H^2O$ содержит уже значительно разложенное соединение. Если сюда присоединить еще проверку и расширение наблюдений Гутри (Philos. Magaz. 1875 и 1876) над двумя (36,45% при —37° и 28% при — 27°,5, т. е. около 10 и 16 H^2O) криогидратами хлористого кальция, то станет очевидным, что правильная постановка вопроса возможна лишь при новых наблюдениях, направленных в сторону определения влияния температуры на изменение уд. веса. В серной кислоте определенные соединения показаны изменениями уд. весов резко, в спирте очень слабо, но для него есть многие точные и проверяющие определения во всей шкале растворимости. Для растворов $CaCl^2$ нельзя ждать резкости, свойственной серной кислоте, а точных и согласных определений нет. Так для 35% уд. вес дают от 13269 до 13431, разность (162) в сотню раз превосходит возможную погрешность для спиртовых растворов. А потому без ряда новых определений значительной точности, нельзя здесь и ждать определенности суждений, подобной той, которой мы достигали в растворах спирта. Средний вывод представляет лишь немногим большую достоверность, чем отдельные определения, но их погрешностей устранить не может, и притом средний вывод для слабых растворов много точнее чем для крепких, и здесь в них большой интерес.

Сравнительное изучение растворов $MgCl^2$ и $CaCl^2$ представляет еще тот большой интерес, что обе соли неодинаково разлагаемы водой, и в слабых растворах $MgCl^2$ должно ждать присутствия бóльшего числа свободных частиц HCl, чем в таких же растворах $CaCl^2$. Изучая смеси растворов обеих солей с соляной кислотой, может быть можно будет найти объяснение вышеуказанного приравнивания производных ds/dp. Если раствор кислоты смешивается с раствором основания и соль происходит, то существует расширение (§ 7), т. е. уменьшение уд. веса, следовательно, чем более разложение водой соли наступит, тем бóльшую должно иметь плотность. Так и выходит: соль магния в слабых растворах плотнее соли кальция. При уменьшении массы воды число свободных частиц кислоты и основания уменьшается и выступает влияние частичного веса и свойства солей, а потому тогда растворы $MgCl^2$ становятся сравнительно (при одинаковых p) с $CaCl^2$ более легкими.

Эти немногие соображения, выраженные лишь в виде намеков, показывают, какую сложность отношений предстоит уяснить дальнейшими исследованиями. Решаясь не избегать указаний и намеков, я имею в виду, во-первых, облегчить будущим исследователям путь изыскания, а во-вторых, так сказать, оправдать себя, так как одному не осилить предстоящей работы, а все, что можно сделать — следует расчистить путь для других и разные стороны, часто упускаемые, по возможности не упустить из вида. Когда KCl или NaCl растворяются в воде — многие стороны дела остаются теми же, как при растворении $MgCl^2$ или $CaCl^2$, но иные становятся другими. Сравнение возможно, и при нем

общее выступать должно, но частность, особенность, даже и индивидуальность забыть все таки не должно. Лишь от сочетания общего начала с особенностями индивидуальности можно ждать понимания так называемой мертвой природы, как это давно уже ясно для организованной и как всякому понятно в отношении к людским делам, где общие начала человечности, народности, государственности, семейности и т. п. сочетаются во всем с индивидуальностями пола, возраста, темперамента, силы, здоровья, образования, и даже просто минутного настроения. Мертвое не так мертвенно, как первичная и классически гордая мысль заставляет людей по преданию признавать. Движение везде и все проникает, а с ними и общее и индивидуальное. Естествознание текущего столетия все проникнуто этим основным началом. Разбирая частность растворов и индивидуальность хлористого кальция,— забыть этого не следует, а напротив, этим должно воспользоваться для того, чтобы, исходя из индивидуального и частного, понемногу проникать в область общего. Разработка его самого, однако, — невозможна. Тщетность доказана — историей философского мышления. Одна же индивидуальность — понимания и обладания не дает, хотя знание увеличивает. Познание, даже обширное, не составляет жизненного начала наук, а лишь их материал. Их дух оживотворяется постижением общего. Меня не оставляет эта мысль, когда я вхожу в подробности, касающиеся растворов отдельных веществ, но я не льщусь порывами дойти до общего, а только стараюсь в подробностях не скрыть, не затереть, а указать, где можно, на сходство общего, перепутанного с частным.

§ 121. Для *хлористого стронция* Кремерс (§ 120) дает:

	c = 9,81	20,12	30,57	41,04	51,69
19°,5/19°,5	d = 1,0823	1,1632	1,2401	1,3114	1,3816
	p = 8,93	16,75	23,42	29,10	34,08

19°,5/19°,5	0°	40°	60°	80°	100°	p
d = 1,1046	v = 0,99549	1,00733	1,01655	1,02759	1,04032	11,3
1,2059	377	807	1728	2773	3943	20,6
1,3014	284	850	1767	2771	3873	28,4
1,3823	—	875	1798	2790	3850	34,1

Отсюда находим по способам, описанным ранее;

% $SrCl^2$ =	5	10	15	20	25	30	35
$s_0 - s_{15}$ =	21	33	45	55	65	73	81
$s_{15} - s_{80}$ =	41	49	57	65	72	79	86
15° ds/dt =	—2,1	—2,7	—3,4	—4,0	—4,6	—5,1	—5,6

Здесь, как для $CaCl^2$, с возрастанием p возрастание ds/dt почти прямолинейно или выражается очень плоскою параболою. Но изменение плотности с температурою и по величине своей почти таково же, как для растворов $CaCl^2$ равного процентного содержания. Впоследствии, мне кажется, сравнительно легко будет найти общую законность вли-

яния температуры на плотность растворов, и если я ограничиваюсь теперь лишь поверхностными заметками, касающимися этого интереснейшего предмета, то лишь потому, что не желаю усложнять и без того сложную задачу своего исследования, имеющего предметом изменение плотности растворов с переменою состава.

Герлах (§ 120) дает плотности d при 15°/15°:

p =	5	10	15	20	25	30%
15°/15° d =	1,04533	1,09287	1,14387	1,19890	1,25806	1,32199

Фавр и Вальсон (§ 120) выразили состав числом N граммовых эквивалентов (считают = 133,5 *г*) кристаллической соли $SrCl^2 6H^2O$ на 1000 *г* воды, а мы вычисляем p = % $SrCl^2$.

N	24°,7/24°,7	p	N	24°,7/24°,7	p	N	24°,7/24°,7	p
0	1,000	0	4	1,207	20,7	8	1,330	30,8
1	1,063	7,0	5	1,243	23,8	9	1,354	32,5
2	1,118	12,6	6	1,275	26,5	10	1,376	34,0
3	1,166	17,0	7	1,304	27,3	11	1,396	35,4

Для кристаллической соли они дают плотность 1,932, для безводной 3,035.

Кольрауш и Гротриан (§ 119) определили:

% $SrCl^2$, p =	4,68	9,97	15,00	22,14
t°/4°, s =	1,0413	1,0928	1,1452	1,2276
t =	18°,2	18°,5	19°,2	17°,7

Сделав во всех отношениях сличимыми показания исследователей и отдельно интерполируя их числа, получаем для 15°/4° (в пустоте) следующие уд. веса:

p =	5	10	15	20	25	30
Кремерс	1,0429	1,0912	1,1426	1,1980	1,2561	1,3269
Герлах	1,0444	1,0919	1,1429	1,1979	1,2570	1,3208
Фавр и Вальсон	1,0436	1,0918	1,1420	1,1983	1,2555	1,3208
Кольрауш и Гротр.	1,0448	1,0942	1,1467	1,2044	1,2639	—
Среднее 15°/4° =	10439	10923	11435	11996	12581	13228
Парабола	10438	10921	11440	11997	12590	13219
15° ds/dp =	92,9	100,2	107,6	114,9	122,2	129,6

Средние удельные веса в той степени погрешности, какая им свойственна, выражаются одною параболою

$$SrCl^2,\ 15°/4° \ldots s = 9992 + 85{,}57p + 0{,}733p^2.$$

И здесь разноречие исследователей так велико, что и вывод должен содержать погрешность не менее $\pm$ 20. Такая погрешность в сущности

невелика, потому что отвечает примерно 0,2%, но она имеет значение для установки параболических коэффициентов (§ 86), потому что их величина пропорциональна погрешности уд. весов. Принимая это во внимание, все же очевидно, что A и B парабол возрастает очень ясно при переходе от $CaCl^2$ к $SrCl^2$; особенно же важно возрастание коэфф. B при p^2.

§ 122. Для растворов *хлористого бария* Кремерс определил (Pogg. Ann. 1856, т. 99, стр. 25 и 1857, т. 100, стр. 394):

	c = 8,88	18,24	27,53	35,44
19°,5/19°,5,	d = 1,0760	1,1521	1,2245	1,2837
	p = 8.16	15,43	21,59	26,17% $BaCl^2$

c	0°	40°	60°	80°	100°	p
11,7 v =	0,99597	1,00715	1.01647	1,02777	1.04098	10,5
24,2	423	797	1732	2823	4069	19,5
35,3	—	847	1793	2853	4043	26,1

Герлах (§ 120) определил плотности и расширения:

p =	5	10	15	20	25% $BaCl^2$
15°/15° d =	1,04584	1.09508	1.14846	1,20611	1.27017

Для расширения 10% раствора получено: 0° = 1; 18°,5 = 1,0037; 27°,5 = 1,0066; 50°,5 = 1,0158; 100° = 1,0443.

Для 20% раствора: 0° = 1; 50°,25 = 1,0205; 51°25 = 1,02082; 100° = 1,0472, что отвечает: $s_t = s_0\ (1 - 0{,}000345t - 0{,}00000105t^2)$.

Средние значения s_0—s_{15} и s_{15}—s_{30}, вычисленные по данным Кремерса и Герлаха, дали после регулирования вывод, приведенный далее при сводке вместе с удельными весами.

Г. Шиффф (§ 120) выразил состав содержанием кристаллизованной соли $BaCl^2 2H^2O$.

$\%BaCl^2 2H^2O$ =	31,53	21,02	14.01	10,51	7,00	3,50
21°,5/21°,5 d =	1,2878	1,1770	1,1123	1,0816	1,0531	1.0261

Кольрауш и Гротриан (§ 119) определили:

p =	5,25	9,91	15,08	23,56% $BaCl^2$
t/4° s =	1,0473	1,0934	1,1488	1,2511
t =	15°,8	16°,7	16°,5	15°,7

Бендер (§ 119) состав выражает через q′ (§ 14):

q′ =	0,5	1	1,5
15/4° s =	1,0895	1,1780	1,2647
p =	9,54	17,65	24,66% $BaCl^2$

Отсюда, исправив и интерполируя, получаем для 15°/4°:

% $BaCl^2$,	p =	5	10	15	20	25
Кремерс	s =	1,0443	1,0938	1,1475	1,2056	1,2679
Герлах		1,0450	1,0942	1,1475	1,2051	1,2691
Шифф		1,0436	1,0920	1,1445	1,2012	1,2621
Кольр. и Гр.		1,0450	1,0948	1,1468	1,2069	1,2691
Бендер		1,0449	1,0944	1,1477	1,2049	1,2658
Среднее 15°/4	s =	10446	10938	11472	12047	12668
Парабола		10445	10939	11473	12048	12664
15° ds/dp	=	94,7	102,8	110,9	119,1	127,2
$s_0 - s_{15}$	=	18	30	42	53	65
$s_{15} - s_{30}$	=	42	49	57	65	73
15° ds/dt	=	— 2 0	— 2,6	— 3,3	— 3,9	— 4,6

Средний уд. вес выражается одною параболою:

$BaCl^2$, 15°/4° . . . $s = 9992 + 86{,}56p + 0{,}813p^2$.

Согласие этой параболы с данными более, чем для $CaCl^2$ или $SrCl^2$, но здесь и наблюдения отдельных исследователей между собой различаются менее, чем для названных солей, так что становится очевидным, что согласие наблюдений влечет за собой согласие расчета со средним выводом. А это укрепляет убеждение в точности гипотезы о прямолинейности производных ds/dp.

Парабола $BaCl^2$ более близка к $SrCl^2$, чем $SrCl^2$ к $CaCl^2$, подобно тому, как это мы видели для растворов HJ и HBr сравнительно с HCl (§ 102). Это выражено в том, что при переходе от $SrCl^2$ к $BaCl^2$ оба коэффициента A и B при p и p_2 — возрастают, хотя и слабее, чем при переходе от $CaCl^2$ к $SrCl^2$.

Сличая между собой растворы трех столь близких аналогов, каковы $CaCl^2$, $SrCl^2$ и $BaCl^2$, замечаем, что при равном процентном содержании растворы этих солей тем тяжелее, чем выше частичный вес соли. Чтобы уяснить те отношения, которые здесь существуют, прибегнем к двум приемам: во-первых, сличим производные ds/dp, а во-вторых, сличим уд. вес эквивалентных растворов.

Для $CaCl^2$ . . . . . $ds/dp = 80{,}24 + 0{,}952p$
» $SrCl^2$ . . . . . » $= 85{,}57 + 1{,}466p$
» $BaCl^2$ . . . . . » $= 86{,}56 + 1{,}626p$

Производные $CaCl^2$ и $BaCl^2$ приравниваются (пересекаются прямые $A + 2Bp$) при $p = -9{,}38$, когда $ds/dp = 72{,}31$. Направление ds/dp для $SrCl^2$ очень близко к такому, когда точки пересечения всех производных совпадают. Поэтому, мне кажется, можно заключить, что в коэффициенте B (или 2B) должно искать зависимость, аналогии отличающую. Если 2B разделить на частичный вес растворенной соли, то получаем: для $BaCl^2$ 0,008, для $SrCl^2$ 0,009, для $CaCl^2$ 0,0086. Надо поэтому думать, что величина коэфф. B в параболах $s = S_0 + Ap + Bp^2$, хотя не прямо пропорционально возрастает с частичным весом, но от него

находится в зависимости такого рода, что с возрастанием частичного веса возрастает и B — по крайней мере у аналогов, чему указание видно и в предшествующих других примерах.

Но сравнение аналогов, без всякого сомнения, будет наиболее полным, если мы возьмем эквивалентные растворы, напр., RCl^2mH^2O. Если m = 200, то уд. веса растворов (при 15°/4) $CaCl^2$ = 1,0236, $SrCl^2$ = 1,0364, $BaCl^2$ = 1,0489. Частичный вес $SrCl^2$ немного менее (= 158), чем среднее (111 и 202, среднее = 159,5) из частичного веса $CaCl^2$ и $BaCl^2$, а уд. вес растворов $SrCl^2$ немного более (1,0364), чем среднее (1,0362) из уд. веса эквивалентных растворов $BaCl^2$ и $CaCl^2$. Для m = 30 уд. вес $CaCl^2$ = 1,1498, $BaCl_2$ = 1,3028, среднее 1,2263, а уд. вес эквив. раствора $SrCl^2$ опять немного более = 1,2303. Таким образом очевидно, что частичный вес и аналогия влияют очень сильно на уд. вес, но он не прямо, а некоторым сложным образом зависит от них. При этом вероятно играют роль именно те индивидуальные особенности элементов, которые делают соединения стронция во многих других отношениях более близкими к баритовым, чем к известковым соединениям.

§ 123. Для *хлористого цинка* наблюдениями Кремерса (Pogg. Ann. 1858, т. 104, стр. 133, т. 105, стр. 360) определено изменение плотности с концентрацией, и расширение 4 растворов:

c =	16,7	38.8	56,3	92,4
19°/5/19°,5d =	1,1331	1,2174	1,3677	1,5336
p =	14,31	27,95	36,02	48,02% $ZnCl^2$

19°,5/19°,5	0°	40°	60°	80°	100°	
d = 1,1275	v = 0,99300	1,01012	1,02234	1,03658	1,05255	p = 13,9
1,2466	99048	1173	2478	3931	5519	25,7
1,3869	98943	1224	2537	3962	5495	37,5
1,5551	98906	1237	2528	3912	5362	50,8

Процентное содержание для растворов, служивших для определения расширения, определено по интерполированию предшествующих данных. Интерполируя данные Кремерса, а при выводе ds/dt применяя и регулирование, получаем:

p =	10	20	30	40	50% $ZnCl^2$
$s_0 - s_{15}$ =	34	71	100	118	135
$s_{15} - s_{30}$ =	63	91	110	129	148
15°ds/dt =	—3,2	—5,4	—7,0	—8,2	—9,4
15°/4°s =	10912	11890	12954	14194	15468

Для расширения растворов $ZnCl^2$ есть еще давнее наблюдение Франкенгейма (Pogg. Ann. 1847, т. 72, стр. 422). Объем при 0° = 1, уд. вес при 0° = 1,3632, а, судя по данным Кремерса этот уд. вес отвечает 34,7% $ZnCl^2$. Франкенгейм дает следующие объемы: 20° = = 1,01140; 40° = 1,02385; 60° = 1,03736; 80° = 1,05193; 100° = = 1,06755. Следовательно, уд. вес 0° = 1,3632, 20° = 13480, 40° =

= 13315, а потому $s_0 - s_{15} = 113$; $s_{15} - s_{30} = 120$; 15° ds/dt = = — 7,8. Число это очень близко к тому, которое для 34,7% следует принять по данным Кремерса, а потому в отношении расширения его показания должно считать близкими к действительности. Если их сравнить с данными для растворов $BaCl^2$ (а они недалеки от $SrCl^2$ и $CaCl^2$), то при том же процентном содержании здесь ds/dt много более. Если же сравнивать ds/dt при одинаковых уд. весах, то перевес $ZnCl^2$ будет еще значительнее, а именно, растворы $ZnCl^2$ изменяют свои уд. веса с температурой почти как кислоты—серная, азотная и соляная—того же уд. веса (§ 103). Это тем примечательнее, что давно замечена мною близость уд. объемов и многих свойств соответственных соединений цинка и водорода (Удельные Объемы и Основы Химии.)

Что же касается до изменения уд. веса с переменой состава, то мне известны только одни определения Лонга (Wied. Ann. 1880, т. 11, стр. 37), в которых указаны все необходимые данные. Они относятся к 15°/4°, но даны лишь с тремя десятичными:

p =	2,5	4,89	10,00	20,00	29,86	40,00	58,88% $ZnCl^2$
15°/4° s =	1,024	1,046	1,094	1,190	1,297	1,423	1,728

Различия от Кремерса достигают до + 40, а потому необходимо принять во внимание другие данные, хотя бы и менее точно обставленные.

Ван дер Виллинген (числа его взяты мною из Lardolt's Tabellen 1883, стр. 213, наблюдения относятся к 1867—1869 г.), при определении показателя преломления, дает для растворов хлористого цинка:

p = 35,98	31,05	23,00% $ZnCl^2$
26°,6/4° = 1,35949	24°,6/4° = 1,30045	26°,4/4° = 1,20930

Приведя к 15°/4° (1,3501; 1,2935 и 1,2014) и интерполируя, даже отчасти экстраполируя, получаем при 15°/4°:

$$20\% = 11678; 30\% = 12809 \text{ и } 40\% = 13964$$

Все уд. веса вышли меньше, чем у Кремерса, и следовательно еще более удалены от чисел Лонга, которые выше Кремерса.

У Вагнера (Wied. Ann. 1883, т. 18, стр. 259) и у Б. Срезневского (Журн. Русск. Ф.-Хим. Общ. 1881, стр. 242) приводятся данные, но не указано, при какой температуре даны плотности. Вагнер прямо говорит «при обыкновенной температуре», а потому я полагаю, что ближе всего принять, что оба наблюдателя дают плотности при 17°,5/17°,5.

Данные Вагнера:			Данные Срезневского:		
p = 33,752	d = 1,3431	(1,3429)	p = 82,832	d = 2,2398	(2,2385)
23,487	1,2288	(1,2285)	45,844	1,4797	(1,4791)
15,334	1,1459	(1,1454)	19,847	1,1799	—

Приведя [1] к 15°/4° и интерполируя, получаем:

	20	30	40	50% $ZnCl^2$	
$15°/4°$ s =	11922	13000	—	—	Вагнер
=	11816	12892	14060	15405	Срезневский

Числа обоих представляют разности того же порядка, как у предшествующих наблюдателей. Придав всем наблюдениям одинаковый вес, получаем:

	p =	10	20	30	40	50% $ZnCl^2$
Средний уд. вес	$15°/4°$ =	10926	11841	12928	14112	15544

Но такой вывод—страдает большою неравномерностью погрешностей, и после попыток разного рода, найдя невозможным удовлетворить всей совокупности данных одной параболой, я пришел к заключению о необходимости довериться одним наблюдениям Кремерса, присоединив к ним для слабых растворов наблюдения Оствальда (J. f. pr. Ch. 1877, т. 16, стр. 345). Он дает для раствора, содержащего 3,40% $ZnCl^2$, объем 1/d = 0,969286 при 20°/20°, оттуда при $15°/4°$ s = = 10309. Вместе с данными Кремерса для 14,31% $15°/4°$ = 11332 получаем для слабых растворов параболу:

$$\text{I. } ZnCl^2\ 15°/4° \ldots s = 9992 + 93{,}12p + 0{,}0367p^2,$$

которая дает числа меньшие, чем у Лонга (напр., 2,5% 1,0225, а Лонг 1,024), но недалекие от него и притом все числа Лонга более Кремерса, Ван-дер-Виллигена и Срезневского.

Для 20% I парабола дает 11869 уд. вес близкий к наблюдаемому, но для 30% 12816 уд. вес чересчур много отличается от находимого по Кремерсу (12954), а потому я считаю, пока нет более совершенных данных, необходимым принять, что I и II параболы ограничиваются соединением $ZnCl^2 30H^2O$ = 20,12%. Для него по I $15°/4°$ s = 11880. Приняв это число и числа Кремерса для высших процентов, получаем:

$$\text{II. } ZnCl^2\ 15°/4° \ldots s = 9992 + 82{,}53p + 0{,}563p^2,$$

но конечно, степень точности I и II параболы не велика, и новые точные наблюдения необходимы. Судя по найденным параболам,[2] растворы $ZnCl_2$ представляют в том отношении большое подобие с растворами LiCl, что сперва производная ds/dp изменяется слабо, а потом быстро возрастает и притом мера возрастания, определяемая коэффициентом B (2-й производной от s по p), у $ZnCl^2$ более, чем у $MgCl^2$ (B = 0,37) и $CaCl^2$(B = 0,46), но менее, чем у $SrCl^2$ (B = 0,73) и $BaCl^2$ (B = 0,81), что согласуется с величиной атомных весов элементов или с частичным весом солей.

[1] Данное для 82% приведено к $15°/4°$ — эксполируя наблюдения Кремерса.

[2] Однако нет убеждения в том, что дальнейшие исследования не приведут к одной общей параболе, близкой ко II, потому что слабые растворы исследованы мало.

Несовершенство данных не допускает возможности подвергнуть ближайшему сравнению параболы, из них выводимые, и все, что можно при этом сделать, мне кажется, состоит в том, чтобы собрать существующую массу материала и дать возможность видеть общую картину отношений и те недостающие частности, разработкой которых можно содействовать уяснению дела.

§ 124. Данные Кремерса (Pogg. Ann. 1858, т. 104, стр. 133) для уд. веса растворов *хлористого кадмия*: [1]

	c = 13,0	26,9	41,1	55,8	72,5
19°,5/19°,5d =	1,1063	1,2106	1,3100	1,4060	1,5060
	p = 11,5	21,2	29,1	35,8	42,0

Гротриан (Wied. Ann. 1883, т. 18, стр. 177) определил уд. веса, относя к воде 4° и пустоте:

p = 0,849	5,01	10,04	14 94% $CdCl^2$
17°,44 = 10063	17°,07 = 10440	17°,12 = 10926	17°,23 = 11439
20°,44 = 10056	25°,50 = 10418	25°,51 = 10898	25°,49 = 11410
ds/dt = — 2,3	— 2,6	— 3,3	— 3,5

p = 19,80	29,97	40,13	49,51
17°,11 = 11987	16°,22 = 13311	16°,15 = 14912	16°,24 = 16719
25°,45 = 11952	23°,46 = 13272	23°,46 = 14862	23°,46 = 16655
ds/dt = — 4,2	— 5,4	— 6,8	— 8,8

Отсюда, приводя к 15°/4°. интерполируя, а ds/dt и регулируя. получается:

p =	10	20	30	40	50% $CdCl^2$
Кремерс	10908	11967	13211	14740	16497
Гротриан	10930	12018	13322	14892	168.7
Среднее 15°/4	10919	11992	13266	14816 [2]	16657
Парабола	10929	11990	13262	14836	16652
	100	113	145	170	194
20° ds/dt =	— 3,3	— 4,4	— 5.5	— 6 5	— 7.7
15° ds/dt =	— 3,6	— 3.8	— 5.0	— 6.2	— 7,4

Хотя все числа Гротриана менее, чем Кремерса, как уже заметил Гротриан, но разность возрастает пропорционально содержанию соли, а потому очевидно зависит от анализа или от исходного раствора. При выводе парабол место их пересечения у обоих исследователей выходит между 20 и 30%, и, руководясь средним результатом, я думаю избежать погрешностей в большей мере, чем допустив числа одного из наблюдателей. Здесь как у $ZnCl^2$ и LiCl одной параболы недостаточно,

[1] У Кремерса есть наблюдения над расширением (Pogg. Ann. т. 105, стр. 360), но по случайности оригинал не имеется у меня под руками.

[2] Разность Кремерса и Гротриана отвечает при 40% $CdCl^2$ в уд. весе 76, а в процентном составе 0,4%.

и место их пересечения должно признать при $CdCl^2 30H^2O = 25{,}31\%$ (Cd = 112). Для высших концентраций:

II. $CdCl^2$, 15°/4° . . . $s = 9992 + 72{,}7\ p + 1{,}21\ p^2$.

По ней для 25,31% s = 12607. Приняв это число, получаем для низших концентраций:

I. $CdCl_2$, 15°/4° . . . $s = 9992 + 86{,}88\ p + 0{,}650\ p^2$.

Наиболее примечательна здесь большая быстрота увеличения производной ds/dp, которая от 87 при 0% доходит до 194 при 50%, т. е. возрастает вдвое. Столь значительное возрастание мы видели у HJ, которому свойствен так же, как $CdCl^2$, большой частичный вес. Но у хлористого бария он еще более, однако, величина B менее. Достойно внимания также и то обстоятельство, что растворы $CaCl^2$, $SrCl^2$ и $BaCl^2$ выражаются одной параболой, а $ZnCl^2$ и $CdCl^2$, как LiCl,— двумя с различными наклонениями производной или с различными вторыми производными (B). И притом, как в упомянутых растворах, так и для HJ, NHO^3 и многих других (но не для всех) — ближайшая к воде парабола имеет меньшую численную величину B, чем следующая за ней. Так как Mg представляет много аналогий с Zn и Cd, то я вновь просмотрел данные для растворов $MgCl^2$, чтобы убедиться, не имеют ли они свойства, как $ZnCl^2$ и $CdCl^2$, образовать одну параболу до $MgCl^2 30H^2O$, а другую для более крепких растворов. Состав этот отвечает 14,66% $MgCl^2$, но и до и после 15% изменения уд. веса растворов этой соли не представляют признаков какого-либо изменения, заставляющего признать две параболы.

§ 125. Ртуть, хотя и отдаленный по величине атомного веса, но все же несомненный аналог цинка и кадмия, а потому мы теперь рассмотрим данные для растворов *двухлористой ртути* $HgCl^2$ или сулемы. Гротриан (§ 124) дал следующие наблюдения,[1] отнесенные к воде 4° и к пустоте.

p = 0,229	1,013	5,08
17°,92 = 1,0008	17°,55 = 1,0074	18°,19 = 1,0444
20°,24 = 1,0003	20°,23 = 1,0069	20°,72 = 1,0438

Отсюда выводим:

19° ds/dp =	— 2,2	— 1.9	— 2,4
15°/4° =	10014	10079	10451

В 1885 г. И. Ф. Шредер (Журн. Русск. Ф. Х. Об. 1885, сентябрь, проток.) в моей лаборатории определил состав растворов $HgCl^2$ анализом и синтезом; уд. веса исправлены во всех отношениях, И. Ф. Шредер определения повторял и результат выразил таблицей:

[1] Когда (в 1884 г. Журн. Р. Ф.-Х. Общ. XVI, вып. 2, проток.) я производил свое предварительное определение плотности раствора сулемы, мне не была известна работа Гротриана, сделанная в 1883 г.

p =	1,22	2,434	3,578	4,725% $HgCl^2$
0°/4°	1,01008	1,02035	1,03050	1,04070
10°/4°	1,00990	1,02012	1,03022	1,04037
20°/4°	1,00836	1,01853	1,02858	1,03868
30°/4°	1,00575	1,01587	1,02586	1,03592

Отсюда находим:

15°/4° s	= 10093,0	10195,0	10295,7	10397,0
$s_0 - s_{15}$	= 7,8	8,5	9,3	10,0
$s_{15} - s_{30}$	= 35,5	36,3	37,1	37,8
15° ds/dt	= — 1,5	— 1,6	— 1,6	— 1,7

Очевидно, что столь слабые растворы, какие дает сулема, представляют температурные изменения, близкие к воде, для которой $s_0 - s_{15} = 7{,}1$, $s_{15} - s_{30} = 33{,}9$ и ds/dt при 15° = — 1,5. Чтобы сличить показания обоих наблюдателей, делаем расчет отдельно:

	p =	1	2	3	4	5% $HgCl^2$
Гротр.	15°/4° s =	10078	10166	10256	10349	10443
Шредер	=	10074,2	10159,2	10245,4	10332,4	10422,6

Так как разноречие показаний всегда в одну сторону, а исследования И. Ф. Шредера повторялись несколько раз и анализ растворов (особенно осаждение током) также повторялся, то его исследования следует предпочесть. А по ним:

$$HgCl^2,\ 15°/4° \ldots\ s = 9991{,}6 + 81{,}6\,p + 0{,}94\,p^2.$$

Коэффициент при p или A получился почти такой же как для $MgCl^2$ (81,3), но B сравнительно очень большой (у $MgCl^2$ 0,37, здесь 0,94).

Ив. Ф. Шредер исследовал не только водяные, но и спиртовые растворы сулемы. Спирт, взятый для растворения, имел уд. вес:

$$0° = 8313{,}5;\ 10° = 8228{,}6;\ 20° = 8143{,}5;\ 30° = 8059{,}4.$$

Для растворов получены следующие уд. веса, которых погрешность достигает, а может быть и превосходит $\pm$ 0,0002.

p =	22,48	19,32	15,91	12,43	8,56	4,42	2,40	1,23%
0°	1,02854	0,99513	0,96203	0,93076	0,89656	0,86354	0,84843	0,83971
10°	1,01843	0,98519	0,95229	0,92131	0,88769	0,85490	0,83988	0,83120
20°	1,00832	0,97528	0,94249	0,91186	0,87888	0,84630	0,83141	0,82284
30°	0,99815	0,96521	0,93288	0,90238	0,86982	0,83751	0,82267	0,81410

Не желая усложнять и без того сложную задачу этого исследования, я не вхожу здесь в рассмотрение того отношения, какое существует между растворами одного и того же вещества в различных растворителях. В другой раз, быть может, я коснусь этого интересного предмета.

§ 126. Для (*дву*)*хлористого олова* $SnCl^2$ мне известны данные Герлаха только по его статье, помещенной во Fresenius Zeitschr. f. Anal. Chemie (VIII Jahrgang), оригинал же (Monatsschrift d. Gewerbeve-

reins zu Cöln 1867, Aug., стр. 281) мне был недоступен. Герлах дает содержание p′ кристаллизованной оловянной соли $SnCl^2 2H^2O$ в 100 ч. раствора и плотности при 15°, вероятно, по его обычному приему, отнесенные к воде 15° и к пустоте. Так как 1 весовая часть кристаллической соли содержит (Sn = 118) 0,84 $SnCl^2$, то содержание безводной соли p = p′ 0,84.

p′ =	5	10	15	20	25	30	35	40
d′ =	1,0331	1,0684	1,1050	1,1442	1,1855	1,2300	1,2779	1,3298
p′ =	45	50	55	60	65	70	75	80
d′ =	1,3850	1,4451	1,5106	1,5823	1,6598	1,7452	1,8399	1,9455

Так как точность определений Герлаха не известна и нет иных данных, [1] то я ограничусь указанием на то что одной параболою данные не выражаются, и необходимо принять по крайней мере 2 параболы.

У Герлаха (ibid.) даны числа также и для растворов *хлорного олова* или четыреххлористого $SnCl^4$.

p =	10	20	30	40	50	60	70
d 15° =	1,082	1,174	1,279	1,404	1,556	1,743	1,973

Они также не известны мне в подлиннике. Герлах дает для $SnCl^4$ 15°/15° d = 2,234, что близко к другим определениям. По отношению к этим числам можно сделать лишь то же замечание, как о предшествующих. С увеличением хлора плотность прибывает значительно, если сравнить соответственные растворы, т. е. содержащие *одинаковое количество воды и металла* для обеих солей. Так 100 *г* раствора, содержащего 10% $SnCl^4$, заключают 90 *г* воды и 4,54 *г* Sn. Этому количеству олова отвечает 8,65 *г* $SnCl^2 2H^2O$, а в ней 1,39 *г* воды, следовательно, чтобы вышло всего 90 *г* воды, надо взять раствор, содержащий 88,61 *г* воды на 8,65 *г* соли, что отвечает 8,89% соли. Такой раствор имеет по Герлаху плотность 1,061, а эквивалентный раствор $SnCl^4$ 1,082. Такое приращение плотности через прибавку хлора станет понятным, если обратить внимание на то, что жидкий хлор тяжелее воды (Фарадей), а присоединение его сопровождается сжатием.

§ 127. Нам остается из хлористых металлов сообщить данные, касающиеся соединений Mn, Fe, Co, Ni и Cu, как ближайших аналогов, дающих соли RCl^2, переходящие в раствор. Для *хлористого марганца* $MnCl^2$ есть наблюдения Лонга (§ 123).

p = 5,00	11,99	14,98	19,92	23,10	28,51
t°/4°s = 1,0457	1,1076	1,1379	1,1891	1,2246	1,2888
t = 14°,5	14°,5	14°,0	14°,5	14°,0	14°,6

[1] Только у Мишеля и Крафта (§ 4) есть указание на то, что при содержании 1333,038 *г* соли в объеме, вмещающем 1000 *г* воды при 15°, получается раствор плотностью 15°/15° = 1,827055, а при содержании 897,666 *г* плотность = 1,556934. Если предположим, что взята была оловянная соль именно состава $SnCl^2 2H^2O$, то первый раствор отвечает p′ = 73%, а второй 57,7%. Полученные плотности отличаются от наблюденных Герлахом, потому что по его данным для 73% d = = 1,802, для 57,7 d = 1,549. Где здесь причина больших различий — покажут лишь новые исследования.

Для приведения к 15° взяты числа $SnCl_2$, а затем интерполированием получено:

p =	5	10	15	20	25% $MnCl^2$
15°/4° s =	10456	10904	11376	11899	12457
Парабола	10443	10913	11403	11913	12442

Хотя в наблюдениях не видно большой стройности, но тем не менее можно думать что одной параболы достаточно:

$$MnCl^2,\ 15°/4\ \ldots\ s = 9992 + 88{,}2\ p + 0{,}392\ p^2.$$

Сравнивая с $MgCl^2$ (§ 117) видно, что оба коэфф. A и B возросли примерно в одинаковой мере. Для хлористого марганца есть еще наблюдения Вагнера (Wied. Ann. 1883, т. 18, стр. 289), но не дано температуры растворов, а сказано только, что наблюдения относятся к обыкновенной температуре:

p =	40,13	30,33	15,65	8,01
d =	1,4530	1,33727	1,1963	1,0960

Числа эти гораздо выше чем Лонга и без знания тех законов, которые управляют плотностями растворов, нельзя решить, каковы действительные числа. А без этих последних — напрасно входить в рассмотрение подробностей. Это же приходится сказать о множестве других данных, а потому, приводя их, — для полноты материала — я не буду над ними останавливаться.

Для хлористого железа $FeCl^2$ данные мне не встречались в литературе, но для *хлорного железа* $FeCl^3$ или Fe^2Cl^6 есть два исследования, но очень мало между собой согласные.

Шульт в 1868 г. дал следующие наблюдения, которых подлинник мне неизвестен, и числа заимствованы мною из Gmelin Kraut Chemie (1875, 6 Aufl. III, стр. 358). Тут не сказано, какая температура воды принята = 1.

p =	4°,8 =	9°,7 =	14°,6 =	19°,7 =
49,61	1,5609;	1,5575;	1,5540;	1,5497
41,00	4413	4387	4361	4335
36,95	—	3847	3824	3800
33,25	3381	3359	3339	3317
24,79	2351	2334	2318	2298
22,54	2140	2129	2107	2090
16,60	1534	1521	1507	1491
10,45	0939	0930	0918	0901
4,65	—	—	0382	—
2,70	—	—	0221	—

Судя по числам, должно думать, что за 1 взята вода при 0° или при 4°, или при одной-какой либо температуре, а не при тех же, при которых даны уд. веса. Числа, относящиеся к 14°,6, переведенные к 15°, интерполированием, дали:

15°	Шульт	Параб.	15°	Шульт	Параб.
p = 5	s = 10410	10405	p = 30	s = 12958	12966
10	10860	10852	35	13563	13577
15	11335	11331	40	14220	14220
20	11840	11843	45	14905	14896
25	12388	12388	50	15610	15606

Числа Шульта настолько стройны, что расчету подлежат и дают параболу: [1]

$$FeCl^3,\ 15°/4°\ \ldots s = 9992 + 79{,}43\ p + 0{,}6568\ p^2.$$

Стройность наблюденных чисел дает убеждение в том, что удельные веса и относительное содержание соли определены верно, и если может быть сомнение, то лишь в составе основного или исходного раствора, потому что средняя соль $FeCl^3$ получается в растворе только при тщательном соблюдении определенных условий. Эти условия не были соблюдены Ф р а н ц е м (J. f. pract. Chemie 1872, т. V, стр. 274), который для определения уд. веса готовил раствор, растворив железо в соляной кислоте, пропускал хлор и испарял на водяной бане, а затем титровал. У него вероятно была в растворе свободная соляная кислота, а быть может и часть $FeCl^2$. Оттого его числа должны быть ниже действительности. Они оказываются ниже чисел Шульта:

	17°,5/4°		17°,5/4°
p = 5	s = 1.0365	p = 35	s = 1,3093
10	0734	40	3622
15	1134	45	4242
20	1542	50	4867
25	2052	55	5582
30	2568	60	6317

По указанной причине я считаю невозможным придать числам Франца ту же степень доверия, какую приписываю наблюдениям Шульта. Сравнивая параболу, полученную для растворов $FeCl^3$, с параболой $AlCl^3$, видим, что и здесь оба коэффициента A и B возросли, а особенно B, и он гораздо выше, чем для $MnCl^2$, тогда как A для $MnCl^2$ выше, чем для $FeCl^3$, подобно тому как это видим (§ 117 и 118) сравнивая $MgCl^2$ с $AlCl^3$.

Для *хлористого кобальта* есть данные Ф а в р а и В а л ь с о н а (§120), которые определили состав чисел граммовых эквивалентов (вес этот приняли 119 *г*) $CoCl^2 6H^2O$ на 100 *г* воды, а плотность дали 23°,9/23°,9:

[1] Быть может следует принять две параболы, потому что при одной около воды числа получаются ниже наблюденных, а около 35% выше, но разности столь малы, что едва ли не сводятся на возможные погрешности определений.

N	d	s 15°/4°	p	N	d	s 15°/4°	p
0	1,000	9992	0%	5	1,209	12106	20,3% $CoCl^2$
1	1,055	10548	5,8	6	1,238	12399	22,7
2	1,101	11013	10,5	7	1,264	12663	24,8
3	1,101	11419	14.3	8	1,287	12895	26,6
4	1,177	11783	17.6	9	1,309	13117	28.2

Для кристаллической соли плотность 1,898. Кроме этих известны данные Франца (l. c.), и хотя способ приготовления (испарение кислого раствора на водяной бане) внушает мало доверия, но нет основания не придать его числам столько же доверия, как Фавра и Вальсона. Те и другие приведены к 15°, пользуясь числами для $ZnCl^2$.

	p =	5	10	15	15	25% $CoCl_2$
Франц 17°.5/4°		1,0496	1.0997	1,1579	1,2245	1,3002
Франц 15°,/4° s	=	10502	11005	11590	12259	13018
Фавр и Вальсон	=	10455	10936	11497	12076	12693
Средн. 15°/4° s	=	10478	10970	11543	12167	12855
Парабола	=	10465	10987	11557	12176	12844

Средние числа, в которых можно ждать погрешность не менее 20, дают параболу:

$$CoCl^2,\ 15°/4° \ldots s = 9992 + 89{,}74\ p + 0{,}973\ p^2.$$

Следовательно, сравнительно с $MnCl^2$ и $FeCl^3$ растворы $CoCl^2$ тяжелее при равном количестве процентов, но коэффициент A лишь немногим более того же коэффициента для $MnCl^2$. Из этого должно заключать, что слабые растворы $CoCl^2$, эквивалентные с $MnCl^2$, будут иметь все же гораздо больший уд. вес, потому что частичный вес $CoCl^2$ более чем $MnCl^2$. Для растворов $CoCl^2$ есть еще наблюдения Вагнера (l. c.), но я не считаю полезным их рассматривать, [1] потому что при них не дано температуры.

Для *хлористого никкеля* Фавр и Вальсон также выразили состав содержанием N грамм-эквивалентов (1 = 128 *г* по Ф. и В. соли $NiCl^2 7H^2O$ на 1000 *г* воды. Температура d 23°,1/23°,1:

N	d	15°/4° s	p	N	d	15°/4° s	p
1	1,057	10568	5,8	5	1,220	12211	19,8% $NiCl^2$
2	1,107	11072	10,4	6	1,219	12504	22,1
3	1,149	11497	14,1	7	1.276	12775	24,0
4	1.187	11879	17,2	8	1,301	13027	25,7

Параболическим интерполированием полученные значения чрез 5% даны далее рядом с выводом из чисел Франца (l. c.), приведенных к 15°/4°.

[1] Вагнер для $CoCl^2$ дает 22,27% = 1,2645; 14,858% = 1,1613; 7,970% = 1,0807, а для $NiCl^2$ дает 30,40% = 1,3371; 22,690% = 1,2264; 11,449% = 1,1093.

	p =	5	10	15	20	25% $NiCl^2$
Франц 17°,5/4°		1.0493	1,0995	1,1578	1,2245	1,3003
Франц 15°/4°	=	10499	11003	11589	12259	13020
Фавр и В. 15°/4°	s =	10486	11025	11608	12235	12907
Средн. 15°/4°	s =	10492	11014	11598	12247	12963
Парабола		10482	11023	11615	12257	12951

Числа Фавра и Вальсона дают параболу: $s = 9992 + 94{,}4\ p + 0{,}889\ p^2$, а средний вывод выражается параболою:

$$NiCl^2,\ 15°/4° \ldots s = 9992 + 92{,}94\ p + 1{,}016\ p^2.$$

Хотя в числах вывода и можно подозревать погрешность до $\pm$ 30 или до 0,3%, тем не менее несомненно, что растворы $NiCl^2$ представляют плотность очень близкую к плотности растворов $CoCl^2$, но большую чем растворы $MnCl^2$ и $CaCl^2$ одинакового процентного содержания.

От никкеля (Ni = 59) к цинку (Zn = 65) переход составляет медь (Cu = 63). Для *двухлористой меди* Фавр и Вальсон выразили состав растворов числом N грамм-эквивалентов (один эквив. принят ими = = 85,5) кристалл. соли $CuCl^2 2H^2O$ на 1000 *г* воды. Плотность d дана при 22°,9/22°,9. Для приведения к 15° изменение уд. веса принято то же, как для $ZnCl^2$.

N	d	15°/4° s	p	N	d	15°/4°	p
1	1,057	10568	6,2	7	1,309	13110	29,6% $CuCl^2$
2	1,108	11085	11,5	8	1,341	13432	32,1
3	1,154	11550	16,1	9	1,371	13733	34,3
4	1,197	11984	20,1	10	1,399	14014	36,4
5	1,238	12396	23,6	11	1,425	14275	38,3
6	1,275	12768	26,7	12	1,449	14516	40,0

Для кристалл. соли плотность 2,390. У Ф р а н ц а также (l. c.) даны уд. веса растворов $CuCl^2$, приготовление которых (медн. купорос осажден содой, осадок растворен в HCl и раствор испарен на водяной бане) опять внушает малое доверие. Уд. веса s даны при 17°,5/4°:

p =	5	10	15	20	25	30	35	40% $CuCl^2$
s =	1,0455	1,0920	1,1565	1,2223	1,2918	1,3618	1,4447	1,5284

Различие, довольно крупное в показаниях этих исследователей, не уясняется тем отрывочным наблюдением, какое находим у О с т в а л ь д а (J. f. pr. Ch. 1877, т. 16, стр. 385). Для раствора, содержащего 3,1% $CuCl^2$, он дает при 20°/20° 1/d = 0,969876, следовательно, d = 1,03105, а при 15°/4° s = 1,0303, а потому приходится взять среднее от Фавра и Франца. Для этого первые данные интерполированы, а вторые лишь приведены к 15°/4°:

p =	5	10	15	20	25	30	35	40
Ф. и В.	10455	10938	11434	11970	12565	13180	13825	14516
Франц	10461	10928	11576	12237	12934	13636	14467	15307
Ср. 15°/4° =	10458	10933	11505	12103	12749	13408	14146	14911
Парабола	10455	10961	11518	12104	12739	13418	14140	14905

Средний результат выражается параболой:

$$CuCl^2,\ 15°/4° \ldots s = 9992 + 88{,}34\ p + 0{,}862\ p^2.$$

Ее коэффициенты менее чем для $NiCl^2$ и $CoCl^2$, но более чем для $MnCl^2$, так что $NiCl^2$ дает в ряде Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn наибольшие плотности при одинаковом процентном содержании RCl^2. Но, конечно сличение соответственных солей должно быть наиболее поучительным не при одинаковом процентном содержании, а при одинаковом частичном составе. А потому в следующем параграфе делается такое сравнение.

§ 128. В самом понятии об уд. весе заключается уже сравнение при равных объемах, а потому при дальнейшем сопоставлении уд. весов должно иметь в виду скорее относительное содержание воды и соли, а не какой-либо вид равенства объемов растворов; поэтому сравнимыми или эквивалентными растворами мы будем считать не такие, в которых на данный объем раствора содержатся химически сравнимые количества растворенных веществ (Бендер, Кольрауш и др.), а такие, где относительная к воде масса веществ химически сравнима. Проще всего для этого брать прямо *частичные растворы*, как это делали Мариньяк, Томсен, Бертело и др.: $nx + mH^2O$, напр., $RCl^2 + 100H^2O$ и т. п.

Для сравнения мы избираем возможно слабые растворы, в которых яснее, чем в крепких, должно выразиться отношение воды к растворенному веществу, тогда как в крепких растворах уже должны выступать самостоятельные свойства растворенного вещества. Как такой вид растворов избираю $RCl^n + 200H^2O$ и для всех рассмотренных простых хлористых металлов вычисляю уд. вес s и уд. объем v (об. $200H^2O$ = = 3603) при 15°/4°, располагая в порядке возрастания частичного веса M, при чем дается p процентное содержание растворенного тела.

M		S 15°/4°	v	p	M		S 15°/4°	v	p
HCl	36,5	1,0041	3622	1,00%	$CuCl^2$	134	1,0320	3628	3.59
LiCl	42,5	1,0060	3621	1,17	$ZnCl^2$	136	1,0331	3617	3,64
NaCl	58,5	1,0106	3620	1,60	$SrCl^2$	158	1,0364	3626	4,20
KCl	74,5	1,0121	3630	2,03	$CdCl^2$	183	1,0428	3628	4,84
$BeCl^2$	80	1,0138	3630	2,17	$BaCl^2$	208	1,0489	3631	5,46
$MgCl^2$	90	1,0203	3621	2,57	$SnCl^4$	260	1,0543	3661	6,73
$CaCl^2$	111	1,0236	3625	2,99	Al^2Cl^6	267	1,0488 (?)	3687	6,90
$MnCl^2$	126	1,0274	3627	3,38	$HgCl^2$	271	1,0609	3649	7,00 [1]
$CoCl^2$	129	1,0314	3615	3,46	Fe^2Cl^6	325	1,0694	3670	8,28
$NiCl^2$	130	1,0328	3612	3,48	Sn^2Cl^4	378	1,0769	3691	9,50

Это сопоставление показывает, что *для слабых растворов хлористых металлов, имеющих состав* RCl^nmH^2O, *плотность постепенно возрастает вместе с частичным весом.* [2]

---

[1] Сулема не дает столь крепкого раствора, но его уд. вес рассчитан по параболе § 125.

[2] Это положение высказано было мною в февральском заседании Русск. Ф.-Х. Общ. (см. проток. 1884, т. 16, выпуск 2) в 1884 году.

Два случая, для $NiCl^2$ (или же $CuCl^2$) и Al^2Cl^6, в которых эта правильность не соблюдена, относятся к таким растворам, которые плохо изучены,[1] а там, где изучение достаточно полно, очевидна полная применимость указанной правильности. Она в том отношении примечательна, что соли различной эквивалентности или заключающие различное количество хлора становятся здесь в общий ряд, так что не вес атома или эквивалента, а вес частицы играет здесь явную роль. Это станет более ясным в примере. Возьмем хоть соль кальция. Эквивалент Ca равен 20, т. е. меньше, чем Na, и если бы сравнивать эквиваленты, то должно было бы взять раствор состава $^1/_2\ CaCl^2 + 200H^2O$ или содержащий 1,52% $CaCl^2$. Такой раствор имеет уд. вес 1,0115, т. е. больший, чем эквивалентный раствор NaCl (1,0106), а вес эквивалента $CaCl^2 = 55{,}5$ менее чем $NaCl = 58{,}5$. Следовательно, указанной правильностью можно пользоваться *при определении веса атома* металлов. Так, если бы бериллию придать атомный вес 13,5 (окиси формулу Be^2O^3, как глинозему), как это долгое время делали, то вес частицы хлористого бериллия должно было бы принять за 120 или 240, т. е. он поместился бы между $CaCl^2$ и $MnCl^2$ или между $BaCl^2$ и $SnCl^4$. Придав частице состав $BeCl^3 = 120$, частичный раствор $+ 200H^2O$ содержал бы 3,23% и уд. вес его = 1,0210 не встал бы между уд. весами соответственных растворов $CaCl^2$ и $MnCl^2$, которые оба гораздо выше. То же получим, придав хлористому бериллию формулу Be^2Cl^6. Следовательно, плотность растворов хлористого бериллия указывает на вес атома Be = 9 или отвечает составу окиси BeO. Я думаю поэтому, что изучение плотности растворов должно послужить новым средством для установки величины атомного веса элементов. Обширный ряд редких металлов может уясниться этим путем, но фактов здесь еще вовсе нет. и проверка основного положения необходима в ряде других солей.

С другой стороны. вышеуказанная правильность дает, доныне несуществующую, *возможность предвидеть уд. вес растворов* (много воды содержащих) хлористых металлов, еще не изученных в этом отношении. Так, напр., для хлористого рубидия $RbCl = 120{,}5$ раствор состава $RbCl + 200H^2O$ будет вероятно иметь плотность около 1,025. Для раствора *хлористого золота* $AuCl^3 200H^2O$ (7,75% $AuCl^3$) должно ждать уд. веса около 1,065, потому что частичный вес $AuCl^3 = 302{,}5$ более чем $HgCl^2$, но менее чем Fe^2Cl^6, а уд. вес их частичных растворов 1,0609 и 1,0694. При том же процентном содержании соли (7,75%) раствор $MgCl^2$ представляет уд. вес (§ 117) 1,0644, а Г. Розенблат сообщает мне, что по его определениям растворы $AuCl^3$ имеют при одинаковом проценте тот же уд. вес, какой свойствен растворам хлористого магния. Должно ждать, напр., если замеченная правильность подтвердится и обобщится, что раствору $PdCl^2 200H^2O$ свойствен уд. вес 15°/4° около 1,040.

Затем обратим внимание на то. что указанная правильность относится только к хлористым простым металлам, а потому нашатырь не входит

[1] Для хлористого алюминия вероятнее взять формулу $AlCl^3$, как частичную.

в ряд. Его частичный вес 53,6 более, чем LiCl, а соответственные растворы нашатыря гораздо легче, чем хлористого лития. Дальнейшие исследования покажут: зависит ли это от того, что нашатырь водой разлагается, или от того, что он содержит сложный металл. Исследование растворов хлористых соединений сложных радикалов, напр.. UO_2Cl_2, или хлористых металлоорганических соединений может уяснить вопрос.

Сверх этого считаю необходимым указать на то, что для *некоторых* хлористых металлов изменение уд. веса соответственных частичных слабых растворов происходит почти пропорционально с изменением частичного веса. Так, напр., для HCl, LiCl, NaCl, $MgCl^2$, $CaCl^2$, $MnCl^2$, $SrCl^2$, $CdCl^2$ и $BaCl^2$, для которых довольно точно установлены удельные веса, они очень близко для RCl^n200H^2O выражаются равенством, считая уд. вес воды при 4° = 10000:

$$RCl^n200H^2O,\ 15°/4°\ s = 9950{,}9 + 2{,}595M \pm 5.\ ^1$$

Так, напр., для $SrCl^2$ — M = 158, а потому формула дает для $SrCl^2$ $200H^2O$ при 15°/4° уд. вес 10361, из опытных данных 10364. Однако KCl и $BeCl^2$, также как $HgCl^2$, Fe^2Cl^6 и др. в действительности имеют явно меньший уд. вес, чем получаемый по формуле, а потому ей не должно придавать общего и точного значения.

Что касается до удельных объемов и до их отношения к объему кислоты и щелочи, то я не буду рассматривать этого предмета не только потому, что его рассматривали Бертело, Томсен, Оствальд, Николь и др., но особенно потому, что простоты отношений здесь не видно, и хотя для многих солей в слабых растворах объем частицы растворенной соли близок к объему частиц воды (18,015), но для близких аналогов иногда явно различие и несомненно. Так Бертело и Николь уже указали, что уд. объемы растворов соединений калия примерно на 10 более уд. объема соответственных соединений натрия, а уд. объемы растворенных частиц многих тяжелых элементов гораздо более, чем для легких, между тем как встречаются и обратные отношения; так для $ZnCl^2$ объем менее, чем для $MgCl^2$. Отношения здесь, значит, сложнее, чем прямо между удельными весами.

Еще не упущу сказать, что вышезамеченные отношения могут получить истинное свое значение лишь после проверки опытом тех выводов, которые они могут дать по отношению к плотностям слабых растворов и тогда, когда в других рядах солей найдется подобное же отношение. Но прежде чем перейти к ряду бромистых и иодистых металлов, необходимо обратить внимание на растворы более концентрированные. Для их сличения возьмем лишь те, для которых удельные веса не внушают сомнений. Для этого избираю [2] растворы, содержащие $30H^2O$

[1] Смысл того, что постоянное не = уд. весу воды, мне кажется состоит в том, что прибавка частицы воды, которой вес = 18, должна дать уд. вес воды. И действительно, полагая M = 18, получаем s = 9997, что в пределе отчетливости выражения отвечает уд. весу воды при 15°.

[2] Для $BaCl^2$ это уже раствор немного пересыщенный.

на частицу соли. Величины d показывают плотность растворенного вещества.

M + 30H²O	s 15°/4°	d	p	M + 30H²O	s 15°/4°	d	p
HCl	1,0307	0,83	6,33%	$CuCl^2$	1,2089	3,05	19.88%
LiCl	1,0415	2,05	7,29	$ZnCl^2$	1,1880	2,75	20,12
NaCl	1,0708	2,15	9.78	$SrCl^2$	1,2303	3,04	25,63
KCl	1,0792	1,98	12,12	$CdCl^2$	1,2607	3,80	25,31
$MgCl^2$	1,1292	2,18	14,96	$BaCl^2$	1,3028	3,85	27,81
$CaCl^2$	1,1498	2,20	17,05	$SnCl^2$	1,299	2,24	32,50

Хотя в общих чертах в этих растворах, как в слабых, уд. вес возрастает вместе с частичным весом, но здесь уже есть два, едва ли подлежащие сомнению, уклонения, а именно, для $CuCl^2$ и $SnCl^4$, первая дает раствор тяжелее соседних, а вторая легче. Но этим изъятиям есть и очевидное объяснение. По мере увеличения концентрации раствора, все более и более выступают свойства растворенного вещества, а $CuCl^2$ тяжелее соседних с ней ($CaCl^2$ и $ZnCl^2$), а $SnCl^4$ — легче, что и выразилось в растворах. [1] Отсюда явно вытекает то заключение, что слабые растворы наиболее изъяты от влияния физич. свойств растворенной соли, а их плотность преимущественно определяется частичным ее весом. Это состояние разрозненное, наиболее близкое к парообразному и в нем подчиненность частичному весу выступает явно. Следовательно, уд. вес водных растворов не есть только функция относительных количеств и свойств воды и растворенного в ней вещества, но и взаимного их химического отношения, выражающегося двояко: во-первых, образованием определенных соединений, во-вторых, зависимостью плотностей от частичного веса веществ, дающих раствор. Эти два влияния и составляют причину сложности в явлении растворения и главный интерес, побуждающий глубже проникнуть в природу тех отношений, которые здесь господствуют.

Сличая удельные веса самих хлористых металлов с величинами A в параболах $s = C + Ap + Bp^2$, им отвечающих, мы видим, что не существует то прямое отношение между A и плотностью растворяющегося тела, которое можно было ждать (§ 94), судя по растворам серной кислоты, едкого натра и др. тел. Связь отдаленная, конечно, есть, но вероятно лишь та, что с возрастанием частичного веса очень часто плотность также возрастает. Если бы величина A зависела от плотности прямо и однообразно, то для тяжелых солей, как $BaCl^2$, $ZnCl^2$, $HgCl^2$, $CdCl^2$ и т. п. A был бы более 100, а он для них изменяется около 80—90 и не возрастает при сильном изменении плотности растворенного вещества. Для NaHO величина A более 100, а его плотность менее, чем названных солей. Следовательно, зависимость A от свойств растворенного тела и от частичного его веса — сложнее, чем может казаться

[1] По другому поводу и даже отчасти в ином смысле, но подобная же мысль высказывается Николем, когда он говорит, что по мере возрастания числа растворенных частиц их взаимное притяжение мало по малу берет верх над притяжением частиц воды и соли (Philos. Magaz. 1883. Aug., стр. 128 и др.).

первоначально. Для ответа же на вопрос о причине вышеуказанной правильности — достаточно мне кажется следующего соображения, основанного на параллелизме рассеянного состояния слабых растворов с таким состоянием газовых смещений.

Возьмем, при некоторой постоянной температуре и при сохраняющемся давлении, большое число V объемов какого-либо недеятельного газа, вес одного объема которого $= s_0$, и станем прибавлять к нему по одному объему разных газов; спрашивается, как будет изменяться плотность, т. е. как велика будет плотность s смеси, или какова будет разность $s—s_0$? Так как частичные количества газов M_1, M_2 ... занимают равные объемы, то вес одного объема прибавленных газов будет M_1Q, M_2Q... или вообще MQ, где Q есть постоянное, а M—переменный вес частицы прибавляемого газа. Вес первого газа будет Vs_0, а прибавляется MQ, сумма весов, деленная на объем и дает плотность или вес одного объема, следовательно, $s = (Vs_0 + MQ)(V + 1)$. Если же V так велико, что в пределах точности наблюдений не отличается от $V + 1$, то можно принять $s = s_0 + MQ/V$, а потому $s — s_0 = MQ/V$. Если V постоянно, то, означая Q/V чрез C_0 (постоянное), имеем $s—s_0 = MC_0$. Следовательно: изменение плотности постоянной *большой массы газа*, происходящее от прибавки частичных количеств других газов, пропорционально частичному весу прибавляемых газов.

Если же постоянная масса недеятельного газа v_1 сама по себе не велика, хотя значительно более 1, то $s = s_0 / (v_1 + 1) + MQ/(v_1 + 1)$, разность $s — s_0 = — s_0 v/(v_1 + 1) + MQ (v_1 + 1)$. Так как s_0, v_1 и Q суть постоянные и положительные величины, то $s—s_0 = MC_1—C_2$, где C_1 и C_2 суть постоянные. Очевидно, что C_1 будет больше C_0, потому что $Q/(v_1 + 1) > Q/v$.

Такова зависимость изменения плотности: 1) при отсутствии всякого химического воздействия прибавляемой массы к первоначальной или растворенного тела к растворителю и 2) при отсутствии взаимного притяжения частиц прибавляемого вещества. В присутствии этих двух действий должно ждать тем больших уклонений, чем эти влияния значительнее.

Но таковы же в общих чертах и явления растворения в воде, если масса ее велика. Так мы видели для хлористых металлов, когда масса воды $= 200\ H^2O$ или 3600 *г* и прибавляется частичное количество вещества, что $s = 9950{,}4 + 2{,}595\,M$, откуда $s — s_0 = s — 9991{,}6 = 2{,}595\,M — 41{,}2$. Следовательно, этот вывод наблюдения совершенно соответствует предшествующему, показывая, что помимо химического действия и взаимного притяжения однородных частиц явления в жидкостях и газах существенно те же. А взаимное притяжение однородных частиц растворенного тела при большом разбавлении должно оказать лишь ничтожное во всех отношениях влияние, уже потому, что они удалены друг от друга. И химизм между водой и растворенною солью, если масса воды велика, не может оказать ясного влияния, потому что в растворе находится отчасти разложенное соединение, и при преобладающей массе воды число ее единиц, остающихся в соединении или неразлучно движущихся вместе с частицами соли,

без всякого сомнения мало, и дело сводится в разбавленном растворе на прямое влияние частичного веса растворенных солей на массу частиц воды, точно так, как при смешении недеятельного газа с частицами посторонних газов. Когда же концентрация увеличивается, два новые влияния действуют вместе с вышеуказанным: химическое отношение соли к воде и взаимное притяжение частиц соли, а потому простота газов теряется, выступают определенные соединения и влияние плотности растворенного тела. Следовательно, чем сильнее разжижен раствор, тем отношения растворенного вещества более приближаются к отношениям веществ в виде газа. А потому изучение плотности (и вероятно др. свойств) сильно разбавленных растворов должно уяснить многие свойства солей и послужить средством для определения их частичного веса.

§ 129. Кремерс (Pogg. Ann. 1858, т. 104, стр. 133; т. 105, стр. 360, т. 111, стр. 60) двукратно [1] сделал определение плотности растворов *бромистого и иодистого лития*, а так как погрешность могла содержаться и в новых его определениях, то мы приводим и те и другие. Плотности d даны при 19°,5/19°,5.

LiBr				LiJ			
c	d	c	d	c	d	c	d
18,3	1,1173	22,8	1,1414	23,4	1,1611	26,9	1,1756
37,8	1,2267	47,8	1,2713	49.3	1,3171	56.5	1,3507
60.2	1,3366	78,7	1,4075	78,3	1,4700	93,4	1,5319
84,1	1,4405	112,7	1,5358	112.5	1,6278	125.9	1,6709
110,2	1,5424	149,8	1,6554	142,1	1.7495		

19°,5/19,5	0°	40°	60°	70°	100°	p [2]
LiBr, d=1,1252	v=0,99599	1,00663	1,01512	1.02534	1,03717	16,5%
1,2713	453	689	1473	2362	3345	31.9
1,3872	380	717	1471	2293	3173	41,8
1,5478	304	753	1509	2297	3116	53,2
LiJ. d=1,1656	v=0,99533	1,00750	1,01680	1,02794	1,04066	19,6%
1,3260	339	846	1788	2848	4009	33,8
1,4646	233	890	1842	2871	3953	43,6
1,6052	170	924	1870	2864	3881	51,7
1,7971	—	946	1885	2839	3799	60.9

Ф. Кольрауш для LiJ определил (Wied. Ann. 1879, IV):

%LiJ=	5,28	10,56	21,09	25,26
t°/4°s	17°.3 = 1,0384	17°.1 = 1,081	18°.0 = 1.174	21°.5 = 1,215

[1] Причиной служило сомнение в приемах анализа и в числах, особенно для бромистого лития, потому что (§ 5) объем раствора LiBr оказался, при равной массе воды, более объема эквивалентного раствора NaBr. Это должно служить одним из поводов исследовать не объемы, а прямо уд. веса.

[2] Процентные содержания найдены мною из уд. веса по среднему результату отношений уд. веса к составу, а для LiJ две концентрации даны самим Кремерсом по определению.

Отсюда получаем, по способам вышеописанным, для LiBr:

p =	10	20	30	40	50	60 LiBr
Крем. 15°/4°s =	10713	11538	12492	13582	14984	16582
Параболы:	10710	11541	12484	13583	14983	16583
15°ds/dp =	77,4	88,7	100,0	129,9	150,0	170,1
15°ds/dt =	— 2,1	— 2,8	— 3,5	— 4,3	— 5.2	— 6.1

Удельные веса выражаются двумя параболами, гранью которых служит $LiBr8H^2O = 37{,}66\%$. Соединение это так же составлено, как предельное соединение растворов хлористого лития (§ 113). Уд. вес $LiBr8H^2O = 13284$.

I LiBr, 15°/4° . . . $s = 9992 + 66.13p + 0.565p^2$
II LiBr, 15°/4° . . . $s = 9992 + 49.61p + 1.004p^2$

Сравнительно с LiCl особенно ясно увеличились коэффициенты B (при p^2) обеих парабол. Для I увеличился и A, а для II остался почти таким же, как у LiCl. Производная ds/dp сильно увеличилась, а ds/dt для тех же удельных весов получилась почти та же самая, хотя при одинаковых p возросла, но мало, так что и здесь, как у LiCl, расширение сравнительно с другими растворами мало, так что в расширении по-видимому играет главную роль металлическая часть солей. Так мы видели у кислот (металл = H) близкие ds/dt, у солей тяжелых металлов особенно значительные, у легких малые ds/dt. Этот предмет сам по себе заслуживает большого внимания, но я могу здесь коснуться его лишь вскользь.

Для иодистого лития из данных выводится:

%LiJ	p =	10	20	30	40	50	55
Кремерс	15°/4°s =	10742	11672	12792	14062	15641	16612
Кольрауш	15°/4°s =	10767	11654	—	—	—	—
Параболы:		10742	11672	12782	14072	15596	16651
	15°ds/dp =	84	102	120	138	202	220
	15°ds/dt =	— 2.2	— 3,3	— 4.4	— 5.4	— 6.8	— 7.6

Растворы LiJ также должны быть выражены двумя параболами, и если взять одни определения Кремерса, то должно принять пересечение парабол около $LiJ + 8H^2O = 48{,}20\%$, тогда s = 15264. Чрез введение определений Кольрауша точность применимости обеих парабол становится меньшею, и потому я ограничился определениями Кремерса.

LiJ, 15°/4°, I . . . $s = 9992 + 66.0p + 0.900p^2$
LiJ, 15°/4°, II . . . $s = 9992 + 22{,}08p + 1.800p^2$

Так как ds/dp здесь имеет значительную величину, то разность расчета от опыта имеет малое значение относительно состава. Так, разность для 50% в уд. весе = 45, она отвечает разности состава только на 0,22%, а два ряда определений Кремерса представляют гораздо меньшую точность. По отношению к полученным параболам

примечательно, во-первых, то, что для I коэфф. A (= 66,0) почти такой же как в I параболе LiBr, во-вторых, коэфф. A во II опять вышел меньше, чем в I, как это видим у LiCl и LiBr; в третьих, место встречи парабол отвечает здесь, как у LiCl и LiBr, соединению с $8H^2O$, и, в четвертых, коэфф. B как у LiBr во II почти вдвое более, чем в I. Температурные изменения плотности ds/dt здесь получились большими для LiBr и LiCl, но все же относительно других растворов незначительны.

Частичные веса LiBr = 87 и LiJ = 134, таковы, что если бы правильность, указанная в прошлом параграфе для хлористых металлов, распространялась на бромистые и иодные, то растворы состава + $200H^2O$ должны были бы иметь удельные веса около 1,014 и 1,032, а они в действительности имеют удельные веса 1,051 и 1,0240. Зависит ли эта разность от того, что замеченная правильность для RBr и RJ иная, чем для RCl, или только от того, что изменения удельного веса не строго, а лишь приближенно следуют указанной правильности,— можно решить только при помощи большого числа данных, относящихся к другим бромистым и иодистым металлам.

§ 130. Для *бромистого аммония* есть несколько отрывочных определений, к которым мы далее обратимся, а у Н и к о л я (§ 115) есть три систематических данных:

$\%NH^4Br$, p =	21,28	15,31	10,81%
d20°/20° =	1,12976	1,09048	1,06265
15°/4°s =	11292	10898	10619

Там же у Николя есть данные для *иодистого аммония:*

$\%NH^4J$, p =	18,58	10,92	6,71
20°/20°d =	1,12631	1,07118	1,0394
15°/4°s =	11257	10705	10387

Для этой соли есть еще систематические определения К о л ь р а у ш а (§ 129):

$\%NH^4J$, p =	10,01	20,0	50%
	17°,4/4° = 1,0654	17°,8/4° = 1,140	16°,7 = 1,442
15°/4° s =	10659	11408	14429

Для приведения к 15° я взял ds/dt растворов LiBr и LiJ при том же уд. весе.

Ф а в р и В а л ь с о н (Comptes rendus 1873, т. 77, стр. 802) дают плотности при 15°/15°: 1) 1,0520 для раствора NH^4Br, содержащего на 1000 *г* воды 98 *г* соли, т. е. p = 8,19. Следовательно, 15°/4° s = 1,0510. 2) 1,0847 для раствора NH^4J, для которого c = 14,5, потому p = 12,7% и 15°/4° s = 1,0837. 3) Те же авторы дали плотность при 15°/15° = = 1,0214 для раствора, содержащего на 1000 *г* воды 37 *г фтористого аммония*, следовательно, p = 3,5% и 15°/4° s = 1,0204. Заметим, что раствор этот имеет больший уд. вес, чем эквивалентный раствор NH^4Cl (d 15° /15° = 1,0157 по Ф. и В.).

Томсен (Termoch. Unters. т. I, стр. 51) дает при 18°/18° плотность растворов: 1) $NH^4Br + 200H^2O$ (= 2,65%) = 1,0154, следовательно, 15°/4° s = 1,0146; 2) $NH^4J + 200H^2O$ (3,87%) = 1,0248, следовательно 15°/4° s = 1,0241.

Для обеих солей Оствальд (J. f. pr. Ch. 1878, т. 18, стр. 328) дает следующие данные: 4,9% NH^4Br, 20°/20° = 1/0,974487 = 1,02619 (среднее из трех опред.), а потому при 15°/4° s = 1,0256. Для раствора, содержащего 7,25% NH^4J, d20°/20° = 1/0,953985 = 1,04823, а потому при 15°/4° s = 1,0475.

Придавая данным Николя в три раза больший вес, чем остальным в отдельности, но приняв все вышеприведенные данные, кроме данного Кольрауша для 50% NH^4J (так как оно одно очень удалено от всех остальных), получаем:

$$NH^4Br,\ 15°/4°\ \ldots s = 9992 + 52{,}76\,p + 0{,}404\,p^2.$$
$$NH^4J,\ 15°/4°\ \ldots s = 9992 + 53{,}05\,p + 0{,}835\,p^2.$$

Здесь, как у галоидных солей лития, замена хлора бромом и иодом ведет к тому, что A, а особенно B в параболе возрастают и притом у NH^4J коэффициент A почти такой же как у NH^4Br. Быстрое возрастание коэффициента B ведет к тому, что у NH^4Cl он отрицательный (= = — 0,085), хотя и малый, у NH^4Br уже положительный и довольно значителен по величине, а для NH^4J он уже в два раза более, чем у NH^4Br. Можно даже допустить у NH^4Br коэффициент B средний. Тогда бы он был (= —0,085 + 0,835)/2 = 0,38, в действительности же он = 0,40.

§ 131. Для *бромистого натрия* Кремерс в первой статье (Pogg. Annal. 1855, т. 95, стр. 110), когда еще не исправлял на взвешивание в воздухе, дает следующие плотности:

	c = 15,08	31,74	49,44	71,36	88,61	
19°,5/19°,5	d = 1,1094	1,2175	1,3206	1,4342	1,5136	
	p = 13,1	24,1	33,1	41,6	47%	

Для расширения Кремерс дает (Pogg. Ann. 1858, т. 105, стр. 360):

19°,5/19°,5	0°	40°	60°	80°	100°	p
d = 1,1450	v = 0,99380	1,00852	1,01858	1,03021	1,04347	16,9% NaBr
1,2826	159	1,00980	2032	3178	4421	29,9
1,3885	067	1,01032	2108	3249	4455	38,4
1,5096	—	1,01076	2164	3298	4477	46,8

Расширения эти гораздо больше, чем для LiBr, и уже с увеличением концентрации растут не только при низших температурах, но и при 100°, тогда как у LiBr — уменьшаются.

Николь (§ 130) для 20°/20° определил при 14,92% = 1,12473, и при 11,57% = 1,09567. Взяв данные до 30% из среднего вывода, получим:

NaBr. $15°/4°$ . . . $s = 9992 + 74{,}66\,p + 0{,}655\,p^2$

	p =	10	15	20	25	30% NaBr
15°/4°	Кремерс	10807	11259	11745	12270	12819
»	Николь	10811	11245	—	—	—
«	Парабола	10804	11259	11747	12268	12821
	15° ds/dt	— 3,5	— 3,8	— 4,5	— 5,0	— 5,6

Выше 30% повидимому требуется другая парабола, но числа Кремерса недостаточны для ее определения.

Для *иодистого натрия* Кремерс дал плотности (приведены к пустоте) в Pogg. Ann. 1858, т. 104, стр. 133, а для расширения в Pogg. Ann. 1859, т. 108, стр. 115:

	c = 24,5[1]	50,2	79,4	115,6	149,7	
19°,5/19°,5	d = 1,1752	1,3362	1,4962	1,6659	1,8047	
	p = 19,7	33,4	44,3	53,7	60,0	

19°,5/19°,5	0°	40°	60°	80°	100°	p
d = 1,2234	v = 0,99272	1,00942	1,02021	1,03257	1,04612	24,1% NaJ
1,4155	030	1,01104	2264	3514	4840	38,9
1,5942	0,98934	1169	2366	3614	4917	50,0
1,7603	0,98918	1179	2382	3621	4887	58,0

Расширение растворов NaJ много превышает предшествующие. Ф. Кольрауш определил (§ 129):

p = 5,00	9,99	19,99	40,00% NaJ	
t°/4° s 17°,9 = 1,0374	17°,7 = 10803	18°,2 = 1,173	18°,4 = 1,412	

Николь (l. c.) дает: p = 27,5 18,54 12,75 NaJ

$20°/20°$ d = 1,2649 1,16626 1,11138

Отсюда получаем:

	p =	10	20	30% NaJ
15°/4°	Кремерс	—	1,1783	1,2933
»	Кольрауш	1,0812	1,1746	1,2866
»	Николь	1,0843	1,1829	1,2934
»	Парабола	10831	11819	12958
	ds/dt =	— 2,9	— 4,3	— 5,8

	p =	40	50	60% NaJ
15°/4°	Кремерс	1,4311	1,5963	1,8062
»	Кольрауш	1,4146	—	—
»	Николь	—	—	—
»	Парабола	14246	—	—
	ds/dt =	— 7,5	— 8,7	— 10,1

[1] Очевидно, что Кремерс мало интересовался слабыми растворами и прямо начинал с довольно концентрированных. Его капитальные работы должны быть восполнены именно для слабых растворов.

Парабола, применимая до 40%, получена из среднего результата; но отдельные наблюдатели здесь мало согласны между собой:

$$NaJ,\ 15°/4°\ \ldots\ s = 9992 + 76{,}35\ p + 0{,}75\ p^2.$$

Данные Кремерса для 50 и 60% заставляют думать, что далее необходима другая парабола.

Как и у предшествующих солей, здесь A почти одинаково, но более, чем у NaCl, а B возрастает при переходе от NaCl к NaBr и NaJ.

§ 132. Растворы KBr, а особенно KJ более изучены, чем натровые соли. Для *бромистого калия* Кремерс в первой своей статье (§ 131) дал:

	c = 11,22	23,48	36,37	51,70	65,29
19°,5/19°,5	d = 1,0755	1,1505	1,2222	1,2995	1,3618
	p = 10,1	19,0	26,7	34,1	39,5

19°,5/19°,5	0°	40°	60°	80°	100°	p
d = 1,1359	v = 0,99487	1,00784	1,01746	1,02881	1,04185	17,4
1,2476	327	854	1825	2924	4142	29,3
1,3407	—	895	1860	2933	4094	37,8

Расширение это менее, чем у NaBr, как для KCl менее, чем у NaCl. Кольрауш (§ 131) определил:

p = 4,99	9,98	20,50	
15°,4 = 1,0351	15°,6 = 1,0738	15°,5 = 1,1626	
p = 29,47	36,15		
14°,3 = 1,2506	15°,2 = 1,3214		

Николь (§ 131): p = 22,04 14,37 8,96

20°/20° d = 1,17968 1,11317 1,06702

Отсюда: =	10	20	30	35% KBr
15°/4° Кремерс	10742	11588	12545	13078
» Кольрауш	10751	11602	12559	13076
» Николь	10749	11609	—	—
» Парабола	10744	11599	12555	13072
15° ds/dp =	80,3	90,5	100,7	105,8
ds/dt =	— 2,5	— 3,6	— 4,6	— 5,1

Данные здесь более согласны между собой, а оттого и парабола оказывается им удовлетворяющею лучше, чем предшествующим бромистым и иодистым металлам.

$$KBr,\ 15°/4°\ \ldots\ s = 9992 + 70{,}15\,p + 0{.}5097\,p^2.$$

Для растворов *иодистого калия* данных еще более.

Кремерс (l. c.) получил:

	c = 22,06	46,17	77,08	112,11	143,88
19°,5/19°,5 =	1,1494	1,2916	1,4480	1,5960	1,7105
	p = 18,1	31,6	43,5	52,9	59,0%

19°,5/19°,5	0°	40°	60°	80°	100°	p	
d = 1,1856	v = 0,99422	1,00843	1,01856	1,03039	1,04388	22,0	— 3,9
1,3445	231	959	2017.	3195	4500	36,0	— 5,5
1,5144	127	1,01016	2090	3247	4487	48.1	— 7,0
1.6822	—	1022	2085	3202	4376	57,6	— 8.3

Г. Шифф (§ 22) определил:

p =	45,04	30,02	20,02	15,01	10.01	5,005
21°/21° d =	1,4829	1.2786	1,1713	1.1232	1,0789	1,0380

Так как данные Шиффа явственно выше всех остальных. то они не введены в расчет параболы. Кольрауш (§ 129) находит:

p =	5,03	10,12	20,0	30.0	40,0	55,0
t/4° s =	1,0369	1,0780	1,1680	1.272	1,396	1,632
t =	16°,5	15°,1	17°.8	20°,0	19°,1	16°,0

Гротриан (§ 124): p = 1.044 5,00

st°/4° 17,6 = 1.0062; 19°,7 = 1,0059; 17°,9 = 1.0363; 20°.2 = 1,0357

Николь (§ 131): p = 23.09 26,00 7,81

20°/20° d = 1,19977 1,12929 1,06127

	p =	10	20	30	40	50	55%KJ
15°/4°	Кремерс	—	11671	12731	13964	15476	16327
»	Кольрауш	10769	11691	12744	13985	—	16328
»	Николь	10782	11694	—	—	—	—
»	Парабола =	10775	11689	12735	13946	15478	16326
	15° ds/dp =	84,9	98,0	111,1	142	164	175
	15° ds/dt =	— 2,5	—3,7	— 4.8	— 6,0	— 7,2	— 7,9

Требуется две параболы, их грань лежит повидимому около $KJ + 15H^2O = 38{,}07\%$. s = 13675.

I KJ. 15°/4° . . . . $s = 9992 + 71{,}72\,p + 0{,}657\,p^2$

II » » . . . . $s = 9992 + 55{,}28\,p + 1{,}089\,p^2$

§ 133. Чтобы облегчить обзор отношения бромистых и иодистых соединений Ca, Sr, Ba и Mg, Zn, Cd сперва приводятся данные для расширения растворов этих солей, исследованных Кремерсом (Pogg. Ann. 1858, т. 105, стр. 360, 1859, т. 108, стр. 115 и 1860, т. III, стр. 60). По его данным определяем: процентное содержание p солей, разность уд. веса при 0° и 40° или $s_0 - s_{40}$ и производную ds/dt [1] при 15°, так как они дают возможность сличения изменений уд. веса разных растворов. [2] Напомним, что объем при 19°,5 Кремерс во всех своих определениях принимает = 1.

---

[1] Эта производная имеет знак минус, который для удобства печати везде отброшен.

[2] Так как s_t можно принять $= s_0 - at - bt^2$, то $s_0 - s_{40} = 40\,(a + b40)$, а 15° $ds/dt = -(a + b60)$, следовательно, зная s_0 определим по $s_0 - s_{40}$ и по ds/dt все расширение, а разделяя ds/dt на s_0 получим модуль расширения.

d 18°,5/18°,5	v 0°	40°	60°	80°	100°	p%	s_0-s_{40}	$15^0/_0\frac{ds}{dt}$
			Бромистый магний:			$MgBr^2$		
1,1561	0,99564	1,00686	1,01531	1,02547	1,03715	16,8	130	3,1
1,2847	451	709	1508	2420	3432	28,0	161	3,8
1,3774	412	714	1480	2332	3249	35,1	180	4,3
1,4748	394	702	1439	2237	3078	41,4	193	4,7
1,5826	398	679	1376	2115	2881	47,8	202	5,1
			Бромистый цинк:			$ZnBr^2$		
1,1849	0,99419	1,00906	1,02052	1,03421	1,05011	18,3	179	4,0
1,3519	120	1,01132	2421	3890	5526	30,9	271	6,5
1,5276	0,98980	1228	2561	4042	5640	43,2	342	8,3
1,7082	913	1268	2608	4066	5623	52,7	402	9,8
1,8525	880	1281	2620	4056	5573	59,1	444	11,9
2,1027	842	1296	2622	4016	5456	68,1	516	12,8
			Бромистый кадмий: [1]			$CdBr^2$		
1,2570	0,99426	1,00872	1,01944	1,03216	1,04665	24,8	154	4,0
1,4430	226	1,01013	2172	3481	4942	37,8	257	6,0
1,6413	—	1122	2341	3690	5157	48,1	—	8,8
			Иодистый магний:			MgJ^2		
1,1982	0,99496	1,00762	1,01697	1,02797	1,04050	20,3	152	3,4
1,4045	310	846	1780	2806	3918	35,7	216	5,2
1,5320	262	859	1772	2753	3794	43,3	244	6,0
1,7192	255	837	1699	2608	3546	52,3	271	6,7
1,8340	—	803	1628	2482	3354	57,1	—	7,1
			Иодистый цинк:			ZnJ^2		
1,2420	0,99403	1,00877	1,01960	1,03249	1,04751	23,1	183	4,2
1,5121	053	1,01157	2461	3914	5522	42,6	318	7,7
1,7871	0,98913	1278	2658	4161	5766	56,3	423	10,3
1,9746	8841	1332	2744	4247	5823	63,5	491	12,0
2,3976	8736	1392	2815	4269	5756	76,0	636	15,8
			Иодистый кадмий:			CdJ^2		
1,3096	0,99461	1,00863	1,01935	1,03218	1,04667	29,3	183	4,1
1,5923	—	1,01027	2198	3523	4995	45,9	—	7,9

[1] Для растворов бромистого и иодистого кадмия Гротриан (§ 124) дает также некоторые, но очень в узком размере температур, сведения об изменении уд. веса. Его числа мы далее приведем.

$d_{15°}^{15°}$	v 0°	40°	60°	80°	100°	p%	$s_0 - s_{40}$	$15\% \frac{ds}{dt}$
			Бромистый кальций:			$CaBr^2$		
1,1406	0,99521	1,00752	1,01671	1,02767	1,04016	15,2	140	2,9
1,2820	308	845	1775	2813	3947	27,4	197	4,8
1,4018	191	900	1845	2853	3917	36,2	240	5,9
1,5160	119	949	1897	2885	3908	43,3	277	6,9
1,6153	085	969	1920	2896	3881	48,8	304	7,6
1,7554	[1]076	965	1909	2866	3822	56,1	331	8,3
			Бромистый стронций:			$SrBr^2$		
1,2059	0,99436	1,00799	1,01748	1,02859	1,04122	20,4	165	3,8
1,4273	217	909	1878	2935	4076	36,2	241	5,9
1,6028	141	952	1930	2953	4034	45,9	290	7,2
			Бромистый барий:			$BaBr^2$		
1,2490	0,99395	1,00823	1,01790	1,02910	1,04178	24,2	178	4,2
1,4710	190	938	1938	3027	4201	39,1	256	6,3
1,6639	097	997	2014	3086	4209	49,0	316	7.8
			Иодистый кальций:			CaJ^2		
1,2377	0,99374	1,00854	1,01851	1,02991	1,04273	23,6	183	4,3
1,4905	111	998	2043	3151	4340	40,9	281	6,9
1,6529	035	1,01043	2099	3187	4303	49,1	331	8,3
1,9168	009	1034	2043	3061	4082	60,4	388	9,8
			Иодистый стронций:			SrJ^2		
1,2342	0,99389	1,00854	1,01866	1,03037	1,04340	22,9	180	4,2
1,4513	166	986	2042	3195	4435	37,6	263	6,4
1,6753	056	1,01052	2130	3255	4425	49,2	334	8,3
1,8783	028	1052	2115	3205	4314	57,3	379	9,4
2,0607	—	1046	2076	3129	4174	63,5	—	10,4
			Иодистый барий:			BaJ^2		
1,3696	0,99256	1,00940	1,01990	1,03164	1,04450	32,4	230	5,5
1,6251	062	1,01059	2154	3323	4541	46,5	324	8,0
1,8526	0,98988	1099	2211	3357	4520	55,8	392	9,8
2,0487	—	1114	2209	3327	4435	62,5	—	11,0

[1] Для этого раствора $CaBr^2$ (равно как для 60,4% CaJ^2) производная ds/dt уменьшается при переходе от 15 к 20°, а не увеличивается, как в других растворах и в воде. Такое же явление существует для ртути, для крепкой серной кислоты и нек. др. жидкостей.

Для того чтобы уяснить некоторые стороны предмета: 1) привожу данные того же Кремерса (Pogg. Ann. 1861, т. 114, стр. 41) для расширения воды, располагая их точно так, как и предшествующие:

1,0000 | 0,99845 1,00612 1.01530 1,02722 1,04135 | 0% | 76,5[1] | 1,5

2) представляю, для примера, полные выражения изменения уд. веса первых двух растворов бромистого кадмия, разочтенные по данным Кремерса, подобно тому как в § 98. Сличая с расширением воды, видно, что объемы этих растворов, как у NaCl (§ 10) и многих других растворов, *более* чем объемы воды при той же температуре. А для того чтобы сличение было более полным, рассчитываем модули расширения при 0°, 20°, 60° и 100°.

% $CdBr^2$	$s_t/4° = s_0 - Dt - Et^2$		0°	20°	60°	100°
24,8	12618—3,05 t—0,0325 t^2	$10000\,k =$	2,4	3,5	5.5	7,6
37,8	14518—5,20 t—0,0276 t^2		5,2	6,3	8.5	10,7

Так как модуль расширения $k = -ds/(s_0 dt)$, а s_0 для воды очень близко к 1, то для нее $k = -ds/dt$, следовательно 10000 k для нее (§ 12) при 0° = — 0,65, при 20° = 2,1, при 60° = 5,2 и при 100° = 7,1, а потому для растворов, подобных $CdBr^2$, определитель расширения не только при низких температурах выше водного, но и при высших температурах, следовательно, нет от 0° до 100° температуры, при которой k для воды и раствора одинаков (§ 17). 3) Другой тип представляют растворы, подобные $MgBr^2$, для которых объемы при 100° менее, чем для воды (1,041), но и для них при низших температурах объемы более, чем для воды. Разность зависит только от того, что для подобных растворов ниже 100° лежит та характерная температура, при которой определитель расширения раствора приравнивается с водным. Для примера представляю полное расширение двух крайних растворов бромистого магния:

% $MgBr^2$	$s_t = s_0 - Dt - Et^2$		0°	20°	60°	100°
16,8	11593—2.4 t—0,0225 t^2	$10000\,k =$	2,1	2,9	4,5	6,1
47.8	15896—4,95 t—0.0044 t^2		5,0	5,1	5.5	5.8

Здесь явление то же, что для растворов NaCl (гл. II) или для растворов серной кислоты (гл. III), тогда как растворы первого рода отвечают растворам спирта или других сильно расширяющихся веществ. Это различие выступает, сравнивая вышеприведенные соединения магния с соединениями Zn и Cd, или, напр., $SrBr^2$ с SrJ^2. Очевидно, что на расширение соляных растворов имеет влияние не только металл, но и галоид, и что соединения Li или Mg расширяются слабее, чем Na или Zn, а соединения Cl слабее, чем Br, а эти менее, чем иодистые. Однако при равных процентных содержаниях растворы бромистых Ca, Sr и Ba имеют почти тождественные ds/dt при 15°—20° и притом очень близкие к тем же величинам, отвечающим хлористым Ca, Sr, Ba. Иоди-

[1] По совокупности новых данных (§ 12) эта разность = 75,1.

стые их соли дают ds/dt немного больше. Этот предмет, полный большого самостоятельного интереса, рассматривается мною здесь лишь попутно, и быть может я обращусь к нему в другом исследовании. Теперь же замечу, что вес частицы не имеет прямого и общего влияния на величину расширения растворов, что особенно ясно видно, если сравнить близкие по частичному весу вещества, напр., $CdBr^2 = 272$ с $MgJ^2 = 278$, или $BaBr^2 = 277$ с $CaJ^2 = 294$. Если во втором сравнении еще есть близость чисел, то в первом ее вовсе нет, потому что растворы $CdBr^2$ расширяются более, чем вода или относятся к первому разряду растворов, а MgJ^2 ко второму.

Числа двух последних столбцов, назначенных для практического пользования ими при поправке уд. веса на температуру раствора, [1] представляя в известной форме полные данные для изменения расширения растворов, показывают ясно, что соляные растворы, как спиртовые (§ 88), представляют производную ds/dt, изменяющуюся параболически в зависимости от перемены состава. Так, напр., для растворов $MgBr^2$ разность $s_0 - s_{40}$ (а она равна 40 ds/dt при 20°) или Δ изменяется по параболе: $\Delta = 75 + 3{,}67\,p - 0{,}0205\,p^2$. Но подобные параболы для всех упомянутых растворов столь близки к прямым линиям, что в практическом применении можно считать с достаточной точностью зависимость прямолинейною, особенно для получения промежуточных значений. Так для слабых растворов, которые не исследованы Кремерсом, можно получить с достаточной достоверностью значения ds/dt, судя по величине этой производной для воды (при 15° = — 1,5, при 20° = 2,1) и для слабейшего из наблюденных растворов. Последнее замечание, которое считаю необходимым сделать, состоит в том, что по мере увеличения концентрации рассмотренных растворов производная ds/dt, быстро возрастающая у воды с температурой, становится более постоянною. Так, напр., для воды при 15° = — 1,5, при 20° = — 2,1, а для 30,9% раствора $ZnBr^2$, при 15° = — 4,0, при 20° = — 4,5, для 68,1% раствора при 15° = — 12,8, при 20° = — 12°,9. Следовательно, здесь повторяется то же, что мы видели как для растворов NaCl (§20), так и в растворах спирта (§ 88), потому что в этих последних величина E по мере увеличения концентрации приближается к нулю. А потому большое непостоянство ds/dt водяных растворов очевидно зависит от содержания воды, и мне кажется, что дальнейшею подробною разработкою предмета возможно уяснить причину этого непостоянства.

§ 134. Кремерс (Pogg. Ann. 1858, т. 104, стр. 133 и в мемуарах, упомянутых в § 133) дал плотности d при 19°,5/19°,5 для $MgBr^2$.

c =	12,2	20,2	24,5	38,3	38,9	64,22	88,6	91,5
d =	1,0965	1,1561	1,1864	1,2811	1,2847	1,4386	1,5693	1,5826
p =	10,9	16,8	19,7	27,7	28,0	39,1	47,0	47,8

[1] Величина ds/dt при 15° прямо дает изменение уд. веса на 1° около 15°, и величина $s_0 - s_{40}$ дает при делении на 40 значение ds/dt при 20°, а около этих температур и производятся определения уд. веса.

Для *бромистого цинка* есть два ряда определений:

(A)	c =	20,6	42,6	91,4	150,3	224,7	318,3
	d =	1,1715	1,3270	1,6101	1,8797	2,1441	2,3914
	p =	17,1	29,9	47,8	60,0	69,2	76,1% $ZnBr^2$
(B)	c =	22,4	44,6	76,0	111,2	144,4	213,0
	d =	1,1849	1,3519	1,5276	1,7082	1,8525	2,1027
	p =	18,3	30,9	43,2	52,6	59,1	68,1

Так как оба ряда наблюдений относятся к растворам почти одинаковой концентрации, то я воспользовался ими для суждения о степени точности определений Кремерса. Для этой цели оба ряда интерполированы отдельно, и они дали:

	p = 20	30	40	50	60% $ZnBr^2$
(A)	d = 1,2068	1,3372	1,4856	1,6520	1,8797
(B)	d = 1,2060	1,3392	1,4841	1,6548	1,8778

Разность достигает до ± 28, а так как ds/dp здесь около 150, то разность уд. весов ограничивается 0,2%, а следовательно, вероятно не превосходит 0,5%. А потому парабола должна приближаться к среднему выводу с точностью до 0,3% или до ± 40, и надо думать, что не более как такова точность в процентах определений Кремерса, касающихся большинства вышеприведенных галоидных солей. Причину погрешности, доходящей до 0,3, даже вероятно до 0,5%, нельзя искать в определении плотностей и их изменений от температуры, а должно видеть в способах приготовления и анализа. Сам Кремерс видел погрешности от этого происходящие и не раз в продолжение своего капитального и продолжительного исследования возвращался к их рассмотрению.

Так, напр., в Pogg. Ann. 1859 (т. 108, стр. 140) он прямо указал, что его бромистый цинк был по способу приготовления не вполне чист, а именно, на 100 эквив. соли он содержит 104,2 эквивалента цинка. В некоторых случаях однако вероятно существуют погрешности, превосходящие вышеуказанные.

Для *бромистого кадмия* Кремерс получил:

	c = 29,8 p=23,0;	c = 64,9 p=39,4;	c = 94,1 p = 49,0
19°,5/19°, 5	d = 1,2337	1,4690	1,6496

Для той же соли Гротриан (§ 124) определил s при t°/4°:

%$CdBr^2$ =	1,01	5,07	10,10
	17°,7 = 1,0073	18°,4 = 1,0436	17°,9 = 1,0916
	20°,0 = 1,0069	20°,1 = 1,0430	19°,8 = 1,0910
%$CdBr^2$ =	20,11	29,95	42,99
	17°,9 = 1,2004	17°,8 = 1,3289	17°,7 = 1,5466
	20°,3 = 1,1995	19°,8 = 1,3278	19°,8 = 1,5449

Для *иодистого магния* Кремерс [1] дает при 19°,5/19°,5 d:

c = 14,2	25,5	28,5	48,6	70,6	100,5	109,6	133,1
d = 1,1121	1,1982	1,2185	1,3563	1,4945	1,6622	1,7192	1,8340
p = 12,4	20,3	22,2	32,7	41,4	50,1	52,3	57,1

Для *иодистого цинка* ZnJ^2 он же дает:

c = 21,5	30,0	46,4	85,0	126,3	129,0	232,0	316,6
d = 1,1715	1,2340	1,3486	1,5780	1,7815	1,7871	2,1853	2,3976
p = 17,7	23,1	31,8	46,0	55,8	56,3	69,0	76,0%

Для *иодистого кадмия* Кремерс дает:

	c =	21,4	43,7	88,5
19°,5/19°,5	d =	1,1681	1,3286	1,6139
	p =	17,7	30,4	47,% CdJ^2

Для той же соли Гротриан (l. c.) определить:

p = 1,017	4,87	10,03	14,67	19,54
17°,4 = 1,0074	20°,6 = 10402	19°,4 = 10880	21°,9 = 1,1341	18°,7 = 1,1888
20°,4 = 1,0068	23°,6 = 10390	23°,3 = 10868	28°,5 = 1,1321	22°,7 = 1,1872

p = 29,60	40,03	44,13
18°,7 = 1,3168	17°,8 = 1,4822	17°,3 = 1,5581
24°,7 = 1,3139	24°,3 = 1,4781	22°,3 = 1,5544

Р. Э. Ленц (Mémoires de l' Ac. des Sciences S-t Pétersb. 1882, T. XXX № 39), состав выражает q′ числом граммовых частиц на литр раствора при 18°, и я думаю, хотя мне осталось не ясным, что уд. веса растворов даны при 18°/4° в пустоте:

q′ = 0,2468,	p = 8,40;	q′ = 0,5016,	p = 16.11;	q′ = 0,9731,	p = 27,34
s 18°/4° = 1.075		1,139		1,303	

Для того, чтобы сличить показания трех наблюдателей, я определил для 27,34% CdJ^2 уд. веса при 18°/4° по данным Кремерса и Гротриана, оказались интерполированием уд. веса: 1,286 и 1,287. Они столь значительно отличаются от числа, найденного Р. Э. Ленцем, что я не считаю возможным принять его данные, замечу, что они получены лишь попутно при исследовании гальванопроводности растворов, а показания Кремерса и Гротриана между собой близки. Приведя данные Гротриана к 20° на основании его же определений изменения уд. веса и интерполируя, получаем:

---

[1] Часть этих определений сделана в 1858, другая в 1860 при определении расширения. Но тогда часть изученных растворов служила только для определения уд. веса и расширения, а состав этих растворов найден интерполяцией. Такие растворы я здесь в расчет не ввожу.

p =	5	10	20	30	40	45% CdJ^2
20°/4° s =	10415	10876	11932	13219	14801	15706
15°/4° s =	10426	10888	11948	13241	14834	15745
Парабола	10420	10888	11948	13240	14842	15741
15°ds/dp =	89,6	97,8	114,2	147	173	186
15°ds/dt =	—1,8	—2,2	—2,8	—4,2	— 6.6	—7,7

Для перехода от 20° к 15° применены числа предшествующего параграфа, считая изменение ds/dt пропорциональным p в пределе отдельных парабол. Так разочтены и ds/dt при 15°, приведенные в этой таблице. Оказалось необходимым применить две параболы, гранью которых служит соединение $CdJ^2 + 60H^2O = 25{,}31\%$ CdJ^2, уд. вес которого при 15°/4° = 12577.

I CdJ^2 15°/4° . . . $s = 9992 + 81{,}4\,p + 0{,}82\,p^2$
II » » . . . $s = 9992 + 69.25\,p + 1.30\,p^2$

Из сопоставления видно, что расчет по двум параболам совершенно отвечает наблюдениям. И надо думать, судя по стройности данных, что исследование Гротриана для CdJ^2 соответствует в большей мере действительности, чем большинство данных Кремерса для рассматриваемых галоидных солей. Не подлежит сомнению, что все галоидные соли цинка и кадмия в растворах выражаются двумя параболами. Так для бромистого цинка пределом парабол служит соединение $ZnBr^2 12H^2O$. Что же касается до растворов $MgBr^2$ и MgJ^2, то хотя для хлористого магния можно было ограничиться (§ 117) одною параболою, для бромистого и иодистого, судя по данным Кремерса, необходимо принять две параболы. Хотя параболы для всех вышеупомянутых солей по данным Кремерса мною найдены, но так как в основных данных есть без сомнения довольно значительная погрешность, то я не считаю надобным приводить их все. И лишь для примера остановлюсь над бромистым цинком, взяв среднее для обоих рядов (A) и (B):

p =	10	20	30	40	50	60	70
15°/4° s =	10939	12065	13389	14860	16550	18807	21786
Парабола =	10938	12066	13376	14868	16542	18904	21684
15°/ds/dp =	104	122	140	158	176	260	297
15°ds/dt =	—2,5	—4,4	—6,3	—7,9	—9,3	—11,1	—12,8

Параболы I и II имеют гранью $ZnBr^2 12H^2O = 51{,}02\%$ $ZnBr^2$, и этому соединению отвечает 15°/4° s = 16723.

I $ZnBr^2$, 15°/4° . . . $s = 9992 + 85{,}54\,p + 0{,}909p^2$
II $ZnBr^2$ » . . . $s = 9992 + 37{,}53\,p + 1{,}850\,p^2$

Разность расчета от наблюдения не превосходит 0,4%, а потому в пределе погрешностей параболы удовлетворяют наблюдению, и наблюдения вероятно не удаляются от действительности далее ± 0,5%, но так как производные достигают до 300, то в удельном весе получаются отступления значительные, что и заставляет меня отказаться от при-

ведения параболических формул для большинства рассматриваемых галоидных солей.

§ 135. Но я считаю необходимым особо остановиться на растворах двойной соли *иодистого кадмия и калия*, K^2CdJ^4, уд. вес которых определен Гротрианом (§ 124), притом при двух температурах,[1] что дает возможность узнать ds/dt и получить s 15°/4°, что и сделано в прилагаемом своде:

p = 1,006	5.04	10,14	15,11%
17°,7 = 1.0066	16°,6 = 1,0390	18°,1 = 1,0821	17°,7 = 1,1281
19°,9 = 61	19°,8 = 383	19°.7 = 817	19°,5 = 1275

25,25	34,96	45,12% K^2CdJ^4
17°,5 = 1.2340	17°,9 = 1.3553	17°,9 = 1,5086
19°,7 = 2329	19°,4 = 3540	19°,8 = 5072

Отсюда находим:

p =	5	10	15	25	35	45%
15°/4° s =	10389	10817	11281	12325	13577	15093
Парабола	10388	10818	11285	12325	13574	15089
15° ds/dp =	82,6	89,8	96,9	111,2	140	162
15° ds/dt =	—2.2	—2.9	—3,6	—5,0	— 6 5	— 7,9

Легко видеть, что одной параболы недостаточно, но до 25% очень точно применима парабола:

$$\text{I } K^2CdJ^4,\ 15°/4° \ldots s = 9992 + 75{,}47\ p + 0{,}714\ p^2.$$

Так как в промежутке от 25% до 35% наблюдений нет, то я считал возможным принять пересечение I и II около 30%, соединение же $K^2CdJ^4 + 90H^2O$ требует 30,11%, а потому пока нет более подробных исследований изменений плотности, чем наблюдения Гротриана, можно допустить здесь грань II параболы. Этому соединению отвечает s = = 12912, а II парабола тогда есть следующая:

$$\text{II } K^2CdJ^4,\ 15°/4° \ldots s = 9992 + 63{,}85p + 1{,}100p^2.$$

Особый интерес растворы двойных солей представляют при сличении их с растворами составляющих солей, здесь KJ и CdJ^2. Для удобства сличения разочтем по предшествующей I параболе уд. вес частичного раствора, считая ее частичный вес самой соли = 698 и означая через v частичный объем раствора:

$$K^2CdJ^4 + 400H^2O = 8{,}84\%\ 15°/4°\ S = 1{,}0715\ v = 7370{,}8$$

Точно также рассчитываем для иодистого калия и кадмия определенные растворы:

$$KJ + 100H^2O\ 8{,}45\%\ 15°/4°\ s = 1{,}0645\ v = 1847{,}0$$
$$CdJ^2 + 200H^2O\ 9{,}23\%\ 15°/4°\ s = 1{,}0813\ v = 3667{,}8.$$

[1] Автор дает и сотые доли градуса, но они влияют лишь на такие доли уд. веса, которые не определяются обычными способами.

Если взять количество растворов, формулами выражаемое, а именно, $CdJ^2 + 200H^2O$ и $2(KJ + 100H^2O)$, то при смешении получится раствор двойной соли $K^2CdJ^4 + 400H^4O$. При этом из $3667{,}8 + 2 \cdot 1847{,}0$, или из 7361,8 объема произойдет 7370,8 объема, т. е. наступает расширение = 9,0 объемам. Оно подобно тому расширению, которое отвечает нейтрализации кислот щелочами, и смысл его, надо думать, тот же (§ 7). Я не умножаю числа отдельных растворов подобного рода, но считаю полезным обратить внимание на то, что в данном случае для двойной соли и для отдельных простых солей замечается такое отношение, что двойная соль имеет почти средние свойства составных своих частей. Так для K^2CdJ^4 коэффициенты I параболы (у всех этих солей 2 параболы) A и B (75,5 и 0,71) почти средние между соответственными коэффициентами CdJ^2 (81,4 и 0,82) и KJ (71,7 и 0,66), а потому и производные также имеют почти средние величины при равных процентах и те самые уд. веса. Даже грань I и II у KJ=38,6%, у $CdJ^2 = 25{,}3\%$, а у двойной соли промежуток 30,1%; причину этого между прочим должно искать мне кажется в том, что вес CdJ^2 (366) и 2KJ (= 332), между собой дающих двойную соль,—почти одинаков.

Мы видели (§ 102), что для растворов HJ потребовалось две параболы и во II—A менее, а B более, чем в I. То же явление наблюдается для растворов многих иодистых (частию бромистых) металлов. Для растворов KBr одна парабола, как для HBr, а для KJ две, как для HJ, и даже грань отвечает одинаковому составу + $15H^2O$. Для CdJ^2 и для двойной соли K^2CdJ^4 опять требуется две параболы. Вероятно с течением исследований — здесь окажется та простота и правильность, какие теперь напрасно было бы искать, по причине малой проверенности существующих данных.

§ 136. Для бромистых и иодистых щелочно-земельных металлов существуют систематические определения только одного К р е м е р с а (*Pogg. Ann.* 1856, т. 99, стр. 25, 445; 1858, т. 103, стр. 57 и § 133): плотности d при $19^{\circ}.5/19^{\circ}.5$.

$CaBr^2$:	c =	17,65	35,43	55.91	77,04	102.56	127.6		
	d =	1.1386	1,2660	1,3983	1.5214	1.6517	1.7554		
$SrBr^2$:	c =	16,15	33,05	49,51	69,57	98,13			
	d =	1.1327	1,2620	1.3784	1.5106	1,6809			
$BaBr^2$:	c =	17,81	38.83	60 92	81,97	104.68			
	d =	1,1440	1.3005	1,4507	1,5816	1,7115			
CaJ^2:	c =	24,3	30.8	52,7	82,4	96,6	106,6	161,2	
	d =	1,1854	1,2377	1.3786	1,5558	1.6529	1,6845	1,9594	
SrJ^2:	c =	27.5	29,6	58,4	89.9	96,9	127,9	156,9	174 3
	d =	1,2160	1,2342	1,4329	1,6269	1.6753	1.8349	1.9725	2.0607
BaJ^2:	c =	27,0	47.8	53,8	85,8	115,6	126,4	146,0	
	d =	1,2157	1,3696	1,4099	1,6186	1.7953	1.8526	1,9535	

Для приготовления этих растворов Кремерс брал растворы галоидных кислот, полученных при действии сероводорода на бром и иод и насыщал их затем углекислыми солями. Анализ показал, что на 100 эквив. иода получилось в растворе 103,5 эквив. Ca, 101 Sr и 100,8 Ba,

т. е. растворы содержали основные соли, а от того истинные уд. веса будут вероятно немного выше наблюденных. Вообще говоря, и в этом ряде солей, как в предшествующем, должно подозревать немалую погрешность. Тем не менее этот ряд солей вероятно все же точнее определен, чем предшествующий. Относя к 15°/4° (§ 133) находим, напр., для иодистого бария:

p =	20	30	40	50	60%	BaJ^2
19°,5/19°,5 d =	1,1996	1,3339	1,4872	1,7050	1,9720	
15°/4° s =	11694	13341	14877	17061	19736	
Парабола	12013	13339	14875	17054	19746	
15° ds/dp =	122	144	166	236	288	
15° ds/dt =	—3,9	—5,2	—6,4	—8,5	—10,6	

Две параболы и здесь необходимы. Грань около $BaJ^2 + 30H^2O$ = = 42,0%, когда s = 15208.

I BaJ^2. 15°/4°... $s = 9992 + 80{,}0\,p + 1{,}052\,p^2$
II BaJ^2 ... $s = 9992 + 34{,}64\,p + 2{,}132\,p^2$

Соответствие расчета с опытом здесь зависит вероятно главнейшим образом от того, что соль была чище остальных, тем более, что и иод с давних пор получается сравнительно более чистым, тогда как бром прежде обыкновенно применялся плохо очищенный. Оттого для бромистого бария уже нет столь большого согласия расчета с наблюдением ,и я считал возможным привести только тысячные, а не десятитысячные доли уд. веса: [1]

p =	10	20	30	40	50%	$BaBr^2$
19°5/19°,5 d =	1,090	1,198	1,330	1,484	1,675	
15°/4° s =	10895	11980	13300	14845	16760	
Парабола =	10879	11988	13320	14876	16655	
15° ds/dp =	100	122	145	167	189	
15° ds/dt =	—2,6	—3,7	—5,0	—6,4	—7,9	

Можно принять здесь и одну параболу:

$BaBr^2$ 15°/4°... $s = 9992 + 77{,}7\,p + 1{,}115\,p^2$.

если допустить возможность погрешности, доходящей до 0,6%. А так как подобная неуверенность в числах влечет за собой неуверенность вывода, то я предпочитаю ограничиться BaJ^2 и $BaBr^2$ особенно потому, что для солей Ca и Sr анализы Кремерса уже указывают не малые погрешности.

Присовокупим сюда еще данные Гротриана (§ 124) для двух растворов *бромистой ртути* $HgBr^2$:

p =	0,233	0,422%	$HgBr^2$.
18°,0 = 1,0007,7;	20°,9 = 1,0001;	18°,2 = 1,0025,	20°,4 = 1,0020

[1] Вероятно погрешности доходят до сотых уд. веса.

§ 137. Соответственно с тем, что в § 128 было дано для хлористых металлов, приводим значение уд. весов для соединения частиц иодистых и бромистых металлов с $200H^2O$. Для тех солей, для которых в предшествующих параграфах не дано парабол, напр., $MgBr^2$, $ZnBr^2$, параболы находились по растворам наименьшей концентрации и вводились все необходимые поправки для приведения к 15°/4°. Однако, здесь я привожу не 4, а только 3 десятичных. Для $CdBr^2$ и CdJ^2 взяты данные Гротриана, потому что он дает уд. веса слабых растворов, каких нет у Кремерса.

$+ 200H^2O$	15°/4° s	p	$+ 200H^2O$	15°/4° s	p
$HBr = 81$	1,0136	2,20	$HJ = 128$	1,0238	3,43
$LiBr = 87$	1,0151	2,36	$LiJ = 134$	1,0241	3,59
$NaBr = 103$	1,0203	2,76	$NaJ = 150$	1,0309	4,00
$KBr = 119$	1,0222	3,20	$KJ = 166$	1,0321	4,41
$MgBr^2 = 184$	1,040	4,86	$MgJ^2 = 278$	1,059	7,17
$CaBr^2 = 200$	1,044	5,26	$CaJ^2 = 294$	1,061	7,55
$ZnBr^2 = 225$	1,0526	5,88	$ZnJ^2 = 319$	1,068	8,14
$SrBr^2 = 247$	1,056	6,42	$SrJ^2 = 341$	1,077	8,65
$CdBr^2 = 272$	1,0626	7,03	$CdJ^2 = 366$	1,0813	9,23
$BaBr^2 = 297$	1,065	7,62	$BaJ^2 = 391$	1,0877	9,80

В большинстве приведенных удельных весов есть вероятно погрешность в тысячных долях удельного веса. Тем не менее и здесь очевидно, что по мере возрастания частичного веса солей данного галоида — возрастает и удельный вес их раствора $MX^n + 200H^2O$. Притом степень возрастания для соединений Br и J почти такая же, как у хлористых металлов, другими словами, при равных частичных весах уд. веса почти те же, но вообще у бромистых чаще немного ниже, чем у хлористых, а у иодистых еще ниже. Так, напр., частичный вес $MgBr^2$ почти равен с частичным весом $CdCl^2$, а уд. вес частичного раствора первой соли около 1,040, второй 1,043; таково же отношение между MgJ^2 и $CdBr^2$. Таким образом галоид очевидно влияет на уд. вес своими свойствами помимо веса своего атома. Наибольший интерес заслуживает при дальнейшем исследовании предмета изучение отношений таких металлов, как K, Rb, Cs в соединении с Cl, Br, J и т. п., случаи, где встретятся разносоставленные частицы с одним и тем же частичным весом. Теперь же, за недостатком более отчетливых данных, я считаю невозможным более останавливаться над сличением галоидных солей и только коснусь здесь тех немногих данных, какие мне известны по отношению к фтористым и синеродистым металлам.

§ 138. Только для *фтористого калия* Кольрауш (§ 129) дал систематические сведения:

p =	6,91	12,24	22 51	33 58	39,97
t°/4°s =	1,0570	1,1024	1,2000	1,3062	1,3760
t =	19°,6	18°,3	17°,5	18°,7	20°,5

Для приведения к 15° взяты числа от растворов NaCl при равном процентном содержании, а затем интерполированием получено:

p =	5	10	20	30	40% KF
15°/4° s =	10419	10852	11782	12737	13787
Парабола	10414	10851	11765	12737	13764

Одна парабола повидимому достаточна:

$$KF,\ 15°/4° \ldots s = 9992 + 83{,}03p + 0\ 282p^2$$

Оба коэффициента A и B в этой параболе более, чем у KCl (§ 119), следовательно, и уд. веса при тех же p для растворов KF выше, чем для KCl. Уд. вес $KF + 200H^2O$ получится, считая KF = 58 (p = 1,58), 15 /4° s = 10124. Он вышел более, чем у эквивалентных растворов NaCl и KCl. Этого можно было ждать, принимая во внимание, что растворы бромистых и иодистых металлов при одинаковом частичном весе имеют меньший уд. вес. Если же считать частицу фтористого калия удвоенной, то частичный раствор $K^2F^2 + 200H^2O$ (p = 3,11) имеет уд. вес 1,0253 больший, чем соответственный раствор $CaCl^2$, но меньший, чем $MnCl^2$, что и отвечает частичному весу $K^2F^2 = 116$ большему чем $CaCl^2 = 111$, но меньшему чем $MnCl^2 = 126$.

Мы видели выше (§ 130), что раствор NH^4F имеет больший уд. вес чем эквивалентный ему раствор NH^4Cl. То же должно сказать и о растворе фтористого калия не только по определениям Кольрауша, но также Фавра и Вальсона (l. c.), которые дают сверх того для раствора *фтористого натрия*, содержащего на 1000 *г* воды 42 *г* NaF плотность (15°/15°?) 1,0365; тогда как для эквивалентного раствора NaCl те же авторы дают плотность 1,0396. Здесь плотность раствора хлористого металла более чем фтористого. Без дальнейших исследований в области растворов фтористых металлов — нельзя определить, зависит ли указанное различие от погрешностей определений или от природы дела.

Не более богата научная литература данными и для растворов синеродистых металлов. Кольрауш (l. c.) дал для *синеродистого калия* два определения:

	p = 3,27	6,50
t°/4° s:	15°,3 = 1,0155	15°,8 = 1,0313

По ним можно принять 15°/4° s = 9992 + 50 p, но конечно, только для очень ограниченной концентрации и с достоверностью незначительною. А между тем соль эта находит не малое практическое применение, и ее растворы имеют большой теоретический интерес для сравнения с растворами как KHO и HCN, так KCl и др. Ныне очевидно только, что эквивалентные растворы KCN много легче, чем KCl, потому что для раствора $KCN + 200H^2O$ получаем (p + 1,77) s = = 1,0081 (для KCl 1,0121). Это соответствует тому, что и растворы солей аммония имеют сравнительно малую плотность. А это может зависеть не только от сложности содержащихся в этих солях остатков, но и от природы элементов (N, H, C), их образующих. Дальнейшие

исследования могут решить эти вопросы с полной уверенностью, а теперь можно только гадательно предполагать совокупность обоих влияний.

Из растворов синеродистых металлов еще известны данные Ш и ф ф а (§ 22) для *железисто-синеродистого калия* и для соли Гмелина. Для первой состав растворов Шифф выражает процентным p′ содержанием кристаллической соли $K^4FeC^6N^6 + 3H^2O$.

p′ =	2,12	4,25	6,4	8,5	12,8	19,1
15°/15°d =	1,0121	1,0243	1,0380	1,0512	1,0786	1,1211

Вводим поправку на взвешивание в воздухе, приводим к 15°/4° и интерполируем:

p′ =	5	10	15	20% $K^4FeC^6N^6 3H^2O$
15°/4° s =	10281	10596	10920	11259
Парабола	10283	10592	10918	11262

Расчет сделан по параболе:

$$K^4FeC^6N^6 3H^2O \ldots s = 9992 = 56{,}5p' + 0{,}35p'^2.$$

Чтобы сделать более удобным сличение с растворами KCN и соли Гмелина, даем выражение и для безводной соли. 100 ч. водной соли содержит 87,2% безводной, а потому для безводной соли:

$$K^4FeC^6N^6,\ 15°/4° \ldots s = 9992 + 64{,}7p + 0{,}46p^2.$$

Для соли Гмелина или *железно-синеродистого калия* Шифф получил:

p =	3,06	6,1	9,2	12,2	18,33	27,5
13°/13°d =	1,0158	1,0320	1,0492	1,0668	1,1026	1,1630

Для перевода к 15° взяты числа KCl, которые, вследствие незначительности поправки, вероятно не окажут существенного влияния на вывод:

p =	5	10	15	20	25% $K^3FeC^6N^6$
15°/4° s =	10256	10537	10827	11132	11461
Парабола	10256	10535	10828	11136	11458

Парабола удовлетворяющая данным:

$$K^3FeC^6N^6,\ 15°/4° \ldots s = 9992 + 51{,}42p + 0{,}288p^2.$$

Так как оба коэффициента (A и B) этой параболы менее чем предшествующей, то растворы красной соли при равном содержании легче чем желтой. Раствор желтой соли + $200H^2O$ имеет уд. вес (p = 9,27) 1,0631, а раствор красной соли (p = 8,42) 1,0445, т. е. первая соль представляет низший уд. вес в эквивалентном растворе, содержащем то же количество воды и железистого синерода ,но большее количество калия сравнительно с красной солью Гмелина, и при том объем раствора желтой соли (3732) менее объема красной (3764), так что прибавление калия увеличивает уд. вес и уменьшает уд. объем раствора.

Боблово. 1887, июль.

ГЛАВА VIII

РАСТВОРЫ КИСЛОРОДНЫХ СОЛЕЙ

§ 139. Исследования этих растворов сравнительно не обширны, и множество существующих пробелов не только часто не позволяет сделать уверенных обобщающих выводов, но и составляет чувствительный недостаток для техники. Так мне неизвестно определений для растворов таких солей, как $KMnO^4$, Na^2SnO^3, $NaHCO^3$, растворимое стекло и т. п., а также нет определений уд. веса растворов ни для одной соли висмута или урана, ни для одной соли сероводорода, или азотистой, сернистой кислот и т. п. Наиболее данных существует для солей серной и азотной кислот. Их мы и рассмотрим подробнее; для других же солей я сделаю лишь свод того, что в этом отношении известно, считая рановременным обсуждение предмета, имеющего весьма скудный запас опытных исследований. И делаю этот свод лишь для того, чтобы указать существующие пробелы, которые предстоит восполнить будущим исследователям на пользу техники и теории растворов. Известные мне данные я располагаю по металлам.

Из солей лития Кремерс (Pogg. Ann. 1861, т. 114, стр. 41) и Кольрауш (§ 129) изучили растворы *сернолитиевой соли*. Первый дает:

	c = 7,4	15,3	22,6	29,4
19°,5/19°,5	d = 1,0599	1,1178	1,1667	1,2081
	p = 6,9	13,3	18,4	22,7

Расширение растворов (при 19°,5 v = 1) также определено им:

19°,5/10°,4	0°	40°	60°	80°	100°
d = 10544 v =	0,99656	1,00660	1,01539	1,02632	1,03905
10983	573	668	1512	2531	3707
11780	533	642	1407	2305	3317

19°,5/10°,4	p	ds/dt 15°
d = 10544	6,6	— 2,2
10983	11,5	— 2,7
11780	19,7	— 3,1

Кольрауш определил:

p = 5,00	9,93% Li^2SO^4
15°/4° s = 1,0430	15°,7/4° s = 1,0896

	p =	5	10	15	20% Li^2SO^4
Кремерс	15°/4° =	10424	10872	11334	11815
Кольрауш	» =	10430	10904	—	—
Парабола	» =	10431	10880	11339	11808
15° ds/dp	=	89	91	93	95
15° ds/dt	=	—2,0	—2,6	—2,9	—3,2

Соответственная парабола:

$$Li^2SO^4,\quad 15°/4° \ldots s = 9992 + 86{,}8p + 0{,}200p^2.$$

Как у LiCl здесь расширение не велико, а производная ds/dp довольно значительна, но мало изменяется при перемене состава.

Кремерс (l. c.) исследовал также *азотнолитиевую соль* и притом часть растворов определял, взвешивая Li^2SO^4, а другую прямо испарением в струе воздуха при 150°.

	c = 12,7	14,2	26,4	40,6
19°,5/19°,5	d = 1,0689	1,0769	1,1336	1,1930
	p = 11,3	12,4	20,9	28,9

	c = 41,8	54,8	77,4	79,4
19°,5/19°,5	d = 1,1967	1,2449	1,3154	1,3194
	p = 29,5	35,5	43,6	44,3

19°,5/19°,5	0°	40°	60°	80°	100°
d = 1,0769	v = 0,99420	1,00836	1,01827	1,02984	1,04302
1,1346	242	939	1976	3117	4378
1,1930	133	1,01008	2059	3193	4415
1,2550	064	1041	2113	3237	4417
1,3154	—	1073	2145	3266	4428

19°,5/19°,5	p	15° ds/dt
d = 1,0769	12,4	— 3,5
1,1346	21,1	— 4,6
1,1930	28,9	— 5,4
1,2550	31,7	— 6,1
1,3154	43,6	— 6,8

p =	10	20	30	40	%$LiNO^3$
15°/s =	10605	11274	12020	12865	
Парабола =	10602	11281	12030	12850	
ds/dp =	64	71	78	85	
ds/dt =	—3,2	—4,5	—5,7	—6,5	

$$LiNO^3, 15°/4° \ldots s = 9992 + 57{,}45p + 0{,}350p^2.$$

Для той же соли есть определение, произведенное пр. **Канонниковым** (Ж. Р. Ф.-Хим. Общ. 1884, стр. 122) при исследовании светопреломляющей способности литиевых соединений. Он получил для раствора, содержащего 14°,06% $LiNO^3$ при 23°,7/20° d = 1,08549,

что дает 15°/4° S = 10871, а по параболе 10869, следовательно это наблюдение согласуется с Кремерсовыми.

Тот же наблюдатель определил:

Муравьино-литиевая соль	$CHLiO^2$,	8,64%.	d 23°,8/20° = 1,04280
Щавелево » »	$C^2Li^2O^4$.	3,31%.	d 21°,6/20° = 1.02510
Янтарно » »	$C^4H^4Li^2O^4$.	8,58%,	d 23°,0/20° = 1,01876
Винно » »	$C^4H^4Li^2O^6$,	8,56%,	d 23°,0/20° = 1,05493

Этими наблюдениями можно будет воспользоваться при дальнейшем изучении предмета, а теперь только заметим, что прибавка кислорода при переходе янтарной в винную соль отозвалась повышением плотности раствора (§ 105, 107).

Для *углелитиевой соли* Кольрауш (l. c.) определил p = 0,20% s 14°,8/4° = 1,0011, а при p = 0,63 s 18°,6/4° = 1,0049. Если считать расширение столь слабых растворов лишь немного превышающим водяное, то для последнего раствора при 15°/4° уд. вес равен 10053, а тогда можно принять для слабых растворов s = 9992 + 96 p и мы увидим, что углелитиевая соль представляет, как растворы NaHO, также значительно большой коэффициент A при p, т. е. очень быстрое возрастание плотности при растворении малых количеств соли. В этом очевидно влияние щелочей, растворы которых (§ 94 и 96) относятся так же к воде, а потому было бы особенно интересно исследовать в этом отношении растворы других солей Li, Na мало энергических кислот и особенно растворы кислых солей, напр., $NaHCO^3$, $LiHCO^3$.

§ 140. *Сернобериллова́я соль* исследована В. Я. Бурдаковым (§ 114), приготовившим особо тщательным образом чистую соль. Были исследованы три раствора при нескольких температурах от 0 до 22°. Интерполированием получены числа для 0°, 10° и 20°. Они исправлены на взвешивание в воздухе и отнесены к воде 4°:

p = 3,40	6,76	12,35% $BeSO^4$ (Be = 9,1)
s 0°/4° = 1,0317	1,0638	1,1189
10°/4° = 311	622	1169
20°/4° = 285	593	1134

Для 15°/4° получаем параболы:

$$BeSO^4\ 15°/4° \ldots s = 9991{,}6 + 89{,}0p + 0{,}38p^2.$$

p = 5 s = 10446, p = 10 s = 10920, p = 15 s = 11397.

Оба коэффициента A и B получаются бо́льшими чем для Li^2SO^4, как у $BeCl^2$ сравнительно с LiCl, а потому растворы сернобериллово́й соли будут плотнее сернолитиевой соли при одинаковом процентном содержании. Если же́ сравнивать частичные количества, то Li^2SO^4 = = 100, а $BeSO^4$ = 105,1, а потому раствор, содержащий + 200H^2O, для первой соли (p = 2,69) s = 1,0251 для $BeSO^4$ (p = 2,84) s = 1,0248, т. е. здесь порядок изменяется и притом в ту именно сторону, в которую должно было ждать по смыслу соответствия между величиной частич-

ного веса растворенных солей и уд. веса их частичных слабых растворов (§§ 128, 137). Примечательно именно то, что LiCl дает раствор более легкий, чем соответственная соль бериллия, и частичный вес LiCl менее чем $BeCl^2$, а для сернокислых солей порядок обратный, раствор соли Be легче соли Li, но здесь, хотя немного, все же частичный вес соли Be менее чем Li. Если в солях LiCl и $BeCl^2$ неодинаково число атомов хлора, а в частицах Li^2SO^4 и $BeSO^4$ неодинаково количество атомов металла, то это различие именно и утверждает в необходимости иметь в виду частичные, а не эквивалентные растворы, как следует по смыслу того гипотетического объяснения замеченной правильности, которое дано в § 128. А так как убеждение приобретаться должно не иначе, как через проверку возможных следствий, то мне кажется полезным указать на то, что для азотнокислой соли бериллия, равно как и вообще для солей одноосновных кислот, должно ждать такого же отношения, какое видели между LiCl и $BeCl^2$, а для солей двуосновных кислот такого, какое видим между $LiSC^4$ и $BeSO^4$, потому что все известные галоиды, простые и сложные весят более чем Li, а Li^2 более чем Be. В этом отношении можно, напр., предполагать, что 5% раствор $Be(NO^3)^2$ будет иметь удельный вес 15°/4° менее чем 1,0288 (5% раствор $LiNO^3$) и мы далее можем при сравнении одно- и двуэквивалентных металлов в солях одно- и двуосновных кислот видеть степень общности выставляемой правильности.

§ 141. *Серно-аммиачная соль* исследована Шиффом (§ 22).

p =	4,80	9,60	14,40	19,20	28.81	43,19
19°/19°d =	1,0275	1,0556	1,0829	1,1100	1,1655	1,2491

Исправленные и интерполированные его данные приведены далее при своде других определений.

Кольрауш (§ 129) определил:

p =	5,09	9,90	19,95	31,06
st°/4° :	16°,4 = 1,0293	14°,9 = 1,0575	15°,6 = 1,1155	15°,0 = 1,1792.

Томсен (Thermochem. Unters.. т. I стр. 50) дает:

m =	30	50	100	200
18°/18°d =	1,1148	1,0774	1,0420	1,0214
p =	19,56	12,78	6,83	3,53

Для перехода к 15° взяты ds/dt растворов Li^2SO^4, потому что растворы NH^4Cl при одинаковом проценте изменяют уд. веса почти как (немного более) растворы LiCl (§§ 113, 115).

p =	10	20	30	40% $(NH^4)^2SO^4$
15°/4° Шифф	10572	11146	11723	12308
15°/4° Томсен	10598	11161	—	—
15°/4° Кольр.	10582	11160	11733	—
15°/4° Парабола	10581	11162	11735	12300
15°/4° ds/dp =	58,5	57,7	56,9	56,1

$(NH^4)^2SO^4$, 15°/4° . . . $s = 9992 + 59{,}3p - 0{,}04p^2$.

Парабола, довольно хорошо удовлетворяющая совокупности, показывает, что для серно-аммиачной соли, как для нашатыря, производная уменьшается с возрастанием содержания соли. А так как данные, служащие для вывода, немногочисленны, то возьмем для убедительности некоторые отрывочные наблюдения. Оствальд (§ 7) дает при 20°/20° для раствора, содержащего 3,3%, 1/d = 0,981070 и 0,980755, среднее 0,98091, следовательно 20°/20° d = 1,01947, а потому 15°/4° s = 1,0187, а парабола 1,0184, что в пределе точности параболы и наблюдений Оствальда представляет достаточное согласие. Канонников (§ 134) дает для раствора в 29,41% плотность при 25°,0/20° = 1,16893, откуда, считая между 15° и 25° среднее ds/dt = — 4,0, при 15°/4° = 1,1708, а парабола показывает 1,1701. Следовательно параболу и ее следствия можно считать точной до ± 7. А потому несомненно, что B здесь отрицательное, как у NH^4Cl. Но оно у NH^4Br и NH^4J (§ 130) положительно, а потому нельзя думать, что отрицательное B зависит от разложения соли водою. Здесь вероятно имеется другая причина, и мне кажется, что исследование ее может содействовать уяснению некоторых сторон, касающихся плотности растворов вообще.

Для *азотно-аммиачной соли* есть данные Кольрауша (l. c.):

p = 5,13	10,21	30,00	49,27
st°/4° 15°,2 = 1,0206	13°,6 = 1,0431	13°,7 = 1,1308	15°,7 = 1,2240

Томсена (l. c.) по формуле $NH^4NO^3 + mH^2O$:

m =	5	20	50	100
18°/18°d =	1,2046	1,0743	1,0331	1,0180
p =	47,06	18,18	8,21	4,25

и Николя (Philos. Magaz. Aug. 1883, стр. 129), который выразил состав $100H^2O + nNH^4NO^3$:

n = 5 p = 18,18	n = 2,5 p = 10,00	n = 2,0 p = 8.21
d20°/20° = 1,07685	1,04137	1,03389
d40°/40° = 1,07372	1,03957	1,03238

Эти последние данные показывают, что расширение здесь довольно значительно отличается от воды и близко к расширению растворов NaCl. Если, напр., возьмем первый, самый концентрированный из всех растворов, то ds/dt при 30° = — 4,7, потому что 20°/4° s = 10749,9, а 40°/4° s = 10655,5, а для раствора, содержащего 18% NaCl, при 30° ds/dt = — 4,6 (§§ 19, 20). А потому для перехода к 15° взяты числа растворов NaCl (§ 116).

p =	10	20	30	40%	NH^4NO^3
Кольр. 15°/4°s =	10414	10852	11303	11788	
Томс. « =	10400	10818	11257	11719	
Николя « =	10414	10853	—	—	[1]

[1] При том разность возрастает с процентным содержанием. Достаточно предположить, что Томсен свои растворы составлял синтетически и взятая им соль не была суха, чтобы объяснить причину различия.

Все данные Томсена ниже других, а потому берем лишь данные Кольрауша и Николя. Тогда получается парабола:

NH^4NO^3 $15°/4°$ . . . $s = 9992 + 41{,}33p + 0{,}085p^2$

Парабола	10414	10853	11308	11781 [1]

Канонников (l. c.) дает для 16,61% 21°,6/20° d = 1,0700, следовательно $15°/4°s = 1{,}0709$, а парабола 1,0702. По параболе видно, что здесь, как для NH^4Br или NH^4J и для обычных солей, производная возрастает с увеличением процента.

Если мы сопоставим не частичные растворы солей аммония, а эквивалентные, то порядок по величине эквивалента у рассмотренных 5 солей аммония будет следующий:

NH^4	$+ Cl.$	$+ {}^1/_2SO^4$,	$+ NO^3$,	$+ Br$,	$+ J$
Эквивалент	35,5	48	62	80	127
B =	−0,085	−0,040	+0,085	+0,404	+0,835

Последняя строка показывает, что коэффициент B (в параболах: $S = S_0 + Ap + Bp^2$) возрастает вместе с возрастанием эквивалента. Порядок частичных весов M иной:

	NH^4Cl	NH^4NO^3	NH^4Br	$(NH^4)^2SO^4$	NH^4J
M =	53,5	80	98	132	145

и удельные веса растворов $M + 200H^2O$ для пяти рассмотренных солей есть следующий, при 15°/4°:

(1.46%) 1,0038; (2,17) 1,0082; (2,65%) 1,0135; (3,54) 1,0201; (3,87%) 1,0210.

Следовательно уд. веса слабых растворов аммиачных солей, составленных одинаково в частичном отношении, возрастают вместе с возрастанием частичного веса соли, как видели в § 128 для хлористых металлов. Мне кажется, но уверенности конечно не может еще родиться, что и для изучения свойств даже столь сложных тел, как растворы, путем сравнения изменения свойств с изменением эквивалентных или же частичных весов, мы можем иметь такую же стройную систему для сложных тел, какую получаем для элементов, сравнивая их по весу атома. Но необходимо сличить точно также между собой растворы солей Na, K и др. металлов, как это сделано для солей аммония, чтобы видеть, представляет ли выше замеченное признаки общности или только составляет особенность исследованных растворов аммиачных солей.

---

[1] В Die chem. Industrie 1886, стр. 244 Герлах дает следующие определения, которые случайно не были в моем распоряжении при первоначальном расчете:

p =	10	20	30	40	50	60
17°,5/17°,5	1,0425	1,0860	1,1301	1,1790	1,2300	1,2835.

Между ними известны по определениям Фавра и Вальсона (§ 25):

$(NH^4)^2B^4O^7$; c = 9,6; p = 8,8; 20°?/20°?d = 1,0678
$(NH^4)^2CO^3$; c = 4,8 · ? 1,0178

По определениям Оствальда (§ 7):

Муравьиная	соль	$CHNH^4O^2$	p = 3 15	20°/20°d =	1,0090
Уксусная	»	$C^2H^3NH^4O^2$	»	3,85	»	1,0087
Монохлорукс.	»	$C^2H^2ClNH^4O^2$	»	5,57	»	1,0209
Дву	»	»	$C^2HClNH^4O^2$	»	7,20	»	1,0299
Три	»	»	$C^2Cl^3NH^4O^2$	»	8,92	»	1,0408
Пропионовая	»	$C^3H^5NH^4O^2$	»	4,55	»	1,0085
Масляная	»	$C^4H^7NH^4O^2$	»	5,25	»	1,0080
Изомасляная	»	$C^4H^7NH^4O^2$	»	5,25	»	1,0082
Гликоловая	»	$C^2H^3NH^4O^3$	»	4,15	»	1,0281
Молочная	»	$C^3H^5NH^4O^3$	»	4,85	»	1,0187

У Оствальда (J. f. pr. Ch. 1878, т. 18) есть еще ряд подобных же отрывочных определений растворов аммиачных солей дву- и трехосновных кислот, но я не считаю необходимым приводить их, потому что единичные растворы, при том не эквивалентные и не частичные, не могут дать ответа на вопросы, возрождающиеся при изучении растворов. Но для одноосновных кислот данные приведены для того, чтобы иметь возможность сличить с соответственными растворами солей калия и натрия и самых кислот, так как эти растворы также наблюдались Оствальдом. Обращу внимание на то, что растворы аммиачных солей гомологических жирных кислот вышли убывающими по плотности по мере возрастания частичного веса или количества углерода, а это кажется противоречащим тому, что показывают хлористые металлы (§ 128), при том еще растворы не эквивалентны. Так раствор муравьиной соли содержит на частицу соли 107,6 частиц H^2O, а раствор масляной соли 105,3 H^2O. Если бы раствор этот был эквивалентен муравьиному, то вышел бы еще легче, потому что содержал бы более воды и менее соли. Вероятно, что здесь имеет применение то же самое начало — сложности группы или радикала, по которому и хлористый аммоний не становится в ряд хлористых металлов. Быть может при дальнейшем исследовании найдутся в подобных явлениях указания драгоценного свойства для суждения о таком различии, которое прежние химики выражали понятием о простых и сложных радикалах, или о простых и сочетанных соединениях.

Хотя объемные отношения растворов и не составляют прямого предмета моего исследования, но я коснусь еще раз (§ 115) того расширения, которое происходит при растворении твердого нашатыря в воде, именно потому, что оно с давних пор приводится, как исключительное явление замечаемое при растворении. Для большей простоты суждения, возьмем из таблиц Ландольта плотности пяти аммиачных солей нами рассмотренных.

	NH^4Cl	NH^4Br	NH^4J	NH^4NO^3	$(NH^4)^2SO^4$
Тверд.	1,52	2,39[1]	2,44[2]	1,74	1,76
s 10% раствор	1,0296	1,0560	1,0606	1,0414	1,0581
s 20% »	1,0583	1,1209	1,1387	1,0858	1,1162

Объем воды, входящей в 10% раствор, = 90,08, в 20% = 80,07 *см*³, если проценты считать граммами. Объем 10 *г* солей:

6.58 4,18 4,10 5,75 5,68 *см*³.

Следовательно до растворения и образования 10%-го раствора сумма объемов соли и воды равна:

96,66 94,26 94,18 95,83 95,76 *см* ³

а после растворения получаем объем (100/s):

97,13 94,70 94,29 96,03 94.46 *см*³.

Для 20%-го раствора объем:

до:	93,23	88,43	88,27	91,57	91,43
после:	94,49	89,21	87,82	92,14	89,59.

Следовательно расширение при образовании растворов из воды и соли особенно ясно для NH^4Cl, NH^4Br и NH^4NO^3, т. е. для солей, из которых одна имеет производную убывающую. а две другие возрастающую, расширение же при образовании NH^4J сомнительно, а для сернокислой соли существует сжатие при растворении. А так как при переходе твердых веществ в жидкое состояние изменение объемов бывает весьма различным, и даже может быть или сжатие или расширение, то мне кажется, что весь вопрос о расширении при растворении NH^4Cl — не имеет значения для понимания существа дела, составляя лишь попутное явление.

§ 142. К р е м е р с для *сернонатровой соли* в первой своей статье (§ 5), следовательно не исправляя на взвешивание в воздухе, определил:

	c = 2,98	5,92	8,69	11,78	14,25
19°,5/19°,5	d = 1,0262	1,0509	1,0733	1,0977	1,1162
	p = 2,89	5,59	8,00	10,54	12,47

Для двух растворов он же (§ 139) определил расширение, считая объем при 19°,5 = 1 (при 0° данных нет):

19°,5/19°,5	40°	60°	80°	100°	p	15°ds/dt 30°
d = 1,0627 v =	1,00746	1,01708	1,02872	1,04217	7,1	— 3,0 — 3,9
1,1165	826	1802	2946	4230	12,5	— 3,9 — 4,5

В. Ш м и д т (Pogg. Ann. 1857, т. 102, стр. 131), исследуя эндосмоз растворов Na^2SO^4, определил, повидимому с большим тща-

[1] По Николю 2,379.
[2] По Николю 2,464.

нием, уд. веса растворов этой соли, но я не нашел указания, при какой температуре даны уд. веса, хотя указано, что поправка на пустоту и отнесение к воде при 4° сделаны. Для решения взяты были числа Мариньяка, которые далее приводятся, для раствора $Na^2SO^4100H^2O$ = (= 16,58% кристалл. соли) и по интерполированию чисел Шмидта найден уд. вес для раствора того же состава. Он оказался = 1,06659, а такой уд. вес по Мариньяку отвечает почти 16°, т. е. той температуре, при которой Шмидт дает (§ 116) свои определения для растворов NaCl. Автор состав выразил p' процентами водной соли и дал их до десятитысячных, но мы ограничиваемся сотыми, а в уд. весе 5 десятичными.

p' =	1,97	3,93	5,08	7.33	12,94
16°/4° s =	1,00780	1,01559	1,02019	1,02914	1,05174
p =	0,87	1,73	2,24	3,23	5,71

p' =	15,71	19,56	23,57
16°/4° s =	1,06301	1,07880	1,09536
p =	6,93	8,63	10,39

Г. Шиффф (§ 22) имел крепкий раствор, 11,222 *г* которого дали 2,437 *г* $BaSO_4$, следовательно содержавший 13,23% Na^2SO^4, и разбавил его так, что получил растворы, содержащие 6, 4, 3, 2, 1 девятую части начального количества соли:

	p =	13,23	8,82	5,88	4,41	2,94	1,47% Na^2SO^4
19°/19°	d =	1,1222	1,0806	1,0533	1,0398	1,0263	1,0131

Герлах (Spec. Gew. Salzl. 1859, 20,104) определил плотность и расширение:

p =	2	4	6	8	10	12% Na^2SO^4
15°/15° d =	1,01822	1,03650	1,05500	1,07375	1,09275	1,11217

5% v 0° = 1				10% v 0° = 1			
28°,1	1,0068	76°,4	1,03055	24°,4	1,00645	70°5	1,0290
47°,4	1,01425	78°	1,0316	32°,7	1,0096	71°5	1,0294
64°,5	1,02335	100°	1,0461	45°	1,0148	100°	1,0472

Кольрауш (§ 129) нашел:

p =	5,11	10,28	15,37% Na^2SO^4
st^e/4°19°,0 =	1,0458	19°,5 = 1,0946	20°,7 = 1,1452

Мариньяк (§ 19) состав выразил: $Na^2SO^4mH^2O$:

m	p	$S_t = S_0 + Dt + Et^2$	ds/dt 15°	30°
25	23,98	12439,3 — 4,478 t — 0,01361 t^2	— 4,89	— 5,29
50	13,63	11335,0 — 3,020 t — 0,02533 t^2	— 3,78	— 4,54
100	7,31	10704,5 — 1,785 t — 0,03624 t^2	— 2,87	— 3,96
200	3,79	10364,0 — 0,855 t — 0,04 47 t^2	— 2,22	— 3,58
400	1,93	10187,0 — 0,464 t — 0,04774 t^2	— 1,90	— 3,33

Оствальд (§ 50) привел 1/d при 20°/20° (в пустоте), а мы по ним рассчитываем плотности d:

p =	14,20	7,10	4.73	3,55	1.775	0,89
20°/20° d =	1,13358	1.06509	1,04315	1.03228	1.01613	1.00809

Для раствора, содержащего 3.55%, Оствальд (§ 103) определил расширение: [1]

0°	20°	40°	60°
v = 1	1.003409	1,010249	1.019738

Николь (§ 141) дал следующие определения:

n = 1 [2]	p = 7,31
20°/20° = 1,06744	40°/40° = 1.06594
n = 0,5	p = 3,79
20°/20° = 1.03466	40°/40° = 1,03385

В виду большого числа полных и систематических определений, я считаю излишним приводить определения Фавра и Вальсона (дано 3 десятичных), Бейльштейна (растворы только слабые), Томсена (3 раствора), Сорби (расширение 25%-го раствора), Канонникова (1 раствор) и некоторые другие.

Производя все расчеты способами, описанными в предшествующих главах, для изменения плотности растворов получены следующие данные:

	Кремерс	Герлах	Мариньяк	Оствальд	Вывод
p = 5 ds/dt 15°	— 2,5	— 2,5	— 2.46	— 2,5	— 2.5
» 30°	— 3,6	— 3,55	— 3,68	— 3.7	— 3,6
p = 10 ds/dt 15°	— 3,4	— 3,1	— 3.24	—	— 3,2
» 30°	— 4.2	— 4,1	— 4,18	—	— 4,2

Сравнение с растворами NaCl (§ 116) показывает, что изменения удельного веса почти те же при одинаковом процентном содержании солей. Пользуясь найденными числами, а для более концентрированных растворов данными Мариньяка, приведя к 15°/4° и интерполируя, получаем для удельных весов:

	p =	2	4	6	10	15
15°/4°	Кремерс	10174	10357	10541	10921	—
15°/4°	Шмидт	10182	10363	10547	10919	—
15°/4°	Шифф	10171	10353	10538	10910	—
15°/4°	Герлах	10174	10356	10541	10918	—

[1] Для этого раствора Оствальд двукратно дает объемы немного иные, чем выше указанный, но я ограничиваюсь одними систематическими данными исследования 1880 г. (J. f. p. Ch. т. 22, стр. 305).

[2] На стр. 129 его мемуара опечатка, стоит 2 и 1, а следует 1 и 0,5, на стр. 122 напечатано верно.

	p =	2	4	6	10	15
15°/4°	Кольрауш	—	10364	10552	10934	11432
15°/4°	Мариньяк	10180	10360	10547	10927	11420
15°/4°	Оствальд	10176	10359	10545	10924	11417
15°/4°	Николь	10175	10360	10547	—	—
15°/4°	Вывод	*10176*	*10359*	*10545*	*10922*	*11423*
15°/4°	Парабола	10174	10358	10546	10925	11424
15°	ds/dp =	91,4	92,9	94,3	97,2	100,8

Для расчета служит парабола [1]

Na^2SO^4, 15°/4° . . . . $s = 9992 + 90{,}2\,p + 0{,}35\,p^2$

Парабола эта дает для 23,98% $s = 15°/4° = 1{,}2357$, а Мариньяк 1,2369, так что и до 25% вероятно применима та же парабола, а такие растворы уже пересыщены, а потому пересыщенные растворы и по отношению к удельному весу, как и в других свойствах своих, стоят несомненно в непосредственной связи с обычными, так что пересыщение, а следовательно и насыщение, составляет свойство, зависящее не от того, что совершается в самом растворе, а только от сцепления частиц растворенного вещества.

Для растворов *кислой сернонатровой соли* Мариньяк (l. c.) дал следующие определения по $NaHSO^4 + mH^2O$:

m	p	$St = S_0 + Dt + Et^2$	15°/4° s
25	21,05	$11833{,}2 - 6{,}344\,t - 0{,}00252\,t^2$	11737,5
50	11,77	$11000{,}7 - 3{,}680\,t - 0{,}02564\,t^2$	10939,7
100	6,25	$10526{,}7 - 1{,}959\,t - 0{,}03921\,t^2$	10488,5
200	3,22	$10272{,}9 - 0{,}893\,t - 0{,}04833\,t^2$	10248,6

$NaHSO^4$ . . . . $s = 9991{,}6 + 77{,}92\,p + 0{,}239\,p^2$

Эта парабола, хорошо удовлетворяющая крепким растворам, дает для $NaHSO^4 200H^2O$ s = 10245,0 вместо 10248,6; так что быть может и здесь для слабейших растворов, как в серной кислоте, должно будет признать особую параболу. Но я считаю не излишним указать здесь на то, что данные для слабейших растворов самой серной кислоты заслуживают еще новой проверки. Не вхожу в подробное сличение растворов Na^2SO^4, $NaHSO^4$ и H^2SO^4, потому что оно завлекло бы нас в интересы особого свойства, к которым быть может в другой раз я сочту полезным обратиться, а только, для удобства сличений и систематической целости, в следующем параграфе (§ 142a) рассчитываю уд. веса растворов H^2SO^4 при 15°/4°.

Для *азотнонатровой соли* $NaNO^3$ Кремерс в 1-м своем мемуаре (§ 5) определил:

	c =	13,71	29,41	47,03	66,28	86,05
19°,5/19°,5	d =	1,0844	1,1667	1,2450	1,3176	1,3805
	p =	12.06	22,74	31,99	39,90	46,25

[1] Быть может для слабейших растворов здесь нужна особая парабола, как для H^2SO^4, но ее уклон мало отличается от следующей параболы и определения недостаточно согласны между собой, чтобы придать изучению уверенность.

A в Pogg. Ann. 1861, т. 114, стр. 41 дал объемы (19°,5 = 1):

d 19°,5/19°,5	0°	40°	60°	80°	100°	$s_0 - s_{15}$	$s_{15} - s_{30}$
1,1062	0,99272	1,00961	1,02076	1,03336	1,04746	60	70
1930	071	1,01102	2278	3577	4969	85	92
2640	0,98994	1156	2366	3653	5030	102	102
3351	962	1174	2376	3618	4980	107	112

Эти изменения уд. веса от нагревания более, чем у NaCl, хотя менее, чем у HNO^3 при тех же уд. весах.

Кольрауш (§ 129) определил:

p =	5,02	10,04	20,06 $NaNO^3$
t/4°. s =	1,0329	1,0685	1,1441
t =	18°,0	17°.6	17°,6

Педж и Кейтлей (§ 25) для раствора e = 84,21 дают 15°, 6/15°,6 d = 1,37823, а для c = 84,69, при 15°,6/15°6 d = 1,37835, среднее c = 84,45, при 15°,6/15°6, d = 1,37829, или для p = 45,78, a s при 15°,6/4° = 13770.

Николь (§ 141) выразил состав $100H^2O + nNaNO^3$:

n =	5	2,5	2
20°/20° d =	1,13790	1,07366	1,05980
40°/40° d =	1,13359	1,07086	1,05738
p =	19,10	10,56	8,63

Оствальд (§ 7, 123) дает для раствора, содержащего 4,25% 20°/20°, 1/d = 0,971899 и 0,971512, а потому среднее d = = 1,02917, откуда 20°/4 s = 1,02738. Для этого раствора он определил расширение: 0° = 1, 20° = 1,003861, 40° = 1,011123 и 60° = 1,020983, а отсюда выводится: s 15°/4° = 10286,0, 15°ds/dt = — 2,4, $s_0 - s_{15}$ = = 27; $s_{15} - s_{30}$ = 45.

Г. Шифф (§ 22) определил:

p =	46,48	30,99	20,66	15,50	10,33	5,16
20°,2/20°,2 d =	1,3806	1,2326	1,1478	1,1075	1,0698	1,0342

Из вышеприведенных данных выводится:

p =	5	10	20	30	40	45%.
15°/4° Кремерс s =	—	10692	11449	12281	13191	13687
« Шифф	10331	10674	11427	12257	13170	13664[1]
« Кольрауш	10336	10691	11448	—	—	—
« Николь	—	10695	11453	—	—	—
« Оствальд	10338	—	—	—	—	—
« Педж и К.	—	—	—	—	—	13694
« Парабола	10335	10691	11439	12265	13182	13671
« ds/dp =	70	72	77	88	96	100
« ds/dt =	—2,5	—3,5	—4,9	—6,0	—7,0	—7,3

[1] Числа Шиффа, начиная от 10%, ниже Кремерса и других примерно на 20.

Отсутствие достаточного согласия данных не позволяет судить о растворах $NaNO^3$ с полной определенностью, но по существующим сведениям одной параболы мало и грань двух парабол лежит около $NaNO^3 + 15H^2O = 23{,}94\%$, когда $15°/4°$ $s = 11747$:

I $NaNO^3$, $15°/4°, s = 9992 + 67{,}35\,p + 0{,}25\,p^2$
II $NaNO^3$, $15°/4°, s = 9992 + 63{,}76\,p + 0{,}40\,p^2$.

Различие расчета от наблюдений при этом меньше, чем между показаниями отдельных исследователей. Но, однако, при столь малом согласии данных, как здесь, можно ограничиться и одною параболою:

$$s = 9992 + 65{,}76p + 0{,}356p^2.$$

Она дает для вышеуказанных процентов:

$$s = 10330 \quad 10685 \quad 11450 \quad 12282 \quad 13188 \quad 13672,$$

а потому может заменить две предшествующие параболы. Следовательно в случаях, подобных рассматриваемому, не может быть уверенного вывода, а так как во множестве остающихся еще неразобранными растворов представляется такое же, или еще более сомнительное, положение предмета, то я предпочитаю в подобных случаях ограничиться пока одним приведением существующих наблюдений, не входя в их разбор. Если впоследствии получу время и возможность, я займусь этими растворами и постараюсь дать вероятнейшие выводы для практических целей, а для теории предмета могут быть пригодны лишь такие данные, которые носят в себе признаки значительной точности. Методы, изложенные в предшествующих главах, без сомнения приложимы и ко всяким растворам, но шаткость вывода не окупает очень внимательного разбора данных, если они страдают или непроверенностью, или отсутствием стройности и точности. Те данные, которые вовсе мною не разбираются, а приведены для полноты обзора имеющихся исследований, набраны *мелким шрифтом*.

§ 142а. Чтобы облегчить сличение растворов Na^2SO^4 и H^2SO^4, считаю полезным вновь рассчесть параболы, относящиеся к серной кислоте, а именно при $15°/4°$, так как в главе III они даны для $0°/4°$. За исход возьмем для слабых растворов числа одного (как в § 66) Мариньяка (§ 34), так как они без всякого сомнения здесь отличаются точностью и согласуются с лучшими определениями Оствальда и Кремерса: [1]

m =	400	200	100	50	25	15	10% H^2SO^4
p =	1,34	2,65	5,16	9.82	17,88	26,63	35.25
$15°/4°$ s =	10083,3	10171,1	10340,0	10664,8	11257,3	11936,9	12646,4
Парабола	10083,7	10170,8	10340,1	10665,7	11256,8	11936,9	12645,9

[1] Теперь, когда уже несомненно, что в известных областях данные известного наблюдателя отличаются точностью, прием этот возможен, но ранее я не мог его держаться.

Расчет сделан по параболам:

$$H^2SO^4,\ 15°/4°\ \begin{cases} \text{I} \ldots s = 9991{,}6 + 69{,}93p - 0{,}87p^2 \\ \text{II} \ldots s = 9991{,}6 + 66{,}09p + 0{,}2612p^2 \end{cases}$$ [1]

Для переходного соединения: $SH^2O^46H^2O$ (47,57%) парабола дает $s = 13726{,}5$. Для расчета следующих двух парабол беру данные Кремерса (§ 33), потому что они отчетливее всех остальных и очень близки к выводам Бино, как видно по сопоставлению § 51, и к ним присоединяю для $H^2SO^4H^2O$ свое определение (§ 49):

c =	101,4	126,7	147,1	171.1	207,1	250,6
p =	50,34	55.89	59.53	63,11	67,44	71,48% H^2SO^4
Крем. 15°/4° s	14015	14570	14971	15355	15840	16318 [2]
Парабола	14015	14582	14967	15356	15840	16306

III, H^2SO^4, 15°/4° . . . . $s = 9992 + 59{,}88p + 0{,}3980p^2$

В этой параболе, обоснованной между прочим на той гипотезе (§ 65), что она проходит через воду, замечательно, что коэфф. B при p^2 для 15° получился совершенно такой же, как при 0°, а коэфф. A уменьшился, как и следовало ждать. Для пограничного соединения $H^2SO^42H^2O$ при 15°/4° s = 16500.

В IV области имеем кроме того:

c =	316.9	453,2	536,7	m = 1 [3]
p =	76.01	81,92	84,29	84.48
15°/4° s =	16860	17525	17761	17777
Парабола	16858	17522	17761	17781

IV, H^2SO^4, 15°/4° . . . . $s = 323{,}17p - 1{,}334p^2$

Для этой параболы сохранен тот вид, который ей был придан при расчете, относящемся к 0°, т. е. постоянное C = 0.

Для V области взято, кроме s = 17781 для $H^2SO^4H^2O$ и s = 18371 для H^2SO^4 при 15°/4° еще 18277 для $H^2SO^4 + 0{,}5H^2O$ по § 51 и по § 37, а по этим числам получается парабола:

V, H^2SO^4, 15°/4° . . . $s = 18371 + 20{,}50\,(100 - p) - 3{,}77\,(100 - p)^2$.

---

[1] Так как во второй параболе $S = S_0 + Ap + Bp^2$ коэфф. A при 0° (§ 64) = = 71,16, при 15° = 66,09, а при 30° (§ 66) = 62,67, то его изменение можно выразить в зависимости от температуры: $A = 71{,}16 - 0{,}393t + 0{,}00367t^2$. Точно так же $B = 0{,}2035 + 0{,}00458t - 0{,}000049t^2$. Заметим, что около 50° A достигает наименьшего, а B наибольшего значения и эти отношения, быть может, состоят в связи с «характерной температурой» растворов серной кислоты. Замечу также, что диаграмма § 70 ясно показывает влияние предельных тел: $H^2SO^46H^2O$ (47,57%), H^2SO^5 и H^2SO^4 на ds/dt. Так до первого из указанных пределов кривая для 10° обращена выпуклостию к оси ординат, а после 47% ее выпуклость обращена к оси абсцисс.

[2] Это число по § 59, а предшествующие по § 33, но я не взял данных для c = = 358,8 и 405,7 (p = 78,65 и 80,22), так как они сомнительны (§ 54).

[3] Числа эти получены прямо из определений Кремерса для 19°,5/19°,5, приводя их по его же данным к 15°/4°.

Пользуясь числами § 37 и 51 для дымящей кислоты получается:

VI, 15°/4° . . . $s = 18371 + 127{,}5\,(p - 100) + 3{,}7\,(100 - p)^2$.

Не останавливаясь над сличением производных при 0° и 15° и над другими свойствами полученных парабол, равно как и над отношением парабол H^2SO^4, $NaHSO^4$ и Na^2SO^4, я замечу только, что

уд. вес раствора $H^2SO^4 + 200H^2O$ при 15°/4° = 10171, M = 98
« « « $NaHSO^4 + 200H^2O$ « « = 10246 « = 120
« « « $Na^2SO^4 + 200H^2O$ « « = 10339 « = 142

§ 143. Для $NaClO^3$ Кремерс (§ 131) дает:

	c =	9,90	20,82	32,18	46,03	56,90
19°,5/19°5	d =	1,0626	1,1250	1,1836	1,2479	1,2937

Плотности даны в воздухе. Николь (§ 141) для раствора 100 H^2O + $NaClO^3$ дает плотность (в пустоте) 20°/20° d = 1,03844.

Для $NaBrO^3$ Кремерс единовременно с предшествующей солью определяет:

	c =	1,80	3,63	5,47	7,48	9,01
19°,5/19°,5	d =	1,0145	1,0292	1,0436	1,0593	1,0707

Для раствора 8,13 *г* $NaJO^3$ на 100 *г* воды Кремерс (Pogg. Ann. т. 99, стр. 25) дает плотность (в пустоте) 19°,5/19°,5 = 1,0698.

Для *серноватистонатровой соли* Шифф (§ 22) определил (плотности в воздухе):

	p' =	56,88	37,92	25,28	18,96	12,64	6,32
19°/19°	d =	1,3434	1,2170	1,1396	1,1030	1,0674	1,0338

Содержание p^1 выражает число процентов кристаллической соли $Na^2S^2O^3 5H^2O$.

Данные для растворов буры (Мишеля и Крафта, Фавра и Вальсона) имеются лишь отрывочные и малонадежные.

Для обыкновенной *фосфорнонатровой соли* $Na^2HPO^4 + 12H^2O$ Г. Шифф (l. c.) дает большой ряд определений (плотности в воздухе, p' содерж. кристалл. соли):

	p' =	10,59	6,99	5,29	4,66	3,50	2,33	1,17
19°/19°	d =	1,0442	1,0292	1,0220	1,0198	1,0160	1,0114	1,0067

Он же сделал определения для *трехметаллической соли* $Na^3PO^4 12H^2O$:

	p' =	22,03	17,60	11,00	8,80	4,40
15°/15°	d =	1,1035	1,0812	1,0495	1,0393	1,0193

Тогда же (1860) он определил плотности растворов соответственных *мышьяковонатровых* солей, а именно: $Na^2HAsO^4 + 12H^2O$:

	p' =	35,9	23,9	16,0	12,0	8,0	4,0
14°/14°	d =	1,1722	1,1102	1,0714	1,0525	1,0344	1,0169

и $Na^3AsO^4 + 12H^2O$:

	p' =	21,10	16,88	10,55	8,44	4,22
17°/17°	d =	1,1186	1,0938	1,0577	1,0460	1,0226

У Оствальда (§ 7) также есть определения для растворов некоторых многоосновных солей, напр. Na^2PO^4 (1/d при 20°/20° = 0,967987), Na^2HPO^3 (0,971311), Na^3AsO^4 (0,963774), но их концентрация мне кажется выраженной не достаточно определенно. Надо думать, что растворы Na^3PO^4 и Na^3AsO^4 содержат $^1/_6$ граммовой частицы на 1000 *г* раствора, а Na^2HPO^3 содержит в количестве $^1/_4$ частицы. Он же дал определения для подобных же растворов Na^3SeO^3 (1/d 20°/20° = 0,959609)

Na^2CrO^4 (0,963995) и для нескольких натровых солей дву- и трехосновных органических кислот, но и здесь для меня существует тоже сомнение в концентрации. Остановимся только над данными Оствальда для одноосновных органических кислот, для которых даны (§ 141) плотности аммиачных солей. Содержание растворов определяется тем, что на 1000 *г* раствора взята была половина граммовой частицы соли. Напр. для муравьинонатровой соли 32 *г* или p = 3,2%. Оствальд дает здесь, как и в большинстве своих исследований, не плотности d, а уд. объемы, то есть 1/d при 20°/20°, поправка на взвешивание в воздухе, судя по мемуару, сделана автором. Здесь приведены данные для самих кислот и для их солей NH^4, Na и K, чтобы облегчить сличение:

В растворе	Кислота HX	Калиевая соль KX	Натровая соль NaX	Аммиачная соль NH^4X
Муравьиная к.	1 d = 0,988146	0,975577	0,978451	0,990998
Уксусная „	991468	975825	978091	991320
Однохлор. укс. к.	966689	964116	966975	979521
Двухлор. „	947377	955487	958361	970906
Трихлор. „	922659	945342	948179	960717
Пропионовая к.	993500	975999	978905	991559
Масляная „	995356	976504	979416	992096
Изомасляная „	995592	976281	979199	991881
Гликолевая „	954311	957297	960233	972628
Молочная „	973572	966253	969168	981636

Николь (Philos. Magaz. 1886, Aug., стр. 131) также определил плотности растворов $100H^2O$ + n частиц натровой соли при 1) 20°/20° и 2) 40°/40°.

	n = 1		n = 2	
	20°/20°	40°/40°	20°/20°	40°/40°
Муравьиная с.	1,02345	1,02276	1,04561	1,04436
Уксусная „	1,02280	1,02218	1,04380	1,04279
Масляная „	1,02278	1,02184	1,04349	1,04173

Для растворов *уксусно-натровой соли* $C^2H^3NaO^2$ существуют кроме того данные:

1) Ф р а н ц а (§ 127):

	p =	5	10	15	20	25	30
S 17°,5/4° =		1,0292	1,0538	1,0802	1,1074	1,1374	1,1706

2) Ф а в р а и В а л ь с о н а (Comptes rendus 1874, т. 79). Они выразили состав содержанием N граммовых частиц кристаллической соли $C^2H^3NaO^23H^2O$ (ее плотность 1,441) на 1000 граммов воды:

N = 0:	23°,25/23°,25 d = 1,000	N = 5;	23°,25/23°,25 d = 1,128
1	037	6	143
2	066	7	156
3	090	8	168
4	111	9	178

3) К о л ь р а у ш а (§ 129)

	p = 3,76	7,51	20,02% безв. соли
	18°,1/4° S = 1,0181;	17°,2/4° S = 1,0380;	17°,9/4° S = 1,1054

4) Т о м с е н а (Thermoch. Unters. т. I, стр. 51): $C^2H^3NaO^2 + mH^2O$

m =	20	50	100	200
18°/18° d =	1,0993	1,0442	1,0230	1,0120

и 5) Герлаха (Die Chem. Industrie 1886, стр. 242)

	p =	5	10	15	20	25% $NaC^2H^3O^2 + 3H^2O$
17°,5 17°,5	d =	1,015	1,031	1,047	1,063	1,0795

Согласить между собой эти определения и на чем-либо остановиться считаю ныне мало возможным.

§ 144. Из систематических определений, относящихся к растворам *углекислого натра* Na^2CO^3, мне известны:

1) Герлаха (Spec. G. d. Salzl. стр. 17 и 107):

p =	2	4	6	8	10	12	14%
15°/15° =	1,02101	1,04201	1,06309	1,08430	1,10571	1,12740	1,14950

Он же определил расширение, которое я прямо даю в виде ds/dt, означающих изменение удельного веса, при том только для обыкновенных температур. Так, напр., Герлах дает для 5%-го раствора, считая объем при 0° = 10000, следующие объемы: 26°,5 = 10067, 38°,2 = 10116, 39°,0 = 10114, 53°,4 = 1018,2, откуда выводим, приняв уд. вес при 0° = S_0, что $S_t = S_0 (1 - 0{,}000168t - 0{,}0000032t^2)$, а отсюда ds/dt при 0° = — 1,8, при 15° = — 2,8, при 30° = — 3,8, так как уд. вес 5%-го раствора при 0°/4° = 10549. Данные для 10% раствора показывают, что ds/dt при 15° = — 3,6, для 15% раствора = — 4,4. Эти температурные изменения уд. веса близки к тем, какие свойственны растворам NaCl. Прямое интерполирование данных для плотности 15°/15° приводит к параболе d = 10000 + 104,45p + + 0,150p^2, а так как, считая воду при 4° за 10000, должно умножить d на 0,99916, то при 15°/4°s = 9991,6 + 104,37p + 0,150p^2.

2) Кольрауш (§ 129) определил:

p =	4,99	9,98	14,97
18°,1/4° =	1,0510	17°,8 = 1,1043	19°,1 = 1,1582

Отсюда находим:

	p =	5	10	15% Na^2CO^3
15°/4°	s =	10520	11056	11603
9992 + 104,7p + 0,18p^2	=	10520	11057	11603

Числа Кольрауша немного выше, чем Герлаха, но разность мала, и потому можно признать:

$$Na^2CO^3,\ 15°/4° \ldots s = 9992 + 104.5p + 0{,}165p^2.\ ^1$$

[1] По отношению к растворам соды должно заметить, на основании сказанного в §§ 94 и 95, что слабейшие растворы занимают объем меньший чем вода, в них содержащаяся, потому что A более 100. Так например 1000 *г* 1%-го раствора занимают при 15° объем 1000/1,0097=990,4 *см*³, а 990 *г* воды, содержащейся в растворе, занимают объем 990,8 *см*³. Это отвечает тому, что мы видели для растворов NaHO. И здесь можно ясно видеть, что замечаемое как бы особо исключительное сжатие — вовсе не зависит от развития силы сродства к воде, а есть только результат отношения свойств воды и таких натровых соединений, как NaHO и Na^2CO^3, потому

3) Фавр и Вальсон (§ 143) и 4) Шифф дают плотности, выражая содержание кристаллической соли $Na^2CO^310H^2O$, притом N означает число граммовых получастиц (143 грамма) соли на 1000 *г* воды, а p′ процент водной соли.

N =	1	2	3	4	5	6	7
23°,3/23°,3 d =	1,048	1,086	1,117	1,142	1,163	1,182	1,198

плотность безводной соли 2,407, водной 1,456

p′ =	48,81	32,54	21,70	16,27	10,85	5,425
23°/23°d =	1,1995	1,1307	1,0859	1,0638	1,0430	1,0219

5) Томсен (§ 143) определил для $Na^2CO^3 + mH^2O$:

m =	50	100	200
18°/18°d	1,1131	1,0593	1,0306

§ 145. Для *серномагнезиальной соли* $MgSO^4$ Герлах определил (Sp. gew. d. Salzl. 22 и 106):

p =	5	10	15	20	25%
15°/15°d =	1,05154	1,10529	1,16222	1,22212	1,28478

Эти числа отвечают параболе $d = 10000 + 99{,}52p + 0{,}576p^2$, следовательно $15°/4°s = 9992 + 99{,}44p + 0{,}576p^2$.

По определениям Герлаха расширение растворов $MgSO^4$ выражается следующими объектами, считая объем при 0° = 10000:

	5%	10%	20%	25%
10°	10011,5	10018	10025,5	1,1027
15°	21	30	39,5	41
20°	33	44	54	55
25°	47	59	70	70

Откуда находим:

$15°ds/dt =$	-2.2	-3.0	-3.5	-3.6

Эти величины более чем для $MgCl^2$ (§ 117) не только при том же p, но и при одинаковых s, других же наблюдений над расширением растворов $MgSO^4$ мне неизвестно, хотя есть многие определения плотностей. Из них рассмотрим данные Кольрауша (§ 129):

p = 4,95	10,09	14,95	24,97
$s15°,4/4° = 1.0504$	$15°,8 = 1.1061$	$15°,5 = 1,1595$ [1]	$15°,3 = 1,2855$

Они дают:

p =	5	10	15	25% $MgSO^4$
$15°/5°s =$	10510	11053	11603	12860
$9992 + 101{,}2p + 0{,}54p^2 =$	10511	11058	11631	12859

что у K^2CO^3 сродство к воде очевидно более чем у Na^2CO^3, а между тем растворы K^2CO^3 все, даже слабейшие, занимают больший объем, чем вода в них содержащаяся. Должен заметить, что вышеуказанное явление было одним из тех, при помощи которых я убедился, что при изучении растворов выгоднее для существа дела рассматривать прямо удельные веса, а не объемы. Замечу еще, что для Na^2CO^3 коэфф. B при $p^2 = +0{,}166$, а для $NaHO = -0{,}167$.

[1] В этом числе вероятно существует погрешность, судя по всем остальным.

Удеманс (§ 117) выразил состав содержанием кристаллической соли $MgSO^4 + 7H^2O$, а потому $p = 0{,}4878p'$, где p' есть процент водной соли:

$p' = 0$	$11°.2/4°\ s = 9996$	$p' = 25$	$11°.2/4°\ s = 11289$
5	10246	30	11566
10	10497	35	11850
15	10754	40	12140
20	11018		

Приведя уд. веса к 15°/4° и выразив состав в процентах p безводной соли, получаем параболу: $s = 9992 + 99{,}03p + 0{,}542p^2$.

Считая возможным не останавливаться над отрывочными данными Оствальда (1/d при 20°/20° = 0,970075, p = 3%), Николя ($207H^2O$ + + $MgSO^4$ при 20°/20° d = 1,03201). Канонникова (18,97% кристалл. соли d 20°,4/20° = 1,09629) и др. и даже над систематическими наблюдениями Шиффа,[1] Фавра и Вальсона[2] и Томсена[3], я считаю необходимым рассмотреть недавние наблюдения Мак-Грегора (I. G. Mac-Gregor) над слабыми растворами $MgSO^4$, между прочим потому, что они произведены с целью узнать, не повторяется ли над растворами $MgSO^4$, $ZnSO^4$ и $CaCl^2$ то явление, замеченное Мак-Грегором и Ивингом (Ewing) над $CuSO^4$, что слабые растворы занимают меньший объем, чем вода в них содержащаяся. Этот вопрос мною рассмотрен в §§ 94 и 95 и решен в том смысле, что случай такого рода возможен лишь тогда, когда в формуле $s = 9992 + Ap + Bp^2$ величина коэффициента A более 100. Для $MgSO^4$ этот коэфф. близок к 100, следовательно возможно было здесь ждать упомянутого явления, но для $CaCl^2$ (§ 120) величина A так далека от 100, что ничего подобного там ждать нельзя и если Мак-Грегор не нашел для упомянутых солей того, что существует для NaHO, Na^2CO^3, $CuSO^4$ и т. д., то этим лишь оправдал общий вывод, сделанный в моем исследовании, и показал, что не от сродства к воде зависит то явление, что раствор занимает меньший объем, чем вода в нем заключающаяся. Главный же интерес представляют определения Мак-Грегора с той стороны, что в них с большим по видимости тщанием определены плотности нескольких слабых растворов в условиях, могущих дать точный результат. Автор брал большие (в $2^1/_2$ литра) сосуды с узкими (0,4 *см*² сечение) деленными шейками, наливал их водой, прибавляя в некоторые сосуды определенное количество соли, другие оставлял с водой

[1] Шифф определял процент кристалл. соли (+ $7H^2O$):

$p' =$	52,23	34,83	23,21	17,36	11,69	5,80
23°/23°d =	1,2863	1,1806	1,1162	1,0862	1,0569	1,0273

[2] Фавр и Вальсон составляли растворы из 1000 *г* воды и N раз взятых 123 *г* кристалл. соли:

N =	1	2	3	4	5	6	7	8
23°,5/23°,5d =	1,056	1,103	1,141	1,174	1,203	1,229	1,252	1,273

[3] Томсен для растворов $MgSO^4 + mH^2O$ получил:

m =	20	30	50	100
18°/18°d =	1,2864	1,1253	1,0649	1,0334

и определял увеличение объема, вероятно сохраняя для всех сосудов одну и ту же температуру. По приращению объема легко судить о приращении уд. веса. [1] К сожалению подлинное исследование Мак-Грегора (Trans. Roy. Soc. Canada. Sect. III, 3, стр. 15) мне неизвестно, а в реферате (Wiedemann's Beiblätter 1887, XI, стр. 412) не сказано, к воде при какой температуре отнесены данные уд. веса. Данные помещенные в реферате:

p = 0,191	0,380	0,569	0,758	1,132% $MgSO^4$
9°,5 s = 1,00170	1,00346	1,00526	1,00705	1,01060

Надо думать, что вода при той же температуре принята за 1, но все же сделать ближайшее сличение с другими наблюдениями я не считаю возможным по трем причинам: 1) другие наблюдения близки к 15°, а эти отвечают 9°,5, расширение же слабых растворов неизвестно, 2) формула $d = 10000 + 99{,}52p + 0{,}576p^2$, выведенная выше для 15°/15° из определений Герлаха, дает для 5% меньшее число 1,0512 чем Герлах (10515), а для 1,134 она дает число (10113,4) большее чем Мак-Грегор (10106,0), и 3) так как слабейшие растворы H^2SO^4 требуют особой параболы, то быть может она необходима и для растворов некоторых солей, но для признания этого необходимы проверенные определения, чего еще нет для растворов $MgSO^4$. Было бы желательно иметь числа одного и того же наблюдателя для растворов как самых слабейших, так и обычных концентраций, а до тех пор нельзя сделать общего вывода относительно изменения законности при переходе от слабых растворов к более крепким. Поэтому я считаю наиболее надежным в настоящее время взять среднее из данных Герлаха, Кольрауша и Удеманса:

$$MgSO^4, \quad 15°/4° \ldots s = 9992 + 99{,}89p + 0{,}553p^2.$$

Немалый интерес представляют растворы двойных солей по отношению к составным частям, а потому приведу числа для двойной *серномагнезиальнокалиевой соли* $MgK^2(SO^4)^2 + 6H\,O$, растворы которой определял Шифф (§ 22), выразив содержание числом процентов p′ кристаллической соли:

p′ = 21,09	14,06	9,38	7,03	4,69	2,35
15°/1°d = 1,1467	1,0954	1,0620	1,0464	1,0303	1,0150

Для *азотномагнезиальной соли* $Mg(NO^3)^2$ сделаны [2] определения Шиффом (§ 22), выразившим состав опять содержанием водной соли (+ 6H·O):

p′ = 60,05	40,04	26,69	20,02	13,34	6,67
21°/21°d = 1,5969	1,1840	1,1162	1,0847	1,0549	1,0267

[1] Упомянутые в § 63, начатые мною исследования слабых растворов именно производились подобным же образом и я очень рад, что исследования Мак-Грегора явились раньше, чем я успел обратиться к этому предмету, потому что я вижу теперь чего следует избежать.

[2] Кольрауш (§ 129) сам сомневается в чистоте своей соли:

p = 5,1	10,2	17,3% MgN^2O^6
17°,4/4° = 1,0388	17°,9 = 1,0781	18°,7 = 1,1388

Мало внушают доверия и числа Вагнера (Wied. Ann 1883, т. 18, стр. 259), который для безводн. соли определил при «обыкновенной температуре»: 39,77% = 1,4298; 34,19% = 1,2000; 18,62% = 1,1025. Среднее данное, вероятно, содержит опечатку.

Удеманс (§ 117) также выразил содержание числом процентов водной соли $MgN^2O^6H^2O$.

p′ = 5	14°/4° s = 1,0202	p′ = 30	14° 4° s = 1,1347
10	0418	35	1649
15	0639	40	1909
20	0869	45	2176
25	1103	48	2397

Для растворов той же соли есть еще отрывочные данные у Оствальда (1/d при 20°/20° = 0,972522 для p = 3,7%) и др., но существующий запас сведений не отличается ни стройностью, ни взаимным согласием.

Из других *солей магния* мне известно только данное Канонникова (§ 139) для муравьиной соли $Mg(CHO\cdot)^2$: p = 3,74, d 22°,6/20° = 1,0200.

Для растворов *солей алюминия* мне известны только немногие отрывочные определения, особенно же принадлежащие Фавру и Вальсону (Comptes rendus 1872. т. 75, стр. 800 и § 130). Для раствора $Al^2(SO^4)^3$, содержащего на 100 воды 5,717 соли, они дают при 22° d = 1,0568. Они исследовали также растворы, содержащие на 100 *г* воды граммовый эквивалентный вес разных квасцов, взятых в безводном состоянии:

Квасцы с	KAl	t = 21°,8	d = 1,0595
„	NH^4Al	21°,8	521
„	KFe	15°,0	600
„	NH^4Fe	21°,8	535
Фиолет.	KCr	21°,0	636
„	NH^4Cr	21°,0	567
Зеленые	KCr	22°,0	602
„	NH^4Cr	22°,0	517

Кольрауш определил, что при содержании 4,97% $KAl(SO^4)^2$ при 14°,9/4° s = = 1,0474.

Герлах (Die Chem. Industrie 1886, стр. 244) определил для тех же кристаллизованных квасцов:

	p′ = 4	8	12%
17°,5/17°,5	d = 1,0205	1,0415	1,0635

Для *серноглиноземной соли* $Al^2(SO^4)^3$ есть определения К. Реусса (K. Reuss Bericht. d. deutsch. Chem. Gesell. 1884, стр. 2890):

p =	5	10	15	20	25% безв. соли
15°/4°	10569	11071	11574	12074	12572
25°/4°	10503	11022	11522	12004	12483
35°/4°	10450	10960	11460	11920	12407
45°/4°	10356	10850	11346	11801	12295

Автор для 15° считает возможным выразить уд. вес через s = 10070 + 100p, и действительно эта формула для вышеуказанных процентов дает:

15°/4° s = 10570 11070 11570 12070 12572,

но так как для воды она дает 10070, то очевидно, что либо в определениях вкралась погрешность, или для слабейших растворов должно признать другую параболу.[1] По данным Фавра и Вальсона для c = 5,717 или p = 5,22 при 22°/22° d = 10568, а потому 22°/4° s = 10548, а при 15°/4° s = 10568, что очень близко к формуле, которая требует для p = 5,22 при 15°/4° s = 10592, чем подтверждается вывод.

[1] А именно для 15°/4° должно принять примерно до 6% s = 9992 + + 169,4p — 15,2p², а от 10% s = 10035 + 105,34p — 0,15p². Тогда обе параболы и особенно первая представляют явление исключительное и заставляющее решить — зависит ли полученный результат от существа явлений, происходящих при растворении $Al^2(SO^4)^3$, или от погрешностей произведенных определений.

Но если его принять, то в растворах серноглиноземной соли должно видеть большой интерес не только потому, что здесь при малом содержании соли должно признать особую параболу, но еще и в том отношении, что коэффициент при p вышел =100 и следовательно в объеме раствора должна быть близость к объему воды, содержащейся в растворе (§ 94, 95). Если разочтем объемы, как в § 94, то получим:

Граммы $Al^2(SO^4)^3$	50	100	150	200	250
„ воды	950	900	850	800	750
Объем раств. 15	964,2	903,3	864,0	828,2	795,4
„ воды 15°	950,7	900,7	850,6	800,6	760,6
Разность объемов	+ 13,5	+ 2,6	+ 13,4	+ 27,6	+ 44,8

Следовательно, при содержании около 10% объем раствора ближе всего к объему воды, что составляет явление, достойное проверки новыми определениями.

§ 146. Для *сернокалиевой соли* Кремерс в 1-м своем мемуаре (1855 г., § 131) не исправляя плотность на пустоту, определил:

	c = 2,46	4,98	7,49	10,21	12,29
19°,5/19°.5	d = 1,0193	1,0385	1,0568	1,0763	1,0909
	p = 2,40	4,74	6,97	9,26	10,95% K^2SO^4

Он же (§ 139) определил расширение двух растворов, считая, как всегда, объем при 19°,5 = 0, но на этот раз не дал объема для 0°

		40°	60°	80°	100°
19°,5/19°.5	d = 1,0376	1,00683	1,01616	1,02774	1,04135
	1,0715	728	1609	2799	4116

Числа Герлаха (Sp. Gew. d. Salzl. стр. 21 и 105) близки к этим:

	p =	1	3	5	7	9% K^2SO^4
19°,5/19°,5	d =	1,00820	1,02450	1,04105	1,05790	1,07499
15°/4°	s =	10073	10236	10401	10570	10741
Парабола	=	10072	10236	10402	10570	10741

Последняя строка рассчитана по параболе:

$$K^2SO^4,\ 15°/4° \ldots s = 9992 + 80{,}45p + 0{,}306p^2$$

Для 9%-го раствора Герлах определил расширение $V0° = 1$; $10° = 1{,}0015$; $20° = 1{,}0039$; $30° = 1{,}0072$. Отсюда $15° ds/dt = -2.0$. Сравнивая с Na^2SO^4, видим, что отношение подобно тому, как видели у KCl и NaCl.

Кольрауш (§ 129) определил: p = 4,95, 15°,6/4° s = 1,0396; p = 10,00, 19°,8/4° s = 1,0808. Это последнее число дает 15°/4° s = = 10819, а предшествующия парабола 1,0827, разность довольно значительная, но в определениях плотности растворов многих солей такие разности и еще гораздо большие постоянно встречаются, что и заставляет меня многие растворы особо подробно не рассматривать.

Из отрывочных наблюдений над K^2SO^4 упомяну: Николя (§ 141) для $K^2SO^4 100H^2O$ 20°/20° = 1,07286, 40°/40° = 1,07172 и для K^2SO^4 $200H_2O$ 20°/20° = 1,03762, 40°/40° = 1,03694, Оствальда

(§ 117) p = 4,35, 20°/20° d = 1,03533 и Канонникова (§ 139) p = 8,53, 25°/20° s = 1,06914 и p = 7,45, 22°,6/20°s = 1,06111.

Для *кислой сернокалиевой соли* есть данные Кольрауша (§ 129):

	p =	5	10	20	27% $KHSO^4$
18°,4/4°	s =	1,0353	1,0725	1,1514	1,2108

Так как Гротриан (Wied. Ann. 1879, т. VIII, стр. 539) указывает, что раствор, имеющий при 19°,2/4° s = 1,1479, при 29°,0 = 1,1423, при 35°,7 = 1,1386, то изменение плотности растворов $KHSO^4$ должно считать близким к H^2SO^4, при том же уд. весе, что и дает возможность по данным Кольрауша определить s при 15°/4°:

	5% =	10362	10% =	10738	20% =	11533	27% =	12131
Парабола		10361		10741		11538		12124

$KHSO^4$, 15°/4° . . . $s = 9992 + 72{,}5p + 0{,}24p^2$

Следовательно оба коэффициента для $KHSO^4$ менее чем для K^2SO^4. То же в соответствующих солях натрия.

Для *хромовокалиевой соли* K^2CrO^4 Кремерс (§ 131) определил (в 1855 г.):

	c =	11,84	23,60	36,91	51,18	73,64
19°,5/19°,5	d =	1,0886	1,1669	1,2463	1,3222	1,4256
	p =	10,57	19,09	27,00	33,85	42,40

Шифф (§ 22) нашел (1858):

	p =	38,44	25,63	17,09	12,81	8,54	4,27% K^2CrO^4
19°,5/19°,5	d =	1,3787	1,2333	1,1476	1,1087	1,0703	1,0349

Данные обоих относятся к тем же температурам и представляют большую близость, а потому взято среднее, которое дало для 19°,5/19°,5 параболу $d = 10000 + 78{,}33p + 0{,}507p^2$. Для поправки на взвешивание в пустоту следует отнять 0,0012 (d — 10000), для приведения к 19°,5/4° умножить на 0,99816. Тогда для 19°,5/4° получается парабола $S = 9981{,}6 + 78{,}10p + 0{,}505p^2$. Так как при воде переход от 19°,5 к 15° повышает уд. вес на 10, а при уд. весе 12000 серная кислота для того же изменения температуры увеличивает уд. вес на 30, хромовая же кислота изменяется от температуры почти как серная (§ 109), то я считаю возможным допустить, что для перехода от 19°,5/4° к 15°/4° должно к удельному весу растворов K^2CrO^4 прибавить 10 + + 0,01 (S — 9982), а тогда:

K^2CrO^4, 15°/4° . . . $S = 9992 + 78{,}9p + 0{,}51p^2$.

При подобных предположениях, без всякого сомнения, получается погрешность результата, но она едва ли может превосходить десятитысячные доли удельного веса, а получаемый результат становится сравнимым с другими, относимыми к 15°/4°. При сравнении с K^2SO^4 очевидно, что коэффициент A при p изменился мало, а B при p^2 очень сильно.

Для *двухромовокалиевой соли* $K^2Cr^2O^7$ есть данные Кремерса (l. c): c = 6,08 (p = 5,73), 19°,5/19°,5 d = 1,0405, c = 13,10 (p = 11,59), d = 1,0848, откуда $19°5/19°,5\ d = 10000 + 68,24p + 0,425p^2$. Определений однако так мало, что на них опираться невозможно, но они могут показать отношение между растворами CrO^3, K^2CrO^4 и $K^2Cr^2O^7$.

§ 147. Для растворов *азотнокалиевой соли* (селитры) имеется много систематических и отрывочных определений. На первом плане поставим определения К р е м е р с а (§ 131, 1855 г.):

	c = 5,12	10,64	16,34	21,90	27,37
19°,5/19°,5	d = 1,0307	1,0618	1,0920	1,1198	1,1457
	p = 4,87	9,60	14,04	17,97	21,49

Это дает для 19°,5/19°,5 $d = 10000 + 61,58p + 0,286p^2$.

Кремерс позднее (§ 139) определил расширение, но не дал объемов при 0°, так что определения идут только от 19°,5 (v = 1), но я расчел по данным до 80° изменение уд. веса и эксполируя определил ds/dt при 15°, особенно для того, чтобы сличить с наблюдениями Шмидта над расширением растворов селитры.

19°,5/19°,5	40°	60°	80°	100°	
d = 1,0695	v = 1,00816	1,01836	1,03051	1,04437	p = 10,8
1,1275	916	1988	3217	4587	19,0

Для первого раствора получается $d_t = 10760 - 2,9t - 0,0235t^2$, откуда для 10,8% $S_0 - S_{15} = 49$, $S_{15} - S_{20} = 59$, 17°,5 ds/dt = = — 3,7. Для 19% $S_0 - S_{15} = 62$, $S_{15} - S_{20} = 70$ и 17°,5 ds/dt = = — 4,5, потому что $d_t = 11357 - 3,8t - 0,02t^2$. Так как для воды ds/dt при 17°,5 = — 1,8, то можно расчесть значения этой производной и для всех других растворов, а это необходимо для перехода от 19°,5/4° к 15°/4°. Введя все поправки в предшествующую параболу, получаем по данным Кремерса: 15°/4°, $s = 9992 + 61,98p + 0,285p^2$.

Ш м и д т (§ 116) нашел (1859):

p=	4,26	8,01	8,65	12,42	16,79	20,36	23,267
15°/15°=	1,02714	1,05165	—	1,08218	1,11217	1,13822	—
20°/20°=	686	110	1,05534	142	121	703	1,15888
17°ds/dt=	—2,3	—2,9	—	—3,4	—3,9	—4,4	—

Последняя строка вычислена мною, относя уд. вес к воде при 4° = = 10000. Она показывает, что все данные Шмидта для ds/dt немного менее, чем у Кремерса, но разность мала. Данные для 15°/4° дают параболу: $s = 9992 + 62,29p + 0,270p^2$. Разность вывода от Кремерса незначительна, напр., для 10% по Кремерсу 10640, по Шмидту 10641.

Г е р л а х (Spec. Gew. d. Salzl. 1859, стр. 23) определил:

p =	5	10	15	20% KNO^3
15°/15° d =	1,03207	1,06524	1,09977	1,13599
15°/4° s =	10312	10643	10988	11350
Парабола s =	10311	10643	10990	11350

Последняя строка считана по параболе $s = 9992 + 62{,}44p + 0{,}273p^2$.

В виду значительного согласия вывода трех разобранных исследований, считаю возможным принять среднее:

KNO^3, $15°/4°$ . . . $S = 9992 + 62{,}24p + 0{,}276p^2$

p =	5	10	15	20% KNO^3
$15°/4°$ s =	**10310**	**10642**	**10988**	**11347**
$15°/4°$ ds/dp =	65,0	67,8	70,5	73,2
$15°/4°$ ds/dt =	— 2,5	— 3,5	— 4,1	— 4,7

Убеждение в справедливости этого вывода получается например через сравнение вычисленных уд. весов с наблюденными Кольраушем (§ 129):

p =	5,03	9,97	16,0	20,0	22,0
t/4° s =	1,0314	1,0642	1,105	1,133	1,147
t =	15°,1	15°,1	18°,0	17°,5	19°,9
Парабола =	1,0312	1,0640	1,1047	1,1335	1,1471

Очевидно, что при такой степени согласия дальнейшее обсуждение данных не может увеличить точность вывода, потому что нет повода думать, что другие наблюдатели дали числа, превосходящие вышерассмотренные по точности. А потому я не рассматриваю не только наблюдений Ф. Ф. Бейльштейна (1856 г. § 22) и Шиффа (1858), но даже и данных новейших, таких как Томсена, Оствальда и Николя. Однако цитирую числа Педжа и Кейтлея (§ 25), потому что они касаются насыщенного раствора. Они дают при 15°,6/15°,6 в воздухе, для c=26,04 и 26,30 плотность 1,14145 и 1,14178, т. е. в среднем для p = 20,74% 15°,6/4° S = 1,14038, следовательно при $15°/4°S = 11406$, а парабола дает 11401. Разность едва ли превосходит погрешность определений. Из определений этих же исследователей упомяну, что в насыщенном растворе натровой и калийной селитры они нашли на 100 ч. воды 15,29 KNO^3 и 40,39 $NaNO^3$, и он при 15°,6/15°,6 имеет плотность 1,47822; насыщенный раствор, содержащий 18,79 KNO^3 и 23,03 NaCl (на 100 ч. воды) d = 1,33092 при той же температуре, а насыщенный раствор 0,82 KCl, 22,51 NaCl и 18,33 KNO^3 d = 1,32974. Известно, по многим существующим исследованиям, как сложен вопрос насыщения смесью солей, и я его поэтому здесь не желаю поднимать и упоминаю о нем только для того, чтобы обратить внимание на изучение уд. весов подобных смешанных растворов, потому что через это можно надеяться уяснить многие стороны этого интересного предмета.

§ 147 *bis*. Из солей, составленных подобно селитре, есть данные для ***хлорноватокалиевой*** (бертолетовой) соли $KClO^3$: 1) у Кремерса (§ 131): c = 5,12 и 6,25, плотность в воздухе при 19°,5/19°,5 = 1,0331 и 1,0377; 2) у Булыгинского (Pogg. Ann. т. 134, стр. 452):

p =	4,640	7,572	10,405	13,218
$15°/4°$ s =	1,0270	1,0465	1,0657	1,0862

3) у Николя (§ 141) для раствора $100H^2O + KClO^3$ 20°/20° d = 1,04122 и (Philos. Magaz., Febr. 1883, стр. 99) = 1,04131, при 40°/40° = 1,04014 и

4) у Кольрауша (§ 129) p = 4,98 15°,3/4° s = 1,0314.

Для *бромноватокалиевой соли* $KBrO^3$ Кремерс (§ 131) c = 6,46 19 ,5/19 ,5 d = 1,0463. Для иодноватой соли KJO_3 он же определил c = 9,08 19 ,5/19 ,5 d = 1,0741.

Фосфорная однокалиевая соль KH^2PO^4 Кольрауш (§ 129)

p =	5	10	15 %
18°,8/4° =	1,0339	17°,1 = 1,0693	18°,9 = 1,1089

Кроме данных Оствальда (§ 143) для калиевых солей органических кислот приведем еще из определений Кремерса (Pogg. Ann. 1856, т. 98, стр. 58) данные для *виннокаменных* солей, а именно для *средней калиевой* $C^4H^4K^2O^6$:

c =	21,03	45,76	76,75	108,64	152,10
19°,5/19°,5 d =	1,1198	1,2299	1,3355	1,4194	1,5051

Для средней *натровой соли:*

c =	8,92	18,32	28,59	40,07	50,77
19°,5/19°,5 d =	1,0587	1,1136	1,1669	1,2199	1,2636

Для *средней калийно-натровой соли* $C_4H_4KNaO_6$:

2c =	21,48	41,56	66,66	93,56	122,62
19°,5/19°,5 d =	1,0674	1,1228	1,1840	1,2410	1,2948

Для этой же двойной соли Г е р л а х (Die Chem. Industrie 1886, стр. 243) определил:

p =	7,458	14,896	22,344	29,792	37,240
17°,5/17°,5 d =	1,0510	1,1050	1,1600	1,2230	1,2890

Он здесь же определил и плотность растворов калиевой соли $C^4H^4K^2O^6$:

p =	10	20	30	40	50
17°,5/17°,5 d =	1,0650	1,1350	1,2110	1,2430	1,3815

К о л ь р а у ш (§ 129) для *уксуснокалиевой соли* $C^2H^3KO^2$ получил:

p =	5,03	10,06	29,93	50,50	70,41
t/4° s =	1,0228	1,0468	1,1482	1,2618	1,3738
t =	15°,6	15°,3	15°,3	14°,8	15°,4

Растворы той же уксуснокалиевой соли определял и Г е р л а х (Die Chemische Industrie 1886, стр. 241).

p =	10	20	30	40	50	60
17°,5/17°,5 d =	1,0490	1,1005	1,1545	1,2105	1,2685	1,3285

Отсюда следует, напр., что для 50,5% при 17°,5/17°,5 d = 1,2715, при 17°,5/4° s = = 1,2699, а принимая ds/dt = — 5 при 14°,8/4° s = 1,2712, а по Кольраушу 1,2618. Разность 94 соответствует почти двум процентам.

Для средней *щавелевокалиевой соли* $C^2K^2O^4$ Кольрауш дал:

p =	4,90	9,95
14°,9/4° s =	1,0359	15°,4/4° s = 1,0746

Для этой же соли есть определения у Ф р а н ц а (§ 127):

p =	5	10	15	20	25% $C^2K^2O^4H^2O$
17°,5/4° s =	1,0337	1,0656	1,0977	1,1306	1,1638

Он дает для 2% *кислой соли* (кристаллической) $C^2HKO^42H^2O$ при 17°,5/4° s = 1,0110, при содержании 5% = 1,0271. Для четырехкислотной тоже кристаллической $C^2KHO^4C^2H^2O^4 + 2H^2O$ при 1% s = 1,0047, при 2% = 1,0093, при 2,3% = = 1,0131.

В своем исследовании о светопреломляющей способности растворов Канонников (§ 139) определил:

Виннокал. соль $C^4H^4K^2O^6$	p = 14,24	22°,4/20° = 1,09383
Метил. сернокал. соль CH^3KSO^4	14,67	22°,0/20° = 1,08138
Этил. сернокал. соль $C^2H^5KSO^4$	15,47	21°,0/20° = 1,07572
Муравьинокал. соль $CHKO^2$	13,67	22°,0/20° = 1,08065
Щавелевокал. соль $C^2K^2O^4$	8,13	21°,4/20° = 1,06000

§ 148. Растворы *углекалиевой соли* (поташа) K^2CO^3 изучены Герлахом (Spec. Gew. d. Salzlös. 19 и 109):

p	15°/15°d	Параб.	(A) Δ	p	15°/15°d	Параб.	(A) Δ
5%	1,04572	10451,4	+ 5,8	30%	1,30105	13017.3	— 6,8
10	1.09278	10923,4	+ 4,4	35	1,35885	13592,3	— 3,8
15	1,14179	11416,0	+ 1,9	40	1,41870	14187,8	— 0,8
20	1.19286	11929,2	— 0,6	45	1,48041	14803,8	+ 0,3
25	1,24575	12463,0	— 5,5	50	1,54408	15440,5	+ 0.3

Приняв одну параболу (A) 15°/15°d = 10000 + 88,23 p + 0,4116 p^2, получаем такое изменение разностей Δ, которое указывает, что либо в наблюдениях есть систематическая погрешность, или парабола недостаточна. Для решения необходимо обратиться к другим определениям, а для них сперва должно знать ds/dt. Для растворов K^2CO^3 Герлах дал очень полное исследование расширения, которое выразил, считая объем при 0° = 10000:

K^2CO^3	10%	20%	30%	40%	50%
t = 15°	v = 10038	10048	10051	10054	10054
30°	88	105	111	113	111
50°	173	194	198	194	190
70°	282	298	291	280	270
90°	403	404	388	369	353

Эти данные от 0 до 100° можно выразить следующим образом:

p	$S_t = S_0 + Dt + Et^2$ [t°/4°]	$S_0 - S_{15}$	$S_{15} - S_{40}$	15°ds/dt
10%	$10959 - 2{,}283t - 0{,}0278t^2$	40,5	53,0	— 3,1
20	$11977 - 3{,}635t - 0{,}0178t^2$	58,5	66,6	— 4,2
30	$13069 - 4{,}495t - 0{,}0108t^2$	69,9	74,7	— 4.8
40	$14253 - 5{,}130t - 0{,}0057t^2$	78,2	80,8	— 5,3
50	$15512 - 5{,}610t - 0{,}0029t^2$	84,8	86.1	— 5,7

Эти равенства ясно показывают тот род правильности в изменении расширения, вместе с составом, который скрывается совершенно, когда вместо уд. весов взяты объемы. Так здесь очевидно, что коэфф.—D с концентрацией возрастает, а — E (при t^2) уменьшается, через что все выражение приближается к линейному, или к тому, что разность $S_0 - S_{15}$ становится одинаковой с $S_{15} - S_{30}$. Возрастание ds/dt с увеличением процента идет также весьма правильно, но однако не может быть представлено одною параболою от воды до насыщения, что составляет новое указание на необходимость, быть может, двух парабол.

Кольрауш (§ 129) сделал следующие определения:

p =	4,93	9,79	19,64	29,52	39,76	48,70
8°/4° s =	1.0445	1,0898	1.1883	1,2947	1.4142	1,5261
t =	14°,2	15°,3	14°,7	15°,3	15°,0	15°,0

Отсюда получаем, введя соответственные поправки:

p =	5	10	20	30	40	50% K^2CO^3
15°/4° Кольр.	10450	10919	11919	13002	14171	15429
15°/4° Герлах	10448	10919	11919	12999	14175	15427

Эти числа, утверждая друг друга, показывают, что парабола

$$s = 9992 + 87{,}92\ p + 0{,}4155\ p^2.$$

отлично удовлетворяющая данным для 20 — 50%, дает для 5% 10442, для 10% 10913, т. е. не отвечает, в пределе согласия данных, слабым растворам, а потому можно думать, что для них необходима другая парабола. Однако, так как в существующих данных обоих исследователей возможно допустить погрешность, то до появления еще иных, точнейших определений можно довольствоваться одной параболой. Не считаю однако возможным ныне окончательно решить вопрос о числе парабол, здесь необходимых, тем более, что не знаю никаких даже отрывочных наблюдений, кроме Бейльштейна (§ 22), которые могли бы содействовать разрешению вопроса. Ф. Ф. Бейльштейн дает:

c = 4	2,7708	2,0760
6°/6°d = 1,0347	1,0246	1,0178

Вводя поправки на отношение к воде при 4° = 10000, и к температуре 15°, а также на взвешивание в пустоте, получаем отсюда:

p =	3,85	2,70	2,03
15°/4° s =	10311	10232	10166

По числам Герлаха и Кольрауша для 5% и 10% получаем для указанных процентов:

10343 10237 10176.

Все числа Бейльштейна ниже чем рассчитанные по Герлаху и Кольраушу, но и вышеприведенная парабола дает уд. веса также низшие, чем числа Герлаха и Кольрауша для слабых растворов, а потому ныне нет надлежащего повода признавать для слабых растворов особую параболу.

Для кислой *углекалиевой соли* $KHCO^3$ есть только два определения Кольрауша: p = 4,94, 15°/4° = 10324 и p = 10% 15°,6/4° = 1,0673.

§ 149. *Азотнокальциевая соль* исследована Фавром и Вальсоном (§ 121). Они определяли количества c′ кристаллической соли $Ca(NO^3)^2 + 4HO^2$ на 100 воды и плотности d при 24,65/24°,65 (в воздухе).

c′ =	10	20	30	50	70	100	120
d =	1,0481	1,0897	1,1268	1,1904	1,2428	1,3053	1,3380

Вагнер (Wied. Ann. 1883, т. 18, стр. 259) не указал температуры, к которой относятся его определения (40,13% = 1,3857; 30,10% = 1,2739, 17,55% = 1,1714). Кольрауш (§ 129) дает:

p = 6,34	12,68	25,36	38,05	50,74%	CaN^2O^6
$t°/4°s$ = 1,0493	1,1028	1,2230	1,3602	1,5211	
t = 18°,4	19°,3	19°,0	19°,2	17°,8	

Для приведения этих данных к 15°/4° можно взять ds/dt от растворов KNO^3 (§ 147), не рискуя впасть в большие погрешности, но согласие предшествующих определений и некоторых отрывочных [1] недостаточно велико, чтобы можно было решиться на их основании дать параболическое выражение для растворов этой соли. Однако, судя по этим данным, должно думать, что одной параболы здесь недостаточно. У Франца (§ 127) есть наиболее полный ряд данных, которые отнесены к 17°,5/4° и исправлены на взвешивание в пустоте, но ни по способам приготовления и анализа, ни по приемам для определения удельного веса исследования этого наблюдателя не внушают полного доверия.

p	17°,5/4°	p	17°,5/4°	p	17°,5/4°	p	17°,5/4°
5	1.0451	20	1.1736	35	1,3276	50	1,5148
10	0862	25	2220	40	3846	55	5874
15	1287	30	2724	45	4468	60	6660

Есть повод думать, что в этих определениях заключаются не малые погрешности, для чего достаточно сличить данное для 50% с определением Кольрауша. Даже данное для 5% много выше, чем следует из определений Кольрауша. Имея это в виду, можно принять, что определения Франца дают для 17°,5/4° $s = 9987 + 73{,}1p + 0{,}62p^2$, но конечно без всякой уверенности в точности этого результата, тем более, что Герлах (§ 147 bis) дает числа, весьма значительно отличающиеся от всех других:

p′ =	10	20	30	40	50	60
17°,5/17°,5	1,059	1,124	1,195	1,272	1,355	1,445

p′ означает число процентов кристаллической соли. Ее состав Герлах принимает $Ca(NO^3)^2 2H^2O$, тогда как общепринято до сих пор, что азотнокальциевая соль кристаллизуется с 4-мя паями воды. Очевидно, что до новых, лучших и подробных определений нельзя с уверенностью судить о плотностях растворов рассматриваемой соли — как и многих других.

У Франца (l. c.) есть данные для *уксуснокальциевой соли* $Ca(C^2H^3O^2)^2$

p =	5	10	15	20	25	30
17°,5/4° =	1,0330	1,0492	1,0666	1,0874	1,1130	1,1706

§ 150. Из соединений, отвечающих хрому, кроме хромовокалиевых солей (§ 146) мне известны данные только для *хромовых квасцов* $KCr(SO^4)^2$. Отрывочные определения Фавра и Вальсона даны в § 145. Между систематическими определениями должно указать на данные Франца (§ 127):

p =	5	10	15	20	25	30	35
17°,5/4°s =	1,0174	1,0342	1,0524	1,0742	1,1004	1,1274	1,1572
p =	40	45	50	55	60	65	70
17°,5/4°s =	1,1896	1,2352	1,2894	1,3704	1,4566	1,5452	1,6362

Для соединений марганца есть данные (кроме $MnCl^2$ § 127) для $MnSO^4$ и $Mn(NO^3)^2$, но ни для солей окиси, ни для солей марганцовистой или марганцовой кислот наблюдений мне неизвестно. Для *серномарганцовистой соли* $MnSO^4$ Фавр и Вальсон дали определения, выразив состав содержанием N числа грамм. экви-

[1] Напр. Канонникова (§ 129) p = 17,38 23°,6/20° = 1,10016. Он же дает для муравьиной соли $Ca(CHO^2)^2$ p = 6,86, 23°,0/20° = 1,04876.

валентов (= 120,5) кристаллической соли ($MnSO^4 5H^2O$) на 1000 г воды, а плотность d дали (в воздухе) при 23°/23°:

N =	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
d =	1,068	1,128	1,181	1,227	1,269	1,306	1,341	1,371	1,399	1,426

Вагнер (§ 149) не дал температур:

p =	22,08	18,80	11,45% $MnSO^4$
d =	1,3082	1,2513	1,1469

Герлах (§ 126) определил

p′	15° 15°	p′	15° 15°	p′	15° 15°	p′	15°/15°
0	1,0000	15	1,1001	30	1,2150	45	1.3495
5	320	20	1363	35	2579	50	3986
10	650	25	1751	40	3038	55	4514

Содержание здесь выражено процентами p′ водной соли $MnSO^4 4H^2O$, а потому процент безводной соли p = p′0,6771.

Повидимому здесь недостаточно одной параболы, но вследствие отсутствия согласия в данных разных наблюдателей, я не считаю возможным высказываться с определенностью.

Для *азотномарганцовистой соли* кроме не вполне описанных определений Вагнера (§ 149):

p =	49,309	29,602	18,309% MnN^2O^6
d =	1,5056	1,3227	1,1482

известны определения Удеманса (§ 117), выразившего состав растворов числом процентов p′ водной соли $Mn(NO^3)^2 + 6H^2O$ (p = p′ 0,6237):

p′	8°/4°	p′	8°/4°	p′	8° 4°
0	s = 0,9999	25	s = 1,1377	50	s = 1,3074
5	1,0253	30	1688	55	3459
10	517	35	2012	60	3861
15	792	40	2352	65	4281
20	1078	45	2715	70	4721

Эти числа дают одну параболу, близкую к $s = 9999 + 48{,}8p' + 0{,}26p^2$, оттуда при 15°/4° примерно $s = 9992 + 77{,}5p + 0{,}66p^2$, точное же суждение в настоящее время, за недостатком полнейших и проверенных наблюдений, мне кажется невозможным.

§ 151. Для *серножелезистой соли*, а именно для кристаллического железного купороса $FeSO^4 7H^2O$ Шифф (§ 22) дает:

	p′ =	37,50	25,00	16,67	12,50	8,34	4,17
17°,2/17°,2	d =	1,2332	1,1473	1,0943	1,0693	1,0450	1,0220

А Герлах (§ 150)

	p′ =	5	10	15	20	25	30	35	40
15°/15°	d =	1,0267	1,0537	1,0823	1,1124	1,1430	1,1738	1,2063	1,2391

Различие очевидно, напр. для 25%. Данные Герлаха подходят к одной параболе ($d = 10000 + 52{,}03p' + 0{,}195p'^2$), но нельзя ее установить без новых подтверждающих определений.

Цитируем отрывочные определения:

Николя (§ 141): $207H^2O + FeSO^4$ при 20°/20° d = 1,04050 и Томсена (Thermoch. Unters. т 1, стр. 51) $FeSO^4 + 200H^2O$ при 18°/18° d = 1,0413.

Для кристаллической *двойной соли* $Fe(NH^4SO^4)^2 + 6H_2O$ Шифф (l. c.) определил:

	p′ =	26,40	17,60	11,74	8,80	5,87
16°,5/16°,5	d =	1,1666	1,1083	1,0708	1,0530	1,0354

Франц (§ 127) дает уд. вес для растворов *серножелезной соли* $Fe^2(SO^4:)^3$

	p =	10	20	30	40	50	60%
17°,5/4°	s =	1,0854	1,1825	1,3090	1,4506	1,6148	1,8006

Он же дал уд. вес растворов *железных квасцов* $KFe(SO^4)^2$:

	p =	5	10	15	20	25	30
17°,5/4°	s =	1,0268	1,0466	1,0672	1,0894	1,1136	1,1422

Отрывочное данное для этих квасцов приведено в § 145.

Франц (l . c.) определил также уд. вес растворов *азотножелезной соли* $Fe(NO^3)^3$:

	p =	10	20	30	40	50	60
17°,5/4°	s =	1,0770	1,1612	1,2622	1,3746	1,4972	1,6572

Если сюда присоединить растворы $FeCl^3$ (§ 127) и железистосинеродистых солей (§ 138), то окажется, что ни для одной соли железа нет достаточно твердо установленных определений. И то же замечание должно сделать о солях кобальта и никкеля.

Для *сернокобальтовой соли* $CoSO^4$ мне известны определения Вагнера (§ 127), который не указывал температуры для плотности. Он же дает определение для солей никкеля, а потому его числа, сюда относящиеся, привожу рядом:

$CoSO^4$		$NiSO^4$		$Co(NO^3)^2$		$Ni(NO^3)^2$	
p	d	p	d	p	d	p	d
21,167	1,2398	25,35	1,3137	24,528	1,2288	40,953	1,3879
14,156	1591	18,19	1977	15,960	1436	30,006	2776
7,239	0860	10,62	0925	8,280	0732	16,493	1363

Считаю необходимым заметить, что числа этого исследователя страдают не только отсутствием указания на температуру наблюдения, но и тем, что представляют малую стройность.

Для сернокислых солей Co и Ni сделано у Николя (§ 141) по одному определению:

$$207H^2O + CoSO^4 \quad d\ 20°/20° = 1,04303$$
$$207H^2O + NiSO^4 \quad „ \quad = 1,04296$$

Для двух солей никкеля Фавр и Вальсон (§ 121) состав выразили числом N граммовых эквивалентов (для соли $NiSO^47H^2O$ приняли = 140,5, для $NiN^2O^66H^2O$ = = 145,5) кристаллических солей на 1000 *г* воды:

	N =	1	2	4	6	8
Серн. Ni	23°,5/23°,5	1,073	1,136	1,238	1,317	1,378
Азотн. Ni	24°,4/24°,4	1,069	1,128	1,224	1,299	1,357

Соответственные растворы сернокислой соли, как и всегда, вышли тяжелее азотнокислой соли. Для азотных солей Ni и Co ряд определений даны и Францем (§ 127) и здесь ясно видна близость уд. веса обоих металлов. Уд. веса s относятся к 17°,5/4°, процентное содержание p относится к безводным солям:

	p =	5	10	15	20	25	30	35	40%
$Co(NO^3)^2$,	s =	1,0462	1,0906	1,1378	1,1936	1,2538	1,3190	1,3896	1,4662
$Ni(NO^3)^2$,	s =	0463	0903	1357	1935	2534	3193	3896	4667

§ 152. Растворы *серномедной соли* определял Шиффф (§ 22):

$\%CuSO^45H^2O$ =	29,89	19,97	9,96	6,64	3,32
18°/18°d =	1,2147	1,1355	1,0649	1,0423	1,0210

Фавр и Вальсон (§ 121) брали на 1000 *г* воды:

	125 *г*	250 *г*	375 *г* $CuSO^4 5H^2O$
$23°,3/23°,3d$ =	1,076	1,142	1,200

Наиболее надежные систематические определения даны Кольраушем (§ 129):

p =	2,5	5,0	10,0	15,0	17,6% $CuSO^4$
$t°/4°s$ =	1,0246	1,0512	1,1072	1,1675	1,2011
t =	17°,8	18°,2	18°,2	18°,0	19°,3

Для перехода к 15°/4° взяты числа $ZnCl^2$ (§ 123):

$$5\% = 10520; \qquad 10\% = 11082; \qquad 15\% = 11688,$$

а отсюда находим параболу:

$$CuSO^4, \quad 15°/4° \ldots s = 9992 + 101{,}2p + 0{,}80p^2.$$

Она дает 5% = 10518, 10% = 11084, 15% = 11690; для 2,5% парабола 10250, а опыт 15°/4° = 10252, из чего очевидно, что полученная парабола должна быть близка к действительности и при слабых растворах. А так как здесь коэфф. A более 100, то (§ 95) для слабых растворов объем раствора будет здесь менее объема воды, в растворе находящейся. Это (§ 145) прямо по опыту найдено Мак-Грегором.

По отношению к $CuSO^4$ отрывочные данные встречаются у Николя (§ 141) для $207H^2O + CuSO^4$ плотность 20°/20° = 1,04268, у Оствальда (§ 123) p = 3,975 $CuSO^4$ дан уд. объем 1/d при 20°/20° = = 0,960061, для 4,67% $Cu(NO^3)^2$ 0,961845, у Томсена (Thermoch. Unters. т. I, стр. 51) для раствора $CuSO^4 + 200H^2O$ d18/18° = 1,0444, у Канонникова (§ 139) для 9% $CuSO_4 5H^2O$ при 20°,6/20°d = = 1,06090, и у других исследователей.

Не приводя определений Вагнера (для $CuSO^4$ и CuN^2O^6) по их малой надежности, рассмотрим определения Лонга (Wied. Ann. 1880, т. XI, стр. 37) для *азотномедной соли* CuN^2O^6:

p =	5,22	10,44	15,67	20,85	26,12	35,00
$15°/4°s$	1,046	1,094	1,146	1,202	1,262	1,377
Параб. =	1,043	1,094	1,146	1,203	1,263	1,375

Данные Лонга отвечают параболе:

$$Cu(NO^3)^2 15°/4° \ldots s = 9992 + 83{,}2\,p + 0{,}686\,p^2$$

и надо думать, что уклонения не превосходят возможных погрешностей.

В виду таких определений нет надобности рассматривать данные Франца (§ 127):

p =	5	10	20	30	40	45% CuN^2O^6
$17°,5/4°s$ =	1,0452	1,0942	1,2036	1,3298	1,4724	1,5576

Считаю полезным заметить, что подробная и точная разработка данных, относящихся к растворам таких аналогических солей, как

MnX^2, FeX^2, COX^2, NiX^2, CuX^2, ZnX^2, должна, по моему мнению, много содействовать изучению отношения между свойствами и величиной атомного веса элементов, — с одной стороны, и уд. весом растворов, особенно если сюда присовокупятся данные и других элементов 8 группы, таких, напр., как PdX^2. Это предстоит сделать, а теперь данные или отсутствуют, неполны, или мало надежны и не дают права делать сколько либо уверенных выводов.

§ 153. Для *серноцинковой соли* есть много данных и некоторые из них мы рассмотрим. Ш и ф ф (§ 22) выразил состав процентами кристаллической соли $ZnSO^4 7H^2O$, а потому считая Zn = 65, p = p′0,561:

p′ =	62,12	41,41	27,61	20,70	13,80	6,90
20°,5/20°,5d =	1,4650	1,2790	1,1740	1,1271	1,0817	1,0397

Фавр и Вальсон (§ 121) имели на 1000 *г* воды:

	80,5 *г*	161 *г*	241,5 *г*	322 *г*	402,5 *г*	483 *г* $ZnSO^4$
23°,5/23°,5d =	1,084	1,162	1,236	1,307	1,376	1,443

Из отрывочных определений (l. c.) приведем: 1) Томсен: $200H^2O$ + + $ZnSO^4$, 18°/18°d = 1,055; 2) Оствальд: p = 4,025, 1/d при 20°/20° = = 0,959046; 3) Канонников 20,35%$ZnSO^4 7H^2O$, при 19°,8/20°d = = 1,12654 и 4) Николь $207H^2O$ + $ZnSO^4$, при 20°/20° d = 1,04367.

Мы остановимся на определениях Г е р л а х а (§ 126):

p	15°/15°	p	15°/15°	p	15°/15°	p	15°/15°
2,81	1,0288	11,22	1,1236	19,64	1,2315	28,05	1,3532
5,61	593	14,03	1574	22.44	2709	30 86	3986
8,42	905	16,83	1933	25,25	3100	33,66	4451

Числа эти, приведенные к 15°/4° через умножение на 9992, дают параболу, довольно хорошо согласующуюся с наблюдениями: s = = 9992 + 99,92p + 0,941p^2.

К о л ь р а у ш (§ 129) дал следующие числа:

p =	5,05	10,12	15,17	23,22	27,57 $ZnSO^4$
t/4° s =	1,0513	1,1086	1,1698	1,2781	1,3430
t =	18°,5	17°,1	17°,6	18°,1	17°,7

Так как растворы Na^2SO^4 (§ 142) представляют величины ds/dt почти такие же, какие свойственны растворам NaCl при том же процентном содержании (§ 116), то для приведения чисел Кольрауша к 15°, я считал возможным взять данные для растворов $ZnCl^2$ (§ 123). Приведя таким образом к 15°/4°, интерполированием получаем из данных Кольрауша:

p =	5	10	15	20	25
15°/4° s =	10516	11079	11688	12352	13052
Парабола	10509	11074	11687	12348	13057

Расчет сделан по параболе $s = 9992 + 98{,}6p + 0{,}96p^2$, и так как эта парабола близка к выведенной из данных Герлаха, то можно признать:

$$ZnSO^4,\ 15°/4°\ldots s = 9992 + 99{,}3p + 0{,}95p^2.$$

Так как величина A вышла менее 100, хотя и близка к ней, то здесь даже в слабых растворах объем воды увеличивается через прибавку соли, а для $CuSO^4$ уменьшается. Это самое и найдено прямыми определениями Мак-Грегора (§ 45), который определил:

% $ZnSO^4$	0,186	0,371	0,556	0,740	1,106
19°,5/19°,5 d =	1,00179	1,00356	1,00530	1,00711	1,01065
% $ZnSO^4$	1,469	1,829	2,187	2,542	2,895
19°,5/19°,5 d =	1,01410	1,01753	1,02112	1,02446	1,02798

Для перехода от 19°,5/19°,5 к 19°,5/4° должно умножить d на 9983,6, а для перехода к 15°/4° прибавить 8,0 + 0,8 p (потому что при 10% разность уд. весов = 16, а для воды = 8). Интерполируя исправленные числа для 15°/4°, получаем по данным Мак-Грегора: 1% = 10088, 2% = = 10185, а так как по наблюдениям Герлаха, Оствальда и др. должно ждать гораздо большего удельного веса, [1] то без дальнейшего подтверждения я не считаю возможным, судя по определениям Мак-Грегора, изменять вывод из данных Кольрауша и Герлаха. По этому выводу при 15°/4° уд. вес 1% = 1,0092, 2% = 1,0194.

Для *азотноцинковой соли* $Zn(NO^3)^2$, кроме определений Франца (§ 127):

	p =	5	10	20	30	40	50
17°,5/4°	s =	1,0496	1,0968	1,2024	1,3268	1,4572	1,5984

есть еще определения Удеманса (§ 177), который выразил состав содержания кристаллической соли $Zn(NO^3)^26H^2O$, а уд. вес s дал при 14°/4°:

0%	s = 0,9993			35%	s = 1,2131
5	1,0258	20%	s = 1,1131	40	2496
10	526	25	1450	45	2880
15	826	30	1782	50	3292

Эти числа отвечают параболе: $14°/4°s = 9993 + 50{,}7p + 0{,}303p^2$. Для перехода к 15°/4° должно отнять, судя по $ZnCl_2$, $1 + 0{,}17p$ или, так как $p = p'0{,}6363$, около $1 + 0{,}11p'$; поэтому, подставив вместо процента водной соли p′ процент безводной p, получаем, конечно приближенно:

$$Zn(NO^3)^2,\ 15°/4°\ldots s = 9992 + 79{,}5\,p + 0{,}75\,p^2.$$

Отношение растворов $Zn(NO^3)^2$ к $ZnSO^4$ поэтому отвечает соотношению таких же солей Cu, Na и др. металлов.

[1] Так, напр., по Герлаху для 2% 15°/15° должно ждать плотности около 1,0204, потому что при p = 2,81 она = 1,0288, следовательно, для 2% при 15°/4° уд. вес должен быть около 1,0195.

Для *уксуснодинковой соли* Фавр и Вальсон (l. c.) определили, что при содержании на 1000 *г* воды:

91,5 *г*	183 *г*	274,5 *г* $Zn(C^2H^3O^2)^2$
20°,5/23°,5d = 1,057	1,106	1.148

§ 154. Для солей *рубидия и цезия* нет еще систематических данных и только отрывочные определения проф. Канонникова (§ 139):

Сернок. соли:	Rb^2SO^4	6,14%	d 21°,4/20° = 1,05041
	Cs^2SO^4	4,55%	19°,6/20° = 1,03693
Мурав. соли:	$RbCHO^2$	7,60%	20°/20° = 1,05133
	$CsCHO^2$	2,73%	21°/20° = 1,01872
	$KCHO^2$	13,67%	22°/20° = 1,08065

Из этих определений можно извлечь, что ds/dp для сернокислых солей Rb и Cs близка к 80 как и для K^2SO^4, и если есть ее возрастание при переходе от K к Rb и Cs, то слабое; оно гораздо явственнее для муравьиных солей и тогда подобно возрастанию ds/dp при переходе от $CaCl^2$ к $SrCl^2$ и $BaCl^2$.

Из кислородных солей нам остается рассмотреть соли Sr, Ag, Cd, Ba и Pb, и немногие существующие сведения мы расположим по группам, а поэтому начнем с солей серебра. Для *азотносеребряной соли* $AgNO^3$ есть систематические определения Кольрауша (§ 129) при t°/4°:

p = 5,00	9,99	19,98	39,97	59,97
18°,3 = 1,0432	19°,3 = 1,0888	19° = 1,1951	18°,2 = 1,4766	18°,1 = 1,9147

Для приведения к 15°/4°, за недостатком прямых данных, мы возьмем ds/dt от растворов $CdCl^2$ (§ 124) и таким образом получаем:

p = 5	10	20	40	60% $AgNO^3$
15°/4° = 10440	10901	11969	14791	19180

По данным Кольрауша должно признать по крайней мере две параболы с гранью между 20 и 40%. К его числам для 5, 10 и 20% мы присовокупляем еще определения Канонникова.

Канонников (§ 139) дал два определения, которые мы перечисляем на 15°/4°:

13,51%	22°,2/20° d = 1,12459	15°/4° s = 11250
21,30%	18°,6/20° d = 1,21214	12112

Из определений менее 25% получена первая парабола:

$$I, AgNO^3, 15°/4° \ldots s = 9992 + 84{,}39\,p + 0{,}717\,p^2.$$

Эта парабола дает для 5% 10432, для 10% 1,0907 и для 20% 11966, т. е. числа близкие к определениям Кольрауша, но для 40% она дает 14515 вместо 14791, для 60% 17637 вместо 19180, а потому вероятно здесь применяется другая парабола, но для нахождения ее постоянных мало тех двух определений Кольрауша, которые известны, и они требуют проверки. Новые исследования здесь тем необходимее, что азотносеребряная соль в растворах часто применяется в лабораториях, в фотографии и во многих отраслях промышленности.

§ 155. *Азотностронциановая соль* SrN^2O^6 определена Кремерсом (§ 131), плотности d не исправлены на взвешивание в воздухе и относятся к 19°,5/19°,5:

c = 5,48	d = 1,0428	c = 28,21	d = 1,2027	c = 56,90	d = 1,3705
12,20	0930	42,79	2297	59,51	3862
14,54	1097	47,92	3222	63,48	4067

Фавр и Вальсон (§ 121) выразили состав растворов через количество N граммовых эквивалентов (106 *г*) безв. соли на 1000 *г* воды:

N =	1	2	3	4	5	6
23°,4/23°,4 d =	1,081	1,155	1,224	1,289	1,350	1,407

Лонг (Wied. Ann. 1880, т. 9, стр. 37) определил:

p =	5	10	15	20	25	34,33
t/4° s =	1,0420	1,0859	1,1319	1,1816	1,2364	1,3470
t =	14°	14°,3	14°,5	14°,5	14°,5	14°,4

Канонников (§ 139) дает:

18,02%	$Sr(NO^3)^2$	22°,2/20° d = 1,16059
9,41%	$Sr(CHO^2)^2$	22°,2/20° d 1,06491
6,72%	$Ba(NO^3)^2$	23°,0/20° d 1,05761
11,65%	$Ba(CHO^2)^2$	22°,6/20° d 1,10205
13,60%	$Ca(C^2H^3O^2)^2$	22°,2/20° d 1,10479

Для *уксуснобаритовой соли* есть определения Франца (§ 127)

p =	5	10	15	20	30	40
17°,5/4° s =	1,0436	1,0758	1,1120	1,1522	1,2402	1,3558

Для *азотнобаритовой соли* Кольрауш (§ 129) определил: p = 4,18, 18°,4/4° s = 1,0338; 8,36% 18°,6/4°s = 1,0707. Для той же соли Кремерс (§ 131) дал:

c =	1,80	3,63	5,47	7,48	9,01
19°,5/19°,5 d =	1,0145	1,0292	1,0436	1,0593	1,0707

Для *азотнокадмиевой соли* Франц (§ 127) определил:

p =	5	10	15	20	30	40	50
17°,5/4° s =	1,0528	1,0978	1,1516	1,2134	1,3566	1,5372	1,7608

Достаточно одного взгляда на эти числа, чтобы видеть их неудовлетворительность, потому что при 5% (s — 1)/p более 0,01, при 10% менее 0,01, а при 15% опять более, и если я привожу для полноты данные Франца, то преимущественно в виду того, чтобы сделать очевидною необходимость новых определений для тех растворов, которые изучались этим наблюдателем. Для $Cd(NO^3)^2$ есть такие более достоверные данные Гротриана (§ 124):

p = 1,014	17°,95/4° = 1,0070	19°,77/4° = 1,0067
5,02	18°,04/4° = 1,0416	20°,36/4° = 1,0406
10,07	18°,04/4° = 1,0875	20°,36/4° = 1,0869
20,20	17°,95/4° = 1,1926	19°,77/4° = 1,1918
30,00	17°,57/4° = 1,3127	19°,86/4° = 1,3114
39,99	17°,79/4° = 1,4590	20°,01/4° = 1,4574
48,30	18°,00/4° = 1,6034	20°,01/4° = 1,6017

Эти числа показывают, что расширение растворов $Cd(NO^3)^2$ почти одинаково с $CdCl^2$ (§ 124) и значительно различаются от данных Франца. Если присовокупить сюда данные Вагнера (§ 149): 7,81% = 1,0744; 15,71% = 1,1593; 22,36% = 1,2411, то окажется столь большое разноречие, что оно одно может служить объяснением тому, что я подробнее не рассматриваю ныне имеющийся запас сведений.

Для сернокадмиевой соли $CdSO^4$ Гротриан (l. c.) определил:

p = 0,282	17°,75/4° = 1,0015	20°,00 4° = 1,0010
1,011	17°,72/4 = 1,0085	20°,99/4° = 1,0079
5,08	17°,82/4° = 1,0495	21°,33/4° = 1,0487
10,11	17°,64/4° = 1,1040	20°,00/4° = 1,1032
25,03	17°,66/4° = 1,2956	20°,11/4° = 1,2949
36,07	18°,06/4° = 1,4755	19°,64/4° = 1,4748

Канонников (§ 139) дает:

11,47% $CdSO^4$ 21°,6/0° d = 1,09650
11,10% $Cd(CHO^2)^2$ 21°,6/20° d = 1,07808

§ 156. Для *азотносвинцовой соли* имеются определения Кремерса (§ 131):

	c = 11,10	22,64	34,72	47,78	59,02
19°,5/19°,5	d = 1,0934	1,1857	1,2776	1,3717	1,4496
	p = 10,00	18,46	25,77	32,34	37,12

Эти числа могут быть выражены параболой 19°,5/19,°5 = 10000 + + 81,56p + 1,05p^2, или введя поправку на взвешивание в воздухе и на отношение к воде 4° = 10000; 19°,5/4° s = 9984 + 81,35p + + 1,05 p^2. Если же принять, что температурные изменения здесь почти такие же, как у $CdCl^2$ или $Cd(NO^3)^2$, то при 15°/4° должно принять s = 9992 + 81,9 p + 1,05p^2.

Для той же азотносвинцовой соли Ш и ф ф (§ 22) дает:

	p = 34,79	23,20	15,46	11,60	7,73%
17°,5/17°,5	d = 1,3816	1,2274	1,1415	1,1022	1,0661

Эти числа много ниже Кремерса. Напр., для 35% они дают 15°/4°s = = 1,385, а числа Кремерса 1,415. При подобном разноречии руководствоваться средним результатом, очевидно, нельзя.

Л о н г (§ 155) определил уд. веса при температурах от 14° до 15°, и я привожу их прямо, исправив к 15°.

p =	5	10	15	20	25	32,28%
15°/4° s =	1,0449	1,0936	1,1465	1,2042	1,2678	1,3716

Эти числа недалеки от предшествующего параболического вывода. Так, напр., оно дает для 25% 15°/4° s = 1,2696, а здесь 1,2678, для 10% при 15°/4°, парабола 1,0196, а Лонг 1,0936. Из подобных сличений становится очевидной настоятельная необходимость новых определений и невозможность достичь сколько-либо уверенного вывода при современном запасе данных. Вообще азотно- и сернокислые соли, за немногими изъятиями, такими, напр., как Na^2SO^4, KNO^3, изучены настолько недостаточно в отношении изменения их уд. веса с составом и температурой, что для них ныне нельзя сделать такого общего обзора, какой мы могли сделать по отношению к растворам хлористых металлов.

Из кислородных солей нам остается *уксусносвинцовая соль* $Pb(C^2H^3O^2)^2$, кристаллизующаяся с+$3H^2O$. Два исследователя У д е м а н с (§ 117) и Г е р л а х (§ 126) определили уд. веса растворов этой соли при содержании целого числа p′ процентов этой кристаллической соли:

p′	Удем. 14°/4°	Герл. 15°/15°	p′	Удем. 14°/4°	Герл. 15°/15°
5	1,0317	1,0319	30	1,2248	1,2211
10	0659	0654	35	2525	2669
15	1018	1010	40	—	3163
20	1399	1384	45	—	3695
25	1808	1784	50	—	4271

Чтобы сделать числа сличимыми, переводим данные Удеманса к 15°/4°, приняв за норму числа для $CdCl^2$, что не может служить к большой погрешности, потому что все поправки не превосходят 6-десятитысячных. Числа же Герлаха отнесены к воде 4° = 10000.

$^0/_0$ водн. соли	5	10	20	30	35
Удеманс 15°/4° s =	10315	10656	11395	12243	12519
Герлах 15°/4° s	10310	10645	11374	12201	12658

Различие здесь уже выступает яснее и доходит до 139 при 35%, но так как в величинах $(s - s_0)/p$ для определений Герлаха более стройности, чем в данных Удеманса, то можно считать определения Герлаха более вероятными. При этом все же не получается той уверенности в определенной и небольшой мере погрешности данных, которая одна и дает право, опираясь на числа, делать из них выводы — в пределе возможных погрешностей наблюдения, чему пример я старался дать в главах III и IV.

Окт. 1887.

ГЛАВА IX

РАСТВОРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 157. Так как между углеводородными соединениями есть много растворимых в воде и состав их изменяется преимущественно от перемены относительного содержания элементов и их взаимного положения или строения, а не от изменения самой природы элементов, то можно ждать в этой области растворов великого интереса. Но, конечно, здесь еще больше, чем в растворах солей, необходима точность определений состава и удельного веса, потому что растворяющиеся тела имеют плотность, мало отличающуюся от плотности воды. А помимо обыкновенного спирта, сахара и еще разве уксусной кислоты водные растворы органических веществ до сих пор, исследованы очень недостаточно, чтобы ими воспользоваться для усовершенствования познания зависимости уд. веса от состава. По этой причине и здесь, как в предшествующих главах, приходится многие определения оставить без рассмотрения.

Известный мне запас данных я привожу в последовательном порядке, начиная со спиртов и сахаристых веществ и кончая растворами кислот, но считаю необходимым указать, что даже для таких тел, как уксусный алдегид и ацетон, вовсе нет еще определений, а для многих тел, даже, напр., для метилового спирта и для муравьиной кислоты, данные не проверены или не согласованы между собой, а иногда и не согласимы друг с другом, а потому здесь предстоит обширное поле будущим исследованиям.

Ближайший аналог этилового или винного спирта (гл. IV), именно древесный или *метиловый спирт* CH^4O, исследован Дюпре (Proceedings of the Royal Society of London 1871 — 1872, т. XX, стр. 336) вслед затем, как он с Педжем изучил растворы этилового спирта (§ 75). Приемы исследования вероятно были те же, и это очень важно для параллелизма обоих спиртов. Однако способ получения безводного метилового спирта (действием $CaCl^2$) внушает сомнения относительно полноты отнятия воды. И действительно, уд. вес безводного метилового спирта Дюпре нашел при $10°/4° = 0{,}81371$, при $20°/4° = 0{,}80334$, а другие исследователи дают меньший уд. вес. Не упоминая многих других, приведу определение Ландольта (1864, см. Landolt Tabellen) $20°/20° = 0{,}796$, что дает $20°/4° = 0{,}7946$. Траубе (1886 г. Berl. Ber.), как увидим далее, нашел $20°/4° = 0{,}7931$. Дюпре дает p' весовой процент своего исходного метилового спирта и уд. веса растворов при

10°/4° и при 20°/4°, [1] а отсюда мы выводим для 15° уд. вес и ds/dt (эти числа регулированы), также ds/dp для 20°.

p′	s 10°/4°	s 20°/4°	20° ds/dp	15°/4°	p [2]	ds/dt 15° [3]
0	9997,3	9981,9	— 15,0	s = 9992	0	— 1,5
10	9863,2	9838,4	— 13,7	9852	9,65	— 3,1
20	9747,8	9708,0	— 12,5	9729	19,30	— 4,7
30	9622,2	9567,5	— 15,1	9596	28,96	— 6,0
40	9472 9	9405,4	— 17,1	9439	38,61	— 7,0
50	9299,1	9220,5	— 19.2	9260	48,26	— 7,9
60	9104,8	9020,7	— 20,8	9063	57,91	— 8,5
70	8898,3	8803,5	— 22,8	8851	67,56	— 9,1
80	8659,8	8565,5	— 24,8	8613	77,22	— 9,6
90	8405.4	8307,9	— 26,6	8357	86,87	— 10,1
100	8137,1	8033,4	— 28,3	8085	96,52	— 10,4

Величина производной ds/dp здесь изменяется совершенно так же, как и для растворов этилового спирта (§ 79 и § 85), но она еще меньше, чем у этилового спирта. Там ее величина изменяется от 12 до 30, здесь же до 28. Но здесь, как там, начиная от воды, идет сперва уменьшение, которое потом переходит в возрастание, идущее до безводного спирта. Данных мало, чтобы судить точнее о составе тех растворов, которым

[1] Сверх того Дюпре определил: 1) среднюю теплоемкость от 18° до 60°, считая воду = 100; 2) температуру кипения при давлении 757,4 *мм*, 3) высоту поднятия в капиллярных трубках, считая воду = 100 и 4) сжимаемость под давлением 1 атм. при 15—17°. Сверх того приводим из определений Траубе (см. далее) коэффициент внутреннего трения μ при 20°, и вязкость при той же температуре, считая вязкость воды при 0° = 100:

p′	Теплоемкость	Темпер. кипен.	Капиллярн.	Сжимаемость	Внутрен. трение	Вязкость
0	100	99°,93	100	0,0000474	0,0103	56,7
10	98 58	82,57	68,82	437	134	73,5
20	95,91	75,26	58,83	436	164	90,1
30	92,66	70,68	52,46	429	183	100,5
40	89,22	68,31	48,95	478	188	103,1
50	84,64	67,08	46,54	492	182	99,8
60	80,18	65,75	46,47	554	163	89,5
70	75,50	64,65	45,18	617	—	—
80	70,00	63,13	44,00	742	114	62,7
90	64,28	60,96	42,61	910	—	—
100	58,32	58,60	40,97	0,0001088	0,0061	33,3

Эти числа отвечают тем, которые даны для C^2H^6O в §§ 75 и 76. Сравнительное изучение свойств растворов, по моему мнению, должно не только осветить многие стороны растворения, но содействовать уяснению физико-механических отношений между различными свойствами. Так между расширением от теплоты, сжимаемостью, капиллярностью, скрытым теплом испарения и вязкостью и др. должна существовать внутренняя, причинная связь, постигнув которую мы много выиграем в понимании природы тел.

[2] p = p′0,9652 по § 159.

[3] Для определения ds/dt при 15° я воспользовался тем сведением, что для воды эта величина = — 1,5, а для крепких растворов есть величина почти постоянная при 10° — 20°.

отвечают точки изменения в ходе производной, и я ограничусь лишь общими замечаниями, когда приведу остальной опытный материал, относящийся к плотности растворов метилового спирта.

§ 158. Дюкло (Annales de Chimie et de Physique 1878 (5), т. XIII, стр. 76), исследуя сцепление при помощи каплеобразования, составлял по объемам при 15° смеси метилового спирта и воды, принял воду при 15° за 1 и вероятно не исправил плотностей на взвешивание в воздухе. Сделав эту поправку, я рассчитываю по данным Дюкло весовой процент и уд. вес, считая воду 4° = 10000.

На 100 об. раствора взято мет. спирта:	Плотность 15°/15°	Весовой процент [1]	Уд. вес в пуст. при 15°/4°	
v = **2** объема	d = 0,9971	p′ = 1,60	s = 9963	p = 1,6 [2]
5 объемов	9929	4,03	9921	4,0
10 »	9879	8,09	9871	8,0
20 »	9742	16,41	9734	16,3
40 »	9500	33,66	9492	33,5
50 »	9345	42,78	9338	42,6
60 »	9234	51,95	9227	51,7
80 »	8713	73,41	8707	73,1
90 »	8462	85,15	8457	84,8
100 »	7995	100	7991	**99,6**

Траубе (Berliner Berichte 1886, стр. 871), определяя вязкость растворов нескольких органических веществ, нашел при 20°/4° следующие удельные веса растворов метилового спирта:

p	s 20°/4°	s 15°/4°	p	s 20°/4°	s 15°/4°
10	0,9812	9816	40	0,9350	9384
20	9667	9688	50	9164	9204
30	9520	9548	60	8953	8995
35	9452	9463	80	8477	8524
37,2	9401	9434	100	7931	7983

В последнем столбце мы привели уд. вес при 15°/4°, рассчитывая их при помощи ds/dt, найденных из определений Дюпре.

§ 159. Чтобы сделать сличимыми между собой определения Дюпре, Дюкло и Траубе, следует взять один исходный спирт или определить содержание воды в тех спиртах, которые считаются безводными. За действительный безводный спирт я должен был, за недостатком особых определений, принять спирт Траубе, как самый легчайший: 15°/4° s = = 7983. Из данных Дюпре для 80,90 и 100% при 15°/4° s = 8085 + + 28,0 (100 — p′) — 0,08 (100 — p′)², а потому удельный вес 7983 отвечает p′ = 103,6. А потому для данных Дюпре p = p′100/103,6 = = p′ · 0,9652. Точно также находим, что исходный спирт Дюкло (s = 7991) содержит около 99,6% безводного метилового спирта Траубе. Таким образом приведены показания всех трех наблюдателей

[1] p′ = 0,7995 v/d.
[2] p = p′0,996 по § 159.

к одному исходному спирту. Затем их данные для 15°/4° интерполированы, а числа Дюкло сверх того регулированы, и в результате получены уд. веса прилагаемой таблицы, отвечающей 15°/4°:

	Траубе	Дюкло	Дюпре	15°ds/dp
p = 0	9992	9992	9992	— 15,4
10	9816	9841	9847	— 13,6
20	9688	9710	9720	— 12,5
30	9548	9579	9580	— 15,2
40	9384	9412	9415	— 18,0
50	9204	9242	9226	— 19,9
60	8995	—	9018	— 21,8
70	—	8837	8788	— 23,8
80	8524	8598	8541	— 26,3
90	—	—	8270	— 27,9
100	7983	7983	7983	— 29,5

Так как разноречие показаний очень велико и так как наблюдения Дюпре полнее других и стройнее, то я ограничусь несколькими замечаниями, основываясь исключительно на одних выводах из наблюдений Дюпре.

Из трех первых данных (0, 10, 20%) следует парабола

$$s = 9992 - 15{,}4\ p + 0{,}09\ p^2,$$

которая по виду и свойствам совершенно соответствует I параболе растворов C^2H^6O : $s = 9992 - 18{,}0\ p + 0{,}196\ p^2$ (§ 85). Коэфф. A (при p) вышел меньше, но и коэфф. B также численно меньше, а главное — знаки у обоих те же; меньшая же величина зависит, по всей вероятности, только от того, что плотность метилового спирта больше чем этилового, т. е. ближе к плотности воды.

Из трех последних (80, 90, 100%) данных выводится парабола

$$s = 7983 + 29{,}5(100 - p) - 0{,}08(100 - p)^2.$$

И эта парабола сходственна с IV винного спирта: $s = 7937 + 30{,}9\,(100 - p) - 0{,}196\,(100 - p)^2$, и опять коэффициенты вышли меньшими.

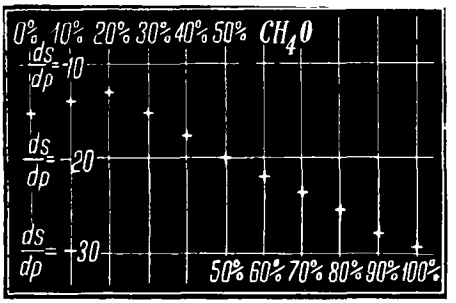
Если возьмем растворы, начиная от состава $CH^4O + 3H^2O = 37{,}21\%$, а именно 40, 50, 60%, то получаем параболу

$$s = 9981 - 10{,}35 - 0{,}095\ p^2.$$

И эта парабола по знакам при коэффициентах и по их относительной величине сходна с III параболой этилового спирта (§ 85). Парабола эта дает для $p = 100$, $s = 7996$, т. е. число близкое к уд. весу самого спирта, как и III парабола обыкновенного спирта (она дает 7968). Обе параболы при $p = 0$ дают величину близкую к уд. весу воды.

Из этого очевидно уже, как велико сходство строения растворов этилового и метилового спиртов. Но я несмотря на это не решаюсь пере-

нести целиком или с некоторыми изменениями на метиловый спирт те выводы, какие достигнуты для этилового спирта, потому что необходимы точные сведения об удельном весе, а их здесь нет, и приходится ограничиваться лишь общими замечаниями, из которых важнее всего указать на характер изменения производной ds/dp. Ее значения приведены в последнем столбце предшествующей таблицы и изображены на прилагаемой диаграмме. Она дает полное право ясно отличить соединение между водою и метиловым спиртом, а именно содержащее около 20%, т. е. около $CH^3O + 9H^2O$. Достаточно сличить приложенную диаграмму с тою, которая дана в §79 (и в 86), чтобы видеть сходство растворов CH^4O и C^2H^3O. Для растворов этилового спирта от C^2H^6O $12H^2O$ до безводного спирта можно и должно было отличить три параболы, хотя убыль ds/dp идет все время. Здесь от CH^4O $9H^2O$ до безводного спирта по всей вероятности также прилагаются три параболы, но точность мала, чтобы их отличить, а заменить одною нет основания. Поэтому, указав великое сходство растворов CH^4O и C^2H^6O, я не считаю ныне возможным подробнее вникать в предмет.



Изменение производных ds/dp метилового спирта.

§ 160. Между растворами других предельных спиртов Траубе (§ 158) исследовал:

1) Нормальный пропиловый спирт:

p =	10	30	50	52,6	55	70	100
20°/4° s =	9840	9510	9141	9044	8995	8697	8051

2) Изопропиловый спирт (автор замечает сам разность уд. веса от показаний Брюля и Перкина для этого же спирта в безводном виде):

p =	10	30	100
20°/4° s =	9835	9574	8076

3) Нормальный бутиловый спирт:

$p = 2$, $s\ 20°/4° = 9955$, $p = 4\%$ 9927

4) Изобутиловый спирт:

p =	2	4	6	8	100%
20°/4° s =	9949	9922	9895	9869	8029

Для четырех первых растворов при 20°/4° $s = 9983 - 17{,}38p + 0{,}425p^2$. Вид этой параболы очень сходен с I для винного спирта, только B при p^2 значительно более, и это вероятно стоит в зависимости от увеличения частичного веса, потому что для метилового спирта этот коэфф. (0,09 § 159) меньше чем для этилового (0,196 § 85).

5) Изоамиловый спирт: p = 1, 2 и $2^1/_2$%, s 20°/4° = 9967, 9651 и 9946, p = 100, s = 8121.

Дюкло (§ 158) сделал также определения для растворов некоторых из этих спиртов, выразив состав объемными процентами v:

1) Изопропиловый спирт:

v =	5	10	18,2	30	40	60	80	100
15°/15° d =	9934	9868	9787	9605	9477	9064	8584	7070

2) Изобутиловый спирт:

v =	2,5	5	6	10	100
15°/15° d =	9950	9930	9915	9875	8064

3) Амиловый спирт:

v =	0,5	1	2	3	4	100
15°/15° d =	9994	9988	9975	9966	9955	8148

Эти данные так немногочисленны и так отрывочны, что над ними останавливаться не приходится.

§ 161. Вследствие обширного применения растворов *глицерина* $C^3H^8O^3$ в технике, их плотность определялась многократно (Fabian. Metz, Schweikert, Champion et Pellet, Strommer), но подробнее и повидимому точнее всего Ленцем (W. Lenz. Fresenius Zeitschrift 1880, т. 19, стр. 297) и Герлахом (Die Chemishe Industrie 1884 № 9).

Ленц, анализируя продажный, наиболее концентрированный глицерин, судя по содержанию углерода и водорода, принял его за 96,04% и, взяв этот глицерин, определил содержание воды при смешении с определенным ее весом. Один из полученных растворов Ленц вновь анализировал и получил согласное с синтезом содержание C и H. [1] Удельные веса он определял без поправки на взвешивание в воздухе и отнес к воде при той же температуре:

p	t/t	t	p	t/t	t
96,04	d = 1,2585	12°,6	35,85	d = 1,0930	12°,0
69,93	1887	13°,8	25,49	0648	12°,6
59,75	1574	12°,2	19,17	0475	13°,2
54,28	1438	13°,0	15,00	0374	13°,0
44,84	1178	12°,0	9,68	0237	13°,6

Для вывода отсюда данных, относящихся к 15°/4°, мы воспользуемся определениями Герлаха, [2] которые заключают и данные для расширения.

Герлах исходил из глицерина, очищенного перегонкой. Температуру кипения он нашел = 290°, то есть ту, которая найдена была мною (Lieb. Ann. 1860, т. 114, стр. 168) и утверждена подробными исследованиями Оппенгейма, что дает уже некоторое ручательство за чистоту исходного глицерина. При смешении с водою Герлах наблюдал повышения температуры, данные в прилагаемой таблице, где рядом указана и величина

[1] Этот прием, кажущийся точным, однако не может дать точного результата, потому что органический анализ дает не малую погрешность.

[2] Ленц принял для 12° — 14°:

100	90	80	70	60	50	40	30	20	10
1,2691	1,2425	1,2159	1,1889	1,1582	1,1320	1,1045	1,0771	1,0498	1,0245

сжатия, определенная Герлахом для 100 об. происходящего раствора при 20°. В этой же таблице приводим сверх того определения плотности при 15°/15°, температуры кипения (в жидкости) и упругости пара при 100° по наблюдениям того же Герлаха.

p	d 15°/15°	Темпер. кипения	Упругость пара	Повышение темпер.	Сжатие [1]
0	1,0000	100°	760 *мм*	0°	0
10	0245	100,9	740	1,1	0,225
20	0490	101,8	717	2,0	0,485
30	0750	102,8	690	3,3	0,705
40	1020	104	657	4,1	0,948
50	1290	106	618	4,7	1,080
60	1570	109	565	4,9	1,101
70	1850	113,3	496	4,4	1 013
80	2130	121	396	3,6	0 814
90	2400	138	247	2,4	0,503
100	1,2653	290°	64[2]	0	0

По отношению к плотностям заметим прежде всего, что, судя по определению для самого глицерина, цитированному Герлахом, приведенные им плотности не исправлены в отношении взвешивания в воздухе.

---

[1] Наибольшее сжатие и наибольшее повышение температуры здесь совпадают как у H^2SO^4 (§ 60).

[2] Так как по смыслу гипотез, приводимых мною для растворов, должно искать в других свойствах растворов таких же изменений, какие отвечают плотностям, то я испытал в этом отношении упругость пара растворов глицерина. От 0% до 60% она может быть выражена параболою: $h = 760 - 1{,}68p - 0{,}024p^2$.

	10	20	30	40	50	60%
Герлах	740	717	690	657	618	565
Парабола	740,8	717	688	654	616	573

При 70% эта парабола уже не приложима, а между 60 и 70% лежит состав $C^3H^8O^3 + 3H\,O$ (= 63%), который выражен в уд. весе и в температуре образования. Для этого раствора парабола дает h = 559, а отсюда до самого глицерина можно считать опять одну параболу:

$$h = 64 + 20{,}22\,(100 - p) - 0{,}185\,(100 - p)^2.$$

p =	70	80	90	100
Герлах	496	396	247	64
Парабола	504	394	247,7	64

Хотя в расчете и встречаются разности, быть может, превосходящие погрешности наблюдений, но весьма вероятно, что двух парабол, при точности определений, будет недостаточно и для удельного веса. Таким образом одно и то же начало (прямолинейности производных) и одни и те же определенные соединения или грани применимости парабол, быть может, помогут изучению других свойств растворов — кроме уд. веса, а усилия, направленные в эту сторону, обещают большой интерес не только со стороны уяснения растворов, но и для выяснения отношений, существующих между разными физическими и химическими свойствами тел вообще. Уже из того, что указывается в этом исследовании, можно думать, что между изменением плотности, теплоты образования, гальванопроводности, упругости пара, способности к кристаллизации и расширением от тепла существует такая связь, которую ныне уже возможно формулировать в точные выводы.

а потому его исходный глицерин имел уд. вес при 15°/4°s = 12639. По моим определениям 16°,6/4° s = 12624,4, число почти тождественное с полученным Герлахом. Он определил также изменения объемов при нагревании, считая объем при 0° = 10000.

p =	10	20	30	40	50
10°	10010	10020	10025	10030	10034
20°	10030	10045	10058	10067	10076
30°	10059	10078	10097	10111	10124
40°	10095	10117	10143	10160	10175
50°	10137	10160	10193	10211	10229
60°	10188	10214	10247	10266	10285
70°	10245	10271	10302	10325	10343
80°	10307	10335	10365	10385	10404
90°	10372	10402	10431	10450	10467
100°	10441	10475	10502	10518	10534

p =	60	70	80	90	100
10°	10038	10042	10043	10045	10045
20°	10084	10091	10092	10095	10090
30°	10133	10143	10144	10148	10140
40°	10184	10195	10197	10202	10190
50°	10237	10246	10249	10255	10240
60°	10295	10304	10305	10311	10295
70°	10353	10362	10364	10367	10350
80°	10412	10421	10425	10424	10410
90°	10473	10481	10485	10481	10470
100°	10540	10547	10550	10542	10526

Так как $v_t : 10000 = s_0 : s_t$, то $s_t = 10000\ s_0/v_t$, а потому сперва находим для температур от 0° до 40° величины D и E в выражениях: $s_t = s_0(1 - Dt - Et^2)$, а потом, взяв плотности 15°/15°, находим по ним (исправив на взвешивание в воздухе и по отношению к воде 4° = 10000) исправленный уд. вес при 15°/4°, а отсюда уд. вес при 0°/4° и 30°/4°, также как и величины ds/dt при 15°. В той же таблице даем для 15° ds/dp.

p	10000 D	10000 E	s_0	15°/4° s	15° ds/dt	15° ds/dp	Параб.	ds/dp
10%	1,50	0,047	0°/4° = 10254	10236	— 2,0	24,4	10233	24,5
20	1,66	0,031	10513	10480	— 2,2	25,2	10472	25,3
30	1,85	0,057	10783	10740	— 2,8	26,4	10789	26,2
40	2,67	0,032	11060	11009	— 3,5	27,0	11005	27,0
50	3,11	0,031	11339	11279	— 4,1	27,5	11279	27,8
60	3,61	0,024	11626	11558	— 4,6	27,9	11562	28,7
80	4,05	0,020	11915	11837	— 5,2	28,0	11845	27,8
70	4,15	0,018	12198	12117	— 5,4	27,5	12118	26,9
90	4,26	0,016	12472	12386	— 5,7	26,1	12382	25,9
100	4,35	0,008	12760	12639	— 5,7	24,5	12637	25,0

Хотя в общих чертах изменения уд. веса с температурой оказываются здесь правильно текущими с переменой состава, но все же очевидно, что погрешности доходят до нескольких десятитысячных, так что должно ждать в удельных весах средней погрешности по крайней мере ± 5.

На основании полученных сведений о ds/st теперь возможно данные Ленца привести к 15°/4°. Исправив их сверх того на взвешивание в воздухе и интерполируя, получаем:

p = 100	70	60	50	40	20	10%
15°/4° s = 12636	11873	11561	11301	11024	10486	10235

Для 90, 80 и 30% по данным Ленца выводятся уд. веса: 12410, 12156 и 10752. Хотя для 10, 20, 60 и 100% между выводами из наблюдений Ленца и Герлаха разности малы, но для 50 и 70% разность значительна (до 36), а потому-то приходится выбрать из двух наблюдателей. Предпочтение должно дать числам Герлаха, потому что они полнее, стройнее и относятся к прямым синтетическим определениям, внушающим бо́льшее доверие, чем данные Ленца, установленные анализом. Данные же Герлаха явно показывают, что от 0 до 60 — 70% производная ds/sp. возрастает, а потом падает до 100%. При этом между 50 и 70% лежит и точка наибольшего сжатия и тот состав, которому отвечает наибольшее количество выделяющегося тепла. Даже в изменении ds/dt замечается, что от 0 до 60% возрастание правильно и сильно и после того становится слабым. Таким образом не подлежит сомнению, что здесь лежит «особая точка» растворов глицерина. Но однако все изменения слабы, нерезки, и точного суждения о составе «особой точки» сделать нельзя. Следует испытать различные составы, близкие к 60%. Естественнейшая гипотеза состоит в том, что здесь проявляется состав:

$$C^3H^8O^3 + 3H^2O = 63{,}03\%\ \text{глицерина}.$$

В пределах существующих погрешностей гипотеза эта оправдывается, но нет повода думать, что между глицерином и водой только одно это соединение и происходит, хотя определения не допускают возможности видеть еще другие точки растворов глицерина. И если мы обратимся к случаю обыкновенного спирта, то должны уподобить соединение $C^3H^8O^3 + 3H^2O$ соединению $C^2H^6O\ 12H^2O$, идя от которого в обе стороны, производная ds/dp уменьшается (численное значение увеличивается, потому что ds/dp отрицательна). То же здесь от названного раствора глицерина. Но у спирта от высшей точки до 100% производная идет не по одной прямой, а по трем, которых уклоны (§ 86) однако мало различны, и если бы наблюдения там были недостаточно точны, пришлось бы признать на место трех одну прямую. Здесь, я думаю, то же самое. От 0% до 63% быть может должно будет принять не одну прямую, а приходится пока [1] довольствоваться одной. Таким образом из сово-

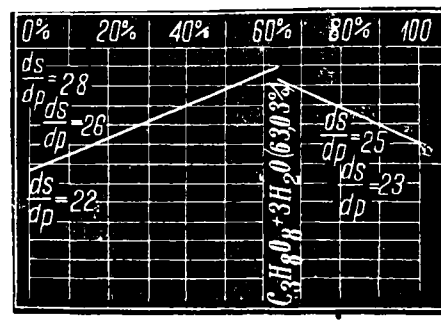
[1] Замена трех прямых, мало отличающихся уклоном, одною прямою повлекла бы в спирте неточности, доходящие в s до ± 10, а здесь, быть может и все данные для в эту погрешность содержат. Притом дальнейшие расследования и увеличе-

купности данных Герлаха от 0% до 60% выводится парабола: s = = 9992 + 23,65p + 0,0420p², а от 70 до 100%: s = 9489 + 38,3p — — 0,068p², первая дает для 63,03% s = 11650, вторая 11633, но первое значение, найденное по большему количеству данных, мне кажется более вероятным, и, приняв это число (11650) за несомненное, для обеих парабол получаем:

$$C^3H^8O^3.\ 15°/4°\ \begin{cases} \text{I} \ldots s = 9992 + 23{,}65\,p + 0{,}0420\,p^2 \\ \text{II} \ldots s = 9671 + 34{,}33\,p - 0{,}0476\,p^2 \end{cases}$$

По этим параболам разочтены уд. веса и ds/dp при таблице, дающей выводы Герлаха.

В полученных параболах, как мы видели в спиртовых (гл. IV), коэф. В при p² вышел численно почти тот же, но с противным знаком, и достаточно взглянуть на прилагаемую диаграмму, чтобы видеть то общее сходство, которое существует между изменениями производных ds/dp для спирта и глицерина. Заметим, что средняя разность уд. веса, отвечающая 1%, для глицерина и воды = = 26,47, а производная как около воды (23, 65), так и около глицерина (25, 0) явно менее.



Изменение производной ds/dp для растворов глицерина.

§ 162. Между многочисленными определениями плотности растворов кристаллического сахара $C^{12}H^{22}O^{11}$ для начала беру очень полные данные Маринь-яка (§ 19), потому что он определил расширения от 0° до 30°. Он, по своему обычаю, выразил состав числом частиц m воды на частицу $C^{12}H^{22}O^{11}$ сахара, а потому p = 34200/(342 + m18); его уд. веса отнесены к пустоте и к воде в 4°, которой плотность принимается = 10000:

m	p	$s_t/4°$	s 15°/4°	ds/dt 15°	Δ
25	43.18	$11995{,}3 - 3{,}040\,t - 0{,}02568\,t^2$	11943.9	— 3.81	9,6
50	27.54	$11201.6 - 1{,}791\,t - 0{,}03797\,t^2$	11166 2	— 2 93	7,5
100	15 97	$10669{,}8 - 0{,}898\,t - 0{,}04629\,t^2$	10645 9	— 2 29	6,0
200	8 67	$10353{,}4 - 0{,}310\,t - 0{,}05179\,t^2$	10357.1	— 1 86	5,0
400	4.54	$10182{,}2 - 0{,}159\,t - 0.05013\,t^2$	10168,8	— 1,64	4,4

Уд. вес кристаллич. сахара М. нашел = 1,50 и показал, что при образовании растворов сжатие мало. Через Δ мы означили (в последнем

ние точности определений s могут заставить еще более усложнить дело выражения зависимости плотности от состава. Ныне уловимы лишь сравнительно грубые, главные изменения и то при очень точных наблюдениях, и потому может итти речь только о первом приближении к истине. Так закон Мариотта есть не более как первое приближение.

столбце) разность уд. веса при 15° от уд. веса при 17°,5, что полезно для практической сахарометрии, где температура 17°,5 (= 14°R) принята нормальной. Эта разность изменяется почти пропорционально процентному содержанию сахара; при p = 0 она = 4,2, а выше $\Delta = 4{,}2 + 0{,}108p + 0{,}0004p^2$. Величина производной ds/dt также изменяется по параболе очень близкой к прямой линии, а именно примерно так:

$$ds/dt = -(1{,}5 + 0{,}037t + 0{,}00045t^2).$$

Уд. вес при 15°/4° также очень хорошо удовлетворяет одной параболе: $s = 9991{,}6 + 38{,}38p + 0{,}1582p^2$, а потому по Мариньяку:

	p = 10	20	30	40	50%
15°/4° s =	10391	10823	11285	11780	12306
15° ds/dp =	41.5	44,7	47.9	51,0	54,2
15° ds/dt =	— 1.9	— 2.4	— 3.0	— 3,7	— 4,4
$s_0 - s_{15}$ =	18	27,5	38	48	59
Δ =	5.3	6.5	7.8	9.2	10,6

Эти числа определяют плотности сахарных растворов от 0° до 30° и от 0% до 45%.

Герлах (Spec. Gew. d. Salzlös. 1859, стр. 112) ранее Мариньяка определял расширение сахарных растворов, но его данные, хотя и относятся к более широким пределам температуры и содержания сахара, имеют очевидно меньшую точность и стройность. Герлах не дал уд. веса растворов сахара, а потому к его определениям, для параллелизма расчета, мы присовокупляем данное для уд. веса при 0°/4°. Для растворов, содержащих 10, 20, 30, 40 и 50% сахара, Брикс (см. далее) дает при 17°, 5/17°,5 в воздухе уд. веса 10404, 10832, 11295, 11794 и 12329. Приведя сперва к взвешиванию в пустоте и к 17°,5/4°, а потом, по данным Мариньяка, к 15°/4°, получим

0°/4° s =	10413	10851	11324	11833	12379
p =	10	20	30	40	50
15° v =	10021	10028	10034	10042	10050
30° [1] =	64	74	84	94	110
50° =	145	156	170	184	204
70° =	255	265	277	287	306
100° =	442	450	456	465	457

По Герлаху

Из этих данных Герлаха находим:

$s_0 - s_{15}$ =	22	30	38	49	62
$s_{15} - s_{30}$ =	44	49	56	60	72
15° ds/dt =	— 2,2	— 2,6	— 3,1	— 3,6	— 4,5

Эти числа близки к тем, которые вытекают из определений Мариньяка.

[1] Объем при 0° = 10000.

Наибольшей известностью пользуются в практике определения плотности сахарных растворов Баллинга в Праге (1839 г.). Их перечислил Брикс в 1854 г. (Dingler's Polyt. Journ. т. 136, стр. 214).

d 17°,5/17°,5 p в воздухе	15°/4° в пустоте	d 17°,5/17°,5 p в воздухе	15°/4° в пустоте
0% 1,0000	s = 9992	25% 11059	s = 11051
5 1,0200	10192	30 1295	11287
10 0404	10396	35 1540	11532
15 0614	10606	40 1794	11786
20 0832	10824	45 2057	12049

d 17°,5/17°,5 p в воздухе	15°/4° в пустоте
50% 12329	s = 12321
55 2610	12602
60 2900	12892
65 3199	13191
70 3507	13499

От d к s переход сделан уже мной по расчету на основании § 11 и 12 и данных Мариньяка.

Для слабых растворов близость чисел Баллинга и Мариньяка весьма велика, но около 45% получилась разность до ± 10, а потому должно взять другие определения для наиболее крепких растворов, особенно тех, где нет данных Мариньяка.

Толленс (Bericht. d. deutsch. Chemisch. Gesell. 1887, стр. 1403), изучая вращательную способность сахара, определил уд. вес 17 растворов. При этом он не сделал поправки на взвешивание в воздухе, отнес уд. вес к воде [1] при 17°,5/4°, а потому данные числа уд. веса мы прямо (по § 11) исправляем на взвешивание в воздухе:

p	s 17°,5/4°	p	s 17°,5/4°	p	s 17°,5/4°
0	9,99875	10,46	1,04075	17,73	1,07154
3,82	1,01166	10,82	04217	27,80	11886 [2]
4,38	01596	12,07	04744	34,83	15175
6,61	02487	14,20	05572	44 91	20350
7,94	03021	17 45	07052	58,48	27826
10,39	03976	17,68	07089	69,21	34399

Шмитц (M. Schmitz. Ber. d. d. Chem. Gesell. 1877 стр. 1414), единовременно с Томсеном исследуя тот же предмет, дает уд. веса 20°/4°, отнесенные уже к пустоте.

[1] Прямо наблюдаемые плотности 17°,5/17°,5 он делил на 1,00125, следовательно, принял для воды при 17°,5 уд. вес 0,99857, что совершенно удовлетворяет лучшим определениям.

[2] В этом наблюдении должно подозревать ошибку или опечатку, и я его выкинул.

p =	2 00	5,00	10 00	16,99	25 00	39 98
20°/4°s =	1,00607	1,01787	1,03820	1,06777	1,10367	1,17664

p =	54,96	64,98
20°/4°s =	1,25732	1,31650

Эти оба капитальные исследования я считал необходимым расчесть вполне и поступил так: сперва интерполированием найдены уд. веса при температурах исследователей, потом они приведены к 15°, пользуясь данными Мариньяка, и результат дан в прилагаемой далее таблице. Хотя определения Мариньяка ограничены 45%, но, считая законность, вытекающую из его определений расширения, продолжающуюся и на более крепкие растворы, я думаю, что через это погрешность не может превосходить обычных погрешностей в определении удельных весов.

Шансель (Comptes rendus d. Ac. 1872, т. 74, стр. 276), заметив, что через инверсию объем уменьшается, дал следующие определения уд. веса: а) растворов кристалл. сахара и б) глюкозы, т. е. инвертированного сахара, считая его состав безводным $C^6H^{12}C^6$, причем, значит, 19 весовых частей кристалл. сахара дают 20 вес. частей глюкозы. Взвешивания на пустоту не исправлены.

	p =	5	10	15	20	25%
а)	0°/0° d =	1,0203	1,0413	1,0630	1,0854	1,1086
б)	„	2 6	417	6?4	.856	1086
	v/v'	0,9986	0,9974	0,9964	0,9955	0,9946

В последней строке дано отношение объемов до и после инверсии. В виду полноты приведенных наблюдений я считаю излишним цитировать отрывочные определения (напр., Канонникова) растворов сахара, а прямо перехожу к сличению приведенных данных: удельные веса (в пустоте) растворов кристаллического сахара $C^{12}H^{22}O^{11}$ при 15°, считая воду при 4° = 10000.

	По Баллингу, Бриксу	По Мариньяку	По Шанселю	По Толленсу	По Шмитцу	Парабола
5	10192	10187	10188	10188	10189	10187
10	10396	10?91	10?93	10?91	10?92	10?91
20	10824	10823	10824	10822	10822	10823
30	11287	11285	—	11289	11288	11289
40	11786	11780	—	11788	11786	11789
45	12 49	12089	—	12 51	12 50	12 51
50	12 21	—	—	12 23	12 22	12 22
55	126 2	—	—	126 2	126 1	126 2
60	12892	—	—	12891	12890	12890
65	13191	—	—	13188	13187	13186
70	13499	—	—	13494	—	13491

Согласие определений так велико, что не подлежит сомнению точность среднего вывода, и только наблюдения Мариньяка около 45% отличаются от остальных. Для вывода параболы я принял 10% = = 10392, 20% 10823, 30% 11287, 50% 12322, 60% 12891 и получил:

$$C^{12}H^{22}O^{11},\ 15°/4° \ldots s = 9991{,}6 + 38{,}204\,p + 0{,}1683\,p^2.$$

Числа, отвечающие этой параболе, даны в последнем столбце. Хотя они отлично удовлетворяют действительности, но все же есть повод думать, что быть может между водою и сахаром происходит особое соединение в среде растворов. Однако точность, хотя и большая, изучения уд. весов недостаточна для того, чтобы решиться ныне искать две параболы, так как отступления от одной параболы очень малы. Числа Баллинга-Брикса выше других для слабейших растворов, числа Мариньяка около 40%, а Толленса около 30%[1] также разноречат с другими, а потому полная уверенность в величинах уд. веса ограничивается погрешностью, могущей достигнуть в выводе до $\pm$ 3. Но так как производная ds/dp при 0% = 38 при 70% достигает 61,8, то сомнению подлежат лишь сотые доли процента, десятые же можно определять по удельному весу с полной точностью.

§ 163. Растворы *прасой глюкозы* мы будем считать на количество безводной глюкозы $C^6H^{12}C^6$ (а не гидрата + H^2O) и возьмем лишь определения Толленса (Ber. d. deutsch. chem. Gesell. 1876, стр. 1531), как наиболее обширные и обстоятельные. Толленс дал уд. веса в воздухе при 17°,5/4°, его уд. веса мы прямо по § 11 приводим к пустоте.

p =	7,68	9,29	9,37	10 06		
17°.5/4° s =	1,02868	1,03545	1,03593	1,03877		
	10,63	12,95	18,62			
	1,04086	1,05070	1,07484			
p =	31,61	40,74	43,99	48,87	53,02	86,61
17°.5/4° s =	1,13392	1,17742	1,19374	1,21899	1,24096	1,41314

Интерполируя по частям до 50%, получаем:

p =	5	10	20	30	40	50
17°,5/4° s =	10182	10384	10809	11262	11758	12249

Эти числа переведены к 15°/4°, пользуясь данными Мариньяка для обыкновенного сахара:

15°/4° s =	10187	10389	10816	11270	11747	12260
Парабола =	10187	10390	10815	11268	11749	12257

Последняя строка разочтена по параболе:

$$C^6H^{12}O^6.\ 15°/4° \ldots s = 9992 + 38{,}40\,p + 0{,}1383\,p^2.$$

[1] Они однако не взяты в расчет, при выводе вероятнейших значений s по Толленсу, я думаю, что для 27,8% у Толленса есть опечатка или ошибка.

Что касается до растворов большой концентрации, то для них одно имеющееся данное (86,61%) не соответствует найденной параболе, и если наблюдение верно, то оно показывает, что где-то между 53 и 86% начинается область другой параболы.

Сравнивая растворы правой глюкозы с растворами кристаллич. сахара, видим, что при одинаковых процентах первые легче вторых. если содержание более 7%, но для самых слабых растворов обратно. сахарные растворы легче глюкозных, потому что коэфф. А у последних более (сахар 38,2, глюкоза 32,4). Но, для сравнения растворов обоих сахаристых веществ, должно привести их к одному составу. Проще всего сделать сравнение, выражая содержание углерода, так как оба вещества суть гидраты углерода. В 1 весовой части кристаллического сахара содержится 0,4211 углерода, а в глюкозе 0,4000 углерода, а потому означив через p процентное содержание в растворе углерода, получаем для 15°/4°:

$$\text{Крист. сахар} \quad s_1 = 9992 + 90{,}7\, p_c + 0{,}95\, p_c^2$$
$$\text{Прав. глюкоза} \quad s_2 = 9992 + 96{,}0\, p_c + 0{,}86\, p_c^2$$

Здесь очевидно, что растворы глюкозы при одинаковом содержании углерода будут тяжелее сахарных во всяких растворах, потому что равенство наступает около $p_c = 60\%$, что отвечает содержанию более 100% сахара. А потому, превращаясь в правую глюкозу, растворы кристалл. сахара дадут сокращение, зависящее, конечно, от прочного присоединения воды, и меру сокращения легко узнать по данным формулам, потому что оно = дроби из уд. веса s_1 на s_2. Напр., для 10% кристалл. сахара $p_c = 4{,}21$, при этом раствор сахара будет иметь уд. вес 1,0391, а раствор глюкозы 1,0411, т. е. из 1 объема произойдет 0,9981. А Шансель, как мы видели выше (§ 162), определил, что при инвертировании 10%-го раствора сахара получается объем 0,9975, т. е. еще меньший. Разность эта может происходить не только от погрешностей опыта, но и от того, что при инверсии происходит не одна правая, но и левая глюкоза, и быть может такой раствор имеет большую плотность. [1] Кроме того наш вывод относится к 15°, а опыты Шанселя к 0°. Особый интерес этих отношений растворов сахаристых веществ заставляет высказать желание, чтобы здесь накоплялись возможно точные определения.

[1] Во время печатания мне стала известна по реферату Chemiker Zeitung 1887 (№ 36–27 статья Герцфельда Zeitschr. f. Zuckerindustr. 1887, 37, 906) о плотностях растворов превращенного сахара (сделана ли поправка на пустоту — неизвестно):

p =	10	15	20	25
17°,7/4° =	1,03901	1,06018	1,03218	1,10474

Если воспользоваться для приведения к 15° числами Мариньяка, то получается парабола

$$15°/4°\ s = 9991{,}6 + 38{,}91\, p + 0{,}145\, p^2$$

Опыт	10395	10608	10828	11504
Параб.	10395	10608	10828	11055

Следовательно должно думать, что превращенный сахар действительно представляет плотность большую, чем глюкоза.

§ 164. Существует не мало отрывочных данных, относящихся к растворам других гидратов углерода, но я не считаю возможным ныне подвергнуть этот предмет особому рассмотрению и ограничусь указанием на некоторые наблюдения.

Для безводной *мальтозы* $C^{12}H^{22}H^{11}$ Brown und Heron (Lieb. Ann. 199—201) и Meissel (Journ. für pract. Chemie 25 стр. 119) выразили состав числом граммов на $см^3$ при 17°,5; плотности d даны при 17°,5/17°,5 в воздухе:

q = 1	d = 1,00393	q = 15	d = 1,05827	q = 30	d = 1,1155
5	01953	20	0744	35	1344
10	03900	25	0965	40	1532

При q = 40, p = 34,69%, 15°/4° s = 11524, а для того же процентного содержания кристалл. сахара s = 11520· следовательно, в крепких растворах плотности почти те же.

Саломон (Salomon, Journ. f. pract. Chemie 1883. т. 28, стр. 112) дает для раствора *крахмала* следующие два определения, считая содержание на $C^6H^{10}O^5$: q = 2,215, 17°,5/17°,5 d = 1,00877 и q = 3,995, d = 1,01606. В этом последнем p = q/d = 3,93, p_c = 0,444p = 1,75 и 15°/4° s = 10152,5, при том же содержании углерода для раствора глюкозы s = 10163, для кр. сахара 10156, следовательно, переход от формы $C^6H^{10}O^5$ к форме кристалл. сахара = + $^1/_2H^2O$ сопровождается уплотнением точно так же как инверсия и переходы от кристалл. сахара к форме глюкозы. Очевидно значит, что переход крахмала и декстрина в глюкозу должен сопровождаться значительным сокращением объема раствора. Для *декстрина* $C^6H^{10}O^5$ Саломон дал при q = 3,714 17°,5/17°,5 d = 1,01411, что указывает на плотность почти такую же, как у растворов крахмала.

Растворы *аравийской камеди* в продажном неочищенном состоянии исследовал В. Шмидт (Pogg. Ann. 1861, т. 114, стр. 350). Состав выражен процентами p, а плотность d дана в пустоте при 15°/15°. Сверх того даны сведения об изменении плотности при 15°. Так как плотности растворов отнесены к воде той же температуры, то ds/dt показывает избыток расширения раствора противу расширения воды.

p =	3,43	8,01	11,24	16,20	18.94
15°/15° d =	10119,9	10284,2	10403,1	10590,3	10695,6
15° ds/dt	0,25	0,35	0,89	0,55	0,46

Если возьмем средний раствор p = 11,24, то 15°/4°s = 10394, p_c = 5,00, а при этом содержании углерода для раствора глюкозы s = 10493, кристалл. сахара 10469, т. е. опять раствор вещества формы $C^6H^{10}O^5$ легче, чем сахара или глюкозы, а в продажной камеди сверх того есть еще известь и другие подмеси, долженствующие увеличивать плотность. Следовательно, чистая камедь должна давать растворы еще более легкие.

Здесь же упомяну о наблюдениях Канонникова (О светопреломляющей способности, Казань 1884, стр. 100—106) над плотностями некоторых водных растворов, потому что некоторые из этих определений относятся к сахаристым веществам.

Эритрит	$C^4H^{10}O^4$	14,25%	19°,5/4°	= 1 04154
Хлоралгидрат,	$C^2H^3Cl^2O^2$ [1]	33,22 „	20°,9 „	1,17038
„	„	22.64 „	10°.8 „	1,11428
„	„	11.82 „	20°,9 „	1,05552
„	„	9.08 „	21°,3 „	1,04018
„	„	3,92 „	21°,7 „	1,01522

§ 165. Из органических кислот для *муравьиной*, кроме отрывочных данных (§ 143), есть систематические, но недостаточно обширные — чтобы их разбирать — определения:

[1] При печатании этой главы явились определения Перкина (J. of the chemic. Soc. 1887, Nov. стр. 808) для хлоралгидрата, но поднятые при этом вопросы столь важны, что я предполагаю их особо рассмотреть, и если время позволит, проверить.

1) Дюкло (§ 158), который выразил состав объемными процентами v, а безводной кислоты под руками не имел:

v =	6,7	13.5	26 5	40,0	53,0
15°/15° d =	1,019	1,038	1,071	1,105	1,130

и 2) Траубе (§ 158):

p =	10	30	50	100% CH^2O^2
20°/4° s =	1,0168	1,0700	1,1159	1,2190

Обширный запас данных известен для *уксусной кислоты*. Первые сведения дал Моро (Lieb. Ann. 1839, т. 31, стр. 284), показавший, что около 80% растворы достигают наибольшей плотности; это имеет для истории растворов капитальное значение. Плотности d относятся к 15°/15°:

p =	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100%
d =	1,015	1,027	1,040	1,051	1,066	1,067	1,070	1,0735	1,0730	1,0635

Наиболее обширные, обстоятельные и систематические определения даны Удемансом в особом сочинении,[1] которое мне неизвестно в подлиннике и выводы которого заимствуются мною из Jahresbericht 1866 г., стр. 302. Уд. веса даны в отношении к воде при наибольшей плотности и вероятно исправлены на взвешивание в воздухе. Но если этого и не сделано, то через то погрешность здесь не может быть более 0,0001, потому что наибольшие уд. веса не выше 1,09. Так как в реферате дан уд. вес при 0°, 15° и 40°, то я привожу $s_0 - s_{15}$ и $s_{15} - s_{40}$ и вывожу ds/dt при 15°,[2] чтобы легко было пользоваться этими данными для приведения других определений к 15°:

p	s 15°/4°	$s_0 - s_{15}$	$s_{15} - s_{40}$	15° ds/dt		s 15°/4°	$s_0 - s_{15}$	$s_{15} - s_{40}$	15° ds/dt
5	10067	21	83	— 2 1	55	10653	122	213	— 8,3
10	10142	34	98	— 2 9	60	10685	128	221	— 8,6
15	10214	48	113	— 3,7	65	10712	133	230	— 9,0
20	10284	59	129	— 4.4	70	10733	138	238	— 9,3
25	10350	70	143	— 5,1	75	10746	142	245	— 9 6
30	10412	81	157	— 5,7	80	10748	149	251	— 10,0
35	10470	90	170	— 6,3	85	10739	153	258	— 10,2
40	10523	99	183	— 6 9	90	10713	158	266	— 10.6
45	10571	108	194	— 7.4	95	10660	кристал-	272	— 10,9
50	10615	115	205	— 7,9	100	10553	лизация	280	— 11.2

В расширении, как и в самых плотностях, видны признаки правильного изменения; в уд. весе есть «особая точка» наибольшей плотности, а в ds/dt замечается постепенность возрастания и вообще в результатах замечается стройность, указывающая на тщательность исследова-

[1] A. C. Das spec. Gew. d. Essigsäure und ihre Gemische mit Wasser. Oudemans. Bonn. 1866.

[2] Эта величина $= -[25(s_1 - s_{15}) + 9(s_{15} - s_{40})]/600$, если допустить $s_t = s_0 + Dt + Et^2$.

ния. Исходная кислота плавилась при 16°,45 т. е. была очень чиста, судя по Рюдорфу (16°,7).

Рейс (M. A. von Reiss, Wiedemann's Annalen 1880, т. X, стр 291), исследуя теплоемкость и уд. вес растворов уксусной кислоты, нашел, что отношение между наблюдаемой теплоемкостью и вычисленной представляет особые точки: 1) около 77% или $C^2H^4O^2 + H^2O$ maximum (1,034), 2) около $C^2H^4O^2 + 2H^2O$ относительный minimum (1,016), 3) около $C^2H^4O^23H^2O$ второй maximum (1,040), начиная от которого изменение идет почти прямолинейно. В сжатии Рейс заметил общее сходство с величиной вышеуказанного отношения теплоемкостей, хотя здесь есть только один maximum около 70%. Возможность довольно большой погрешности в определении теплоемкостей признается самим автором. Числа Рейса для уд. веса даны для 20° и 40°, отнесены к воде при 4°. Приводим только данные для 20, [1] а по данным для 40° рассчитываем среднее ds/dp, которое следует отнести к 30°.

p	s 20°/4°	30° ds/dt	p	s 20 /4°	30° ds/dt	p	s 20°/4°	30° ds/dt
100	10471	— 11,2	67,0	10655	— 9,3	47 0	10516	— 7,9
93,2	604	— 11,2	64.5	645	— 9 2	38,0	452	— 7,3
87.8	647	— 10 7	62 0	634	— 8 9	28,1	323	— 5,0
85,0	654	— 10 4	59 0	618	— 8,7	19,3	245	— 5,2
82,0	664	— 10 2	56,0	600	— 8,5	10.8	166	— 5,7
76,6	677	— 9,8	53,0	577	— 8,1	5.4	10059	— 3,6
70,3	666	— 9.6	50,0	555	— 7,9	2,7	20	— 3,2

Из того обстоятельства, что величины ds/dt получались изменяющимися не правильно (особенно около 10%), должно заключить, что в определениях уд. веса были немалые погрешности. А из того, что сотые процентов не даны, а в большинстве и в десятых процентов стоят нули, должно заключить, что и состав растворов определялся лишь настолько приближенно, как было достаточно для теплоемкостей, а потому числа Рейса должны быть принимаемы с осторожностью. Из них интерполированием и регулированием получаем, пользуясь данными Удеманса для расширения, уд. веса s при 15°/4°:

p	s	p	s	p	s	p	s	p	s
10	10173	30	10295	50	10600	70	10712	90	10683
20	277	40	506	60	667	80	721	100	527

Уд. веса Рейса, за исключением 10%, все ниже Удеманса и изменения их мало стройны, при том плотность самой уксусной кислоты вероятно ниже действительной, [2] а потому при дальнейших расчетах я считаю возможным придать данным Рейса «вес» в 6 раз меньший, чем данным Удеманса.

Данные Дюкло (§ 158) я вовсе не разбираю, потому что он дает для самой уксусной кислоты 15°/15°d=10635, что отвечает при 15°/4°s=

[1] Рейс не пишет, к какой воде отнесены его уд. веса, но так как для самой воды при 20° дана плотность 9982, то должно думать, что при 4° вода принята = 1.

[2] Landolt's Tabellen стр. 127 дают 20°/20° 1,051—1,052. по Ландольту, следовательно, среднее 20°/20° = 10515, а потому 20°/4° = 10497, 15°/4° = 10553. .

= 10626, а уд. вес чистой несомненно ниже этого (10553 при 15°/4°), следовательно, для объемного процента Дюкло служила уже водная кислота. Нет надобности подобные данные брать во внимание, когда есть, сверх обстоятельных определений Удеманса, еще определения Кольрауша (Pogg. Ann. 1876, т. 159, стр. 245) и Траубе (§ 158), которые хотя и получены при изучении других свойств уксусной кислоты (гальванопроводности и внутреннего трения), но произведены, судя по описанию, с возможной тщательностью. Кольрауш определил:

p =	5.00	10.04	20.00	29.93	39.97	47.80
t/4° s =	1.0059	1.0134	1.0261	1.0393	1.0497	1.0574
t =	17°.3	17°.6	17°.0	17°.7	17°.8	19°.0

p =	61.4	76.4	99.7
t/4° s =	1.0654	1.0694	1.0479
t =	18°.8	17°.9	19°.0

Приводя эти данные к 15°/4° и интерполируя, получаем:

p =	5	10	20	30	40	60	75	100%
15°/4° s =	10664	10141	10270	10410	10516	10674	10720	10515

Траубе нашел:

p =	10	30	50	70	77	80	99,6
20°/4° s =	1,0125	1,0379	1,0576	1,0689	1,0704	1,0705	1,0535

Отсюда при помощи данных Удеманса, уд. вес s при 15°/4°:

10%	10141	55%	10616	80%	10754
30	408	70	736	100	580

Данным этих двух наблюдателей я придал, вследствие сравнительной малочисленности определений и меньшей их стройности, противу Удеманса втрое меньший «вес». Но для равномерности среднего вывода необходимо было восполнить пробелы определений Кольрауша и Траубе, что и сделано так: сравнение с Удемансом показывает, напр., что для 10% у Траубе уд. вес ниже на 1, для 30% на 4, а потому при 20% я считал, что число Траубе будет = числу Удеманса — 2,5 = = 10281,5. Так получен прилагаемый средний вывод, в котором должно подозревать погрешность в среднем не менее ± 5 · Уд. веса и ds/dp относятся к 15°/4°.

p	Среднее	Параб.	ds/dp	p	Среднее	Параб.	ds/dp
10	10144	10144	+ 14,5	60	10681	10683	+ 5,3
20	10280	10282	13,1	70	10728	10726	+ 3,2
30	10439	10437	11,8	80	10741	10752	+ 1,7
40	10520	10518	10,4	90	10767	10713	— 9,7
50	10612	10615	9,1	100	10549	10559	—21,1

От 0 до 50% несомненно, в пределе точности определений, довольно **одной параболы**:

I, $C^2H^4O^2$, 15°/4° . . . $s = 9992 + 15.86p - 0,0680p^2$.

Эта парабола для 60% дает 10699, т. е. много более того, что дает среднее или более всех отдельных наблюдателей и, судя по данным Удеманса, можно думать, что грань применимости не доходит до 55%, а потому ее следует принять при $C^2H^4O^23H^2O$ = 52,63%, когда s = = 10638. Испытывая данные, следующие за 55%, по способам, описанным в III и IV главах, легко было найти, что от + $3H_2O$ по крайней мере до $C^2H^4C^2H^2O$ достаточно одной параболы и ее постоянное равно уд. весу воды, т. е. 9992. Поэтому для этой параболы осталось определить лишь один коэффициент, так как другой определялся точкой пересечения с I параболой. Таким образом получена парабола:

$$II,\ C^2H^4O^2,\ 15°/4^c\ \ldots\ s = 9992 + 17{,}75p - 0{,}104p^2.$$

Хотя для 80% парабола эта дает (10746) число близкое к среднему, но так как гидрату $C^2H^4O^2H^2O$ = 76,92% отвечает, по всей вероятности, наибольшее сжатие (если не наибольшая плотность), наибольшая вязкость (Траубе 70% 147,6; 77%153,0; 80% 152,8 при 20°) и соответствие с пределом C^2H^6 (гидрат этот = C^2H^6, в котором 3 водорода заменены тремя гидроксилами = спирту + O^2), то я — пока нет в этой области более точных данных, решился принять гранью II параболы названное соединение, для которого по II параболе s = 10742. Тогда из этого данного и для 90 и 100% получается третья парабола s=6999+ + 92,5p — 0,57p². Однако мало уверенности как в грани этой параболы, так и в ее коэффициентах, потому что данные выше 80% очень сбивчивы. Достаточно указать, что для 90% при 15°/4°s = 10713 по Удемансу, 10683 по Рейсу, 10721 по Мору. При таком разноречии невозможно, без новых исследований, установить точные понятия об изменении уд. веса. Однако несомненно, со времени Мора, что в области 80 — 100% уд. вес убывает при возрастании содержания уксусной кислоты и, следовательно, что здесь производная и ее изменения быстры. Приняв для самой уксусной кислоты, а также для растворов, содержащих 80, 85, 90 и 95% числа Удеманса, получаем параболу:

$$III.\ 15°/4^c\ \ldots\ s = 6965 + 92{,}94p - 0{,}57p^4,$$

которая кажется мне наиболее вероятной. По этой параболе наибольшая плотность при 15° отвечает 81,5%.

Но если в этой III области нет уверенности, то она довольно велика в I области, и так как уксусная кислота есть, как сахаристые вещества, гидрат углерода, то я для параллелизма расчел, как для глюкозы и сахара, параболу, отвечающую процентному содержанию углерода, взятого в виде уксусной кислоты. Она содержит, как глюкоза, 0,4 углерода, а потому ее первая парабола получает вид

$$s = 9992 + 39{,}6p - 0{,}425p^2.$$

если через p означим, как и ранее, процент углерода, находящийся в виде растворенного гидрата углерода. Сличая с параболами глюкозы и сахарозы, видим здесь сильное уменьшение обоих параболических коэффициентов, до того, что B стал отрицательным. Если накопится ряд

данных для растворов других гидратов углерода, напр., для молочной кислоты, [1] то, быть может, возможно будет уловить здесь некоторую связь между усложнением углеродных атомов и величинами параболических коэффициентов, определяющих плотность растворов.

По отношению к растворам уксусной кислоты должно заметить, что производная ds/dp, все время (от 0% до 100%) убывающая, представляет все увеличивающийся уклон, как видно по величине коэффициентов B при p^2. Так в I параболе он = — 0,068, во II = — 0,104, в III = — 0,57. Здесь значит нет, как в спиртах или растворах HNO^3, H^2SO^4, такой «особой точки», в которой ds/dp достигает наибольшего значения, а потому вероятно, что растворы уксусной кислоты станут при охлаждении изменяться особым образом и, вероятно, что составы CH_4O + + $9H^2O$, C^2H^6O + $12H^2O$, $C^3H^8O^3$ + $3H^2O$, H^2SO^4 + $2H^2O$, NHO^3 + $5H^2O$, которым отвечает наибольшее значение ds/dp, выступят своеобразно и одинаковым образом. В этом смысле должно ждать, что растворы уксусной кислоты представят подобие с растворами NaHO и NH^4Cl, для которых производная, также начиная от воды, все время убывает. Однако, разрывы сплошности ds/dp, неизвестные для NaHO и NH^4Cl, здесь существуют. Так при грани I и II парабол, ds/dp = — 8,7 по I и = — 6,8 по II; размер этого разрыва = 1,9, однако, не превосходит размера погрешностей, возможных в опыте, так что и здесь (§ 86) быть может существуют только переломы. И я даже склонялся к тому, чтобы признать для растворов уксусной кислоты лишь 2 параболы, но соображения, основанные на изучении других свойств, заставили меня принять три параболы,[2] хотя в точности II и III нет уверенности.

§ 166. Для *пропионовой* кислоты Траубе (§ 158) дал при 20°/4°: 10% 1,0075, 30% 1,0214, 50% 1,0267, 100% 0,9956. Эти уд. веса ниже чем для уксусной кислоты, но и здесь, как там, очевидно есть раствор наибольшей плотности, притом образованный телом более легким, чем вода.

Нормальная масляная (l. c.) представляет по данным Траубе то же явление, и притом раствор, обладающий наибольшей плотностью, содержит менее 50%, как видно из того, что при 10% s $20°/4°$ = 1,0036, при 30% 1,0047, при 50% 1,0008, 100% 0,9642. Следовательно, слабые растворы жирных кислот, начиная от муравьиной кислоты, представляют параболы, подобные по виду (B отрицательно) и с коэффициентом A, убывающим по мере возрастания количества углерода в частице, по крайней мере до валериановой кислоты.

Для *изомасляной* Траубе при 20 /4° дает: 5% 1,0006; 10% 1,0035; 15% 1,0039; 20% 1,0037; 100% 0,9519.

Для *изовалериановой* (он же) 2% 0,9987; 4% 0,9991; 100% 0,9318.

---

[1] Для молочной кислоты мне известно только одно определение Оствальда, приведенное в § 143.

[2] Термохимические данные Томсена (Thermoch. Unters. т. III, стр. 78), если их расчесть подобно тому, как сделано в § 60 для H^2SO^4, показывают, что наибольшее поглощение тепла на 100 ч. происходящего раствора отвечает образованию $C^2H^4O^2$ + H^2O, потому что тогда q = — 195°, а присоединение $^1/_2H^2O$ = — 188, прибавка $1^1/_2H^2O$ = — 190°, $2H^2O$ = — 162°. Изменение теплоемкости растворов уксусной кислоты нельзя считать достаточно точно установленным, чтобы можно было здесь остановиться подробнее на отношениях, существующих между теплотой образования растворов и изменением их плотности, как это сделано выше для серной кислоты. Однако считаю не лишним обратить внимание на то, что Бертело (Mécanique chimique т. I стр. 520), изучая термические данные растворов азотной кислоты, пришел к необходимости признать гидраты NHO^3 + $2H^2O$ и + 5 или $6H^2O$, а изучение плотностей требует допустить именно гидраты NHO^3 + + $2H^2O$ и + $5H^2O$ (§ 104). Поэтому думаю, что изучение растворов много выиграет тогда, когда многие свойства будут изучаемы единовременно и в связи со сведениями, почерпнутыми из точного изучения изменений уд. веса, как такого свойства, которое измеряется легче и точнее всех других.

Подобные же отрывочные данные известны для многих органических кислот, в воде растворимых, но я считаю полезным остановить внимание только на следующих:

Щавелевая кислота: 1) Франц (§ 127) для раствора, содержащего 5% кристаллич. кислоты $C^2H^2O^4 2H\,O$ при 17°,5/4° s = 1,0160, для 10% 1,0271; 2) Герлах (Die Chemische Industrie 1886 стр. 244) для такой же кристаллизованной кислоты при 17°,5/17°,5: 2% 1,007; 4% 1,014; 6% 1,021; 8% 1,028; 10% 1,035 (по Францу 17°,5/17°,5 = 1,0284) и 12% 1,042, т. е. d = 1 + 0,0035p; 3) Кольрауш (Pogg. Ann. 1876, т. 159, стр. 244): 3,57% $C^2H^2O^4$ при 16°,8/4° = 1,0162; 3,59% 19°,5/4° = 1,0159; 7,14% 19°,2/4° = 1,0330; 4) Канонников (О светопрел. способн. 1884, стр. 100) 7,41% $C^2H\,O^4 2H^2O$ при 21°,1/4° 1,02296.

Винная кислота $C^4H^6O^6$: 1) Герлах (Spec. Gew. d. Salzl. 1859, стр. 24, 110).

p =	10	20	30	40	50%
15°/15° d =	1,04692	1,09693	1,15047	1,20785	1,26962

Одной параболы достаточно: d = 10000 + 44,59p + 0,186p². Для расширения 25% раствора объемы: 0° = 10000, 15° = 10055, 30° = 10122, 100° = 10566; 50% раствор: 15° = 10076, 30° = 10165, 100° = 10647.

2) Шифф (§ 22):

p =	33,00	22,00	14,66	11,00	7,33	3,67
15°/15° d =	1,1654 [1]	1,1062	1,0690	1,0511	1,0337	1,0167

3) Кольрауш (l. c.):

p =	4,95	9,87	19,85	29,82	39,72	49,53
t°/4° s =	1,0221	1,0447	1,0940	1,1475	1,2039	1,2624
t =	15°,0	18°,5	19°,2	18°,0	19°,0	20°,7

Лимонная кислота в кристаллах $C^6H^8O^7H^2O$: 1) Герлах (l. c.):

p =	10	20	30	40	50	60%
15°/15° d =	1,03916	1,08052	1,12439	1,17093	1,22041	2,27382

Расширение 25% раствора: 0° = 10000, 15° = 10051, 30° = 1,0115, 100° = 10553; 50% раствор: 15° = 10079, 30° = 10164, 100° = 10649.

2) Шифф (l. c.):

p′ =	36	24	16	12	8	4
12°/12° d =	1,1540	1,0979	1,0634	1,0470	1,0316	1,0150

Хинная кислота $C^7H^{12}O^6$, Канонников (l. c.): 17,95% 19°,2/4° = 1,06986; 9,98% 21°,5/4° = 1,03592. Тот же исследователь дает для растворов трех изомеров $C^5H^6O^4$: *итаконовая кислота* 4,18% 23°,8/4° = 1,00985, 2,62% 24°,6/4° = 1,00563; *цитраконовая кислота* 7,07% 27°,7/4° = 1,01631 и *мезаконовая кислота* 3,69% 28°,4/4° = 1,00717.

§ 167. Для растворов азотистых органических веществ, кроме немногих отрывочных определений, [2] мне известны лишь определения В. Шмидта (Pogg. Ann. 1861, т. 114, стр. 350) для растворов мочевины и белка куриных яиц.

% *мочевины*	2 82	4 947	6 545
15°/15° d =	1,00791	1,01390	1,02843
15° ds/dt =	—1,84	—1,93	—2,14

[1] По Герлаху следует 1,1674.

[2] Так, напр., у Канонникова (О светопреломляющей способности 1884) находим: 1) ацетамид C^2H^5NO 34,00% 25°,2/4° = 1,01807 и 2) хлористоводородный этиламин C^2H^5NCl 11,26% 24°,2/4° = 1,01585.

Для ее растворов Шмидт вывел следующую параболическую формулу:

$$p = 3{,}579620\,Q - 0{,}01599113\,Q^2,$$

где $Q = 100\,(d - 1)$. Эти растворы (считая уд. веса к воде $4^\circ = 10000$) выражаются параболою:

$$15^\circ/4^\circ s = 9992 + 27{,}84p + 0{,}05p^2.$$

Если бы существовали подобные же определения для растворов углеаммиачной и циановоаммиачной солей, можно было бы в этом классическом примере видеть влияние изомеризации и содержания воды на плотность растворов.

% *белка*	1.21	2 28	4,22	6,14
$15^\circ/15^\circ$ d =	1,00403	1,00769	1,01421	1,02101
15° ds/dt =	— 1,62	— 1,69	— 1,74	— 1,79

Белок был взят из куриных яиц (7,7%), взболтан с водой и процежен, а содержание определялось сушением. Отсюда Шмидт вывел, что плотности:

$15^\circ/15^\circ$ d =	1,005	1,010	1,015	1,020	1,025
% белка p =	1,498	2,974	4,429	5,861	7,272

Если данные Шмидта привести к $15^\circ/4^\circ$, то:

$$15^\circ/4^\circ s = 9992 + 33{,}37p + 0{,}111p^2.$$

Так как растворы белковых веществ играют в организмах важную роль, представляют коллоиды наиболее типических свойств и так как ныне уже возможно иметь растворы многих из них в чистом состоянии, то предстоит не малый интерес в изучении этих растворов не только для пользы физиологических лабораторных исследований (потому что можно будет удельным весом определять количество белков), но и для понимания свойств этих своеобразных тел.

В этом отношении студент С. Петербургского Университета С. П. Вуколов у меня в лаборатории сделал несколько предварительных определений с *белковиною*, очищенною по способу В. П. Михайлова (Жур. Русск. Физ.-Хим. Общ. 1884, стр. 175). Приготовленный и сгущенный под колоколом раствор чистой белковины оказался по анализу (высушиванием до постоянного веса) содержащим 12,259% белковины. Из него смешением с определенным весом воды получен был другой раствор. Плотность определена только при 0° по отношению к воде при 0°.

Предполагалось еще более разжижать раствор, повторить определения с белковиной нового приготовления и при разных температурах, но другие занятия не дозволили г. Вуколову докончить этой работы.

Тем не менее считаю не бесполезным сообщить полученные результаты:

% белковины:	12,259	7,704
Плотность 0°/0°	1,03633	1,02233

Эти определения дают уд. веса близкие к вышеприведенным числам Шмидта, но растворы чистого альбумина имеют, как и следовало ожидать, меньший уд. вес.

Октябрь 1887. С.-Петербург.

УКАЗАТЕЛЬ

Тела распределены по металлическим элементам. Элементы расположены по величине их атомного веса. Соли минеральных кислот указаны при металлах, а соли органических кислот при кислотах, которые приведены при углероде.

Числа показывают страницы

Водород, H = 1

Водород H^2 336
Хлористый вод. HCl 296
Бромистый вод. HBr 307
Иодистый вод. HJ 307
Хлорноватая кислота $HClO^3$. 327
Иоднов. кисл. HJO^3 324
Иодная кисл. HJO^4 326
Серная кисл. H^2SO^4 . . 101, 313, 414
Азотная кисл. HNO^3 312
Фосфористая кисл. 324
Фосфорная кисл. H^3PO^4 320
Мышьяков. кисл. H^3AsO^4 . . . 323
Метавольфрамовая кислота . . . 331
Органические кислоты — см. C, N.

Литий, Li=7

Едкий л. LiHO 292
Хлористый л. LiCl 340
Бромистый л. LiBr 382
Иодистый л. LiJ 382
Угле-л. соль Li^2CO^3 404
Азотно-л. соль $LiNO^3$ 403
Серно-л. соль $LiSO^4$ 402
Соли орг. кисл. — см. C.

Бериллий, Be=9

Хлористый б. $BeCl^2$ 343
Серно-б. соль $BeSO^4$ 404

Бор, B=11

Борная кисл. BH^3O^3 332

Углерод, C=12

Окись угл. CO 336
Угольный ангидр. CO^2 332
Углекислые соли, см. Li, Na, K.

Метиловый спирт CH^4O 440
Этиловый спирт C^2H^6O 220
Пропиловый спирт 444
Изопропиловый спирт . . . 444, 445
Бутиловый спирт 444
Изобутиловый спирт . . . 444, 445
Амиловый спирт 445
Изоамиловый спирт 444
Глицерин $C^3H^8O^3$ 445
Эритрит $C^4H^{10}O^4$ 455
Глюкоза $C^6H^{12}O^6$ 453
Превращенный сахар . . . 452, 454
Кристалл. сахар $C^{12}H^{22}O^{11}$ . . . 449
Мальтоза $C^{12}H^{22}O^{11}$ 455
Крахмал $C^6H^{10}O^5$ 455
Декстрин $C^6H^{10}O^5$ 455
Арав. камедь $C^5H^{10}O^5$ 455
Гидрат хлораля $C^2HCl^3O + H^2O$. 455
Муравьиная кисл. CH^2O^2 . 417, 455
Соль Li 404
» NH^4 . . . . . 406, 417
» Na 417
» K 417, 428, 436
» Rb 436
» Cs 436
» Ba 437
» Cd 437
» Mg 421
» Ca 429
Уксусная кисл. $C^2H^4O^2$ 417
Соль NH^4 . . . . . 408, 417
» Na 417
» K 417, 426
» Ca 429, 437
» Zn 436
» Ba 437
» Pb 438
Монохлорукс. к. $C^2H^3ClO^2$ . . . 417
Соли NH^4, Na, K 417
Двухлоруксусная к. $C^2H^2Cl^2O^4$. 417
Соли NH^4, Na, K 417
Трихлоруксусная к. $C^2HCl^3O^2$. 417
Соли NH^4, Na, K 417

Пропионовая к. $C^3H^6O^2$ 417
Соли NH^4, Na, K 417
Масляная кислота $C^4H^8O^2$. 417, 460
Соли NH^4, Na, K 417
Изомасляная кислота . . . 417, 460
Соли NH^4, Na, K 417
Изовалериановая кислота $C^5H^{10}O^2$ 417, 460
Гликолевая кислота $C^2H^4O^3$. 417
Соли NH^4, Na, K 417
Молочная кислота $C^3H^6O^3$ . . . 417
Соли NH^4, Na, K 417
Щавелевая кислота $C^2H^2O^4$ . . . 460
Щавел. соль Li 404
» K средняя 427, 428
» K кислая 428
Янтарная соль лития $C^4H^4Li^2O^4$. 404
Виннокаменная кислота $C^4H^6O^6$. 461
Соль Li 404
» K средняя 427, 428
» Na средняя 427
» NaK средняя 427
Лимонная кислота $C^6H^8O^7$ . . . 461
Итаконовая кислота $C^5H^6O^4$ . . 461
Цитраконовая кислота 461
Мезаконовая кислота 461
Хинная кислота $C^7H^{12}O^6$ 461

Азот, N=14

Азот 336
Воздух 336, 338
Аммиак NH^3 276
Нашатырь NH^4Cl 344
Бромистый аммоний NH^4Br . . . 384
Иодистый » NH^4J . . . 384
Фтористый » NH^4F . . 384
Азотноаммиачная соль NH^4NO^3 . 406
Серноаммиачная соль $(NH^4)^2SO^4$. 405
Двойн. соль $(NH^4)^2Fe(SO^4)^2$ . . . 431
Амм. квасцы $NH^4Al(SO^4)^2$ 422
» » $NH^4Fe(SO^4)^2$ 422
HNO^3, — см. H.
Соли ее — см. Li, NH^4, Na, Mg, K, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ag, Cd, Ba, Pb.
Синеродистый водород HCN . . 330
» калий KCN . . . 400
Железисто-син. кал. $K^4Fe(CN)^6$. 401
Железно-синер. кал. $K^3Fe(CN)^6$. 401
Ацетамид C^2H^5NO 461
Хлор.-вод. этиламин C^2H^5NCl . 461
Мочевина CN^2H^4O 461
Белок, белковина 462

Кислород, O=16

Кислород 336
Воздух — см. N.

Фтор, F=19

NH^4F, KF, NaF см. N, K, Na.

Натрий, Na=23

Едкий натр NaHO 283
Хлористый натрий NaCl 54, 200, 348
Бромистый натрий NaBr 385
Иодистый натрий NaJ 386
Фтористый натрий NaF 400
Азотно-натровая соль $NaNO^3$. 412
Хлорновато-натровая соль $NaClO^3$ 416
Бромновато-натр. соль $NaBrO^3$. 416
Иодновато-натр. соль $NaJO^3$ . . 416
Серно-натр. соль Na^2SO^4 . . . 409
Серно-натр. соль кисл. $NaHSO^4$. 412
Серноватисто-натр. соль $Na^2S^2O^3$ 416
Фосфорно-натр. соль Na^2HPO^4 . 416
Фосфорно-натр. соль Na^3PO^4 . . 416
Мышьяково-натр. соль Na^2HAsO^4 416
Мышьяково-натр. соль Na^3AsO^4 . 416
Угленатровая соль Na^2CO^3 . . . 418
Натровые соли орган. кисл. — см. C.

Магний, Mg=24

Хлористый м. $MgCl^2$ 351
Бромистый м. $MgBr^2$ 389, 392
Иодистый м. MgJ^2 394
Азотно-м. соль $Mg(NO^3)^2$ 421
Серно-м. соль $MgSO^4$ 419
Двойная соль $MgK^2(SO^4)^2$ . . . 421
Соли органич. кисл. — см. C.

Алюминий, Al=27

Хлористый ал. $AlCl^3$. 354
Серно-ал. соль $Al^2(SO^4)^3$ 422
Квасцы $KAl(SO^4)^2$. 422
Квасцы $NH^4Al(SO^4)^2$ 422

Фосфор, P=31

H^3PO^3, H^3PO^4 — см. H.
Na^2HPO^4 — см. Na.

Сера, S=32

Сернистый ангидр. SO^2 328
SO^3 — см. H^2SO^4, — см. H.
Соли ее — см. Li, Be, NH^4, Na, Mg, K, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Cd, Cs.
$Na^2S^2O^3$ — см. Na.

Хлор, Cl=35,5

HCl, $HClO^3$ — см. H.
Соли — см. Li, Be, NH^4, Na, Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg.
Хлорал-гидрат — см. C.

Калий, K=39

Едкое кали KHO 288
Хлористый калий KCl 355
Бромистый калий KBr 387
Иодистый калий KJ 387
Фтористый калий KF 399
Азотно-к. соль KNO^3. 425
Фосфорно-к. соль KH^2PO^4 . . . 427
Серно-к. соль K^2SO^4 423
Серно-к. соль $HKSO^4$ 424
Хлорновато-к. соль $KClO^3$ . . . 426
Бромновато-к. соль $KBrO^3$ . . . 427
Иодновато-к. соль KJO^3 427
Хромово-к. соль K^2CrO^4 424
Двухромово-к. соль $K^2Cr^2O^7$ . . 425
Углекалиевая соль K^2CO^3 . . . 428
Углекалиевая кислая $KHCO^3$. 429
Калийные соли органич. кислот — см. C.
Двойные соли: Mg, Al, Cd.
Синеродист. — см. N.

Кальций, Ca=40

Хлористый к. $CaCl^2$ 358
Бромистый к. $CaBr^2$ 390, 397
Иодистый к. CaJ^2 . . . . . 390, 397
Азотно-к. соль $Ca(NO^3)^2$ 429
Соли органич. кисл. — см. C.

Хром, Cr=52

Хромовый ангидр. CrO^3 330
Хр. квасцы $KCr(SO^4)^2$ . . . 422, 430
Хр. квасцы $NH^4Cr(SO^4)^2$ 422
Соли хр. кисл. — см. K.

Марганец, Mn=55

Хлористый м. $MnCl^2$ 372
Азотно-м. соль $Mn(NO^3)^2$ 431
Серно-м. соль $MnSO^4$ 430

Железо, Fe=56

Серно-железист. соль $FeSO^4$ . . 431
Серно-железн. соль $Fe^2(SO^4)^3$ . . 432
Хлорное ж. Fe^2Cl^6 373
Азотно-ж. соль $Fe^2(NO^3)^6$ . . . 432
Квасцы $KFe(SO^4)^2$ 422
Квасцы $NH^4Fe(SO^4)^2$ 422
Двойные соли — см. N.

Кобальт, Co=58,5

Хлористый к. $CoCl^2$ 374
Азотно-к. соль $Co(NO^3)^2$ 432
Серно-к. соль $CoSO^4$ 432

Никкель, Ni=59

Хлористый н. $NiCl^2$ 375
Азотно-н. соль $Ni(NO^3)^2$ 432
Серно-н. соль $NiSO^4$ 432

Медь, Cu=63

Двухлористая м. $CuCl^2$ 376
Азотно-м. соль $Cu(NO^3)^2$ 433
Серно-м. соль $CuSO^4$ 432

Цинк, Zn=65

Хлористый ц. $ZnCl^2$ 366
Бромистый ц. $ZnBr^2$ 389, 393
Иодистый ц. ZnJ^2 . . . . . 389, 394
Азотно-ц. соль $Zn(NO^3)^2$ 435
Серно-ц. соль $ZnSO^4$ 434

Мышьяк, As=75

H^3AsO^4 см. H.
Соли мышьяковой к. — см. Na.

Селен, Se=79

Селенистый ангидр. SeO^2 330

Бром, Br=80

HBr — см. H.
Соли — см. Li, NH^4, Na, Mg, K, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba.

Рубидий, Rb=85

Серно-р. соль Rb^2SO^4 436
Муравьиная соль — см. C.

Стронций, Sr=87

Хлористый с. $SrCl^2$ 362
Бромистый с. $SrBr^2$ 390, 397

Иодистый с. SrJ^2 . . . . . 390, 397
Азотно-с. соль $Sr(NO^3)^3$ 436
Мурав.-с. соль — см. С.

Серебро, Ag=108

Азотно-с. соль $AgNO^3$ 436

Кадмий, Cd=112

Хлористый к. $CdCl^2$ 369
Бромистый к. $CdBr^2$ 389, 393
Иодистый к. CdJ^2 . . . . . 389, 394
Двойная соль K^2CdJ^4 396
Азотно-к. соль $Cd(NO^3)^2$ 437
Серно-к. соль $CdSO^4$ 437
Мурав. соль — см. С.

Олово, Sn=117

Двухлористое ол. $SnCl^2$ 371
Четыреххлористое ол. $SnCl^4$ . . 372

Иод, J=127

HJ, HJO^3, HJO^4 — см. Н.

Соли — см. Li, NH^4, Na, Mg, K, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba.

Цезий, Cs=133

Серно-ц. соль Cs^2SO^4 436
Муравьиная соль — см. С.

Барий, Ba=137

Едкий барит $Ba(HO)^2$ 293
Хлористый б. $BaCl^2$ 364
Бромистый б. $BaBr^2$ 390, 397
Иодистый б. BaJ^2 . . . . . 390, 397
Азотно-б. соль $Ba(NO^3)^2$ 437
Соли орган. кислот — см. С.

Вольфрам, W=184

Метавольфрамовая кисл. 331

Ртуть = 00

Двухлористая рт. $HgCl^2$ 370
Двубромистая рт. $HgBr^2$ 398

Свинец, Pl=208

Азотно-св. соль $Pb(NO^3)^2$ 438
Уксусная св. соль — см. С.