АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ

СОЧИНЕНИЯ

т. IV

под общей редакцией акад. В. Е. Тищенко
Куратор тома: проф. В. Я. Курбатов

19 37
ОНТИ—ХИМТЕОРЕТ
ЛЕНИНГРАД

Напечатано по распоряжению Академии наук СССР

Непременный секретарь Академии акад. *Н. П. Горбунов*

РАСТВОРЫ

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

О соединении спирта с водою 1
Введение 1
Глава первая. О сжатии, происходящем при образовании растворов, и об оценке данных для него 4
Глава вторая. Об определении удельных весов жидкостей . . 37
Глава третья. О безводном спирте 81
Глава четвертая. О наибольшем сжатии, происходящем при взаимном растворении безводного спирта и воды . . . 105
Глава пятая. О изменении удельного веса при соединении спирта с водою 124
Положения 151
Выписки из 1-го издания „Основ химии" 153
Часть I (т. I). Глава I. Вещества и явления, изучаемые химией 153
Глава IV. О соединениях воды и особенно о растворах 154
Глава XIII. Кислородные соединения азота . . . 193
Глава XX. Хлористый натрий и хлористый водород 194
Часть II. Глава I. Натрий или содий 196
Глава II. Калий или потасий и другие щелочные металлы 198
Глава IV. Щелочно-земельные металлы и их соединения 198
Глава V. Цинк и кадмий 200
Глава VIII. Аналоги железа: кобальт, никкель, марганец, хром (и уран) 203
Глава X. Окисленные соединения серы 207
Глава XII. Аналоги серы: селен, теллур, молибден и вольфрам 214
Глава XIII. Фосфор 215
Глава XVI. Алюминий или глиний 216
Глава XVII Кремний или силиций 219
Выписка из протокола заседания Русского Химического Общества 6 ноября 1868 г. 223
Выписка из протокола 3-го заседания 3-го съезда русских естествоиспытателей 24 августа 1871 г. 224
Растворы 225
Введение 227. Растворы 230. Растворы газов 232. Растворы твердых тел 239. Теория растворов 264
Выписка из протокола заседания отделения химии Русского Физико-Химического Общества 5 января 1884 г. 272
Выписка из протокола заседания отделения химии Русского Физико-Химического Общества 2 февраля 1884 г. 273
Выписка из протокола заседания Русского Физико-Химического Общества 3 мая 1884 г. 276
Зависимость удельного веса растворов от состава и температуры 279
Глава I. Понятия, положенные в основу исследования . . . 281
Понятие о растворах 281. Цель исследования 283. Факторы, определяющие плотность растворов 286. Исследования Мишеля и Крафта 287. Работы Кремерса 289. Результаты Кремерса 290. Правило модулей 293. Объемно-химические исследования 295. Растворы водных и безводных солей 297. Растворы в различных жидкостях 299. Химия растворов 301. Применение к анализу 303. Связь теории растворов с практикой 304. Оценка данных 306. Приме-

Стр.

чание 1-ое. Поправка удельного веса на взвешивание в воздухе 307. Примечание 2-ое. Поправка удельного веса на температуру воды 310. Примечание 3-ье. О температуре растворов 316. Примечание 4-ое. Выражение состава растворов 321. Примечание 5-ое. Об определении состава 330.

Глава II. Растворы поваренной соли 334

Данные Кремерса о расширении 334. Расширение по данным Кремерса 337. Определитель расширения 337. Характерная температура 342. Расширение по Герлаху, Сорби, Нейману 342. Расширение по данным Мариньяка 345. Данные Николя, Оствальда 346. Изменение определителя расширения 349. Удельный вес по данным Кремерса 351. Данные Бейльштейна 353. Исследования Шиффа 355. Выводы Шиффа 357. Наблюдения Герлаха и Мариньяка 358. Определения Николя и Бендера 360. Кольрауш, Гротриан, Пейдж и Кейтлей 362. Наблюдения Оствальда и Розетти 364. Данные Розетти 365. Вывод средних 368. Гиперболическая зависимость 370. Постоянные растворов 375. Недостаточность гиперболического выражения 378. Изменение удельного веса с температурой и крепостью раствора 379. Определение состава по удельному весу 382.

Выписка из протокола заседания отделения химии Русского Физико-Химического Общества 4 октября 1884 г. 383

Выписка из протокола заседания отделения химии Русского Физико-Химического Общества 5 декабря 1885 г. 385

Выписка из протокола заседания отделения химии Русского Физико-Химического Общества 9 января 1886 г. 389

О химической ассоциации 391

Исследование водных растворов по изменению их удельных весов 400

Выписка из протокола заседания Отделения химии Русского Физико-Химического Общества 26 марта 1887 г. 403

Выписка из протокола заседания отделения химии Русского Физико-Химического Общества 7 мая 1887 г. 404

Удельный вес растворов серной кислоты 405

Соединения этилового спирта с водой 414

Выписки из 5-го издания Основ Химии 418

Глава I. О воде и ее соединениях 418

Глава VI. Водородные и кислородные соединения азота . . . 465

Глава X. Хлористый натрий. Учение Бертоле. Хлористый водород 466

Глава XI. Галоиды: хлор, бром, иод и фтор 472

Глава XII. Натрий 472

Глава XIII. Калий, рубидий, цезий и литий. Спектральные исследования 475

Глава XIV. Щелочноземельные металлы 475

Глава XVI. Цинк, кадмий и ртуть 480

Глава XX. Сера, селен и теллур 481

Заметка о диссоциации растворенных веществ 488

Выписки из 6-го издания «Основ химии» 492

Глава I. О воде и ее соединениях 492

Глава XX. Сера, селен и теллур 495

Выписки из 7-го издания «Основ химии» 502

Глава I. О воде и ее соединениях 502

Глава XX. Сера, селен и теллур 502

Выписки из 8-го издания «Основ химии» 504

Глава I. О воде и ее соединениях 504

Глава XX. Сера, селен и теллур 551

О соединении спирта с водой (реферат) 561

РАЗСУЖДЕНІЕ

О СОЕДИНЕНІИ СПИРТА СЪ ВОДОЮ,

ПРЕДСТАВЛЕННОЕ ВЪ ФИЗИКОМАТЕМАТИЧЕСКІЙ ФАКУЛЬТЕТЪ
И. С.-ПЕТЕРБУРГСКАГО УНИВЕРСИТЕТА

Д. Менделѣевымъ.

ДЛЯ ПОЛУЧЕНІЯ СТЕПЕНИ ДОКТОРА ХИМІИ.

САНКТПЕТЕРБУРГЪ.
Типографія Товарищества «Общественная Польза».
1865.

Одобрено к печати физикоэкономическим факультетом Императорского С.-Петербургского Университета 1-го декабря 1864 года

Исправляющий должность декана А. САВИЧ

Неопределенные химические соединения изучены весьма мало сравнительно с тем важным значением, какое они имеют в ряду сложных тел. Сходство первых с определенными химическими соединениями несомненно из перемены в свойствах, происходящей при образовании тех и других, даже в парообразном состоянии. Многие точные законы уже известны относительно так называемых определенных соединений, и есть поводы думать, что основной закон паев, проявляющийся не только в момент образования новых определенных соединений, но имеющий свое значение и для состояния химического равновесия, что этот закон принимает участие и в образовании даже таких характерных неопределенных соединений, как растворы. Одним из главных поводов к тому служит давно высказанное мнение, что при образовании растворов наибольшее изменение в свойствах происходит при пайном отношении между количествами веществ, составляющих раствор. Исследования преимущественно относились к изменению объемов, происходящему при образовании растворов. Юр, Рудберг и Копп особенно содействовали утверждению этого мнения в науке. Если бы это мнение, о совпадении наибольшего сжатия с пайным отношением, было доказано, то это совпадение могло бы послужить основанием для изучения законов образования неопределенных химических соединений. Между тем справедливость этого мнения нельзя считать строго доказанною, потому что ни одно из исследований этого рода не выдерживает критики или по неполноте данных, или по отсутствию указаний на методы наблюдения, или по малой степени точности наблюдений. Есть даже такие исследования, как Бино над раствором воды и серной кислоты, которые прямо отвергают справедливость мнения о совпадении наибольшего сжатия с пайным отношением. Первая цель предлагаемой работы есть собрание фактов, которые могли бы служить для положительного или отрицательного ответа на рассматриваемый вопрос. Для этой цели выбран был на первый раз раствор воды и спирта.

В первой главе рассмотрены и оценены результаты предшествующих исследований об этом предмете.

Во второй главе описаны методы, употребленные для определения удельных весов разных растворов, потому что определение величины сжатия производится посредством определения удельных весов.

В третьей главе изложено описание приемов получения и результатов исследования над удельным весом безводного спирта.

В четвертой главе приведены результаты исследования над растворами воды и спирта приблизительно такого состава, которому соответствует наибольшее сжатие.

Этим собственно и кончается запас тех сведений, которые были необходимы для решения вопроса о наибольшем сжатии, происходящем при растворении спирта и воды друг в друге. Достижение результатов двух последних глав стоило мне долгого труда; но я решился продолжить исследования и для растворов, содержащих мало воды, потому что сведения о всех таких растворах казались мне мало надежными, работа же с ними не представляла никаких новых затруднений. Пятая глава содержит результаты исследований, предпринятых с этою целью.

Исследование над растворами около наибольшего сжатия я производил при температурах от —15° до +50°; но когда стал приводить в порядок и сличать результаты, то заметил, что для температур ниже 0° и выше 30° результаты имеют значительную погрешность, какая не свойственна наблюдениям для температур от 0° до 30°. Эта значительная погрешность происходит конечно от непостоянства ванн при низких температурах, а при высоких от незначительности величины сжатия. Замеченные мною погрешности заставили оставить в стороне результаты от —15° до 0° и от 30° до 50°, хотя эти результаты и не противоречили выводу, сделанному для температур от 0° до 30°. При этом я руководствовался тем соображением, что только те результаты и могут говорить в пользу или против отыскиваемого совпадения, которых погрешность доведена до столь малой величины, какая была только возможна при средствах наблюдения, бывших в моем распоряжении. Если позволят обстоятельства, я постараюсь достичь уменьшения погрешности для низких и высоких температур, если не для растворов воды и спирта, то для других, к исследованию которых уже многое приготовлено.

В предлагаемом теперь исследовании я стараюсь избежать всяких теоретических соображений о природе растворов, по недостатку возможно точных данных, предел погрешности которых был бы известен. Считаю, впрочем, не лишним заметить, что рассмотрение совокупности ныне известных фактов, относящихся к неопределенным химическим соединениям, приводит меня к убеждению о том, что определенные химические соединения составляют только частный случай неопределенных химических соединений, что более полное изучение последних отразится в теоретических воззрениях на всю совокупность химических сведений. Собрание материалов, нужных для решения вопроса о неопределенных соединениях, составляет задачу моих работ, которых первый пример и предлагаю в этом сочинении.

Оставляя пока в стороне теоретическую часть, я обратил в настоящее время главное внимание на усовершенствование способов исследования и на оценку данных опыта. Это составляет одну из целей, которые имелись в виду при составлении отчета о моем труде. Если мои замечания, сделанные в этом отношении, внушат кому-

нибудь мысли о приемах более точных, чем те, которые употреблены мною, то мой труд изложения всех деталей произведенных опытов будет уже вполне вознагражден. Такое изложение кроме того необходимо было и потому, что мои приемы во многих отношениях отличались от приемов моих предшественников. Привести все численные данные моих наблюдений, как я сперва предполагал, стало невозможным после того, как число наблюдений достигло той цифры, какой, признаться, я не ожидал, приступая к работе. Это изложение потребовало бы много лишних печатных листов, не давши ничего нового.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

О СЖАТИИ, ПРОИСХОДЯЩЕМ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ РАСТВОРОВ, И ОБ ОЦЕНКЕ ДАННЫХ ДЛЯ НЕГО

Прямые определения (по сличению объемов до и после смешения) величин сжатия, происходящего при смешении взаимно растворяющих жидкостей, не представляют точности, как потому что измерение объемов сопряжено с значительными погрешностями, сравнительно с определением веса, так особенно потому, что объемы значительно изменяются от малого изменения температур. Потому-то, с тех пор как на вопрос о сжатии обращено было внимание, сжатие определялось всегда почти косвенным путем, чрез вычисление, из наблюдаемых отношений между удельным весом и процентным содержанием составных частей.

Если назовем:

D — удельный вес одной из смешивающихся жидкостей при температуре t°.

d — удельный вес другой жидкости при t°.

S — уд. вес их смеси (при той же температуре), содержащей

P — частей по весу первой жидкости и

p — частей по весу второй жидкости. [1]

Тогда величина сжатия определяется следующим образом:

Объем первой жидкости до смешения был $\frac{P}{D}$, второй $\frac{p}{d}$, т. е. объем до смешения

$$= \frac{P}{D} + \frac{p}{d}.$$

Вес жидкости, происходящей после смешения, $= P + p$, следовательно объем ее после смешения

$$= \frac{P + p}{S}.$$

Сжатие, происшедшее во время смешения, очевидно, равно:

$$\frac{P}{D} + \frac{p}{d} - \frac{P + p}{S}.$$

[1] Предполагая, конечно, что P и p суть абсолютные веса, а не веса в воздухе, и замечая, что D, d и S суть удельные веса при t°, отнесенные к воде при наибольшей плотности или при одной какой-либо температуре.

Для удобства сравнения, величины сжатия относят или к 100 объемам происходящей жидкости, или к 100 объемам жидкости до смешения. Назовем сжатие первого рода C, а второго K; из вышеопределенного сжатия следует:

$$C : \frac{P}{D} + \frac{p}{d} - \frac{P+p}{S} = 100 : \frac{P+p}{S};$$

откуда

$$C = 100\,\frac{PSd + pSD - dD\,(P+p)}{(P+p)\,dD}.$$

Точно так же

$$K : \frac{P}{D} + \frac{p}{d} - \frac{P+p}{S} = 100 : \frac{P}{D} + \frac{p}{d};$$

откуда:

$$K = 100\,\frac{PdS + DpS - dD\,(P+p)}{PdS + pDS}.$$

Обыкновенно весовое отношение составных частей выражается процентами (т. е. $P = 100 - p$) одной из составных частей, а потому выражения для C и K при этом будут следующие:

$$C = pS\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D}\right) + S\,\frac{100}{D} - 100 \quad \ldots\ldots\ldots \text{I}$$

$$K = 100\,\frac{100dS - pdS + pDS - 100dD}{100dS - pdS + pDS} = 100 - \frac{10\,000}{pS\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D}\right) + S\,\frac{100}{D}} =$$

$$= 100 - \frac{10\,000}{100 + C}. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{II}$$

Для нашей цели, т. е. для отыскания отношения, при котором происходит наибольшее сжатие, совершенно одинаково рассматривать ли C или K, потому что в том и другом случае наибольшему сжатию соответствует одно и то же значение переменной (p), что видно и из формул I и II. Действительно, принимая p за переменную и считая S как функцию p, получим:

$$C = pF(p)\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D}\right) + \frac{100}{D}F(p) - 100$$

$$C' = \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D}\right)\,[F(p) + pF'(p)] + \frac{100}{D}F'(p).$$

Полагая $C' = 0$, получим значение p, при котором произойдет наибольшее сжатие первого рода. Для наибольшего сжатия второго рода значение производной будет следующее:

$$K' = \frac{10\,000\,C'}{(100 + C)^2}.$$

Полагая $K' = 0$, получим выражение для определения p, при котором произойдет наибольшее сжатие второго рода. Это уравнение будет:

$$0 = \frac{10\,000\,C'}{(100 + C)^2} \quad \text{или} \quad C' = 0.$$

Следовательно, одно и то же значение переменной (p) удовлетворяет наибольшему значению сжатия как (C), отнесенного к 100 объемам происходящей смеси, так и (K), отнесенного к 100 объемам взятых веществ. [1] Вследствие этого во всем дальнейшем изложении мы будем подразумевать под словом сжатие одно только его значение, а именно: принимаем первое, т. е. сжатием мы называем то число объемов, которым сумма объемов взятых веществ превышает 100 объемов, происходящих после взаимного растворения веществ. Например, сжатие при 50% веса спирта при 15° Ц = 3,76; это означает, что для получения 50%-ного спирта в количестве 100 объемов должно взять одинаковые по весу количества безводного спирта и воды, а именно такие, чтобы сумма взятых объемов была = 103,76 объемам.

Итак, сжатия можно вычислить, если даны отношения между изменением процентного содержания которой-либо составной части и изменением удельного веса смеси и если кроме того будут известны удельные веса смешивающихся жидкостей.

Для получения какого-либо определенного вывода, необходимо знать наибольшую погрешность, входящую в величину сжатия, определяемую из уравнения I. Так, например, определяя точку, при которой происходит наибольшее сжатие и желая исследовать совпадение ее с пайным отношением в количествах составных веществ, мы должны найти, по способу наименьших квадратов, функцию, выражающую вероятнейшую зависимость сжатия от изменения (p) состава, а потом должны определить тот процентный состав, при котором *вероятнее* всего происходит наибольшее сжатие. Зная же наибольшую погрешность в определении величин сжатия, мы определим пределы, между которыми *непременно* находится то отношение, при коем происходит наибольшее сжатие. Чтобы определить наибольшую погрешность, могущую заключаться в сжатии, нужно знать наибольшие погрешности, могущие заключаться в величинах p, S, d и D, то есть наибольшую погрешность в определении процентного состава и удельных весов.

Назовем a(C), a(p), a(S), a(d) и a(D) наибольшие погрешности, могущие заключаться в соответствующих величинах, требуется определить a(C) посредством остальных величин в каждом данном случае.

Из уравнения I ясно, что

$$C + a(C) = \big(S + a(S)\big)\big((p + a(p)\big)\left[\frac{1}{d - a(d)} - \frac{1}{D + a(D)}\right] + \\ + \big(S + a(S)\big)\frac{100}{D + a(D)} - 100. \quad \ldots\ldots\ldots \text{III}$$

[1] Если дело идет о других определенных точках в величинах сжатий или о самой величине сжатия, то необходимо брать уже одно определенное значение сжатия. Так, например, не при одних и тех же p происходит перегиб в кривой, выражающей сжатие.

Так как погрешности a(d) и a(D) гораздо менее d и D, то, разлагая в строку и пренебрегая вторыми порядками, получим, что

$$\frac{1}{d-a(d)}-\frac{1}{D+a(D)}=\frac{1}{d}-\frac{1}{D}+\frac{a(d)}{d^2}+\frac{a(D)}{D^2} \quad \ldots\ldots \text{IV}$$

а также:

$$\frac{100}{D+a(D)}=\frac{100}{D}-\frac{100a(D)}{D^2} \quad \ldots\ldots\ldots \text{V}$$

Подставляя I, IV и V в III, получим

$$pS\left(\frac{1}{d}-\frac{1}{D}\right)+S\frac{100}{D}-100+a(C)=\Big(S+a(S)\Big)\Big((p+a(p)\Big)\cdot$$
$$\cdot\left[\frac{1}{d}-\frac{1}{D}+\frac{a(d)}{d^2}+\frac{a(D)}{D^2}\right]+\Big(S+a(S)\Big)\left[\frac{100}{D}-\frac{100a(D)}{D^2}\right]-100.$$

Раскрывая скобки, пренебрегая членами, заключающими вторые порядки погрешностей, и делая сокращения, получим:

$$a(C)=a(S)\left[p\left(\frac{1}{d}-\frac{1}{D}\right)+\frac{100}{D}\right]+a(d)\frac{S}{d^2}p+a(D)\frac{S}{D^2}(p-100)+$$
$$+a(p)S\left(\frac{1}{d}-\frac{1}{D}\right). \quad \ldots\ldots\ldots \text{VI}$$

Если одна из составных частей есть вода и p выражает процент вещества, смешанного с водою, то D можно принять равным единице и погрешность в D, то есть a(D), можно положить $=0$, [1] тогда

$$a(C)=a(S)\left[p\left(\frac{1}{d}-1\right)+100\right]+a(d)\frac{Sp}{d^2}+a(p)S\left(\frac{1}{d}-1\right), \quad \text{VII}$$

что и дает возможность определить для каждого данного случая наибольшую погрешность сжатия, если известны погрешности в определении удельных весов и процентного содержания.

Для определения наибольшей погрешности в процентном составе, можно руководствоваться отчасти следующим соображением. Процент вещества по весу определяется по крайней мере из 3-х взвешиваний: 1) пустого сосуда, 2) сосуда с одною из жидкостей и 3) сосуда с обеими жидкостями. Если назовем чрез P, P_1 и P_2 эти три веса, то процент

$$p=\frac{P_1-P}{P_2-P}100.$$

Если ошибка взвешивания $=a(P)$, то:

$$p+a(p)=\frac{P_1+a(P)-[P-a(P)]}{P_2-a(P)-[P-a(P)]}100;$$

откуда определяем:

$$a(p)=a(P)\cdot\frac{200}{P_2-P}. \quad \ldots\ldots \text{VIII}$$

[1] Это было бы вполне справедливо, если бы определялось сжатие при температуре наибольшей плотности воды, или вообще при той температуре, при которой удельный вес воды принят за 1.

Необходимо заметить, что a(p) будет больше этой величины, если вместо a(P) поставим чувствительность весов, потому что испарение и притягивание влажности изменяют весьма значительно верность взвешивания.

Впрочем, весь последний член VII так незначителен, что не сделавши большой ошибки, можно принять выражение VIII, как верное. Во всяком случае при этом мы сузим, а не расширим предел погрешности в сжатии. Малость четвертого члена зависит от незначительности множителя при a(p), который меньше единицы. В обыкновенных определениях, когда $P_2 - P$ (то есть количество взвешиваемой смеси) изменяется от 60 до 150 граммов и когда весы ясно показывают миллиграммы (т. е. $a(P) = 0{,}001$), величина a(p) будет не более 0,005; следовательно последний член в VII будет еще менее этой величины.

Гораздо значительнее погрешность, зависящая от точности в определении удельного веса. Для определения погрешности этого рода заметим, что удельный вес

$$S = \frac{P}{V},$$

т. е. весу, деленному на объем. Вес жидкости определяется по крайней мере двумя взвешиваниями, $P = P_2 - P_1$, объем определяется по крайней мере двумя измерениями объема — один раз с водою, другой раз с жидкостью и по крайней мере двумя взвешиваниями — пустого сосуда и с водою $V = P_3 - P_1$. При определении удельного веса мы делаем еще погрешность вследствие неверности в определении температуры жидкости. На основании этого можно определить погрешность удельного веса.

Назовем:

a(P) погрешность взвешивания,
a(V) « в отчитывании объемов,
a(t) « в определении температур,
K — изменение удельного веса на 1° Цельсия,

$$S + a(S) = \frac{P_2 + a(P) - [P_1 - a(P)]}{P_3 - a(P) - [P_1 - a(P)] - 2a(V)} + Ka(t).$$

Разлагая в строку и сокращая, получим:

$$a(S) = \frac{2}{V}[Sa(V) + a(P)] + Ka(t) \quad \ldots\ldots\ldots \text{IX}$$

При обыкновенных определениях, когда объем тела, погружаемого в жидкость, или объем сосуда около 20 куб. сантиметров, удельный вес около 1-цы, погрешность во взвешивании 0,001, погрешность в отчитывании объема 0,001, погрешность термометра 0,1 и когда K около 0,0009 (напр., для спирта 0,00084), погрешность, могущую заключаться в удельном весе, должно принимать около 0,0003.

Вставляя в уравнение VII выражения VIII и IX, получим, принимая даже, что и d и S = 1 (при всяком другом значении d и S полу-

чится бо́льший результат) и что погрешности a(S) и a(c) также равны:

$$a(C) = (100 + p)\, a(S);$$

или

$$a(C) = \frac{200 + 2p}{V} [a(V) + a(P)] - (100 + p)\, Ka(t).$$

Из этого очевидно, что главное внимание при исследовании сжатия должно быть обращено на точность в определении удельных весов.

Вышеописанный способ определения наибольшей погрешности в сжатии дает, при рассмотрении исследований, не достаточно полно описанных, величину меньшую истинного maximum погрешности, потому что этот способ предполагает только неизбежные ошибки, определяемые свойством самых способов исследования. В практике же часто входят и другие ошибки, а потому, не принимая их во внимание, мы имеем выражение, дающее для погрешностей более узкий предел, чем в действительности.

Если с этими предварительными сведениями и замечаниями мы приступим к определению процентного состава, соответствующего наибольшему сжатию, то придем к заключению о том, что имеющийся до сих пор запас сведений недостаточен для точного решения вопроса о том, совпадает ли maximum сжатия с пайным отношением.

По весьма понятным причинам, я не останавливаюсь над растворами твердых тел в жидкостях, а прямо перехожу к случаю более доступному для полных и точных исследований, а именно к случаю взаимного растворения жидкостей друг в друге.

Из разных смешений жидкостей наиболее исследованы смеси воды с серною кислотою и со спиртом. Рассмотрим же вкратце первые из них и более подробно исследования, относящиеся до спирта.

Исследования Юра, [1] Паркса, [2] Делезенна, [3] Бино́ [4] и Кремерса [5] должно считать лучшими из числа многих исследований над удельным весом водяных растворов серной кислоты. Между остальными исследованиями наиболее известны опыты Вокелена, Дарсе, Дальтона и Рихтера. Большинство этих исследований было произведено с практическою и теоретическою целями; но все они не отличаются полнотою и не снабжены подробным описанием приемов исследования, так что сделать точный вывод об их степени точности невозможно. В результатах даже лучшие исследователи значительно несогласны.

Юр в 1821 г. вывел из своих определений заключение, что наибольшее сжатие соответствует такому отношению, когда в воде и в

---

[1] Ure. Извлечение из его исследований, помещавшихся в Annals of Philosophy и в Journal of Science, находится в Dictionary of Chemistry 1821 и в Schweigger's Jahrbuch der Chemie und Physik 1822. T. XXXV, стр. 440.

[2] Parkes. Chemical Essays, Vol. I, p. 504.

[3] Delezènne. Его исследования помещены в Recueil des trav. de la soc. des sciences, de l'agricult. et des arts de Lille 1823, 1824, p. 1. Отчет об них помещен в Bulletin des sciences de Férrussac, 1827.

[4] Bineau. Ann. de chim. et de phys. 1848 (3) T. XXIV, p. 340.

[5] Kremers. Poggendorff's Annalen T. 114, стр. 41 и T. 120 стр. 493.

безводной серной кислоте заключается одинаковое число паев кислорода, то есть, когда раствор может быть выражен формулою $SH^2O^4 + 2H^2O$. Эта формула соответствует содержанию во 100 ч. раствора 73,136 ч. серной кислоты. Тот же результат вывел Копп [1] из исследований Делезена и Юра, и Лангберг [2] из исследований Юра и Паркса. Бинò из своих опытов выводит заключение, что наибольшее сжатие не соответствует простому пайному отношению, вследствие чего многие и не признают совпадения наибольшего сжатия с пайным отношением. Но посмотрим ближе на дело.

Бинò приводит свои определения удельного веса с тремя десятичными, из чего мы имеем полное право допустить в его наблюдениях наибольшую погрешность $= 0{,}0009$, определения процентного состава приведены Бинò только с одною десятичною (напр., 71,3; 71,7 и т. д.), почему с полным правом можно принять наибольшую погрешность $a(p) = 0{,}09$. Удельный вес 75%-й серной кислоты $= 1{,}688$, самой серной кислоты $= 1{,}857$ (по Бинò), а потому по формуле VII [3] наибольшая погрешность в сжатии, определяемом по данным Бинò, есть

$$a(C) = 0{,}0009[134{,}6 + 36{,}7] + 0{,}09 \cdot 0{,}78 = 0{,}22.$$

Если примем даже, что ошибка сжатия $= 0{,}1$, то и тогда на всем пространстве от 70 до 80% нельзя будет решить, где находится наибольшее сжатие; потому что в этом промежутке, по данным Бинò, сжатие изменяется от 10,38 до 10,20 и это изменение весьма неправильно, из того ясно видно, что в наблюдениях есть значительная погрешность

Процент серной кислоты	Сжатие при 0°, вычисленное по данным Бинò
70	10,21
71,3	10,21
71,7	10,24
72,9	10,20
73,1	10,37
73,3	10,31
74,2	10,28
74,7	10,38
75,5	10,32
78,4	10,31
80	10,27

[1] Koop. Physikalisch-chemische Beiträge I, 1841, p. 92.

[2] Chr. Langberg. Nyt Magazin for Naturvidenstaberne. B. 319. Извлечение в Fortschritte der Physik im Jahre 1849, p. 224.

[3] В этой формуле множитель $\frac{1}{d} - 1$ выходит отрицательным, — он должен быть положительным, как видно из вывода формулы, а потому вместо него должно поставить $1 - \frac{1}{d}$.

Так как maximum оказывается лежащим в пространстве от 70 до 80%, то опыты Бинò никоим образом не могут служить противу допущения совпадения наибольшего сжатия с простым пайным составом, потому что состав $SH^2O^4 + 2H^2O$ в этом промежутке. Об исследованиях Бинò должно только заметить, что определение сжатия по ним сопряжено с большими погрешностями.

Сличая данные разных наблюдателей, замечаем разности, доходящие для самой серной кислоты до 0,009, а для смесей ее (от 70 до 83%) с водою до 0,013, что и делает невозможным более или менее точное решение вопроса о составе смеси, которой соответствует наибольшее сжатие. Если допустить столь большие различия в удельных весах, то погрешность в сжатии окажется еще большею, чем у Бинò.

Нет сомнения, что некоторые из данных заслуживают большего доверия, сравнительно с другими; но выбор при недостатке полных данных о способах наблюдений и без новых хотя немногих наблюдений не может быть сделан с надлежащею строгостью.

Притом все почти (исключая Кремерса) наблюдения над серной кислотою сделаны только для одной или двух температур, а вопрос о maximum сжатия тогда только можно считать вполне решенным в пользу химизма растворов, когда окажется, что maximum не меняет своего положения с переменою температуры. Правда, что из имеющихся наблюдений, в особенности при помощи новых данных Кремерса, вопрос о наибольшем сжатии для серной кислоты можно было бы решить с довольно большою вероятностью, но это потребовало бы столь большой работы вычисления и результат был бы еще столь сомнителен, что гораздо лучше уже произвести новый ряд наблюдений с надлежащею точностью, что я и намерен сделать современем.

Более утешительные результаты дает сравнение известнейших наблюдений над удельным весом смесей спирта с водою. Здесь еще больше затруднений в практическом исполнении таких определений, чем при серной кислоте, потому что для этих смесей нет возможности определять количество спирта, химическим путем. Элементарный органический анализ дает результаты, заключающие погрешность, доходящую до 0,4% в углероде, что соответствует при 46% спирта погрешности в p равной 0,75%. Поэтому при исследовании спирта становится необходимым каждый раз или иметь безводный спирт для смешения, или знать процент безводного спирта в том спирте, который берется для смешения. А потому при исследовании спиртов самый первый вопрос есть вопрос о безводном спирте. Я рассматриваю его в особой главе, а здесь замечу только, что имеющиеся до сих пор сведения о нем представляют в удельном весе часто столь значительные разности (напр., по Дюма и Буле при 15° 0,7928, по Пьерру 0,8027), что необходимо избрать из имеющихся наблюдений наиболее вероятные. Сравнивая более вероятные, то есть лучшие наблюдения, также замечаем разность, доходящую до 0,0033, напр., по Дринкуотеру при 15° 0,7935, а по Коппу при 15° 0,7968.

Таблица пер

Температура Фаренгейта	На 100 частей по весу спирта									
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
30	83 896	84 995	85 957	86 825	87 585	88 282	88 921	89 511	90 054	90 558
35	672	769	729	578	357	059	701	294	89 839	345
40	445	539	507	361	134	87 838	481	073	617	127
45	214	310	277	131	86 905	613	255	88 849	396	89 909
50	82 977	076	042	85 902	676	384	030	626	174	684
55	736	83 834	84 802	664	441	150	87 796	393	88 945	458
60	500	599	568	430	208	86 918	569	169	720	232
65	262	362	334	193	85 976	686	337	87 938	490	006
70	023	124	092	84 951	736	451	105	705	254	88 773
75	81 780	82 878	83 851	710	496	212	86 864	466	018	538
80	530	631	603	467	248	85 966	622	228	87 776	301
85	283	386	355	221	006	723	380	86 984	541	067
90	039	142	111	83 977	84 762	483	139	743	302	87 827
95	80 788	81 888	82 860	724	511	232	85 896	499	060	586
100	543	643	618	478	262	84 984	646	254	86 813	340

Таблица вто

Температура Фаренгейта	На 100 частей воды по весу спирта									
	95	90	85	80	75	70	65	60	55	50
30	94 447	94 675	94 920	95 173	95 429	95 681	95 944	96 209	96 470	96 719
35	249	484	734	94 988	246	502	772	048	315	579
40	058	295	547	802	060	328	602	95 879	159	434
45	93 860	096	348	605	94 871	143	423	705	95 993	280
50	658	93 897	149	414	683	94 958	243	534	831	126
55	452	696	93 948	213	486	767	057	357	662	95 966
60	247	493	749	018	296	579	94 876	181	493	804
65	040	285	546	93 822	099	388	689	000	318	635
70	92 828	076	337	616	93 898	193	500	94 813	139	469
75	613	92 865	132	413	695	93 989	301	623	94 956	292
80	393	646	92 917	201	488	785	102	431	768	111
85	179	432	700	92 989	282	582	93 902	236	579	94 932
90	91 962	220	491	779	075	381	703	042	389	748
95	740	91 998	272	562	92 850	170	497	93 839	196	563
100	513	769	047	346	646	92 957	293	638	93 999	368

Если перейдем к смешениям спирта с водою, то находим прежде всего ряд весьма полных и тщательных наблюдений Гильпина;[1] но они были сделаны в то время, когда не был еще известен безводный спирт, и потому для смешений был взят такой спирт, какой в то время

[1] Report on the best method of proportioning the excise upon spirituous liquors. By Charles Blagden. Read 22 April 1790 (Philos. Transact.). Gilpin's. Tables for spirituous liquors. Transactions of the Royal Society. London. 1792 и 1794.

ая Гильпина

$82500 \frac{60°Ф}{60°Ф}$ взято воды по весу

50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
91 023	91 449	91 847	92 217	92 563	92 889	93 191	93 474	93 741	93 991	94 222
90 811	241	640	009	355	680	92 986	274	541	790	025
596	026	428	91 799	151	476	783	072	341	592	93 827
380	90 812	211	584	91 937	264	570	92 859	131	382	621
160	596	90 997	370	723	051	358	647	92 919	177	419
89 933	367	768	144	502	91 837	145	436	707	92 963	208
707	144	549	90 927	287	622	91 933	225	499	758	002
479	89 920	328	707	066	400	715	010	283	546	92 794
252	695	104	484	90 847	181	493	91 793	069	333	580
018	464	89 872	252	617	90 952	270	569	91 849	111	364
88 781	225	639	021	385	723	046	340	622	91 891	142
551	88 998	409	89 793	157	496	90 818	119	403	670	91 923
312	758	173	558	89 925	270	590	90 891	177	446	795
069	521	88 937	322	688	037	358	662	90 949	221	481
87 824	271	691	082	453	89 798	132	428	718	90 992	252

рая Гильпина

$82500 \left(\frac{60°Ф}{60°Ф}\right)$ по весу

45	40	35	30	25	20	15	10	5	0
97 967	97 200	97 418	97 635	97 860	98 108	98 412	98 804	99 334	100 074
840	086	319	556	801	076	397	804	344	90
706	96 967	220	472	737	033	373	795	345	094
563	840	110	384	666	97 980	338	774	338	086
420	708	96 995	284	589	920	293	745	316	068
272	575	877	181	500	847	239	702	284	038
122	437	752	074	410	771	176	654	244	000
95 962	288	620	96 959	309	688	106	594	194	99 950
802	143	484	836	203	596	028	527	134	894
638	95 987	344	708	086	495	97 943	454	060	830
467	826	192	568	96 963	385	845	367	98 991	759
297	667	046	437	843	271	744	281	912	681
123	502	95 889	293	711	153	637	185	824	598
94 944	328	727	139	568	025	523	082	729	502
759	152	556	95 983	424	96 895	401	97 969	625	402

можно было получить простою отгонкою из спиртовых растворов, а именно спирт, имеющий при 60° Ф. удельный вес 0,82514 (считая воду при 60° Ф. за 1). В таблицах, данных Гильпином, за исходный спирт взят спирт, имеющий удельный вес 0,825. Гильпин смешивал 100 ч. по весу этого спирта с 5, 10, 15 ... 95, 100 ч. по весу воды; потом делал смеси из 100 ч. воды и 5, 10, 15 ... 90, 95 ч. нормального спирта и таким образом получил 40 смесей. Для каждой из них был определен

удельный вес при 30, 35, 40 ... 90, 95 и 100° Фаренгейта. Все удельные веса отнесены к воде при 60° Ф. Привожу таблицу результатов Гильпина, потому что, сколько то мне известно, такая таблица не публикована ни в одном русском издании, да и в иностранных, или в извлечении, или с многими ошибками, и сверх того потому, что выводы Гильпина служат основой всем почти, даже современным, исследованиям о смесях спирта с водою. Должно заметить, что данные прилагаемых таблиц исправлены на расширение сосудов, на испарение спирта, но не исправлены на потерю чрез взвешивание в воздухе.

Постараемся определить, по мере возможности, степень точности наблюдений Гильпина и введем в них поправки, сообразные с теми, какие вводятся в современные определения.

Мы видели, что для определения погрешности в удельном весе нужно знать (формула IX) объем сосуда, служившего для определения удельных весов, чувствительность весов, погрешность в определении объемов и погрешность в определении температуры. Для определений Гильпину служила склянка с барометрическою трубкою, которая имела внутренний диаметр 0,25 дюйма или 0,635 сантиметра. Вместимость склянки до черты, назначенной на трубке, равнялась 2965 гранам воды в 60° Ф., или 192,333 куб. сантиметров. Весы Гильпина были сделаны Рамсденом и были чувствительны до $\frac{1}{100}$ грана, т. е. около до 0,0006 грамма. Но нельзя думать, что точность взвешивания была столь велика, потому что чувствительность определяется чаще всего при пустых чашках. Во всех данных Гильпина приводятся только сотые доли грана, а потому принимаем вышеуказанную чувствительность весов. Погрешность в определении объемов должно считать не меньшею столба жидкости, помещавшейся в трубочке высотою в 0,05 сантиметра, потому что отчитывание производилось в широкой трубке, с возможной поспешностью (чтобы жидкость не переменила температуры, определяемой предварительным погружением термометра) и без помощи трубы. Так как трубка имела диаметр 0,635 сантиметра, то столб высотою в 0,05 саниметра соответствует объему 0,0158 куб. сантиметра. Должно полагать, что в определениях Гильпина находится значительная ошибка в температурах. Термометр Гильпина был, правда, проверяем, но имел от 30 до 100° Ф., длину 6,82 дюйма, следовательно, на каждый градус Цельсия приходилось около 0,44 сантиметра длины, а потому в прямом отчитывании должно уже предполагать ошибку около 0°,1 Ц., что составит 0,44 миллиметра, величина, на которую при отчитывании глазом в обыкновенных толстостенных термометрах легко сделать ошибку. Но кроме этой основной погрешности должна быть в данных Гильпина другая погрешность гораздо бо́льшего значения, обусловливаемая способом наблюдения. Способ этот был следующий: спирт доводился в особой склянке, примерно, до той температуры, при которой делались определения, вливался в сосуд для взвешивания, в него вставлялся термометр, жидкость взбалтывалась и доводилась до надлежащей температуры не в ванне с этой именно температурой, а посредством охлажде-

ния или нагревания. Когда термометр указывал желаемую температуру, его вынимали, доливали жидкости выше черты и бумажкой вынимали излишек прилитой жидкости. Таким образом, между моментом определения температуры и моментом отчитывания объема проходило некоторое время. При этом, если температура была ниже обыкновенной, конечно, происходило нагревание, чему способствовало приближение и прикосновение наблюдателя. Таким образом наибольшую погрешность в определении температур должно считать, по моему мнению, никак не менее 0,2° Ц., в чем убедился я, сделавши предварительный опыт при условиях, весьма близких к гильпиновским.

По этим данным определим наибольшую погрешность для удельного веса спиртов, исследованных Гильпином. При удельных весах 0,83, 0,9 и 0,95:

$$a\,(0{,}83) = \frac{0{,}0274}{192{,}3} + 0{,}2 \cdot 0{,}00085 = 0{,}00031.$$

$$a\,(0{,}9\ ) = \frac{0{,}0296}{192{,}3} + 0{,}2 \cdot 0{,}00082 = 0{,}00031.$$

$$a\,(0{,}95) = \frac{0{,}0300}{192{,}3} + 0{,}2 \cdot 0{,}00066 = 0{,}00029.$$

Кроме этих погрешностей, в определения Гильпина вкралась при низких температурах значительная погрешность, судить о величине которой нет возможности. Дело вот в чем. Когда жидкость в мерительной склянке была доведена до желаемой температуры, то склянка закрывалась и взвешивалась. Очевидно, что вес в воздухе тогда только будет представлять величину постоянную, когда вытесняемый воздух не меняет во время взвешивания своей плотности и когда взвешиваемый предмет ничего не теряет и не приобретает, по крайней мере, в пределах чувствительности весов. Если делаются определения при низких температурах, то пред взвешиванием предмет доводится до комнатной температуры — иначе во время взвешивания воздух, вытесняемый сосудом, будет менять свою плотность и на холодные стенки сосуда будут садиться пары из воздуха. Но когда Гильпин производил свои определения при низких температурах, он *должен* был взвешивать склянку холодную, что можно предполагать и из описания приемов определения и что можно точно доказать из данных мемуара. Склянка Гильпина имела объем около 192,3 куб. сант. и была снабжена трубкою диаметром в 0,25 (а не в $^1/_{25}$ дюйма, как цитируют иногда по ошибке — тогда нельзя было бы вставлять термометра) дюйма и высотою в 1,5 дюйма или 3,81 сантиметра. На этой трубке была черта, до которой и считался постоянный объем. Если предположим, что она была даже в самом низу трубки, т. е., например, на расстоянии 0,31 сантиметра от низу, то поверх черты остается 3,5 сантиметра. Из них 0,3 сантиметра должно оставить на мениск и свободное пространство поверх него. Остальные 3,2 сантиметра высоты соответствуют объему 1,011 куб. сантиметра. Если был влит до черты спирт удельного веса 0,839 при 30° Ф., то он занимал объем около 192,3 куб. сантиметров. Для взвешивания его должно было нагревать по крайней мере до 60° Ф. (15,55° Ц).

При этом спирт расширился бы, а именно занял бы объем $192{,}3\,\frac{0{,}839}{0{,}825} = 195{,}56$. Следовательно, поверх черты должно было бы оставаться пространство более 3,2 куб. сантиметра, чтобы можно было точно взвешивать спирты для определения их плотности при низких температурах, начиная с 30° Ф. А как трубка гильпиновского прибора имела объем поверх черты только в 1 куб. сантиметр, то температура во время взвешивания и не должна была бы быть выше 40° Ф., т. е. ниже +5° Ц. Взвешивание при столь низкой температуре сопряжено со случайностями и погрешностями, меру которых трудно дать, а потому определения Гильпина при низких температурах должны заключать более значительную погрешность, чем при других температурах.

Эти выводы, которые можно было сделать a priori, подтвердились впоследствии для меня сличением моих выводов с гильпиновскими.

Кроме вышеуказанных погрешностей, в данных Гильпина есть погрешность, которую легко исправить. Она состоит в том, что удельные веса и определение состава по весу у Гильпина не исправлены на взвешивание в воздухе. Так как такую же поправку нам придется делать и с некоторыми другими данными, то мы остановимся на этом предмете.

Если условия взвешивания обыкновенны, то можно ввести весьма точную поправку в удельные веса. Если назовем чрез P_1 кажущийся вес склянки со спиртом, чрез P_2 кажущийся вес склянки с водою и чрез P_3 вес склянки, то удельный вес, без поправки на взвешивание в воздухе, равен

$$S_1 = \frac{P_1 - P_3}{P_2 - P_3} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad X$$

Истинный вес равен кажущемуся + вес воздуха, вытесненного взвешиваемым предметом, — (минус) вес воздуха, вытесненного гирями, а потому удельный вес с поправкою на взвешивание в воздухе,

$$S = \frac{P_1 + e\left(\frac{P_1 - P_3}{S} + M - \frac{P_1}{N}\right) - P_3 - e\left(M - \frac{P_3}{N}\right)}{P_2 + e\left(\frac{P_2 - P_3}{1} + M - \frac{P_2}{N}\right) - P_3 - e\left(M - \frac{P_2}{N}\right)}, \quad \ldots \quad XI$$

где M означает объем воздуха, вытесняемого пустою склянкою, N — удельный вес гирь и e — вес одного кубического сантиметра воздуха. При этом, само собой разумеется, мы подразумеваем все веса выраженными граммами и все объемы кубическими сантиметрами. Конечно, приведенное выражение не вполне точно, потому, например, что величина e изменяется в разных взвешиваниях; но эту и другие поправки уже нельзя ввести, да они и оказывают уже очень малое влияние на результат.

Упрощаем выражение XI, пользуясь малостью членов, в которые входит множителем e, а потому разлагаем в строку и пренебрегаем чле-

нами, где e входит во второй и в высших степенях. Таким образом, последовательно получим:

$$S = \frac{P_1 - P_3}{P_2 - P_3 + e\left(P_2 - P_3 - \frac{P_2 - P_3}{N}\right)} + e\,\frac{\frac{P_1 - P_3}{S} - \frac{P_1 - P_3}{N}}{P_2 - P_3},$$

$$S = \frac{P_1 - P_3}{P_2 - P_3} - e\,(P_1 - P_3)\,(P_2 - P_3)\,\frac{1 - \frac{1}{N}}{(P_2 - P_3)^2} + e\,(P_1 - P_3)\,\frac{\frac{1}{S} - \frac{1}{N}}{P_2 - P_3},$$

$$S = \frac{P_1 - P_3}{P_2 - P_3} + e\,\frac{P_1 - P_3}{P_2 - P_3}\left(\frac{1}{S_1} - 1\right),$$

или подстановляя X,

$$S = S_1 + e(1 - S_1). \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{XII}$$

Следовательно, при изменении веса одного кубического сантиметра воздуха, поправка на удельный вес изменяется очень мало. Так, напр., при $S_1 = 0{,}8$, если $e = 0{,}00129$ (при 0° и 760 мм давления, когда воздух сух), поправка будет $= +0{,}00026$, при $e = 0{,}00114$ (при +25° Ц., 738,9 мм давления и при полном насыщении водяным паром) поправка $= 0{,}00023$. Мы взяли крайние пределы и будем совершенно близки к истине, если примем вес одного кубического сантиметра воздуха $= 0{,}0012$, тогда:

При удельном весе, определенном без поправки на взвешивание в воздухе и равном:	Поправка такого удельного веса должна состоять в прибавлении к нему
0,79	+ 0,00025
0,80	24
0,81	23
0,82	22
0,83	20
0,84	19
0,85	18
0,86	17
0,87	16
0,88	14
0,89	13
0,90	12
0,91	0,00011
0,92	0,00010
0,93	0,00008
0,94	7
0,95	6
0,96	5
0,97	4
0,98	2
0,99	1
1,00	0,00000.

Таким образом поправка на взвешивание в воздухе, хотя и имеет совершенно определенное значение, но столь значительна при удельных весах меньших (и бо́льших) 1-цы, что ее не должно упускать из вида.

Напротив того, поправка взвешиваний для определения процентного содержания спирта (p) на потерю в воздухе столь мала, что уже впадает далеко в предел ошибок наблюдений. Предполагая, что вес всей взвешиваемой жидкости был даже 500 граммов и что ошибка взвешивания была при этом не более 0,02 (что нельзя не допустить, потому что приливание для получения определенной смеси производилось с помощью пипетки, по каплям), получим ошибку в проценте, по VIII равную 0,008 процента. Определим теперь поправку в проценте спирта, зависящую от взвешивания в воздухе. Процент без поправки равен

$$p_1 = \frac{P_1 - P}{P_2 - P} 100 \text{ (стр. 7).}$$

Здесь P_1 означает вес склянки со спиртом и P_2 — вес склянки со спиртом и водою, а P — вес склянки.

Переводя наблюденные веса в истинные, как мы делали это при поправке удельных весов, и делая такие же упрощения и сокращения, получим, что истинный исправленный процент

$$p = p_1 + ep_1 \frac{P_2 - P_1}{P_2 - P} \left(\frac{1}{S} - 1 \right),$$

где S означает удельный вес спирта, взятого для смеси. Вместо этого выражения можно написать:

$$p = p_1 + ep_1 \frac{100 - p_1}{100} \cdot \frac{1 - S}{S} \quad \ldots\ldots\ldots \text{XIII}$$

Полагая $e = 0{,}0012$ и $S = 0{,}825$, как у Гильпина, получим, что *наибольшая* поправка, т. е. при $p_I = 50$, будет равна 0,0063 процента, а это не окажет ощутимого влияния на удельный вес, потому что произведет в нем перемену, равную 0,000010; удельные же веса заключают ошибку несравненно бо́льшую.

Итак, погрешность и поправка в проценте гораздо менее, чем в удельном весе, а потому при дальнейших выводах мы о первых и не будем упоминать.

Чтобы сделать данные Гильпина сравнимыми с данными других наблюдателей и чтобы пользоваться ими для определения сжатия, необходимо удельные веса отнести к воде при наибольшей ее плотности, т. е. при 4° Ц. (а не к воде при 60° Ф., как у Гильпина), и состав спиртов выразить в процентах безводного спирта.

Первое сделать очень легко; для производства же второго нужны были новые исследования.

Если известно изменение объема или удельного веса воды, принимая объем или уд. вес при наибольшей плотности за 1, то легко сделать первый перевод. Действительно, уд. вес, отнесенный к воде при наибольшей плотности, равен

$$\frac{\frac{P_1}{P_2}}{D_t} \text{ или } \frac{P_1}{P_2 V_t},$$

где P_1 есть вес жидкости, P_2 — вес воды при температуре t° (имеющей тот же объем, как и жидкость); D_t есть удельный вес воды при температуре t, считая воду при наибольшей плотности за 1, и V_t есть объем воды при той же температуре, считая объем при наибольшей плотности за 1. Так как $\frac{P_1}{P_2}$ есть удельный вес, отнесенный к воде при t°, принятой за единицу, то называя такой удельный вес S_1, получим, что удельный вес, отнесенный к воде при наибольшей плотности,

$$S = S_1 \cdot D_t = \frac{S_1}{V_t}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{XIV}$$

Итак, для вышеупомянутого перевода нужно знать только D_t или V_t. Чтобы облегчить считание, заметим, что и D_t. и V_t близки к 1, а потому полагая

$$D_t = 1 - d_t,$$

получим, что

$$S = S_1 - S_1 d_t.$$

Значения D_t и d_t беру из определений Коппа, потому что они хотя несомненно содержат ошибку, но незначительную.

При температуре Цельсия	Удельный вес воды, D_t, принимая воду при наибольшей плотности за 1
0°	0,99988
4°	1,00000
5°	0,99999
10°	0,99975
15°	0,99918
15, 555° = 60° Ф. = 12° $\frac{4}{9}$ Р.	0,99910
20° = 16° Р. = 68° Ф.	0,99831.

Следовательно, для температуры 60° Ф., при которой плотность воды принята у Гильпина за 1, значение $d_t = 0{,}00090$, а потому:

Если дан у Гильпина удельный вес (S_1),	то поправка $d_t.S_1$ для перевода к воде при наибольшей плотности:	Для произведения же единовременной поправки на перевод к воде при 4° и на взвешивание в воздухе, должно к удельному весу Гильпина прибавить (отнять)
0,80	— 0,00072	— 0,00049
0,81	— 0,00073	— 0,00050
0,82	— 0,00074	— 0,00052
0,83	— 0,00075	— 0,00055
0,84	— 0,00076	— 0,00057
0,85	— 0,00076	— 0,00058
0,86	— 0,00077	— 0,00060
0,87	— 0,00078	— 0,00062
0,88	— 0,00079	— 0,00065
0,89	— 0,00080	— 0,00067
0,90	— 0,00081	— 0,00069
0,91	— 0,00082	— 0,00071
0,92	— 0,00083	— 0,00073
0,93	— 0,00084	— 0,00076
0,94	— 0,00085	— 0,00078
0,95	— 0,00085	— 0,00379
0,96	— 0,00086	— 0,00081
0,97	— 0,00087	— 0,00083
0,98	— 0,00088	— 0,00086
0,99	— 0,00089	— 0,00088
1,00	— 0,00090	— 0,00090

Эта таблица совершенно упрощает поправки данных Гильпина. Поправим таким образом данные Гильпина относительно его нормального спирта и заметим, что здесь, а иногда и на следующих страницах, мы ставим после удельного веса в скобках дробь, которой числитель показывает температуру, при коей определен удельный вес жидкости, а знаменатель ту температуру, при которой вода принята за единицу. Для нормального спирта Гильпина по его таблицам имеем:

	По таблицам Гильпина	Удельные веса после поправки
0°Ц.	0,83806 $\left(\frac{32°Ф}{60Ф}\right)$	0,83750 $\left(\frac{0°}{4}Ц.\right)$
5°Ц.	0,83399 $\left(\frac{41Ф}{60Ф}\right)$	0,83344 $\left(\frac{5}{4}\right)$
10°Ц.	0,82977 $\left(\frac{50Ф}{60Ф}\right)$	0,82922 $\left(\frac{10}{4}\right)$
15°Ц.	0,82547 $\left(\frac{59Ф}{60Ф}\right)$	0,82494 $\left(\frac{15}{4}\right)$

ОПЕЧАТКИ

Стр.	*Строка*	*Напечатано*	*Следует читать*
21	5 сверху	$0{,}81880\ \frac{77\ \Phi}{60\ \mathrm{F}}$	$0{,}81880\ \frac{77\ \Phi.}{60\ \Phi.}$

	По таблицам Гильпина	Удельные веса после поправки
15,°555Ц. . . .	$0{,}82500\left(\frac{60\Phi}{60\Phi}\right)$	$0{,}82447\left(\frac{15{,}55Ц}{4}\right)$
20°Ц.	$0{,}82118\left(\frac{68\Phi}{60\Phi}\right)$	$0{,}82066\left(\frac{20}{4}\right)$
25°Ц.	$0{,}81880\left(\frac{77\Phi}{60F}\right)$	$0{,}81829\left(\frac{25}{4}\right)$
30°Ц.	$0{,}81234\left(\frac{86\Phi}{60\Phi}\right)$	$0{,}81184\left(\frac{30}{4}\right)$
35°Ц.	$0{,}80788\left(\frac{95\Phi}{60\Phi}\right)$	$0{,}80738\left(\frac{35}{4}\right)$

Для того, чтобы иметь возможность выразить состав гильпиновских спиртов процентами безводного спирта, необходимо знать процентное содержание безводного спирта в нормальном спирте Гильпина. Если оно известно, назовем его K, то, соображаясь с расположением гильпиновских таблиц, процент безводного спирта в данной смеси

$$p = \frac{K}{100 + B}\,100, \text{ или}$$

$$p = \frac{K \cdot A}{A + 100}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad XV$$

где B означает количество воды на 100 ч. нормального спирта (содержащего K% безводного спирта) и A означает количество нормального спирта, взятое на 100 ч. воды (2-я таблица Гильпина).

Итак, чтобы воспользоваться таблицами Гильпина, необходимо только знать состав его нормального спирта. Если этот состав будет определен с точностью до a(K), то каждое другое p будет определено с точностью до $\frac{p}{K}$ a(K), следовательно, еще точнее, чем нормальный спирт.

Я остановился довольно долго на опытах Гильпина, потому что это суть самые полные из всех имеющихся до сих пор исследований, и потому было необходимо по возможности определить степень доверия, какую должно им дать.

Вскоре после публикации результатов работы Гильпина, Ловиц сделал свое весьма замечательное исследование [1] о спирте, получил безводный спирт и определил удельные веса процентных смесей его с водою. Ловиц, повидимому, не знал работ Гильпина, иначе он не цитировал бы одного celeb. Borries, сделавшего исследования над смесями воды со спиртом удельного веса $0{,}8170128\left(\frac{15°}{15}\text{Р.}\right)$. Исследования

[1] Tobia Lowitz. Experimentorum circa summam spiritus vini deflegmationem a me institutorum expositio. Conventui exhib. die 29 Octob. 1795. Nova acta Ac. Sc. Petropolitanae, T. XI, a. 1798, pag. 299.

Ловица относительно получения безводного спирта описаны весьма подробно, но относительно определения удельного веса весьма недостаточно, чтобы судить о степени его точности. Известно, впрочем, что его удельные веса определены при 16° Р. = 20° Ц. и отнесены к воде при той же температуре; даны же они с тремя десятичными, а потому наибольшую погрешность его наблюдений должно считать не менее 0,0009.

Приводим в извлечении таблицы Ловица и поправляем его данные:

Процент спирта по весу	Уд. веса по Ловицу $\left(\frac{20°}{20°}\text{ Ц.}\right)$	Удельн. веса, поправленные на взвешивание в воздухе и на отношение к воде при наибольшей плотности $\left(\frac{20°}{4}\text{ Ц.}\right)$
100	0,791	0,7899
95	0,805	0,8039
91	0,816	0,8149
90	0,818	0,8169
89	0,821	0,8198
88	0,823	0,8218
87	0,826	0,8248
86	0,828	0,8268
85	0,831	0,8298
80	0,844	0,8428
75	0,856	0,8547
70	0,868	0,8667
65	0,880	0,8787
60	0,892	0,8906
55	0,903	0,9016
50	0,914	0,9125
45	0,925	0,9235
40	0,936	0,9345
35	0,946	0,9445
30	0,956	0,9545
25	0,965	0,9634
20	0,973	0,9714
15	0,980	0,9784
10	0,987	0,9853
5	0,994	0,9923
0	1,000	0,9983

При других температурах Ловиц не делал определений.

По данным Ловица определяем, что нормальный спирт Гильпина $0{,}82066\left(\frac{20°}{4}\right)$ имеет крепость К = 88,55% безводного спирта. Но это определение заключает погрешность по крайней мере в 0,4%, а в соединении с ошибкою определений (удельного веса) Гильпина в

этом определении можно предполагать ошибку до 0,5% безводного спирта. Эта погрешность столь велика, что при ней невозможно делать довольно точных суждений о сжатии.

Вот основные результаты исследований прошлого столетия. Считаю излишним разбирать работы Рихтера, Мейснера, Делезенна, Гувенена и некоторых других, потому что их данные или не обширны, как у Рихтера (всего 5 наблюдений 100% — 0,792; 74,71% — 0,860; 56,60% — 0,901; 41,00% — 0,934 и 32,14% — 0,9525, все при 16° Р.), или имеют значение, не превышающее по достоинству Ловица, но не имеющее его новизны, что должно сказать об работах Мейснера. Третьи из этих исследований, каковы Делезенна, хотя произведены повидимому с большею тщательностью, но заключают несомненно многие ошибки, что уже указано было Коппом и Баумхауером. Исследования Гувенена были произведены по способам, не допускающим точности (а именно, смешения производились по объему, а не по весу), и исходный спирт далеко не безводный. Все эти вновь собранные данные, после работ Гильпина и Ловица, не имеют другого значения, кроме того что определяют приблизительно изменение удельного веса (с температурою) спиртов, близких к безводному, что не сделал Ловиц. Определяя по данным вышеназванных наблюдателей состав нормального спирта Гильпина, получим, что он содержит:

89,63%

веса безводного спирта по Мейснеру (определено по данным его при 14° Р.).

90,31 и 89,76%

веса безводного спирта по Делезенну (определено по данным его при 0 и 18° Ц.).

88,55%

веса безводного спирта по Ловицу и т. д.

Эти различия уже ясно показывают относительно малое достоинство вышеупомянутых исследований. Может быть, некоторые из них (а именно Мейснера) заслуживают гораздо большего доверия, чем другие, но по недостаточности описания методов исследования нельзя сделать этого определения, и потому мы оставляем эти работы в стороне. Пред обширными работами Гильпина они теряются, и при различии с ним (в изменении удельного веса) должно отдать преимущество Гильпину, потому что его данные обширны, представляют правильность в результатах и сравнительно малую погрешность.

Перейдем теперь к двум работам, имеющим важнейшее, после Гильпина, значение для алкоолометрии, а именно к работам Траллеса и Ге-Люссака. Обе они предприняты были с чисто практической целью установления алкоолометрических таблиц для определения достоинства спиртовых жидкостей, и обе они известны только в результатах и нигде не описаны с надлежащею подробностью.

Работа Траллеса известна по извлечению, сделанному Гильбертом в его Анналах [1] из протоколов траллесовых исследований. Из этого отчета видно: 1) что Розе приготовил Траллесу спирт не безводный, а имеющий удельный вес 0,79876 и 0,79841 $\left(\frac{60}{60}\text{Ф.}\right)$; 2) что из чисел, приведенных в извлечении, ни одно определение не относится к этим спиртам, потому что Гильберт приводит числа, относящиеся до спиртов 0,79846; 0,79836; 0,79506 $\left(\frac{60}{60}\text{ Ф.}\right)$; 3) что погрешность в опытах Траллеса достигает по крайней мере до 0,00015, например один спирт был определен 4 раза и дал результаты 0,79862; 0,79885; 0,79883 и 0,79876$\left(\frac{60}{60}\text{ Ф.}\right)$; 4) что Траллес нашел изменение удельного веса спирта 0,7986$\left(\frac{60}{60}\text{Ф.}\right)$ на каждый градус Фаренгейта $=0{,}00050$, 0,000465 и 0,00047, следовательно, почти такое же, как и для нормального спирта Гильпина; 5) что Траллес двумя рядами опытов определял (числа не приведены) изменение удельного веса спирта 0,7986$\left(\frac{60}{60}\text{Ф.}\right)$ чрез разбавление его водою и нашел, что нормальный спирт Гильпина 0,825$\left(\frac{60}{60}\text{Ф.}\right)$ содержит на 100 частей по весу 9,63 воды и 90,37 спирта, имеющего удельный вес 0,7986$\left(\frac{60}{60}\text{Ф.}\right)$; 6) что Траллес принял спирт Ловица и Рихтера за безводный и вычислил, что его удельный вес при $\left(\frac{60}{60}\text{Ф.}\right)$ равен 0,7946, [2] тогда как, руководясь опытами Гильпина над расширением воды и Траллеса над изменением удельного веса спирта, должно было принять спирт Ловица 0,7942 $\left(\frac{60}{60}\text{ Ф.}\right)$ за безводный, потому что спирт Рихтера 0,7952 $\left(\frac{60}{60}\text{ Ф.}\right)$ тяжелее ловицевского. Траллес очевидно взял среднее число 0,7946. Далее Траллес, на основании опытов, упомянутых в 5, вычислил (неизвестно как), что спирт 0,7966$\left(\frac{60}{60}\text{Ф.}\right)$ содержит 1,29 весовых процента воды и, следовательно, 98,71% безводного спирта, а потому определил, что нормальный спирт Гильпина 0,825 содержит $\frac{98{,}71 \cdot 90{,}37}{100}$ или 89,20% по весу безводного спирта. 8) Нашедши состав нормального спирта Гильпина, Траллес взял остальной

[1] Gilbert's Annalen d. Physik 1821. T. 38, стр. 349.

[2] Спирт Ловица: 0,791 $\left(\frac{68}{68}\text{Ф.}\right)$, изменив по данным Траллеса, получим при $\left(\frac{60}{68}\text{Ф.}\right)$. Удельный вес этого спирта $=0{,}791+8.0{,}00047=0{,}7948$, относя к воде при 60° Ф., получим 0,7942 $\left(\frac{60}{60}\text{Ф.}\right)$, а не 0,7946, как приводит Траллес в извлечении и как он принимает в своих таблицах. Должно заметить, что Траллес цитирует еще Рихтера, но его спирт 0,792 $\left(\frac{68}{68}\text{Ф.}\right)=0{,}7952\left(\frac{60}{60}\text{Ф.}\right)$ тяжелее того, который принят Траллесом за безводный.

ные числа из опытов Гильпина, убедившись сперва, что так называемый безводный спирт не есть продукт измененного химического состава, а есть обыкновенный спирт без воды и что от смешения с водою он дает обыкновенный спирт со всеми его свойствами.

Итак, важнейшая часть работы Траллеса (изменение удельного веса с процентом воды от 0,7986 до 0,8250) неизвестна; сам он безводного спирта не имел и принял за такой спирт Ловица и Рихтера. Потому погрешность его чисел будет, по крайней мере при крепких спиртах, столь же велика, если не более, чем у Ловица. Таблица, данная Траллесом,[1] вычислена не для весовых, а для объемных процентов. Под объемным процентом в практике условлено считать число объемов безводного спирта, входящее при нормальной температуре во 100 объемов водного спирта, измеренного при той же температуре. От объемных процентов легко перейти к весовым. Если d означает удельный вес при нормальной температуре безводного спирта, S — удельный вес спирта, содержащего a объемных процентов спирта, называя чрез p весовой процент, получим:

объем спирта = 100, вес его 100 · S,

объем безводного спирта, содержащегося в нем, = a, вес его a · d.

Следовательно

$$p : 100 = a \cdot d : 100 \cdot S,$$

откуда

$$p = \frac{d}{S} a.$$

Приводить всю таблицу Траллеса здесь бесполезно, потому что то, что в ней есть нового (удельного веса от 100 до 90% веса), только одно и составляет отчасти оригинальный вывод его, остальное находится из таблиц Гильпина, полагая в формуле, приведенной на стр. 21 K = 89,2.

Объемный процент Траллеса, принимая за нормальную температуру 60°Ф.	Удельн. в. с $\frac{60Ф.}{4Ц.}$	Весовой процент
92	0,8265	88,37
93	0,8230	89,71
94	0,8194	91,07
95	0,8157	92,50
96	0,8118	93,88
97	0,8077	95,34
98	0,8034	96,84
99	0,7988	98,39
100	0,7939	100,00

Ге-Люссак несомненно имел уже тот спирт, который признал за безводный, а именно 0,7947 $\left(\frac{15°}{15°}Ц\right)$. Нет сомнения, что он делал и многие другие определения удельных весов при разном содержании без-

[1] l. c. p. 369 и 370.

водного спирта; но его подлинные работы, к сожалению, не известны. Все, что́ мы знаем о результатах его, состоит в его Instruction pour l'alcoolomètre centésimale 1824 года, в таблице, сообщенной Берцелиусу и помещенной в его химии, и, наконец, в таблице, публикованной недавно Коллардо, [1] участвовавшим в работе Ге-Люссака по устройству спиртомеров. Коллардо дал таблицу, которая служила Ге-Люссаку основанием при устройстве его спиртомера. Вот извлечение из нее.

Процент спирта по объему, принимая за нормальную температуру 15° Ц.	Удельный вес при 15 °Ц., принимая воду той же температуры за 1	Удельный вес при 15 °Ц., принимая воду при 4° за 1	Соответственный весовой процент
0	1,0000	0,9992	
10	0,9867	0,9859	
20	0,9763	0,9755	
30	0,9657	0,9649	
40	0,9523	0,9515	
50	0,9348	0,9340	42,51
55	0,9248	0,9240	47,28
60	0,9141	0,9134	52,16
70	0,8907	0,8900	
80	0,8645	0,8638	
90	0,8346	0,8339	85,70
91	0,8312	0,8305	87,01
92	0,8278	0,8271	88,32
93	0,8242	0,8235	89,67
94	0,8206	0,8199	91,04
95	0,8168	0,8161	92,43
100	0,7947	0,79405	100,00

Вычисляя по этим данным, находим, что нормальный спирт Гильпина 0,82494 $\left(\frac{15°}{4°}\text{Ц.}\right)$ содержит 89,14 процентов безводного спирта.

Таблица Коллардо действительно изображает результаты Ге-Люссака, потому что она совершенно одинакова с таблицею Рюо, [2] который, руководясь данными, помещенными в Instruction Ге-Люссака и в химии Берцелиуса, ранее публикации Коллардо, вычислил основные данные Ге-Люссака, и они вполне согласны с теми, которые дал Коллардо. Подобных же выводов достиг Пулье, [3] подробно разбиравший результаты Ге-Люссака, но выводы Пулье менее точны, хоть и более обширны.

Несмотря на общеизвестное совершенство определений Ге-Люссака, нельзя его результаты признать предпочтительно другим за более

[1] Collardeau. Comptes Rendus LIII. p. 925.
[2] Annales de Chimie et de Physique 1861, T. LXIII, p. 350.
[3] Pouillet, Mémoires de l'Academie des Sciences de l'Inst. de France, T. XXX, 1860 года.

близкие к истине, потому что неизвестны методы исследования, употребленные им. Впрочем, его результаты весьма согласны с гильпиновыми, если ввести в последние все те поправки, которые по всей вероятности были введены Ге-Люссаком, напр., поправку на взвешивание в воздухе. Так, например, признав, как следует по Ге-Люссаку, нормальный спирт Гильпина за 89,14%-ный, то есть полагая К=89,14 (стр. 21), получим по данным Гильпина:

Количество нормального спирта Гильпина	Количество воды	Весовой процент безводного спирта Ге-Люссака	Удельный вес при 15°Ц.= = 59°Ф., отнесенный к воде при 4° с поправкою на взвешивание в воздухе
85	100	40,96	0,93712
90	100	42,22	0,93457
95	100	43,43	0,93212
100	100	44,57	0,92967
100	95	45,71	0,92724
100	90	46,92	0,92466
100	85	48,18	0,92193
100	80	49,52	0,91902
100	75	50,94	0,91593
100	70	52,44	0,91258

По этим данным выведем, что

По гильпиновым данным при весовом проценте безводного спирта	Удельный вес $\frac{15°}{4°}$ Ц.	По данным Ге-Люссака при том же проценте уд. вес $\frac{15°}{4°}$ Ц.	Разность
42,51	0,93398	0,9340	0,00002
47,28	0,92389	0,9240	0,00011
52,16	0,91320	0,9134	0,00020

Перейдем теперь к разбору новейших алкоолометрических исследований. Они все были вызваны чисто практическою потребностью в точных таблицах, для определения достоинства спиртовых жидкостей.

На первом месте между новейшими наблюдателями должно считать два исследования, англичан Фоунса [1] и Дринкуотера, [2] оба относятся к 1874 году. Оба они, особенно же последний, обратили прежде всего внимание на безводный спирт; первый нашел удельный вес его равным 0,7938 $\left(\frac{60°}{60}\text{ Ф.}\right)$, второй 0,793811 $\left(\frac{60°}{60}\text{ Ф.}\right)$ оба исследовали влияние времени на сжатие и нашли, что сжатие не изменяется чрез продолжительность стояния; оба определили удельные веса при 60° Ф., оба (повидимому, судя по мемуарам) не делали поправки на

[1] Fownes. Philos. Trans. 1847.

[2] Joseph Drinkwater. Philos. Magaz. 1848, vol. 32, p. 123.

взвешивание в воздухе, оба наконец определяли удельные веса смесей безводного спирта с определенным кратным процентным количеством воды. Доверие к обоим из них должно быть одинаковое. Исследования Фоунса обширнее, чем Дринкуотера, а именно, первый определил удельный вес для всех четных процентов (след. 50-ти смесей), тогда как Дринкуотер делал определение только следующих смесей ½, 1, 2, 3, 4... 10%, потом для 49 и 49,5% (для определения содержания безводного спирта в английском, законом установленном, нормальном или пробном спирте). Наблюдения Дринкуотера повидимому производились с большею тщательностью, чем Фоунса.

Чтобы судить о их результатах, сличим их между собою и с Гильпином.

Весовой процент безводного спирта	Удельный вес при $\frac{60°}{60°}$ Ф.		По Гильпину, приняв K = 89,154%, как следует из исследования Фоунса
	По Фоунсу	По Дринкуотеру	
0	1,0000	1,00000	1,00000
0,5	0,9991	0,99905	—
1	9965	99813	—
2	9931	99629	—
3	9947	99454	—
4	9930	99283	0,99287
5	9914	99121	—
6	9898	98963	—
7	9884	98813	—
8	9869	98668	0,98668
9	9855	98527	—
10	9841	98389	—
40	9396	—	0,93943
45	9292	—	0,92912
49	9206	92036	0,92049
49,5	9195	91930	0,91940
89	9184	—	0,91830
88	8279	—	0,82799
50	8254	—	0,82540
90	8228	—	—
100	7938	79381	—

Сличение данных Фоунса и Дринкуотера с данными Гильпина показывает, что разность их не превышает 0,00030, что и дает весьма большое вероятие их выводам. Их результаты согласны в пределах точности наблюдений Гильпина. [1]

[1] Это сходство результатов Фоунса и Гильпина я заметил только после окончания всей своей работы, а до тех пор полагал, судя по сравнению, находящемуся у Баумхауера (Mémoire sru la densité des mélanges d'alcool et d'eau par B a u m h a u e r. Amsterdam 1860, стр. 21), что те именно удельные веса, которые мне нужны (около 45%), весьма различны у Фоунса и Гильпина. У Баумхауера стоит, напр.,

Постараемся же определить наибольшую погрешность удельных весов и процентов в рассматриваемых наблюдениях.

Для разбора беру наблюдения Дринкуотера, потому что они описаны более подробно и еще ближе чем Фоунса к гильпиновым. Дринкуотер определял удельные веса совершенно сходно с Гильпином, только его бутылка запиралась пробкой, конечно, так, чтобы не оставалось под нею воздуха.

Термометр и весы употреблены были большой чувствительности. Разность во взвешиваниях не превышала 0,02 грана или 0,0013 г. Термометр был проверенный, нормальный, с делениями на десятые доли Фаренгейта; следовательно, наибольшую погрешность должно принять не более 0,05° Ф. Эту же погрешность допустить должно, потому что до такой точности во всех опытах удержать одну определенную температуру весьма затруднительно, а ни Дринкуотер, ни Фоунс не описывают особых приемов для установления своей нормальной температуры 60° Ф. Объем склянки Дринкуотера равнялся объему 1000,01 грана воды 60° Ф., или около 64,92 куб. сант.

По многим опытам, которые я лет шесть тому назад делал для определения удельного веса в склянках с хорошо притертыми пробками (вмещавшими от 50 до 120 куб. сант.), я вывел заключение, что чем шире пробка, тем неодинаковее в разных случаях умещается она в горле, и при пробке диаметром в 7 миллиметров объем под пробкою варьирует (при одной и той же температуре) на 0,008 куб. сантиметра.

Потому я полагаю, что можно с уверенностью считать в определениях Дринкуотера наибольшую погрешность в отсчитывании объема равную 0,005. По формуле IX определим из этих данных, что погрешность наблюдений Дринкуотера над удельными весами не должна превышать, при удельном весе 0,92, дроби 0,00022, а при удельном весе 0,79 она не должна быть более 0,00020. Должно думать, что погрешность Фоунса в удельном весе немногим только превышает Дринкуотера.

Погрешность в процентном составе при определениях Дринкуотера (и Фоунса) происходила наверное от того, что он стремился произвести смеси совершенно определенного состава, напр. в 49%, и потому брал, напр., ровно 588 г. без спирта и 612 гранов воды. При этом взвешивания его шли медленно (поглощалась влажность воздуха), и происходила ошибка по крайней мере на одну каплю, то есть около 0,01 грамма. Потому по формуле VIII наибольшая погрешность в проценте должна быть по крайней мере ($P_2 - P = 1200$ гранам или 77,7 грамма) равна 0,025, что соответствует при 50% спирте разности в удельном весе 0,00006.

при 45% Гильпин 9286, а Фоунс 9293 $\left(\frac{15°}{4°}\text{Ц.}\right)$ разность = 0,0007. Впоследствии я убедился, что Баумхауер делал весьма часто ошибки в своих переводах и поправках. Предполагая, что в новейших данных существуют значительные разноречия с данными Гильпина, я начал первый ряд своих исследований, при чем заметил уже трудность в получении безводного спирта, что и заставило меня обратить внимание на все данные, относящиеся как до безводного спирта, так и до смесей его с водою,

Из всего этого видно, что каждому из чисел Дринкуотера должно доверять по крайней мере около 0,00025. То же можно сказать о Фоунсе. Сличение наблюдений их обоих и данных Гильпина показывает справедливость наших соображений о наибольших ошибках наблюдений, потому что нигде разность двух определений не превосходит 0,00030, тогда как случайно (+ у одного и — у другого наблюдателя) она могла бы достичь 0,00052.

Это согласие дает большое вероятие тому заключению, что в пределах известной точности, и если признать безводный спирт Фоунса и Дринкуотера за истинно безводный, их наблюдения верны истине.

Мэккуллох [1] в своем официальном отчете об алкоолометрических исследованиях не доходит до столь определенного вывода, потому что не делает надлежащих сличений. В конце он приводит ряд своих опытов, которые, впрочем, не заслуживают столь большого внимания, как исследования других его предшественников, потому что столь безводного спирта, как Фоунс и Дринкуотер, он не имел. Крепчайший спирт его имел при $\frac{18°,4}{4°,2}$ Ц. удельный вес 0,793082, то есть при $\frac{15°}{4°}$ Ц. удельный вес 0,79595; тогда как Ловиц имел уже спирт 0,794. Притом из трех определений, сделанных Мэккуллохом для безводного спирта, выходят числа значительно различные. Первое определение, приведенное выше, дает при $\frac{15°}{4°}$ Ц. удельные веса 0,79595, второе 0,785399 $\left(\frac{27°,1}{4°,2}\text{Ц.}\right)$ дает число 0,79565 $\left(\frac{15°}{4°}\text{Ц.}\right)$ и третье 0,785849 $\left(\frac{26°,7}{4°,2}\text{ Ц.}\right)$ дает число 0,79576 при $\frac{15°}{4°}$ Ц. Подобные же различия встречаются и при других процентах. Впрочем приводим результаты Мэккуллоха для десятков процентов:

Проценты веса	Удельные веса, определенные гидрометром	2-й ряд таких же определений	Удельные веса, определенные посредством взвешиваний	2-й ряд таких же определений
10	0,982752 (17°,4)	0,979426 (28°,4)	0,98242 (18°,3)	0,98382 (15°,2)
20	970030 (17°,3)	964766 (28°,9)	96965 (18°,2)	97157 (15°,1)
30	955888 (17°,6)	948088 (29°,7)	95575 (17°,9)	95812 (15°,0)
40	937657 (17°,7)	928318 (30°,1)	93739 (17°,7)	94030 (15°,0)
50	916675 (18°,5)	906574 (30°,2)	91670 (17°,4)	91717 (15°,1)
60	893940 (18°,0)	885792 (27°,7)	89428 (17°,7)	89712 (14°,9)
70	870666 (18°,0)	862791 (27°,3)	87080 (17°,7)	87199 (14°,7)
80	846596 (18°,1)	838440 (27°,5)	84682 (17°,7)	84994 (14°,9)
90	821242 (18°,3)	813525 (26°,8)	82149 (17°,7)	82472 (14°,9)

[1] 30—th. Congress (Senate). Ex. Doc. № 50, 1 session. Reports from the Secretary of the Treasury of scientific investigations in relations to sugar and hydrometers, made under the superintendence of profess. A. D. B a c h e by professor R. S. M c. C u l l o h. Washington — 1848. Этот отчет я имел случай читать, благодаря обязательности известного деятеля по алкоолометрии г. профессора Брикса в Берлине летом нынешнего года.

Все удельные веса отнесены к воде при наибольшей плотности и исправлены на взвешивание в воздухе.

Пользуясь этими данными, определим для примера удельный вес 90% спирта, приняв во внимание определения Гильпина для изменения удельного веса с температурою. Находим, таким образом, из четырех определений, что 90% спирт имеет при $\left(\frac{15°}{4°}\right)$ Ц. удельный вес: 0,82407; 0,82387; 0,82380 и 0,82463. Разность бо́льшего и меньшего числа равна 0,00083, следовательно наибольшая погрешность по крайней мере 0,0004.

Из приведенных данных видно, что степень точности наблюдений Мэккуллоха меньше, чем Гильпина, Фоунса и Дринкуотера. С числами этих последних данные Мэккуллоха согласны в пределах точности наблюдений и принимая во внимание разность в удельном весе безводного спирта.

Нам остается дать отчет о последнем из новейших исследований — Баумхауера, делавшего свои исследования вместе с Ван-Моорзелем для установления алкоолометрических таблиц в Голландии, после того как Мульдер возбудил сомнение в справедливости выводов Траллеса. [1] Вот численные результаты двух рядов его определений, проверенных взвешиванием:

Весовой процент безводного спирта	Удельный вес, поправленный при $\frac{15°}{4°}$ Ц.	Весовой процент безводного спирта	Поправленный удельный вес при $\frac{15°}{4°}$ Ц.
100	0,79407	100	0,79415
93,77	81221	93,74	81252
87,68	82863	87,64	82883
81,76	84419	81,71	84373
76,05	85779	76,07	85780
70,38	87108	70,26	87144
64,90	88406	64,76	88450
59,53	89625	59,42	89692
54,32	90819	54,17	90885
49,18	91966	49,04	92025
44,19	93040	44,05	93082
39,32	93965	39,14	94071
34,55	94880	34,42	94958
29,86	95697	29,87	95727

[1] E. H. von Baumhauer. Первые результаты свои он публиковал в заседании голландской академии 25 февраля 1860 года; но при этом сделал ошибку, смешавши объемный процент до смешения с объемным процентом после смешения (с обыкновенною алкоолометрическою системою). Исправив эту ошибку, он напечатал полную свою работу на французском языке, в отдельном мемуаре (Mémoire sur la densité, la dilatation etc. de l'alcool et des mélanges d'alcool et d'eau. Amsterdam, 1860) и на голландском языке в Verhandelingen der konikl. Acad. van Wetenschappen. Amsterdam. T. IX, 1861.

Весовой процент безводного спирта	Удельный вес, поправленный при $\frac{15°}{4°}$ Ц.	Весовой процент безводного спирта	Поправленный удельный вес при $\frac{15°}{4°}$ Ц.
25,30	96382	25,25	96384
20,88	96929	20,82	96979
16,51	97477	16,47	97488
12,27	98000	12,23	98012
8,08	98567	8,07	98562
4,00	99196	3,99	99191
0	99913	0	99913

Посредством дилатометра особого устройства, Баумхауер и Ван-Моорзель определили также расширение разных смесей (а именно первого ряда) спирта с водою:

Процент спирта по весу	Объем при определенных температурах, принимая объем при 0° = 1,					
	5°	10°	15°	20°	25°	30° Цельсия
100	1,0052	1,0103	1,0156	1,0210	1,0265	1,0321
93,77	52	102	153	206	260	315
87,68	49	100	150	201	254	307
81,76	48	097	147	199	251	302
76,05	47	95	143	194	243	296
70,38	46	92	139	187	236	285
64,90	44	90	135	181	229	277
59,53	42	85	131	175	221	268
54,32	41	84	127	171	215	262
49,18	40	81	122	164	207	251
44,19	38	78	117	156	197	239
39,32	35	71	108	146	186	226
34,55	32	65	099	134	169	206
29,86	26	55	86	117	150	184
25,30	22	45	69	096	125	154
20,88	16	32	54	73	097	123
16,51	09	19	37	54	72	094
12,27	09	13	23	37	52	69
8,08	1,0001	05	13	24	37	53
4,00	0,9999	02	03	18	30	45
0,00	0,9999	01	03	16	29	43

Для определения удельного веса смесей спирта с водою, Баумхауер употреблял гидростатическое взвешивание при 15° стеклянного тела (прикрепленного на волоске), имеющего вес в воздухе 38,9345 грамма (барометр при 0° 758,6 мм, термометр 15°,3 Ц., разность термометров психрометра 0°,3), вес в воде при 15° 26,0965 грамма. Отсюда имеем [вес] объем[а] взвешиваемой жидкости около 12,865 грамма. Точность во взвешивании не превышала 0,001, потому что более трех

десятичных в определениях не приводится. Погрешность в объеме должно считать незначительною, а потому мы ею и пренебрегаем. Наибольшая погрешность в температуре, судя по данным Баумхауера, не может быть точно определена; но как нигде при определении удельного веса не приводится температур с сотыми долями градуса, то должно полагать погрешность температур около 0°,1 Ц. По этим данным находим, что наибольшая погрешность в удельном весе Баумхауера не должна бы быть более 0,00024.

Погрешность в определении процентного состава можно бы определить, потому что a(P) по крайней мере = 0,001, а количество взвешиваемой жидкости не было больше 95 граммов, потому погрешность в проценте должно считать по крайней мере = 0,002. В действительности же эта погрешность была значительно больше, потому что при гидростатическом взвешивании спирт менял свою крепость, потому что был в открытом сосуде, а именно крепкий (100,95 и 90%) притягивал влажность, средний же терял спирт. Многие первоначальные мои опыты научили меня избегать всякой точной работы со спиртами в открытых сосудах и показали мне, что при такой работе нельзя ручаться за 0,1—0,05%, потому я уверен, что в работах Баумхауера существует погрешность процента, по крайней мере равная 0,05. Это и не может быть иначе, потому что в числах этого наблюдателя заметны разности, необъяснимые другим способом, а именно: по двум его определениям для одного и того же процента, разность доходит до 0,00060. Так,например: 1-я серия 81,76% 0,84419; 2-я серия 81,71% 0,84373, или так как при 81,7% разность на один процент веса производит в удельном весе разность 0,00249, то по 2-й серии при 81,76% удельный вес равен 0,84361, что разнится от 1-й серии на 0,00058. Точно так же по 1-й серии при 34,55% удельный вес 0,94880, по 2-й серии 0,94934 при 20,88 проц. удельные веса суть 0,96929 и 0,96972.

Крепость нормального спирта Гильпина по 1-й серии Баумхауера определяется равною 89,09, а по 2-й 89,12.

Из этих сравнений видно, что Баумхауер избрал плохие средства для точного определения удельных весов разных смесей спирта с водою и что его результатам нельзя более доверять, чем результатам кого-либо из его предшественников.

Если обратимся к работам Баумхауера о расширении, то найдем еще больше поводов к сомнениям. Не говорю уже о том, что для определения служили те же спирты, которые ранее того были подвергаемы гидростатическому взвешиванию, следовательно уже изменили свою крепость, а обращу главное внимание на устройство дилатометра, служившего для опытов Баумхауера. Он состоит из цилиндра (длиною около 6 сантиметров, диаметром в 1 сантиметр, емкость до 0 делений 6,256 куб. сант. с калиброванною трубкою (длина около 50 сантиметров), деленною на 300 равных по длине частей, емкость одного деления равна 0,000767 куб. сантиметра). Внизу (если трубка с делениями обращена кверху) цилиндр оканчивается маленькою трубкою, конец которой отшлифован и запирается куском обыкновенной пробки, нажимаемой микрометрическим винтом. Это нововведение

служит Баумхауеру для легкого очищения и промывания прибора. Объем и коэффициент расширения были определены ртутью, но без кипячения, а только наполнение производилось ртутью, нагретою до 150° Ц. Коэффициент расширения оказался (средний) 0,000028. Жидкость наливалась в дилатометр три раза, чтобы его промыть; прибор помещался в ванну при 40°—50°, вода которой перемешивалась вдуваемой струею воздуха; наблюдение производилось, когда термометр показывал 30°, потом когда 25°, 20° и т. д. до 0°. Последние охлаждения производились льдом. Цилиндр, в котором помещался дилатометр и термометр, имел длину 60 сантиметров, диаметр около 18 сантиметров. В стакане подобного же размера я сделал повторение опыта Баумхауера, взявши вместо дилатометра прибор, употребленный мною для определения удельного веса (он далее подробно описан). Этот прибор имеет внутри термометр, что и необходимо для суждения о температуре внутри прибора. Взята была вода в 45° Ц., и в нее погружен прибор, наполненный 30% спиртом. Температура прибора во время погружения была 18°,3. Когда стали пропускать через воду ванны воздух, температура ее стала быстро падать. Через некоторое время температура была равна 30° Ц., но тогда температура спирта была только 28°,7; при повторении опыта с замедленным током воздуха, температура прибора была 29°,1, когда термометр ванны показывал 30°. Когда перед пропусканием воздуха прибор нагревался в ванне до 36°, то после пропускания воздуха, когда в ванне было 30°, в приборе 31°,3. Когда в ванне термометр показывал 25°, в двух первых опытах температура в приборе была 25,2 и 25,0 (при очень медленном охлаждении). Судя по этим опытам, должно думать, что в температурах не столь постоянных, как 0°, Баумхауер делал ошибку, могущую достигнуть до 0°,5 и даже превышающую эту разность. А как разность на 1° производит в объеме крепких спиртов разность = = 0,0010, то в определении расширений можно ожидать погрешность = 0,0005, что соответствует в удельном весе разности от 0,00050 до 0,00040.

Вследствие всего вышеизложенного, числам Баумхауера нельзя давать бóльшей веры, чем числам кого-либо из его предшественников; особенно нельзя много доверять указанному им различию своих величин для расширения от вычисляемых по Гильпину. Числа Баумхауера меньше (то есть удельного веса больше), чем гильпиновы для высших температур, особенно для 30°. Оно так и должно быть по вышеуказанной причине. Разность гильпиновых и баумхауеровых чисел и навела меня на мысль сделать вышеописанные опыты.

Итак, самые точнейшие из известных определений дают повод к сомнению в удельном весе на 0,0002, а в процентах на 0,025, а потому наибольшая погрешность в сжатии при 50% доходит уже вследствие этих только двух ошибок до 0,028. Если же принять во внимание большое разноречие в показаниях об определении удельного веса безводного спирта и не принять окончательно ни одного из чисел, потому что не существует объяснения для замеченных различий, то наибольшая погрешность в сжатии дойдет до 0,10 (формула VII)

потому, что в удельном весе безводного спирта встречаются разности, доходящие (при выборе из одних новейших и лучших наблюдений) даже до 0,00330 и весьма обыкновенна разность в 0,0013.

Правда, что повидимому погрешность в удельном весе безводного спирта имеет влияние только на абсолютное значение величины сжатия, а не на определение его наибольшего значения, но при вопросе о спиртах это не вполне верно, потому что количество спирта при этом определяется не химическим путем, а взвешиванием самого спирта, а потому неуверенность в безводном спирте производит неуверенность и в процентном составе. Разность удельного веса даже на 0,00130 при безводном спирте соответствует более чем 0,4%, следовательно, при 50% спирте увеличивает погрешность в проценте на 0,2% и, что для нашей цели всего важнее, меняет настолько же место наибольшего сжатия. Конечно, если бы точка наибольшего сжатия определялась легко, то есть если бы сжатие быстро менялось около своего maximum'а, то можно было бы вывести довольно точные суждения и из довольно грубых определений; но дело в том, что при спирте, да и при всех более или менее хорошо исследованных растворах, сжатие, около своего maximum'а, изменяется весьма медленно.

Чтобы яснее видеть вышеуказанный факт, вычислим по данным Фоунса сжатия, происходящие от 36 до 56% веса. Удельные веса мы не исправляем на отношение к воде при 4°, потому что от этого не происходит перемены в сжатии, а делаем поправку на взвешивание в воздухе:

Процент веса	Удельный вес по Фоунсу $\frac{60}{60}$ Ф.	Удельн. веса $\frac{60}{60}$ Ф. с поправкой на взвешивание в воздухе	Сжатие при 60°Ф., по данным Фоунса (формула I)
0	10000	100000	0,000
36	9470	94706	3,549
38	9434	94347	3,646
40	9396	93967	3,716
42	9356	93568	3,761
44	9314	93148	3,778
46	9270	92709	3,770
48	9228	92289	3,778
50	9184	91850	3,761
52	9135	91361	3,683
54	9090	90911	3,641
56	9047	90482	3,624
100	7938	79405	0,000

Наибольшая погрешность в сжатии, зависящая от погрешности в определении удельного веса смесей, = 0,022, та часть ее, которая зависит от погрешности в проценте, не более 0,006, но та часть, которая определяется погрешностью в удельном весе безводного спирта,— та сравнительно весьма велика.

Очевидно, что в пределах точности наблюдений над удельным весом, эти наблюдения довольно ясно показывают, что наибольшее сжатие соответствует 46%; но полагая это сжатие равным 3,778 и помня, что погрешность в сжатии может достигнуть и даже превышать 0,06, мы можем думать, что все числа, начиная от 3,72, отвечают отыскиваемому нами наибольшему значению, и тогда предел наибольшего значения будет от 40 до 51%. Такой предел так широк, что не позволяет делать положительного заключения о наибольшем сжатии.

Для того, чтобы с бо́льшей положительностью судить о составе спирта, представляющего наибольшее сжатие, необходимо: 1) уменьшить погрешность в определении удельного веса настолько, сколько позволяют наши средства; 2) получить уверенность в безводном спирте, определить его удельный вес с возможною тщательностью и объяснить замеченные в нем различия; 3) определить сжатие при разных температурах, чтобы узнать, изменяется ли положение точки наибольшего сжатия с температурою или остается постоянным и 4) определить состав нормального спирта Гильпина, чтобы можно было сличать отысканные величины с гильпиновскими и пользоваться его данными, единственными по своей обширности.

Вот эти-то задачи и имел я в виду, предпринимая представляемое исследование. Моя работа, стоившая мне полуторагодового труда, вызвана была стремлением — устранить сомнение в существующих данных, разбору которых я и посвятил часть этой главы. Рудберг и Копп, делая свои заключения о сжатии, не обратили внимания на определение погрешностей, свойственных тем наблюдениям, которые положены в основание их заключений.

ГЛАВА ВТОРАЯ

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ УДЕЛЬНЫХ ВЕСОВ ЖИДКОСТЕЙ

Из двух главных способов (с помощью весов, как наиболее совершенного измерительного прибора) точного определения удельного веса жидкостей — один, а именно гидростатический способ, мало применим к исследованию бóльшей части жидкостей, потому что многие из них значительно изменяют свой удельный вес от прикосновения с большею массою воздуха. Гидростатическое взвешивание представляет кроме того много практических невыгод: a) уменьшение чувствительности весов, колебанию коромысла которых препятствует вязкость жидкостей, b) необходимость иметь довольно большое количество жидкости, c) необходимость иметь при весах особые приспособления для производства такого взвешивания, d) медленность определения, происходящая вследствие того, что единовременно должно следить и за колебанием весов и за изменением температуры жидкости, и e) затруднение в поправке на смачивание и на объем волоска или проволоки, служащих для прикрепления тела, погружаемого в жидкость.

Эти причины заставляют большинство исследователей обращаться к другому способу определения удельных весов — к способу флаконов. Этот способ, чаще других употребляющийся, есть конечно самый естественный из всех способов, потому что он прямо показывает отношение весов разных жидкостей, взятых в равных объемах. Главные выгоды его суть: a) возможность употребления малого количества жидкости, b) возможность устранения влияния больших количеств воздуха, c) разделение работы на два совершенно отдельные приема — определение объема при данной температуре и определение веса, что значительно ускоряет ход точного определения, d) возможность производства работы на обыкновенных весах при всей их нормальной чувствительности.

В руках Реньо [1] этот способ достиг наибольшей точности. Но приемы Реньо имеют еще много важных практических недостатков, на которых я и остановлюсь, чтобы показать необходимость изменения в приемах определения. Определения в приборе Реньо [2]

---

[1] Regnault. Annales de Chim. et de Phys. (3) IX, 338.

[2] Прибор этот состоит из стеклянного шара (или цилиндра, запаянного снизу), снабженного наверху волосною трубкою с чертою, означающею объем жидкости. Поверх этой трубки припаяна более широкая трубка, запирающаяся пробкою,

необходимо производить в ванне, имеющей весьма постоянную температуру, например, в тающем льде, потому что температуру жидкости невозможно определять внутри прибора. Определения в тающем льде, конечно, дают весьма точные результаты, что можно видеть, например, из сравнения разных определений удельного веса ртути; [1] но часто необходимо определять удельные веса при других температурах, и при употреблении льда во многих отношениях рождаются затруднения совершенно особого рода. Так, например, после того как жидкость примет температуру 0°, должно установить ее уровень до черты, что требует приближения наблюдателя и прикосновения к прибору, а это более или менее повышает температуру верхних слоев жидкости. Более важно, впрочем, то неудобство, что после установки уровня должно ждать, пока жидкость примет температуру окружающего воздуха, чтобы можно было взвешивать. Это может повлечь к ошибкам, если имеют дело с жидкостью, сильно расширяющейся и легко испаряющейся, какова большая часть органических жидких соединений, потому что от увеличения объема нагревающихся жидкости и воздуха давление последнего под пробкою значительно увеличивается, так что пробку подбрасывает, если она хорошо пришлифована. Потому необходимо оставить пробку неплотно закрытою, а это влечет потерю в парах. Для уменьшения этого недостатка, дают иногда верхней части прибора (над чертою) бо́льшие размеры, но это влечет другое неудобство, а именно — большое затруднение в очищении внутренних стенок этой части прибора, что должно производить, пока прибор еще находится во льду.

Если же не употреблять ледяной ванны, то необходимо при употреблении приборов Реньо иметь ванны с постоянными температурами. Всякий, кто работал с точными требованиями, знает, что получение постоянных температур на долгое время чрезвычайно затруднительно. Ванну, около которой делают наблюдения и сохраняющую обыкновенную температуру с точностью до 0°1 Ц., иметь легко; но если требуется ванна постоянная до 0°,01, то рождаются трудности, едва преодолимые. А для точного определения удельных весов первое условие — точное определение температуры. Перемена на 1° Ц. изменяет удельный вес спирта на 0,00084, следовательно 0°,1 на 0,000084, а 0°,01 на 0,0000084. Следовательно, если мы желаем, чтобы погрешность от температуры не превышала этой точности, которую можно легко достичь взвешиванием, а именно 0,000008, то мы должны ручаться в температурах за 0°,01 Ц., если имеем дело с жидкостями, обладающими таким расширением, как спирт. Вышеуказанное непостоянство температуры ванны и медленность передачи температуры от ванны к прибору при малом различии их температур составляют главнейшее неудобство всех тех способов, при которых термометр не помещается внутри определяемой жидкости. Чтобы получить постоянные ванны, я пробовал употреблять пары низкокипящих жидкостей, подобно тому, как я употребил для получения постоянных

[1] Regnault. Relations des experiences etc. T. I, стр. 158 и Neumann, Ueber das Maximum der Dichtigkeit beim Meerwasser, 1861, стр. 47. München.

температур при определении расширения жидкостей выше их температуры кипения, [1] но такие ванны весьма удобны для грубых определений, где разность в 0,5° не имеет большого значения; для более же тонких определений они непригодны: часто при химически чистых жидкостях температура ванны в течение 10 минут меняется на 0°,5, что, конечно, зависит от изменения быстроты тока паров, лучеиспускания. В. П. Глухов устроил небольшой прибор, которым, по его обязательности, я также пользовался одно время. Этот прибор, по моему мнению, практичнее всяких других для удержания определенной температуры на долгое время, если только эта температура близка к обыкновенной. Прибор этот состоит из тонкостенного, более или менее высокого, внутри пустого латунного кольца, внутренность которого сообщается с наружным воздухом двумя сбоку стоящими трубками. Кольцо так тяжело или так нагружается дробью, что тонет в воде ванны. Отверстие кольца более широко, чем тот прибор, который ставится в ванну. Это кольцо служит и мешалкою, которую необходимо иметь при ваннах для постоянной температуры, и в то же время весьма облегчает удержание постоянной температуры в ванне, нужно только следить за термометром ванны. Если он падает, во внутрь кольца наливается теплая вода в самом малом количестве, и кольцо движется в ванне вверх и вниз, через что вся масса воды в ванне скоро и равномерно нагревается настолько, насколько требуется, если прилито надлежащее количество теплой воды. Здесь всего важнее скорая передача малого избытка тепла, что обусловливается тонкостью металлических стенок прибора. Если термометр ванны возвышается,—уравнивание производится чрез вливание в кольцо холодной воды. Этот прибор дает весьма удовлетворительные результаты даже при употреблении малых ванн, но требует много внимания. При употреблении его мне удавалось летом сохранять температуру в 20° Ц. в течение получаса и более, с точностью до 0,04, то есть с колебаниями в обе стороны не более как на 0°,02 Ц. Во всяком случае удержание постоянных температур—вопрос трудно разрешимый, а при употреблении обыкновенных приборов Реньо затруднение состоит особенно в том, что последняя передача тепла совершается очень медленно. По уровню нет возможности судить, потому что при различии в 0°,05 в приборе Реньо уровень остается постоянным на-глаз в течение более пяти минут. Там, где о температуре (кроме 0° и 100°) жидкости, находящейся в стеклянном приборе, судят по температуре ванны, там большею частью нельзя ручаться за 0°,05.

К неудобствам прибора Реньо должно прибавить затруднение в его промывании и высушивании, что зависит от того, что доступ во внутрь прибора затруднен узкостью отверстия и длиною трубочки. Для промывания и высушивания прибора Реньо необходимо постоянно прибегать к нагреванию и выкачиванию воздуха, если только требуется производить целый ряд определений.

---

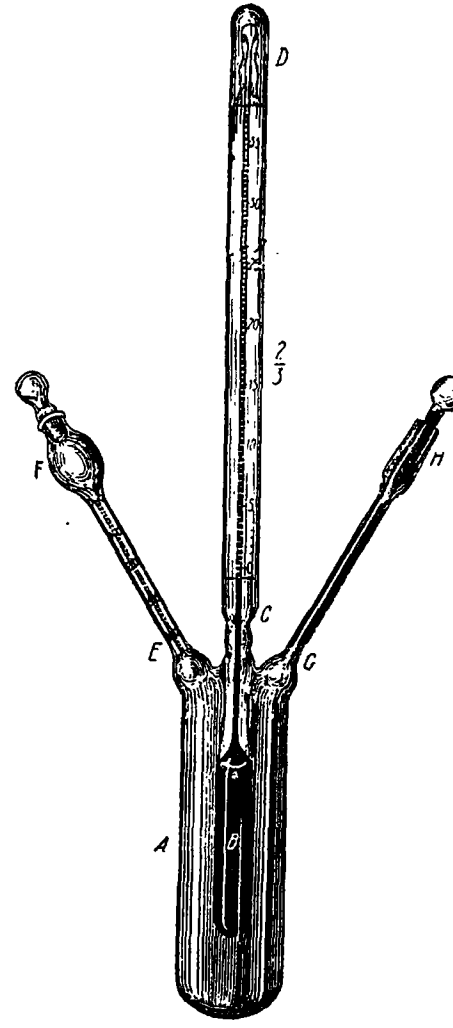
[1] Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie. T. XIX, p. 4.

Чтобы устранить некоторые недостатки обыкновенных флаконов, Гейсслер в Бонне устроил прибор, значительно распространенный особенно в Германии, под именем *пикнометра Гейсслера*. Этот прибор дает возможность определять удельные веса при разных температурах, потому что он дает температуру самой жидкости по показанию термометра, впаянного в пробку, которою запирается самый прибор. Кроме того широкого отверстия, в которое вставляется пробка с термометром, пикнометр Гейсслера имеет тонкую вертикальную трубочку с делениями, запирающуюся колпачком. Этот прибор удобно очищается и высушивается, но при этих удобствах он имеет следующие важные недостатки: вместимость сосуда определяется положением пробки, которая при всем совершенстве шлифовки не всегда помещается в одно и то же положение. Измеряя водою вместимость одного пикнометра при 0°, я нашел, вводя все поправки, числа 23,7583; 23,7605; 23,7520 и 23,7518. Второй не менее важный недостаток прибора Гейсслера состоит в том, что в нем всегда происходит испарение около широкой пробки, потому что жидкость под пробкою подвергается давлению изнутри наружу вследствие высоты столба жидкости, стоящего в узкой трубочке. Оттого при определении легко испаряющейся жидкости, нельзя взвешивать с точностью большею 2—3 миллиграммов — вес постоянно меняется. Другие недостатки прибора Гейсслера легко устранимы: в узкой трубочке его нет расширения, что препятствует делать точные определения при низких температурах. Притом прибор обыкновенно делается из столь тонкого стекла и с вогнутым или плоским дном (чтобы прибор мог стоять), что вместимость его меняется, смотря по плотности налитой жидкости. Простой опыт убеждает в этом. Оттого с прибором Гейсслера для жидкостей, тяжелейших воды, получается удельный вес более надлежащего, а для жидкостей легчайших — меньший удельный вес.

Испытывая в 1858—1859 годах разные приборы для точного определения удельного веса жидкостей, я пришел к заключению о необходимости нового прибора, выполнение которого принял на себя известный г. Гейсслер, в Бонне, в бытность мою там летом 1859 года. Описание этого прибора дано было в то время, но оно недостаточно полно, и с тех пор в устройстве прибора произошли небольшие изменения, а потому я считаю необходимым вполне описать этот прибор, служивший мне и для предлагаемого исследования растворов спирта в воде. Это описание моего прибора считаю полезным распределить на следующие части: устройство прибора, способы определения постоянных величин (то есть объема, веса и температуры жидкости) и способы вычисления удельного веса и наибольшей погрешности, свойственной таким определениям.

Устройство прибора. На прилагаемом рисунке изображен один из многих моих приборов в том виде, в котором его устройство наиболее соответствует своей цели — скорому и точному определению удельных весов. Прибор состоит из широкой стеклянной трубки A, запаянной снизу. Диаметр ее от 20 до 30 миллиметров, толщина стенок около 1 миллиметра. В верхнюю часть этой трубки впаян (это и

составляет главную трудность выполнения таких приборов) чувствительный термометр BCD устройства Гейсслера, то есть состоящий из стеклянной трубки, в которой находится шкала, начерченная на молочном стекле, и термометрическая трубочка. Верхняя часть шкалы припаяна к верхней части термометрической трубочки, чтобы сделать относительное положение этих двух частей неизменным. Верхний конец D запаян (в прежних приборах надевался колпачок, как во многих термометрах Гейсслера), чтобы устранить всякую перемену внутри трубки CD. К верхней части трубки A припаяны две предварительно калиброванные и разделенные трубки EF и GH. Одна из них запирается тонкою длинною пробкою, входящею в расширение верхнего конца, другая же имеет вверху яйцевидное расширение, запирающееся широкою (пустою внутри) пробкою, чтобы можно было легко очищать внутреннюю полость этого расширения. В некоторых приборах такие яйцевидные расширения находились наверху обеих трубочек.



Вот главные черты устройства. Остановимся на некоторых подробностях.

Впаянный термометр дает возможность в каждый момент определять температуру жидкости, устраняет возможность испарения около места вставления и остается все время на своем месте. Цилиндрический резервуар термометра B делается по возможности длинным, чтобы термометр был чувствителен к малым переменам температуры, потому что при этом увеличивается поверхность передачи тепла. Длина резервуара обыкновенно равна $^2/_3$ длины трубки A; ни в одном приборе она не менее $^1/_3$ длины трубки A. Шкала термометра моих приборов разделена обыкновенно на пятые доли цельсиева термометра и идет от 0° до 31—36° Ц. В некоторых термометрах деления сделаны

на $^1/_{10}$ градуса, в приборах, назначенных для самых высших температур (100° Ц.), шкала разделена только на полуградусы, потому что при температурах выше 40° мало возможности удержать постоянную температуру с точностью более 0°,1, а эту долю ясно можно определить и при делениях только на целые градусы. Длина шкалы в приборах, назначенных для температуры от 0° до 35° — от 110 до 150 миллиметров, следовательно, на каждый градус приходится не менее 2,5 миллиметра, в некоторых же она доходит до 5 миллиметров. Так как отчитывания показаний я производил посредством трубы (катетометра), то точность прямого отчитывания простиралась до 0,02. В тех же случаях, когда требовалась еще бóльшая точность, микрометром катетометра измерялась предварительно длина одного градуса, а при наблюдении определялось тем же микрометром расстояние верхней части ртутного столба (а именно на $^1/_3$ высоты мениска, ниже верхней части мениска) от первого ближайшего деления. Так как микрометр моего катетометра (сделанного Перро в Париже) дает $^1/_{200}$ долю миллиметра и глаз ясно различает посредством трубы 0,01 миллиметра, то при этом изменении погрешность в температуре при отчитывании нельзя считать выше 0°,008 Ц.

Диаметр отверстий в капиллярных трубках EF и GH в разных приборах различен, смотря по требованиям прибора. Диаметр этот ни в одном из моих приборов не превышает 1,7 миллиметра; обыкновенно около миллиметра, но в некоторых он не более 0,6 миллиметра. Малый диаметр затрудняет (замедляет) наполнение и промывание, что вредит иногда не только скорости работы, но и точности результатов. Оттого я предпочитаю давать трубкам диаметр около 1 миллиметра. Более широкие трубки можно употреблять только при наблюдении уровня жидкости в трубочках хорошею зрительною трубою, иначе вкрадется ошибка в отсчитывании объемов бóльшая, чем при определении веса. Должно заметить, что затруднение в точном измерении высоты мениска не позволяет делать скорое определение высоты столба жидкости в трубке с бóльшею точностью, чем до 0,1 миллиметра, даже при употреблении хорошо увеличивающей трубы. За столб высотою в 0,2 миллиметра можно поручиться даже при отсчитывании простым глазом, если только на трубке находятся деления на миллиметры. Столб же воды диаметром в 1 миллиметр и высотою в 0,1 миллиметра весит менее 0,0001, то есть при диаметре в 1 миллиметр погрешность в объеме не будет превышать обыкновенной чувствительности хороших весов. Если даже диаметр отверстия трубочки будет = 1,5 миллиметра, определение высоты с точностью до 0,1 миллиметра можно считать достаточно хорошим при употреблении обыкновенных весов, потому что такой столб воды весит только 0,00017 грамма. (Если наблюдения производятся без помощи трубы, то должно делать трубки более узкими). Длина каждого деления на трубочках обыкновенно равна миллиметру, и тогда число делений около 30 или 40. На некоторых приборах деления более далеки, и число их меньше. В большей части случаев счет делений идет снизу, и если разделены обе трубки, то на одной трубке счет делений служит продолжением

счета делений другой трубки. Так на одной от 0 до 30, на другой от 30 до 60. Это сделано для того, чтобы не перемешать стороны. Прежде припаивания и разрезывания на части, разделенная трубочка должна быть измерена ртутью, чтобы определить емкость одного деления. Только после этого измерения трубочки разрезываются и припаиваются к прибору. Употребление трубочек с одною чертою весьма затрудняет работу определения удельного веса, и она делается менее точною, потому что тогда необходимо пред самым отчитыванием снять жидкость ровно до черты, а это не всегда удается сразу и во всяком случае не может быть вполне точно. Потому-то и я произвожу отчитывание объема жидкости, не заботясь о приведении к определенному уровню, лишь бы только мениск был между делениями.

Весьма большое удобство при употреблении описываемого прибора составляют две припаянные трубки. Когда обе они открыты — легко наполнять, промывать, опоражнивать и просушивать прибор, как о том будет сказано далее. Должно заметить, что после наполнения прибора исследуемой жидкостью во многих случаях весьма удобно поступать так: наклонить прибор в сторону трубки GH, пока жидкость не наполнит всю эту трубку, и тогда заткнуть эту труб у пробкою, которая, конечно, должна быть хорошо пришлифована и не должно, конечно, оставлять над пробкою пузырька воздуха. Тонкую коническую пробку, запирающую волосную трубку, можно пришлифовывать и запирать столь верно, что невозможно открыть никакого различия в положении пробки самыми тщательными взвешиваниями. Когда пробка вставлена, прибор можно ставить в какое угодно положение. Испарение около такой тонкой и длинной пробки, какая приделывается к этой трубке, в тече ие даже двух дней при безводном спирте, составляет не более 0,0016, так что в те полчаса, которые нужны для окончания всего определения, его можно считать ничтожным. Это зависит, конечно, от того, что давление над пробкою будет при вертикальном положении прибора менее атмосферного, если в другом колене уровень будет ниже, чем конец пробки в трубке GH. Но если давление в трубке EF будет больше атмосферного, то испарение около пробки H значительно усиливается. Такое усло ие имеет опыт, когда производится определение удельного веса при низких температурах, напр., при 0°. Когда вынут прибор из льда, то жидкость нагревается, расширяется, поднимается в шар F, доходит до большего уровня, чем в трубке GH, да и воздух в шарике F сгущается и давит. Тогда около H происходит значительное (до 0,0018 грамма в течение четверти часа) испарение жидкости. В этом последнем случае, а также и при определении очень легко летучих жидкостей, должно поступать так: пред началом определения, когда температура жидкости и прибора уже близка к желаемой, должно запереть пробку H так, чтобы она осталась сухою и чтобы под нею был воздух. Когда в трубке GH жидкость встанет на постоянное место, в ней должно произвесть определение положения мениска и потом определить положение мениска и в трубке EF. Если теперь жидкость станет нагреваться, то она сожмет воздух и в трубке GH, и в трубке EF, но как в последней

останется больше воздуха, то расширяющаяся жидкость и будет входить в шарик F, а не достигнет пробки H. Если приоткрыть пробку F, то давление газов в приборе сравняется с атмосферным, и во все время около пробки H не будет жидкости, а только воздух, потому не будет и испарения. Если должно производить определения при очень низких температурах, то объем одного небольшого шарика F недостаточен для вмещения всей расширяющейся жидкости (при нагревании от температуры определения объема до температуры взвешивания), тогда нужно и под пробкою H сделать такой же шарик, как это и сделано у некоторых моих приборов. [1] Если на трубочке GH нет делений, то тогда для уменьшения испарения около пробки H должно прибор, вынув изо льда, поставить в такое положение, чтобы H было гораздо выше F, чрез что давление и испарение под H уменьшается.

Чтобы окончить с описанием устройства, необходимо сказать, что стекло должно быть самой хорошей выборки, то есть не гигроскопическое и, конечно, чистое, чтобы легко было видеть пузырьки воздуха, капельки влажности и т. п. Пробки должны быть со всех сторон обпаяны, чтобы пыль не приставала к ним. Наконец, расширение F должно иметь яйцевидную форму, чтоб легко стекала жидкость и чтоб удобно было вычищать внутренние стенки катышком бумаги.

Все эти условия весьма хорошо выполняются г. Гейсслером в Бонне и его братом, Гейсслером в Берлине, который в бытность свою в Петербурге, в нынешнем году, также устроил мне несколько приборов со всем желаемым совершенством.

Определение постоянных величин для каждого прибора. Так как для определения постоянных величин каждого прибора нужно производить взвешивания и в них делать поправки на потерю в воздухе, то изучение каждого прибора должно было начинать с определения наружного объема всего прибора. Для ясности будем называть эту величину воздухоизмещаемостью полного прибора. Для определения ее, во внутрь прибора наливалась до тех пор вода, пока прибор не переставал плавать на поверхности воды и начинал тонуть. Такое определение, с точностью до одного сантиметра, производится весьма скоро и дает величины вполне одинаковые, с точностью до 0,01 грамма. Бóльшей же точности и не требуется для такого определения, потому что различие на один сантиграмм в весе соответствует различию в объеме на одну сотую куб. сантиметра, а вес $\frac{1}{100}$ куб. сантиметра воздуха при обыкновенных взвешиваниях гораздо менее чувствительности обыкновенных весов. Полагая, что при взвешивании мы можем определять даже 0,00005, то и тогда подобное определение воздухоизмещаемости будет вполне достаточно, потому что этот вес соответствует $\frac{4}{100}$ куб. сантиметра воздуха.

---

[1] Заменять два малых расширения одним большим не следует, потому что очищение большого расширения неудобно.

Лишь только дошли до того, что прибор с водою начинает вполне погружаться, тогда должно заметить температуру воды — назовем ее t, должно вынуть прибор из воды, вытереть и взвесить. Назовем через p_1 — *истинный* (то есть поправленный на взвешивание в воздухе) вес прибора, он равен весу вытесненной воды, и воздухоизмещаемость прибора равна весу p_1, деленному на удельный вес воды при температуре t, что находим по таблицам. Для определения же по весу в воздухе p веса в безвоздушном пространстве p_1, можно здесь прямо употребить формулу $p_1 = p + 0{,}0012\left(p - \frac{p}{n}\right)$, где n есть удельный вес гирек, служащих для взвешивания. Эта формула совершенно точна в пределах 0,01 грамма для всякого прибора, объем которого не более 100 куб. сант., если вода и воздух имеют обыкновенную температуру. Так, напр., для определения воздухоизмещаемости прибора F,[1] он был наполнен водой, заперт герметически своими пробками и погружен в воду. Когда он перестал плавать и начал тонуть, тогда температура была 17°,2 по термометру, истинная температура равна 17°,0; вес прибора с водою кажущийся был равен 46,54 грамма, истинный равен 46,59, а воздухоизмещаемость равна $\frac{46{,}59}{0{,}99887} = 46{,}64$ куб. сантиметра.

Воздухоизмещаемость так мало изменяется с температурою, и температуры взвешивания так близки друг к другу, что далеко в пределах ошибок наблюдения воздухоизмещаемость можно принять за величину постоянную.

При каждом взвешивании наполненного прибора, внутри его поверх мениска остается воздух, а потому воздухоизмещаемость при каждом взвешивании равна воздухоизмещаемости полного прибора без объема воздуха, оставшегося в приборе. Чтобы иметь возможность определить эту последнюю величину, должно знать: емкость всего прибора, т. е. вполне наполненного, до пробок, и объем жидкости, действительно заключающейся в приборе в момент взвешивания, или, другими словами, должно знать воздухоизмещаемость пустого прибора и объем жидкости, в нем находящейся. Число кубических сантиметров воздуха, вытесненного при каждом взвешивании, равно сумме двух последних величин. Так в действительности я и определял эту величину каждый раз. Вследствие этого мне необходимо знать воздухоизмещаемость пустого прибора. Для определения ее должно знать абсолютный вес прибора и вес его, наполненного доверху водою. Разность обоих взвешиваний покажет вес воды, вполне наполняющей прибор, а следовательно, и всю емкость сосуда. Воздухоизмещаемость полного прибора минус эта емкость и покажет воздухоизмещаемость пустого прибора.

Для определения истинного веса прибора употреблялся способ, который описан далее; для этого же предварительного определения достаточно простого взвешивания сухого прибора, с точностью до

[1] По обозначению, которое употреблено на следующих страницах.

одного сантиграмма. Назовем этот вес р. Прибор вполне наполняется водою, затыкается пробочками так, чтобы не осталось ни одного пузырька воздуха, и взвешивается с тою же точностью. Получим вес Р. Р — р покажет кажущийся вес заключающейся в приборе воды; поправим его на взвешивание в воздухе, приложив $e_1\left(P - p - \frac{P-p}{n}\right)$.[1] Полученный истинный вес, деленный на удельный вес воды при температуре наблюдения, даст объем, занимаемый водою, т. е. емкость полного сосуда. Так, напр., вышеназванный прибор F пустой весит в воздухе 29,60, наполненный вполне водою, имеющею температуру 17,2°, весит 60,48 граммов, следовательно, вес воды равен 30,88 г., что соответствует полной емкости сосуда 30,92 куб. сантиметра. Отсюда выводим, что воздухоизмещаемость пустого прибора равна 46,64—30,92 = 15,72 куб. сант.

Эта величина может быть принята за постоянную вследствие вышеизложенных причин.

Когда эти величины известны, то должно приступить к определению поправок показаний термометра. Для этого я сравниваю его показания с показаниями нормального термометра по способу, который будет приведен далее. Само собой разумеется, что время от времени должно определять для каждого прибора положение 0 градусов, чтобы по показаниям термометра судить об истинной температуре жидкости, находящейся в приборе. Должно заметить, что в приборах, снабженных термометром, показывающим температуру от 0 градусов до 35 (особенно если в верхней части термометрической трубки нет пустого шарика), положение 0 градусов изменяется весьма медленно и не достигает величин больших 0,2°. Со временем положение 0° становится почти постоянным.

Для всех определений, совершаемых посредством каждого прибора, необходимо нужно точно знать истинный вес прибора. Величину его я определяю для каждого прибора несколько раз и время от времени проверяю. Для одного и того же прибора никогда (даже в течение 4 лет) разные определения не отличались более как на 0,0002, т. е. на ошибку взвешивания, что показывает ничтожность изменений, совершающихся с весом прибора. Само собой разумеется, что для этих, как и для всех других, взвешиваний прибор должен быть тщательно высушен внутри и снаружи. Последовательные промывания водою (иногда со щелочами и кислотами), спиртом и эфиром составляют лучшее средство для высушивания. Определивши кажущийся вес прибора, легко переведем его в истинный, зная воздухоизмещаемость пустого прибора, воздухоизмещаемость гирь и вес одного куб. сантиметра воздуха. Способ поправки на взвешивание в воздухе изложен далее. Для примера привожу определения, слеланные с прибором А: в 1859 году кажущийся вес прибора был равен 27,5407, вес одного куб. сантиметра воздуха был 0,001194, следовательно, истинный вес

[1] Значение объяснено ранее и будет разобрано под особою рубрикою о поправках взвешивания.

равен 27,5545, потому что воздухоизмещаемость пустого прибора равна 14,90, а воздухоизмещаемость гирь равна 3,29. Второе определение с тем же прибором было сделано в марте 1860 года; кажущийся вес был равен 27,5405, истинный вес равен 27,5544, потому что вес одного куб. сантиметра воздуха был равен 0,001201. Третье определение было сделано в апреле 1863 года, кажущийся вес был равен 27,5401, истинный вес равен 27,5546, потому что вес одного кубического сантиметра воздуха был равен 0,001233. Дальнейшие примеры считаю излишними.

За определением истинного веса прибора следует определение его емкости.

В этом отношении должно различать емкость прибора до какого-либо определенного деления (большею частью до самого верхнего) и емкость каждого деления трубочки. Первая изменяется с температурою, а вторую можно принять, в пределах точности взвешивания, за неизменную. Объем жидкости, помещающейся в сосуде, каждый раз определялся чрез выражение:

$$V + ta \pm nb, \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{XVI}$$

где V означает емкость сосуда до определенной черты при 0°, t температуру наблюдения, a—изменение объема V на каждый градус Цельсия, n сумму числа делений трубочки выше (тогда +) или ниже (тогда —) той черты, до которой измерялся объем V, и, наконец, b означает емкость каждого деления трубочки. Следовательно, для определения объема нужно иметь постоянные величины V, a и b.

Величина b, т. е. емкость каждого деления, с легкостью определяется, если выбраны цилиндрические трубочки и они (после того, как на них выгравированы деления) прежде припаивания будут калиброваны ртутью, а потом уже припаяны к сосуду. Зная вес p капли ртути, занимающей длину l сантиметров,[1] и зная длину m (в сантиметрах) каждого деления, легко найдем емкость каждого деления; она равна $\frac{p \cdot m}{d \cdot l}$, где d означает удельный вес ртути при температуре наблюдения. При 0° d равно 13,596, при 10° равно 13,572, при 20° равно 13,547 (вообще для обыкновенной температуры около 13,596—0,0024t).

Точное определение величины b становится практически весьма затруднительным, если трубочки уже припаяны к прибору и предварительно не калиброваны, даже и тогда, если их считать вполне цилиндрическими. Затруднение состоит в том, что тогда нельзя взять длинной ртутной капли и весьма неудобно производить точное определение длины капли, после того как трубочка укреплена горизонтально. Самое укрепление измеряемой трубочки в горизонтальном положении становится тогда весьма затруднительным. Для этой

[1] Я производил это определение, положив трубку вполне горизонтально на особом стативе (чтобы капля ртути не сбегала во время отсчитывания, производимого на краях ее), посредством микроскопа, двигающегося микрометрическим винтом, с оборотом, равным $^1/_2$ миллиметра, и с кругом, деленным на 250 частей. Этот прибор был сделан мне Саллероном в 1859 году для моих капиллярных исследований.

последней цели нужно прибегать к стативу особенного устройства и определять горизонтальность по неподвижности капли. После долгих попыток удается иногда удержать каплю, неподвижно заперев посредством пробочек обе трубочки или ту, в которой производится определение. Дальнейшее совершенно сходно с определением по первому способу. Когда трубочки уже припаяны, то определение емкости каждого деления можно сделать еще следующим, хотя менее точным, но более легким способом. Прибор должно вполне высушить, взвесить, поместить его в тающий лед (чтобы температура была постоянная), одну из трубочек запереть, а в другую должно осторожно впускать посредством тонкой пипетки каплю воды так, чтобы нижний конец ее приходился еще на разделенной части трубочки. Этого можно достигнуть, приотворяя запертую трубочку или предварительно чуть прикасаясь к прибору и потом давая ему охладиться. Это удается после нескольких попыток; тогда сверху должно снять излишек воды, издали посредством трубы (чтобы избежать нагревания при приближении) определить число делений, занимаемых столбиком воды, потом отворить трубочку и дать воде упасть в прибор, который тогда и должно взвесить вместе с водою. Разность покажет вес воды, а следовательно, и объем определенного числа делений и каждого деления.

У первых употребленных мною приборов они были снабжены только одной чертой, приходилось определять емкость каждого миллиметра длины трубки и при каждом определении уставлять ее вертикально. Это представляло и неудобство, и неточности. Все последние приборы снабжены трубочками, предварительно калибрированными и с делениями.

Для определения объема сосуда V лучше всего принимать за такой объем вместительность сосуда до обеих верхних черточек, если обе трубочки имеют деления, потому что чаще всего уровень жидкости находится около верхнего деления. Тогда очевидно величина a будет входить со знаком минус. Чтобы определить величину V, т. е. емкость сосуда при 0° до верхней черты, должно наполнить сосуд водою, охладить до 0° и взвесить. Для этих определений была приготовлена дестиллированная вода со всевозможными предосторожностями, она собиралась в колбу из тугоплавкого стекла, где потом и кипятилась в продолжение минут 20-ти. Во время кипения колба закрывалась плотною пробкою и в этом виде была охлаждаема, чтобы иметь воду, не содержащую в растворе воздуха. Вода, содержащая воздух, имеет бóльший удельный вес, чем чистая вода, и это различие простирается до 0,00003 (?). Такою водою должно наполнить прибор и притом не дать возможности воде поглотить воздух. Этого легко достигнуть, погружая одну из трубочек прибора в воду, вытягивая чрез другую трубочку (посредством каучуковой трубки) воздух и при этом изменять наклонение прибора к горизонту так, чтобы вливающаяся вода собиралась под поверхностью воды, уже находящейся в сосуде. Воду перед наполнением сосуда должно охладить до 0°, чтобы ускорить охлаждение воды в приборе. Когда прибор наполнен водою, его должно поместить в тающий лед или, еще лучше, в снег и, когда вода примет

температуру 0°, выбрать пипеткою и бумагою излишек воды так, чтобы уровень воды был немного выше верхней черты. Тогда прибор вполне окружают льдом или снегом, оставляя только ту часть трубочки, где находится мениск. Тогда должно наблюдать трубою положение мениска, и если оно не изменяется в течение получаса, то вода приняла температуру 0°. Тогда осторожно выбирают излишек воды бумагою, чтобы по возможности пригнать мениск к верхней черте. Когда этого достигли, открытую трубочку должно запереть и определить, против которого деления находится нижняя часть мениска, а также определить высоту его. Объем, занимаемый водою, равен $V - b\left(n - \frac{1}{3}q\right)$, где V есть объем до верхней черты, b есть емкость одного деления (должна быть ранее известна), n — число делений от верхнего деления до нижней части мениска и q — высота мениска, выраженная в долях длины деления (весьма удобно, если длина деления равна одному миллиметру, а высота мениска определяется катетометром с миллиметрическою шкалою). Этот объем $V - b\left(n - \frac{1}{3}q\right)$ в то же время равен истинному весу d воды, деленному на 0,99988 (удельный вес воды при 0°) или умноженному на 1,00012.

$$V - b\left(n - \frac{1}{3}q\right) = P \cdot 1{,}00012,$$

следовательно:

$$V = P \cdot 1{,}00012 + b\left(n - \frac{1}{3}q\right). \quad \ldots\ldots \text{XVII}$$

Чтобы определить истинный вес воды, прибор вынимают из льда или снега, погружают в теплую воду, по временам открывают пробочку (для того, чтобы давление внутри прибора не увеличилось вследствие расширения воды и воздуха), где и оставляют до тех пор, пока прибор не примет температуру воздуха. Тогда прибор обтирают и взвешивают. Таким образом, найдется кажущийся вес прибора с водою p.

$$P = p + e\left(c + v - \frac{p}{n}\right) - r, \quad \ldots\ldots \text{XVIII}$$

где P — истинный вес воды; p — наблюденный кажущийся вес, e — вес одного кубического сантиметра воздуха при взвешивании (об определении его смотри далее); c — воздухоизмещаемость пустого сосуда (ранее известна), v — объем, занимаемый водою во время взвешивания, $\frac{p}{n}$ — воздухоизмещаемость гирек, r — истинный вес пустого сосуда. Для определения v достаточно в пределах точности наблюдения (потому что v входит в формулу, умноженное на e) определить значение $\frac{p - r}{d}$, где d означает удельный вес воды при температуре взвешивания.

Таким образом, предварительно вычисляется P, а потом V по формулам XVII и XVIII. Например (избираю наиболее сложный пример): прибор F с двумя деленными трубочками, положение нижних частей менисков следующее: 19,7 в той трубочке, которая наверху имеет деление 20, а в другой трубочке, у которой наверху стоит 50 деление, нижняя часть мениска при 47,8 делении:

$$n = 20 - 19{,}7 + 50 - 47{,}8 = 0{,}3 + 2{,}2 = 2{,}5.$$

Высота мениска в первой трубочке равна 0,3 деления, а в другой трубочке 0,4 деления; следовательно, q равно 0,7 деления. Так как емкость каждого деления = 0,00204, то

$$b(n - {}^1/_3 q) = 0{,}00204\ (2{,}5 - 0{,}2) = 0{,}0047.$$

Кажущийся вес прибора в воздухе p = 58,0718, вес воздуха e = = 0,001185, истинный вес пустого сосуда 29,6112, температура взвешивания 18°,0, а потому истинный вес P = p + 0,001185 (15,72 + + 28,50 — 7,02) — 29,6112 = 28,5047.

А потому объем при 0° до 20 и 50 делений

$$V = 28{,}5047 \cdot 1{,}00012 + 0{,}0047 = 28{,}5128.$$

Теперь остается определить величину изменения емкости прибора на каждый градус Цельсия, т. е. величину a. Для точных определений нельзя руководствоваться прежде известным коэффициентом расширения стекла, потому что этот коэффициент изменчив. В моих приборах коэффициент расширения выходил несколько менее обыкновенного, который должно считать около 0,000026 для обыкновенного натрового стекла, из которого и сделаны мои приборы. В моих приборах выходят числа от 0,000022 до 0,000025.

Определение рассматриваемой величины нельзя было сделать посредством ртути, потому что такие определения требуют, чтобы ртуть была прокипячена в приборе, а это здесь невозможно вследствие того, что термометр назначен только для низких температур, и вследствие того, что при сильном нагревании этот ценный прибор легко лопается.

Следовательно, остается одно средство определить изменение объема с температурою посредством воды. Такие определения были бы не только самыми удобными, но и достаточно точными, если бы нам было столь же хорошо известно расширение воды, как расширение ртути; [1] к сожалению, показания на этот счет весьма различны, сравнительно с точностью, возможною для нашего времени. Из лучших наблюдений

[1] Эти определения для температур от 0° до 30° были бы даже точнее, чем определения со ртутью, потому что в этом пределе коэффициент расширения воды меньше, чем ртути.

должно было сделать выбор. Я принял в своих определениях таблицу Коппа, а именно:

Температура по Цельсию	Удельный вес воды, принимая воду при 4° за 1	Температура по Цельсию	Удельный вес воды, принимая воду при 4° за 1
0°	0,99988	16	0,99903
1	0,99993	17	0,99887
2	0,99997	18	0,99869
3	0,99999	19	0,99851
4	1,00000	20	0,99831
5	0,99999	21	0,99810
6	0,99997	22	0,99789
7	0,99994	23	0,99766
8	0,99989	24	0,99742
9	0,99983	25	0,99717
10	0,99975	26	0,99691
11	0,99966	27	0,99664
12	0,99956	28	0,99637
13	0,99945	29	0,99608
14	0,99932	30	0,99579
15	0,99918		

Считаю необходимым заметить, что во всех своих физико-химических исследованиях я держался этих величин расширения воды. В прошлом году мне сделалась известна статья Миллера, [1] в которой он, при установлении веса английского фунта, сводит численные определения, сделанные в отношении к воде, делает выбор, интерполирует численные данные по способу наименьших квадратов и находит, что на основании ныне известных определений вероятнейшая формула изменения объемов воды есть следующая (справедлива до 25°):

$$\lg V_t = 32{,}72\,(t - 3{,}945)^2 - 0{,}215\,(t - 3{,}945)^3.$$

По этой формуле объемы определяются значительно различные от данных Коппа:

Температура	По Коппу	По формуле Миллера	
		Логарифм	Число
4°	1,00000	0,0000000	1,00000
14°	1,00068	0,0003039	1,00071
24°	1,00259	0,0011426	1,00263

Предпочесть вывод Миллера выводам Коппа я не мог, потому что в результатах первого приняты и числа Пьера, наблюдения которого, как я не раз мог убедиться сам, менее заслуживают доверия, чем числа Коппа. Так как погрешность всех этих определений довольно велика,

[1] W. H. Miller. Philos. Trans. III — 1856.

то без дальнейшей проверки нельзя было одни числа предпочесть другим иначе, как опираясь на доверие к наблюдателю. Оттого я и оставил у себя цифры Коппа. Но окончив и сверяя свои результаты, я прихожу к заключению о том, что данные Коппа менее вероятны, чем вывод Миллера. К сожалению, теперь уже весьма затруднительно сделать во всей работе надлежащие исправления, но они впрочем могут быть сделаны с результатами, то есть без переделки всей работы, как я вскоре покажу, а теперь приведу факты, показавшие мне, что вывод Миллера более достоверен, чем Коппа.

Уже было упомянуто, что для моих приборов, употребляя числа Коппа, получались коэффициенты расширения от 0,000022 до 0,000025. Вот примеры: прибор D. Емкость при 0° до верхней черты 25,5432 куб. сант., емкость при 15°,17 Ц. определена из следующих данных: исправленный вес воды, при $n - {}^1/_3 q = 1{,}7$ деления, равен был $= 25{,}5292$ грамма; емкость при 28°,56 определена по данным: $P = 25{,}4612$ при $n - {}^1/_3 q = 2{,}3$ деления. Для этого прибора b, то есть емкость одного деления, $= 0{,}00044$ куб. сант. Отсюда, по данным Коппа, находим:

$$\text{Объем при } 15°,17 = \frac{25{,}5292}{0{,}99915} + 0{,}0007 = 25{,}5516$$

$$\text{» » } 28°,56 = \frac{25{,}4612}{0{,}99621} + 0{,}0010 = 25{,}5591.$$

Отсюда определяем, что изменение объема всего сосуда на 1° Ц.

$$\text{от } 0 \text{ до } 15° = 0{,}000554$$

$$\text{от } 15 \text{ до } 28° = 0{,}000557.$$

А по этим данным находим, что коэффициент расширения

$$\text{от } 0 \text{ до } 15° = \frac{0{,}000554}{25{,}54} = 0{,}0000217$$

$$\text{от } 15 \text{ до } 28° = \frac{0{,}000557}{25{,}54} = 0{,}0000218,$$

с наибольшей погрешностью 0,0000016.

Точно так же найдем коэффициент расширения других приборов, а именно для прибора C 0,0000232, для прибора E 0,0000249, для прибора H 0,0000235 и т. д.

Если теперь вместо данных Коппа поставим данные Миллера, то получим другие коэффициенты расширения. Если по данным Коппа v есть объем воды при 15°, а по данным Миллера он равен $v + m$, то коэффициент расширения получится:

$$\text{по Коппу } \frac{P \cdot v - V_0}{t \cdot V_0};$$

$$\text{по Миллеру } \frac{P \cdot (v + m) - V_0}{t \cdot V_0}.$$

$$\text{Разность обоих} = \frac{Pm}{t \cdot V_0} \text{ или} = \frac{m}{t}.$$

По Коппу при $t = 15°$, $v = 1{,}00082$, по Миллеру 1,000854, следовательно $m = 0{,}000034$, а потому для 15° коэффициент расширения увеличится для каждого прибора на 0,0000023 и тогда будет гораздо ближе к коэффициенту расширения стекла, находимому по расширению ртути.

Впрочем эта поправка имеет совершенно одинаковое значение для всех полученных мною данных, а потому может быть введена прямо в результаты. Замечу теперь только, что точные данные о расширении воды имеют столь важное значение для многих физических исследований, что желательно сколь возможно скорее иметь более совершенное исследование об этом предмете, чем те, которые имеются до сих пор. Если дозволит время и обстоятельства, я займусь вскоре этим предметом, который при всей кажущейся простоте представляет огромные трудности.

Изменения объема V с температурою удобнее выражать посредством увеличения всего объема, а не одного кубического сантиметра. Для этого нужно определить объем сосуда при разных температурах; если V есть объем при 0°, а V_t объем при температуре t, то:

$$a = \frac{V_t - V}{t}.$$

В пределах точности, возможной для наблюдений этого рода, величина a неизменна. Различные определения дают числа, изменяющиеся неправильно; а потому, для определения более вероятной величины, должно брать среднее из многих определений. Для каждого из приборов я определял величину a, по крайней мере, четыре раза и именно более всего при t от 15 до 20°, потому что большинство определений производилось при этих температурах. Для каждого прибора были производимы определения и при температурах около 30°. Замечательно, что эти последние определения, при всей тщательности наблюдения, давали *обыкновенно* величины a, немного меньшие, чем определения при обыкновенной температуре, что должно приписать неточности таблиц для расширения воды; потому что во всех известных случаях с увеличением температуры коэффициент расширения увеличивается, а не уменьшается.

Первое определение величины V_t производилось обыкновенно тотчас после вышеописанного определения величины V и по способу, вполне с ним сходному. Прибор после взвешивания, которым кончается определение V, помещался в большой сосуд с водою, долго стоявшею при комнатной температуре. Я старался лучше иметь ванну более теплую, чем окружающий воздух, чем более холодную; потому что более теплая вода сжимается при взвешивании, отчего из прибора не так легко происходит выделение водяных паров и потеря от этой причины уменьшается. Прибор должно погружать в ванну так, чтобы и бо́льшая часть трубочек находилась в воде, но чтобы мениск можно было видеть поверх края сосуда; оттого сосуд должен быть до краев наполнен водою. Чтобы по возможности предохранить ванну от потери и поглощения теплоты, я окутывал ванну шерстяною материею.

В ванну помещался чувствительный термометр, разумеется сличенный с нормальным, как и термометр прибора. Когда оба термометра показывали почти одну температуру, тогда из-под пробки вынимался излишек воды, а также часть воды из трубочки; шарик, находящийся над трубочкой, высушивался внутри бумагой, пробка запиралась, и тогда начиналось настоящее определение. Волосок трубы устанавливался на нижнюю точку мениска, чтобы заметить, изменяется ли температура прибора или остается постоянной. Если температура ванны только на доли градуса отличается от температуры окружающего воздуха и если температура этого последнего не подвергается быстрым переменам, то легко иметь большую ванну, не изменяющую своей температуры даже на $^2/_{100}$ градуса в течение часа или полуторых, если только ванна окружена худым проводником *и наблюдатель находится от нее вдали.* Приближение (без прикосновения) наблюдателя при моей металлической ванне, вмещающей около 10 литров воды, изменяет в течение 10 минут температуру ее по крайней мере на 0,08°; при стеклянной ванне, вмещающей около 5 литров, даже окруженной шерстяной материей, в течение минут десяти происходит изменение даже большее 0,1°, а потому для более точных наблюдений необходимо удаление наблюдателя и увеличение объема ванны, назначаемой для обыкновенных температур. Когда положение мениска в трубочке установится, то есть в течение минут двух или трех мениск заметно не передвигается, тогда необходимо, прежде чем начать отчитывание, наблюсти температуру ванны и температуру прибора по термометрам и только тогда начать отчитывание, когда обе эти температуры различаются не более как на две или три сотых градуса. Иногда кажущееся постоянство в мениске происходит от того, что переход теплоты изменяется; например, если первоначально прибор нагревался от ванны (температура ванны была выше температуры прибора), а потом от понижения температуры ванны, и тогда, когда оно начинает распространяться на прибор, настает в нем кажущееся постоянство температуры. Тогда разные слои жидкости в приборе имеют разную температуру, и точных определений при этом производить нельзя, а потому о постоянстве температуры жидкостей должно судить по постоянству трех признаков: стояния мениска, по термометру прибора и по термометру ванны. Достигнуть совершенной одинаковости показаний обоих термометров невозможно, потому что окончательное уравнение температуры происходит чрезвычайно медленно и, ожидая его, должно продлить опыт, что сопряжено со случайностями, тем более, что температура самой ванны не вполне постоянна. Чтобы соединить практическое удобство с точностью, я поступал следующим образом. При погружении прибора в ванну всегда наблюдалось, чтобы температура прибора была немногим *ниже* температуры ванны, и отчитывание производилось тогда, когда мениск становился постоянным и когда показание термометра прибора было *ниже* показания термометра в ванне. Мениск становится постоянным уже тогда, когда различие температур не превышает 0,04. При таком различии передача тепла чрезвычайно медленна, так что в течение минуты (а это время достаточно для отчитывания) не происходит перемены

уровня даже для безводного спирта, имеющего большой коэффициент расширения, а тем более для воды.

Отчитывание состоит в определении: 1) расстояния нижней части мениска от верхней черты, выраженного в делениях трубочки; 2) высоты мениска, выраженной в тех же долях и 3) в отчитывании термометра при приборе.

Показания термометра ванны, хотя и записывались, но не служили для определения; они необходимы только для суждения о постоянстве температуры.

Очевидно, что

$$V_t = \frac{P}{d} + b\left(n - \frac{1}{3}q\right),$$

где означения те же, что и в формуле XVII, и где d означает удельный вес воды при исправленной температуре наблюдения. Истинный вес воды, заключающейся в приборе P, определялся по формуле XVIII, только v определялось, конечно, по выражению

$$v = \frac{P - r}{d} \cdot d',$$

где d' есть удельный вес воды при температуре взвешивания, а d при температуре наблюдения.

Для определения V_t при температуре около 30°, употреблялись те же самые приемы, как и для обыкновенных температур, только ванна бралась еще бо́льшая, и, вследствие еще меньших шансов на постоянство ванны, допускалось различие в показаниях термометров, равное 0,1°; но при этом, конечно, наблюдалось, чтобы мениск был постоянен. Этот момент настает довольно скоро после погружения в ванну, и его не должно пропустить, потому что иначе температура ванны будет ниже температуры прибора и тогда уже нельзя иметь данных, параллельных с теми, которые получаются при обыкновенной температуре. Если случайно момент постоянства мениска при низшей температуре прибора будет пропущен, то прибор должно вынуть, дать ему чуть охладиться и потом снова погрузить в ванну.

Чтобы показать, до чего достигают различия в определениях объемов, производимых таким образом, привожу результаты шести определений, сделанных над прибором B. В 1859 году для этого прибора было определено:

Изменение объема на каждый	1°Ц.	от 0 до 15°;	a =	0,000541
» » »	1°Ц.	от 15 до 30°;	a =	530
» » »	1°Ц.	от 0 до 20°;	a =	536
» » »	1°Ц.	от 20 до 30°;	a =	527

В 1863 году, когда с прибором B получались для безводного спирта данные, не вполне согласные с другими, и когда я полагал, что это

происходит от какой-либо неточности в определении величины a этого прибора, были сделаны два новых определения:

изменение объема на 1° Ц. от 0 до 15° a = 0,000533
15 до 20° a = 0,000509.

А потому значение a получается в пределах точности то же, что и по первым четырем определениям. Среднее = 0,000529.

Самые большие различия в определении a получились для прибора F, имеющего объем при 0° = 28,5128, а именно от 0,000653 до a = = 0,000713. Принято среднее из 4-х определений a = 0,000668. Здесь произошли столь большие разности от того, что трубочки были широки, деления на них длинны и приходилось отчитывать на двух трубочках; следовательно, ошибка в объеме в два раза более, чем при отчитывании на одной трубке.

Неточности в определении величины a оказывают свое влияние для температур между 0° и обыкновенной температурой и для температур выше обыкновенной. Для 0° и для обыкновенной температуры они ничтожны, потому что удельный вес при 0° можно отнести к воде при 0°, а потом перевести к воде при 4°, зная удельный вес воды при 0°; то же относится и к обыкновенной температуре; а как определения веса воды, помещающейся в приборе, именно и производилось при 0° и при обыкновенной температуре, то деля вес вещества, помещавшегося в сосуде, на вес воды в нем, помещающейся при той же t°, мы бы получили точный удельный вес тела при t°, отнесенный к воде при t°, а умножая его на D_t (удельный вес воды при t°, принимая воду при 4° за 1), получили бы удельный вес тела при t°, отнесенный к воде при 4°.

Ту же самую величину мы получали, деля полученный вес жидкости на объем $V_t = V + at$. По первому способу, удельный вес S при температуре t°,

$$S = \frac{P}{Q} \cdot D_t,$$

где P вес жидкости, Q вес воды при t° и D_t удельный вес воды;

а по второму

$$S = \frac{P}{V + at} = \frac{P}{V_t} = \frac{P}{\frac{Q}{D_t}} = \frac{P}{Q} D_t.$$

А потому в определениях при 0° и обыкновенной температуре не заключается ошибки, находящейся в a, и если заключается постоянная ошибка в этих и всех других определениях, то только вследствие неточного знания удельного веса воды при разных температурах. А как все наши дальнейшие выводы из определения удельных весов различных смесей спирта с водою совершенно одинаково зависят от этого определения удельного веса воды, то указанная неточность и не должна иметь влияния на ту законность, для содействия к открытию которой и был предпринят наш труд. Если когда-нибудь будут известны точные величины D'_t удельных весов воды, то все мои данные для

удельных весов можно легко поправить, разделяя на D_t (удельные веса, приведенные на стр. 51) и умножая на D'_t.

Так как нет возможности привести все численные данные, относящиеся до каждого определения удельного веса, а необходимо дать, кроме полного описания способов, численные данные, которые легли в основание определений, то я и привожу почти при каждом определении удельного веса указание на тот прибор, в котором было сделано определение, а здесь привожу все те постоянные величины, которые служили для вычисления удельных весов при всех моих определениях.

Для каждого прибора были определены, по вышеописанным способам: 1) воздухоизмещаемость всего прибора, предполагая его вполне наполненным жидкостью; 2) воздухоизмещаемость пустого прибора, т. е. то число куб. сантиметров, которое занимает масса прибора и заключенный в нем (в термометре и пробках) воздух; 3) истинный вес пустого прибора, определенный по способу, указанному на стр. 46; 4) емкость прибора до верхней черты при 0°, выраженная в куб. сантиметрах и определенная по способу стр. 49; 5) изменение этого объема на один градус Цельсия, или та величина, которая на предыдущих страницах называлась a; 6) емкость одного деления трубочки, или та величина, которая названа нами b. Наконец, для каждого прибора указываем 7) поправку показаний термометра для перевода их к истинной температуре. В конце главы будет описан способ, употребленный для этого.

Прибор A

Сделан Гейсслером, в Бонне, в 1859 году; на трубочке только одна черта и при наблюдениях определялось катетометром расстояние (в миллиметрах) нижней части мениска от черты. Термометр от 3° до +39°. Этот прибор я употреблял только в начале работы так же, как и прибор B. Для этого прибора, приноровленного к определению при обыкновенной температуре, были определены следующие постоянные величины:

Воздухоизмещаемость полного прибора	= 33,29 куб. сант.
» пустого »	= 14,90 » »
Истинный вес пустого прибора	= 27,5545 г.
Емкость при 0° до черты	= 18,3136 куб. сант.
Изменение ее на 1° Ц.	= 0,000400 »
Емкость одного миллиметра трубочки	= 0,002131 » »

	Поправка термометра:		
	1859 года	1860 года	1863 года
при 0°	—0,08	—0,11	—0,28
при 15°	—0,07	—0,11	—0,28
при 30°	—0,05	—0,08	—0,25

Прибор B

Те же замечания, что и для прибора A

Воздухоизмещаемость полного прибора = 37,83 куб. сант.
» пустого » = 14,81 »
Истинный вес пустого прибора = 31,3498 г.
Емкость при 0° до черты = 22,3895 куб. сант.
Изменения ее на 1° Ц. = 0,000529 »
Емкость одного миллиметра трубочки = 0,001726 »

Поправка термометра:

	1859 года	1860 года	1863 года март	1863 года апрель
при 0°	—0,15	—0,19	—0,33	—0,33
при 15°	—0,16	—0,20	—0,33	—0,33
при 30°	—0,14	—0,19	—	—

Прибор C

Сделан Гейсслером в Бонне в 1863 году, деления на одной из трубочек, их 30, длина каждого деления 1 миллиметр, термометр от —5° до +32°.

Воздухоизмещаемость полного прибора = 27,11 куб. сант.
» пустого » = 11,00 »
Истинный вес пустого прибора = 22,7533 г.
Емкость при 0° до верхней черты = 16,0477 куб. сант.
Изменения ее на 1° Ц. = 0,000372 »
Емкость одного деления = 0,00106 »

Поправка термометра:

	Июнь 1863 года	Март 1864 года
при 0°	= —0,03	—0,15
при 15°	= —0,04	—0,16
при 30°	= —0,04	—0,16

Прибор D

Тогда же получен и те же признаки. Только термометр от —8° до +39°, каждый градус, как во всех предыдущих, делен на 5 частей.

Воздухоизмещаемость полного прибора = 39,94 куб. сант.
» пустого » = 13,52 »
Истинный вес пустого прибора = 27,7602 г.
Емкость при 0° до верхней черты = 25,5432 куб. сант.
Изменения ее на 1° Ц. = 0,000555 »
Емкость одного деления = 0,00044 »

Поправка термометра:

Июнь 1863 года	Март 1864 года
при 0° = + 0,02	— 0,10
при 15° = + 0,02	— 0,10
при 30° = + 0,02	— 0,10

Прибор E

Тогда же получен. На трубочке 40 делений длиною в миллиметр, термометр от 5° до +31°, каждый градус делен на 10 частей.

Воздухоизмещаемость полного прибора	= 59,50 куб. сант.
» пустого »	= 16,43 »
Истинный вес пустого прибора	= 38,6197 г.
Емкость при 0° до верхней черты	= 42,1878 куб. сант.
Изменение ее на 1° Ц.	= 0,001051 »
Емкость одного деления	= 0,000435 »

Поправка термометра:

Июнь 1863 года	Декабрь 1863 года	Март 1864 года
при 0° — 0,04	— 0,82	— 0,11
при 15° — 0,04	— 0,82	— 0,11
при 30° — 0,04	— 0,82	— 0,11

Прибор F

Сделан Гейсслером в С.-Петербурге в начале 1864 года; обе трубочки с 20 делениями, длина 20 делений 35 миллиметров, термометр от —27° до +35°, каждый градус разделен на 5 частей. Этот прибор служил главным образом для определений при низших температурах.

Воздухоизмещаемость полного прибора	= 46,64 куб. сант.
» пустого »	= 15,72 »
Истинный вес » »	= 29,6112 г.
Емкость при 0° до верхней черты	= 28,5128 куб. сант.
Изменения ее на 1° Ц.	= 0,000668 »
Емкость одного деления	= 0,00204 »

Поправка термометра:

при — 0°	— 0,21
при — 20°	— 0,27 (?)
при + 20°	— 0,19

Прибор G

Сделан около того же времени; имеет две трубочки, каждая с 20 делениями, длина 20 делений 35 миллиметров, термометр от — 10° до +100°; длина каждого градуса 1,6 миллиметра, градусы разделены

пополам; этот прибор служит только для немногих определений удельного веса спирта при высших температурах.

Воздухоизмещаемость	полного прибора	= 49,03 куб. сант.
»	пустого »	= 18,30 » »
Истинный вес	» »	= 29,8903 г.
Емкость при 0° до верхней черты		= 30,0537 куб. сант.
Изменение ее на 1° Ц. (определено при 100°)		= 0,000765 куб. сант.
Емкость одного деления		= 0,00204 » »

Поправка термометра:

при 0°	—0°,15
при 20°	—0 ,05
при 50°	+0 ,15
при 100°	+0 ,25

Я имею кроме того другие приборы, но они не были употреблены для предлагаемой работы. Для точнейших определений преимущественно были употребляемы приборы D и E.

Способ определения удельного веса посредством вышеописанных приборов. При определениях удельного веса различных химических соединений, представляются часто затруднения, на первый взгляд маловажные, но в сущности оказывающие большое влияние на точность результатов. Главными препятствиями, затрудняющими точное определение удельных весов, служат: 1) способность очень многих тел поглощать влажность воздуха; такое свойство имеет, напр., безводный спирт и спирты, содержащие мало воды; 2) способность многих тел растворять в себе воздух, при чем удельный вес, конечно, изменяется; крепкие спирты обладают этой способностью в сильной степени; 3) значительная потеря от испарения. Эта причина оказывает особенно резкое влияние при определении смесей не одинаково летучих тел; как, напр., смесей воды и спирта; 4) окисляемость многих соединений в прикосновении с кислородом воздуха, что, впрочем, не имеет места при определении удельного веса смесей спирта с водою; 5) трудность получения постоянных температур.

Для устранения этих причин неточностей, необходимее всего делать определения возможно быстро и по возможности устранять доступ воздуха, по крайней мере новых его количеств. Во время самого наполнения прибора должно употреблять все предосторожности; так, напр., безводный спирт достаточно только один раз перелить из одного сосуда в другой в воздухе, чтобы удельный вес его увеличился на 0,0006 и даже гораздо более. Достаточно оставить безводный спирт в течение $^1/_4$ часа в прикосновении с влажным воздухом, чтобы его удельный вес увеличился еще на бо́льшую величину.

Манипуляции, предшествующие определению удельных весов, состояли в следующем:

Прибор промывался и вполне высушивался внутри. При моих приборах это делается очень легко. В одну из трубочек вместо пробки вставляется пришлифованный конец коленчатой трубочки, а на другую трубочку прибора надевается конец каучуковой трубки. Открытый конец приставленной стеклянной трубки погружается в жидкость, назначаемую для промывания, а из каучуковой трубки высасывается воздух, что и заставляет втекать жидкость в прибор. Когда нальется желаемое количество жидкости, тогда отнимаются стеклянная и каучуковая трубки, прибор запирается и взбалтывается. При исследовании спиртов употреблялось промывание водою, спиртом и эфиром. Когда прибор промыт этим последним, то его легко высушить. Для этого на одну из трубочек прибора надевается каучуковая трубка, другой конец которой идет к трубке с хлористым кальцием и к обыкновенному меху, употребляемому для работы со стеклом. Внутри каучуковой трубки положена вата для того, чтобы ток воздуха не унес в прибор пыли. Несколько качаний меха продувают весь эфир из прибора. Окончательное удаление паров эфира легко заметить по прекращению эфирного запаха того воздуха, который выходит из свободной трубочки прибора. Иногда случается, что капли эфира долго остаются в нижних частях прибора, тогда к этой части прибора прикладывают руку, эфир испаряется и уносится током воздуха. Промывание и высушивание кончается минуты в 2 или в 3. Высушенный прибор, конечно, тотчас запирается пробками.

Вслед за тем прибор наполнялся жидкостью, которая предварительно, по возможности, лишена воздуха. Для того, чтобы при этом наполнении не произошло поглощения влажности и уменьшилось испарение, переливание производилось из запертых сосудов следующим образом. В склянку, содержащую спирт, вставляется по возможности скоро пробка, в которую вправлены трубочки с хлористым кальцием и коленчатая трубка. Конец ее, погружаемый в сосуд, должен быть длинный, так чтобы погружался в жидкость. Другой конец ее над пробкой загнут и пришлифован к отверстию одной из трубочек прибора. Эта изогнутая трубка предварительно высушивается. Когда пробка с обеими трубками вставлена, тогда на пришлифованный конец коленчатой трубки прикрепляется прибор посредством одной из своих трубочек. Ранее того на другую трубочку прибора надевается каучуковая трубка, кончающаяся хлорокальциевою трубкою. Вытягивая воздух из последней, т. е. разрежая его в приборе, легко заставить жидкость из склянки переливаться в прибор. Изменяя наклонение оси прибора к горизонту по мере накопления жидкости и соразмеряя быстроту втекания жидкости, легко достигнуть того, что она не будет вливаться в прибор струею и чрез то не будет приходить в прикосновение с большой массой воздуха. Когда для определения удельного веса бралась смесь спирта с водою, тогда переливание жидкости из склянки в прибор производилось не чрез вытягивание воздуха из прибора, а обратно чрез сгущение воздуха вдуванием его в склянку. Так поступал я для того, чтобы иметь меньшую потерю от испарения спирта. Таким образом переливание производилось в сухой атмосфере

при ограниченном доступе сухого воздуха, и жидкость бралась из нижних слоев склянки. При наполнении, конечно, наблюдалось, чтобы в приборе не осталось больших пузырьков воздуха, что легко достигается при некотором навыке. Как только жидкость наполнила прибор, снимают каучук с одной из трубочек, запирают этот конец пробкой и тогда отделяют прибор от коленчатой трубки и запирают другую трубочку пробкой. Если предназначалось производить определения при 0°, то жидкость в склянке предварительно была охлаждаема.

Самое определение удельных весов должно начинать соблюдением того условия, чтобы жидкость совершенно наполняла прибор, т. е. чтобы ниже черточек прибора не оставалось пузырьков воздуха. Если употреблялся прибор с одною разделенною трубочкою, то необходимо наблюдать, чтобы под пробкою другой трубочки не осталось пузырька воздуха. Если он там находится, то открывают пробку, наклоняют сосуд так, чтобы жидкость дошла до краев трубочки, и тогда запирают пробкою. При слабых спиртах, в особенности начиная с 40% спирта, часто остаются внутри прибора мелкие пузырьки воздуха, которые современем скопляются в верхних частях прибора; их должно своевременно удалить. Когда прибор таким образом наполнен, его должно подогревать или охлаждать до температуры ванны. Вследствие причин, объясненных выше, я постоянно наблюдал однообразные условия: прибор при погружении в ванну имел низшую температуру, чем температура ванны. Когда определения производились при 0°, тогда предварительное охлаждение ниже 0° производилось посредством смеси льда или снега с солью или вовсе не производилось предварительного охлаждения, потому что ванна из льда очень длительна.

Определение удельных весов производилось преимущественно при 0°, при обыкновенной температуре и при температурах около 10, 20 и 30°. Для безводного спирта и для спиртов, представляющих наибольшее сжатие, сделаны были определения и при низких температурах, а именно около —20° и —10°. Для безводного спирта было сделано несколько определений при температурах от 30° до 75°. Для температур между 0° и 75° служили большие водяные ванны соответственных температур. Ванна каждый раз окружалась худыми проводниками тепла. Для температур выше 25° и ниже 15° употреблялась большая ванна, вмещающая около 25 литров воды, чтобы чрез увеличение количества воды, по возможности, замедлить перемену температуры. При температурах, весьма отличных от обыкновенных, в течение 10—15 минут, когда прибор находился в ванне, температура ее менялась не более как на 0,5°. Для определений при 0° употреблялся лед или снег. Для температур ниже 0° употреблялась большая ванна из смеси льда или снега с солью. Впрочем, такая ванна не дает достаточно равномерного охлаждения и потому определения при этих температурах содержат в себе ошибку по крайней мере на 0,5°.

Ванны каждый раз наполнялись до самого верха, и прибор укреплялся в середине ванны так, чтобы большая часть трубочек была погружена в ванну. Тотчас около него укреплялся термометр ванны и

притом так, чтобы его шарик был около середины прибора. Перед погружением прибора ванна перемешивалась, а для ванн непостоянных перемешивание производилось и во время самого определения. Если определения производились при температуре, отличной от обыкновенной, то около термометра прибора укреплялся третий термометр, необходимый для поправки температуры наблюдения, как о том сказано будет далее, в статье об определении температуры.

Когда термометр прибора покажет температуру, очень близкую к температуре ванны (а именно низшую), тогда вынимается пробка из разделенной трубочки, тонкой пипеткой выбирается излишек жидкости, пропускной бумагой снимается слой жидкости, приставший внутри к верхним частям трубочки, и уровень жидкости доводится до такого положения, чтобы мениск находился между делениями трубочки. Заперев пробку (которая обтирается), должно перейти к трубе и посредством ее следить за прибором. Я следовал при этом обыкновенно следующему порядку: сперва отчитывал и записывал температуру ванны, потом температуру прибора и тогда наводил микрометрическим винтом нить трубы на нижнюю часть мениска, закрепив трубу нажимным винтом катетометра. Тогда легко было замечать, остается ли мениск неподвижным, или поднимается вверх. Если уже началось опускание мениска, то я вынимал прибор и немного охлаждал его, а потом начинал определение снова. Если замечалось повышение мениска, то следил за ним, двигая микрометрический винт катетометра, пока мениск не устанавливался неподвижно в течение, примерно, полуминуты. Этот момент не должно упускать. Немедленно следует записать положение нижней точки мениска, отчитать показания термометра прибора и потом снова навести трубу на мениск и определить высоту его в долях делений трубочки. Во время этих манипуляций мениск не меняет своего положения, если только надлежащий момент не пропущен: это происходит оттого, что тогда совершается последняя передача тепла *от ванны прибору*. В этот момент температура прибора на 0,02° (при обыкновенной температуре) — 0,05° (при температурах, отличающихся от обыкновенных) ниже температуры ванны. Когда определены вышеназванные показания, прибор должно вынуть и, если температура ванны отлична от обыкновенной, погрузить в другую ванну, чтобы привести к обыкновенной температуре. Если первая ванна была холодная, то должно приотворять пробку трубочки с делениями, чтобы дать выход расширяющемуся воздуху. Когда прибор примет температуру воздуха весов, его должно вынуть из ванны, тщательно обтереть и поместить под колпаком весов. Никогда не должно взвешивать до тех пор, пока температура прибора не сравнялась (с разностью на 0,5°) с температурой весов, потому что иначе нельзя производить точного взвешивания, т. е. нельзя уравновесить прибор гирями, потому что прибор ежеминутно изменяется в кажущемся весе от изменения температуры воздуха, который он вытесняет. Сравнение показаний термометров при приборе и при весах дает возможность легко наблюдать вышеизложенные условия. Когда температуры сравняются, должно приступать немедля к взвешиванию.

По данным, наблюденным в ванне (а именно по температуре прибора и по объему, высоте и положению мениска) вычисляется объем, как так указано на стр. 49. Остается знать вес жидкости, чтобы определить удельный вес при температуре наблюдения.

Об взвешивании. Для всех моих взвешиваний в предлагаемой работе употреблены были весы, сделанные в 1859 году Саллероном в Париже. Они отличаются простотой устройства при чувствительности. Чашки их на крючках, а не на призмах, длина коромысла 40 сантиметров, длина стрелки 25 сантиметров. При нагрузке от 100—200 граммов на каждую чашку, они показывают отклонение, равное двум делениям при перевесе 0,0005. При нагрузке менее 100 граммов на каждой чашке один миллиграмм перевеса заметен по отклонению на пять делений, так что при обыкновенных взвешиваниях моих приборов чувствительность весов должно считать равной 0,1 миллиграмма. При многократном взвешивании одного и того же предмета, после поправки на взвешивании в воздухе, никогда не замечалось разности более 0,0002, что показывает значительное достоинство устройства весов. Мне не раз приходилось испытывать весы, снабженные боковыми призмами, одинаково чувствительные с моими весами и даже более чувствительные, и ни одни не давали результатов, более согласных при многократном повторении, чем на 0,0002. Правда, что для этих весов я производил отчитывания простыми глазами и находясь около весов, а при моих весах я производил отчитывания трубою, но все-таки замечаемые различия весьма велики противу ожидания. Их должно приписать неодинаковости положения боковых призм или крючков при разных взвешиваниях. Опуская призмы на место, механизм весов обыкновенно не ставит их на совершенно одно и то же место, чем легко и объясняются замечаемые различия. В моих весах при остановке только закрепляется коромысло против качаний, а чашки не поднимаются. Это не вредит весам, потому что чашки весьма легки и висят на тонких платиновых проволоках. Для устранения колебания под ними приделаны вращающиеся кисточки, осторожное прикосновение которых и останавливает колебания.

При каждом взвешивании, когда уклонение стрелки не было более одного или двух делений, я удалялся от весов и наблюдал показание стрелки трубою. Нагрузка менее одного сантиграмма производилась крючком, весящим 0,01 г. Чрез перемену положения крючка определялись малые разности веса. Я употребил этот способ, потому что им скорее достигается конечный результат, чем способом качаний, когда требуемая точность находится вполне в пределе чувствительности весов. Мои весы ясно показывают 0,1 миллиграмма. Способом качаний и повторенных взвешиваний я бы мог определить и меньшую долю веса, но не стремился этого сделать, потому что во всех остальных частях определений (напр., в отчитывании объемов и температур) была допущена ошибка, по крайней мере соответствующая 0,1 мг., и еще потому, что различные взвешивания одного и того же предмета часто различались на 0,1 миллиграмма. Положив крайним пределом точности взвешивания 0,1 миллиграмма, я направил главное усилие

на то, чтобы до этой степени чувствительности иметь, по возможности, вполне точные результаты. Чтобы достигнуть этого, я обратил внимание на: 1) проверку разновесок; 2) способ взвешивания и 3) поправку взвешивания относительно безвоздушного пространства.

Механик Саллерон, в Париже, доставил мне по особому заказу разновески, тщательно проверенные им с нормальными парижскими разновесами. Я просил его не золотить разновесы, потому что мало надеялся на позолоту при частом употреблении. До грамма разновес был латунный, один грамм платиновый, особенно сличенный с оригинальным граммом (не знаю впрочем каким?). Он-то и служил мне для проверки. Доли грамма до 0,01 из платины. Прежде всего я определил удельные веса моих гирь при температуре около 20° Ц. Гиря в один грамм имела удельный вес 8,278; первая гиря в 2 грамма 8,283; другая гиря в 2 грамма того же удельного веса 8,283; гиря в 5 граммов 8,289; в 10 граммов одна 8,270, другая 8,273; гиря в 20 граммов 8,283; в 50 граммов 8,271. Из этого можно было заключить, что больших пустот нет. Ошибка в наблюдении не превышала 0,008; разность в удельном весе, конечно, зависит от обработки. Так как объем наибольшей гири в 50 г. не более 6,06 куб. сантиметров и как вес такого количества воздуха около 0,0072 грамма, то разность, замеченная в удельном весе, не имеет влияния на вес в пределе чувствительности моих весов, а потому я принял удельный вес моих латунных гирь за $n = 8{,}275$ (среднее из всех, пропорционально массе). Удельный вес платиновых гирек я считал для круглости счета за 20, хотя в действительности он больше, но так удобнее считать, и ошибки нет. По этим данным составилась таблица:

Гиря	Воздухоизмещаемость $\frac{p}{n}$	Гиря	Воздухоизмещаемость
1	0,1208		
2	0,2417	6	0,7251
3	0,3625	7	0,8459
4	0,4834	8	0,9668
5	0,6042	9	1,0876

Поэтому каждый раз легко было определить воздухоизмещаемость гири. Например, получен вес 75,3978, воздухоизмещаемость гирь

для 70 — 8,459
для 5 — 0,604
для 0,39 — 0,020

9,08 куб. сант.

Когда определены были удельные веса, должно было сравнить гири, что я и сделал в Гейдельберге в 1860 году. Сперва, исходя из платинового грамма, я сравнил, способом двойного взвешивания и счета отклонений стрелки при колебаниях, этот грамм с суммою всех

низших гирек (0,5; 0,2; 0,1; 0,1; 0,05; 0,02; 0,01; 0,01и 0,01) и нашел, что разность не достигает (среднее из 3-х взвешиваний) 0,00008, что соответствует отклонению на 0,9 деления (весы были перед опытом установлены на наибольшую чувствительность). Мелкие гири были тяжелее грамма. Продолжая так же с подразделениями, я дошел до того, что определил в гирьке 0,2 перевес = 0,00005. С возможной тщательностью я старался снять этот излишек. После новой проверки оказалось, что мне удалось снять этот перевес почти совершенно верно. В прочих гирях чувствительной погрешности я не открыл. Сличив еще раз грамм с суммою всех мелких гирь, я определил разность в весе столь малую, что она едва оказывалась на моих весах. Должно быть я чуть-чуть перепилил гирю 0,2. Я не стремился до бо́льшей точности и потому не определял погрешностей в мелких гирях. Сумма погрешностей всех мелких гирь не будет никак достигать 0,00005. Тогда я проверил граммовую латунную гирю, — она оказалась тяжелее платинового грамма на 0,00010, а по различию воздухоизмещаемостей должна быть тяжелее на 0,00009; следовательно была верна в пределе точности. Двуграммовые гири тоже оказались с погрешностью, впадающей в предел чувствительности. Пятиграммовая и десятиграммовая гири обе были тяжелее надлежащего около на 0,0001. Я старался снять приблизительно это количество (делавши пробы на другой гире) и в гире 5-граммовой успел сделать, а в гире 10-граммовой снял более, но она стала легче надлежащей менее чем на 0,0001, по четырем определениям на 0,00005, но такие разности при обыкновенных взвешиваниях неощутимы. Гиря 20-граммовая оказалась совершенно верною. Гиря 50-граммовая была тяжелее суммы всех гирь на 0,00038. Я снял излишек, но она осталась еще чуть тяжелее всех остальных гирь. Боясь сделать ту же ошибку, что и при гире в 10 граммов, я оставил ее с этим перевесом, который определил из 3-х взвешиваний равным 0,00026; следовательно, вся поправка в гире 50-граммовой = —0,0002. Каждый раз, когда употреблялась эта гиря, отнималось от отчитываемого веса 0,0002 грамма.

Таким образом, я принял веса моих гирь за норму, и хотя осталась погрешность в гирях, но она не превосходила ни при одной комбинации 0,0001 грамма.

Когда в 1863 году я начал свои исследования спиртов и хотел вновь проверить гири, то оказалось, что мои весы в нынешнем их состоянии уже не столь чувствительны, а именно, уставив их на наибо́льшую чувствительность, они при перевесе 0,0003 давали отклонение только на 1,8 деления, тогда как новые они давали при этом отклонение более 3-х делений, при нагрузке до 5 г. При этой чувствительности оказалось, что несмотря на то, что на некоторых гирях явились малые пятнышки окиси и несмотря на то, что они в этот промежуток часто были в деле (кроме платинового грамма), их вес сохранился неизменным в пределах чувствительности весов. 100-граммовая гиря, которую я вновь получил, была проверена и оказалась меньше нормы на 0,0008, что и было принимаемо во внимание при ее употреблении. Хотя эта двукратная проверка гирь и стоила мне много труда, но по крайней мере после нее я получил

уверенность в том, что от гирь не происходит какой-либо значительной ошибки.

Для взвешивания при определении удельного веса жидкостей невозможно, да и излишне было бы искать такой точности, какая возможна при взвешивании таких постоянных предметов, как, например, гири. Если некоторые наблюдатели и дают 8 и 7 десятичных при определении удельного веса жидкостей, то это не ведет ни к чему, потому что уже в 5-й и 6-й, а еще чаще и в 4-й десятичной обыкновенно заключается погрешность.

При взвешиваниях, необходимых для определения удельного веса, я обращал главное внимание на устранение грубых ошибок, оказывающих влияние на десятые доли миллиграмма, но старался по возможности увеличить быстроту взвешивания. Не описываю тех разнообразных попыток, которые делал в этом отношении, но прямо привожу описание тех двух способов, которые дали лучшие результаты при испытании и которые употреблялись при работе.

Стремиться к полному уравнению длины плеч коромысла я считаю всегда бесполезным, когда желают верно взвешивать до предела чувствительности весов, а потому я употреблял способ двойного взвешивания, а именно в двух его видоизменениях: прямой способ Борда и следующий другой способ. На одну чашку, А, весов кладется столь большая (например, 100 г.) гиря (верных разновесов), более которой не придется взвешивать (весы устанавливаются на наибольшую чувствительность при этой нагрузке), а на другую чашку, В, *груз* (из других, более грубых разновесов), уравновешивающий эту гирю. Это уравнение производится со всею возможною тщательностью. Когда приходится взвешивать, то груз помещается на чашку В, предмет на чашку А, и на нее же кладутся гири до тех пор, пока не уравновесят груза, лежащего на чашке В. Вес, положенный на чашку А, будет равен той гире (напр., 100 граммов), которая первоначально лежала на этой чашке, следовательно, вес предмета равен этому весу без веса тех гирек, которые вновь положены до уравновешивания. Этот способ взвешивания имеет следующие выгоды: он требует каждый раз только одного взвешивания, следовательно сокращает время и уменьшает наибольшую погрешность, могущую происходить от двукратного взвешивания; кроме того этот способ дает возможность установить весы для определенной чувствительности и всегда работать при совершенно одной чувствительности весов.

Часть моих определений, а именно все предварительные работы при определении безводного спирта были произведены по этому способу; но в скором времени должно было его оставить, убедившись в том, что с весами, раз установленными, происходят иногда и *современем* какие-то перемены, причину которых мне не удалось открыть. [1]

[1] В начале июня я установил свои весы так, что 100 граммов одних разновесок совершенно уравновешивали 100 граммов других разновесок, на следующие дни пред началом работы я проверил установку — оказалась совершенно верною. Чрез неделю я повторил проверку и заметил разность = 0,0008, на другой день она была равна 0,0012. Тогда я оставил вышеописанный способ. Я полагал, что

Тогда я обратился к обыкновенному способу двойного взвешивания, который представляет больше ручательства, чем вышеописанный способ в том, что во время взвешивания в весах не произошло перемены. Даже если случайно температуры обоих плеч коромысла и не будут вполне одинаковы, то и тогда это не окажет влияния на результаты двойного взвешивания, если оба взвешивания скоро следуют друг за другом, потому что перемена температуры одного из плеч коромысла во всяком случае будет весьма медленна, если только нет грубых влияний. Поступал я именно так: на одну чашку ставил (устроив между нитями, поддерживающими чашку, кольцо для удержания термометра прибора в вертикальном положении) прибор, на другую клал груз (из ряда непроверенных разновесок), до грубого уравновешения; окончательное же уравновешение производил крючком. [1] Когда достигалось равновесие, тогда замечал температуру прибора, снимал его и на место него клал мои проверенные разновески. При каждом взвешивании наблюдалось, чтобы не было причин изменения температуры, [2] а потому сосуд с жидкостью предварительно нагревался или охлаждался до температуры весов, свечи или лампы удалялись от весов, а при последних минутах взвешивания я и сам отходил от весов и следил за их колебанием в трубу, поправлял положение крючка и вновь отходил. Только при соблюдении этих условий можно, при прочих благоприятных условиях, взвешивать точно в пределе чувствительности весов, если в этот предел входят десятые доли миллиграммов. Изучив свои весы, я имел возможность после двух или трех перемен положения крючка помещать его верно с точностью до полумиллиграмма, остальные доли я определял по числу делений шкалы, на которые отклоняется стрелка при колебаниях. Замечу при этом, что многократные опыты показали мне, что при этом я никогда не ошибался на десятую долю миллиграмма. Переносить же крючок, пока не дойдешь до равновесия, мешкотно, а сокращение времени, кроме всех других выгод, было

замеченное обстоятельство зависит от неполной равномерности металла обоих плеч коромысла, расширяющихся не совершенно одинаково при перемене тепла. Рассматривая свой журнал, нахожу, что температура тех первых дней, в которые я устанавливал и делал проверку, была (при взвешивании, под футляром весов) 18 и 19° Ц., а в те дни, когда я заметил вышеупомянутое неравенство, она была 20 и 22° Ц. Этим до некоторой степени подтвердилось мое предположение, но оно не вероятно. Если бы коэффициент линейного расширения одного плеча был равен 0,0000190, то нужно было бы, чтобы коэффициент расширения другого плеча был = 0,0000250, чтобы при разности в 4° Ц. произошла разность в весе на 0,0010, при длине плеча= = 20 сантиметрам и нагрузке 100 граммов. Это невозможно.

[1] Употребление сантиграммового крючка для определения миллиграммов и их долей не вполне точно, особенно при ромбоидальной форме коромысла, потому что крючок изменяет положение центра тяжести самого коромысла, но эта неточность менее чувствительности весов, что показал мне и прямой опыт, когда я сравнивал (при наибольшей чувствительности весов и без нагрузки) вес 9 миллиграммов, взятых из проверенного разновеса, с весом 9 миллиграммов, определяемым положением крючка.

[2] Потому что при этом изменение может быть неравномерно, а достаточно, чтобы при грузе в 50 граммов на каждом плече длиною в 20 сантиметров была разность температур плеч, равная одному градусу, чтобы произвести в весе разность около 0,0010 грамма.

даже вполне необходимо при исследовании спиртов, потому что нет средства сохранять данную спиртовую смесь долго вполне неизменною. Разные попытки, которые я делал для этой цели, были напрасны, если дело шло о спирте более крепком, чем в 80% веса. Запаять можно было безопасно, но после раскрытия запаянный сосуд был очень неудобен для безопасного извлечения жидкости из этого сосуда. Последнее наблюдение колебаний продолжалось до тех пор, пока колебания не делались малыми, то есть пока дуга, описываемая стрелкой, не была равна 4—5 делениям. Каждое взвешивание продолжалось таким образом не более пяти минут, что зависело от того, между прочим, что грубая нагрузка мне была уже всегда известна заранее. Тотчас после первого взвешивания следовало второе, чтобы не иметь шансов какой-либо перемены в весах.

Чтобы производить поправку каждого взвешивания, нужно было знать каждый раз вес одного кубического сантиметра воздуха. Для этого, как известно, служат формулы:

$$e_1 = e \cdot \frac{1}{1+\alpha t} \cdot \frac{H - {}^3/_8\, QR}{760} \text{ или } ^1$$

$$e_1 = e \cdot \frac{1}{1+\alpha t} \cdot \frac{H}{760} - \frac{3}{5} Z,$$

где e означает вес одного кубического сантиметра сухого воздуха при 0° и 760 мм.; α — коэффициент расширения воздуха при постоянном давлении, t — температура воздуха, H — давление атмосферы, выраженное в миллиметрах высоты ртути по 0°, Q — влажность, отнесенная к 1-це, R — давление водяного пара при температуре t° и Z — весовое количество (в граммах) водяного пара, заключающегося в одном кубическом сантиметре воздуха, что определяется химическим путем. Если объем взвешиваемых тел менее 100 кубических сантиметров, как то было в моих исследованиях, и если условия опытов обыкновенные, то в пределе точности до $^1/_{10}$ доли миллиграмма достаточно знать e с точностью до шестой десятичной (включительно), H с точностью до полумиллиметра, R с точностью до миллиметра, Q с точностью до 0,05, α с точностью до 5-й десятичной, t с точностью до 0°,2 Ц. и Z с точностью до миллиграммов в литре воздуха. В этом пределе постоянные величины суть:

$$e = 0{,}001293$$

$$\alpha = 0{,}00366.$$

R при 15° = 12,7, при 17° = 14,4, при 19° = 16,4, при 21° = 18,5, при 23° = 20,9, при 25° = 23,6.

[1] Вообще вес одного кубического сантиметра влажного газа:

$$e_1 = e \cdot \frac{1}{1+\alpha t} \cdot \frac{(H - QR)\, d + {}^5/_8\, QR}{760},$$

где d означает плотность газа, отнесенную к чистому воздуху. Так как воздух содержит углекислоту, то и нужно, собственно говоря, принять d более единицы, как и старается определить Миллер; но погрешность в определении e, Q и H столь велика, что подобную поправку вводить бесполезно.

ВЕС (В ГРАММАХ) ОДНОГО КУБИЧЕСКОГО САНТИМЕТРА ВОЗДУАХА,
В первом столбце находятся показания барометра в миллиметрах по прямому

t =	14°	15°	16°	17°
742	0,001193	0,001188	0,001183	0,001179
744	0,001196	0,001192	0,001187	0,001182
746	0,001199	0,001195	0,001190	0,001186
748	0,001202	0,001198	0,001193	0,001189
750	0,001206	0,001201	0,001196	0,001192
752	0,001209	0,001205	0,001199	0,001195
754	0,001212	0,001208	0,001203	0,001198
756	0,001215	0,001211	0,001206	0,001202
758	0,001219	0,001214	0,001209	0,001205
760	0,001222	0,001217	0,001212	0,001208
762	0,001225	0,001221	0,001215	0,001211
764	0,001228	0,001224	0,001219	0,001214
766	0,001231	0,001227	0,001222	0,001218

Когда объем взвешиваемого предмета не более 50 кубических сантиметров, тогда с достаточной точностью можно признать $Q = {}^2/_3$, как это видно из исследований Реньо и что признает Миллер в цитированной уже его работе, тогда

$$e_1 = e \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot \frac{H - {}^1/_4 R}{760}.$$

Если чрез H_t означим наблюдаемую высоту столба ртути и если примем (что не ведет в практике к погрешности сколько-либо значительной) температуру ртути равною температуре воздуха t, то

$$H = H_t\ (1 - t \cdot 0{,}0001795)$$

R есть также величина, зависящая от t, а потому, зная прямо наблюдаемую температуру и замечая высоту барометра в миллиметрах, можно уже довольно точно знать вес одного кубического сантиметра воздуха. На основании этого я составил вспомогательную табличку, весьма облегчающую вычисления.

Вообще можно с достаточной точностью принять (когда V не более 50 куб. сант.), что вес 1 куб. сантиметра воздуха при t° Ц. и при наблюденном давлении H

$$e_1 = 0{,}001209 - 0{,}0000048\ (t - 10) + 0{,}0000016\ (H - 740).$$

Предлагаю еще один способ для определения веса одного кубического сантиметра воздуха. Этот способ я употреблял долгое время, много раз сверял результаты его с вышеупомянутым способом и всегда получал совершенно верные, в пределах неизбежных ошибок, результаты. Если известен *истинный* вес P легкого, но объемистого тела и если нам известен его объем, т. е. объем вытесняемого им воздуха, то легко отыскать e_1, зная p—вес этого тела в воздухе, потому что

$$P = p + e_1\left(V - \frac{p}{\eta}\right),$$

ПРИНИМАЯ ВО ВНИМАНИЕ ВЛАЖНОСТЬ И ПОПРАВКУ БАРОМЕТРА
отчитыванию, без поправки на перевод к 0°.

18°	19°	20°	21°	22°	23°
0,001174	0,001170	0,001165	0,001160	0,001156	0,001150
0,001177	0,001173	0,001168	0,001164	0,001159	0,001153
0,001180	0,001176	0,001171	0,001167	0,001162	0,001156
0,001184	0,001179	0,001174	0,001170	0,001165	0,001159
0,001187	0,001183	0,001178	0,001173	0,001168	0,001162
0,001190	0,001186	0,001181	0,001176	0,001172	0,001165
0,001193	0,001189	0,001184	0,001179	0,001175	0,001169
0,001196	0,001192	0,001187	0,001183	0,001178	0,001172
0,001200	0,001195	0,001190	0,001186	0,001181	0,001175
0,001203	0,001198	0,001193	0,001189	0,001184	0,001178
0,001206	0,001202	0,001196	0,001192	0,001187	0,001181
0,001209	0,001205	0,001200	0,001195	0,001190	0,001184
0,001212	0,001208	0,001203	0,001198	0,001194	0,001187

где V есть объем прибора, n удельный вес гирь. Отсюда:

$$e_1 = \frac{P - p}{V - \frac{p}{n}}.$$

Истинный вес должно определить несколькими взвешиваниями и поправить, определив все необходимые данные для поправки на взвешивание в воздухе (т. е. H, Q и t). Вес в воздухе p определяется прямым взвешиванием и при этом не требуется особенно тщательного взвешивания (напр., точно до 1 миллиграмма и без двойного взвешивания), если V гораздо более объема того предмета, для поправки веса которого производится определение. Объем V определяется таким же путем, какой описан для определения воздухоизмещаемости (стр. 45). Вводить поправку на изменение объема с температурою не нужно. Член $\frac{p}{n}$ также можно считать постоянным, потому что p изменяется очень мало; а потому весь знаменатель есть постоянное число.

При моих исследованиях употребляются два таких легких объемистых тела: стеклянный запаянный шар и медный золоченный запаянный же цилиндр. Объем первого при 20° Ц. равен 355,08 кубическим сантиметрам, объем второго = 406,20 куб. сант. Истинный вес первого = 24,9649, второго 83,8950. Оба последние определения суть средние из трех поправленных взвешиваний, при которых содержание влажности в воздухе было определено химическим путем и которых результаты не были различны более как на 0,0008. Потому для первого прибора

$$e_1 = \frac{24{,}9649 - p}{352{,}15},$$

а для второго

$$e_1 = \frac{83{,}8950 - p}{395{,}15}$$

При определении веса одного кубического сантиметра воздуха по этому способу с приборами указанного размера наибольшая погрешность в e_1 не более 0,000005; следовательно, такое определение достаточно для точной поправки, если объем взвешиваемого предмета не более 30—40 куб. сантиметров.

Таким образом, одним из двух способов каждый раз определялся вес кубического сантиметра воздуха, а следовательно и поправка для каждого взвешивания, потому что истинный вес равен

$$p + e_1 (V + V_1 - V_2),$$

где p означает вес в воздухе, V — воздухоизмещаемость пустого сосуда (стр. 45), V_1 — объем жидкости во время взвешивания и V_2 — объем гирь (стр. 65). Для определения V_1 нужно знать емкость сосуда, в котором делано было определение; температуру T, при которой делалось определение объема; температуру t во время взвешивания, которая определялась тотчас после взвешивания по термометру прибора (стр. 63), и сверх того нужно было знать коэффициент расширения взвешиваемой жидкости. Все эти величины достаточно было знать приближенно, а потому для коэффициентов расширения я принял следующие средние величины, извлеченные из данных Коппа и Гильпина:

Крепость спирта в % веса	Сред. приближ. коэфф. расширения
100	0,00106
90	0,00105
80	0,00096
70	0,00094
60	0,00089
50	0,00083
45	0,00080
40	0,00074
30	0,00058

Назовем этот коэффициент чрез k и обозначим чрез v емкость сосуда во время определения объема жидкости (это v определялось каждый раз для вычисления удельного веса по формуле XV, стр. 47 и 64), получим:

$$V_1 = v [1 + (t - T) k].$$

Если температура определения значительно разнилась от температуры взвешивания (например, на 20—30° Ц.), то V_1 значительно разнилось от v. Не принимая во внимание этой разности, можно было делать значительную ошибку в удельном весе.

Поправка температур, то есть показаний термометров, составляет одну из самых существенных принадлежностей большинства точных физико-химических работ. Для этой цели мне служили сличения с моим нормальным термометром и определение положения 0°.

Нормальный термометр сделал мне Гейсслер в Бонне в 1859 году. Система его устройства такая, как во всех термометрах Гейсслера, то есть с внутреннею шкалою из молочного стекла. Эту систему можно

предпочитать обыкновенной, потому что термометрическая трубочка приготовляется самим мастером из стекла желаемого сорта пред самым изготовлением термометра [1] и она получается гораздо более равномерной, чем в обыкновенных термометрах. Ясность при отчитывании, мелкость делений и малая хрупкость делают гейсслеровы термометры весьма практическими. Конечно, точность зависит от выполнения. Мой термометр выполнен со всем совершенством. Деления на шкале равные, градусные, длина градуса около 3,3 миллиметра, каждый градус делен на 10 частей тонкими штрихами. Шкала идет от —18° до +115° Ц. Проверка делений шкалы катетометром показала, что при —12° деление не вполне одинаково с прочими, а в других частях существует совершенное согласие. Так как ниже —10° не делалось сличений, то эта, конечно, случайная погрешность и не оказывает влияния на результаты. В 1859 году, получив готовый термометр, я калибрировал его трубку, хотя г. Гейсслер и уверял, что случайно трубка совершенно цилиндрична, как редко бывает, и что на всей длине не будет разности от калибра, превышающей 0°,05 Ц. Для калибрования шарик термометра был столь охлажден, что остался только самый короткий столб ртути и тогда встряхиванием этот столб отделялся от остальной ртути. В несколько приемов удалось оторвать столбик длиною около сантиметра. Этот столбик передвигался при наклонении термометра и легких ударах, но здесь, конечно, не могло быть и речи о передвижении на равные расстояния. Многократные попытки давали возможность передвигать почти на одинаковые промежутки. После каждой перестановки капли термометр помещался в желобок, достаточно горизонтальный для того, чтобы капля оставалась неподвижною, в чем я убедился, заметив, что положение капли не меняется по прошествии двух часов. При каждом положении капли отмечалось положение ее нижнего конца по делению шкалы, и измерялась длина капли микроскопом, двигающимся в кулисе, посредством проверенного микрометра. Прибор этот сделан мне Саллероном и очень удобен для калибрирований. Оборот винта равен полумиллиметру, число делений круга равно 250, но точность определений не превышает 0,004 миллиметра, что, впрочем составляет менее 0,0004 доли длины капли. Капля таким образом была проведена от —2° до +110° и обратно до —5°. Когда капля приближалась к низким градусам, шарик термометра охлаждался, чтобы дать место движению капли. [2] Когда после двукратной не вполне удачной попытки удалось выполнить все вышеописанное, получилось 48 определений. Наибольшая длина оказалась около 75°, а именно 9,243 миллиметра; наименьшая около при 108°, а именно 9,207°; при 0° длина капли равна 9,228.

Тогда я определил положение постоянных точек: 0° оказался при 0,080, а 99°,702 (давление 751,9 мм) при 99,805, след. 100° при 100,103. Требовалось разделить пространство от 0,080 до 100,103, т. е. 100,023 на 100 частей равнообъемных и определить точки шкалы, соответствую-

[1] Оттого меньше вероятности иметь следы нечистоты в трубке.

[2] Конечно, было бы удобнее калибрировать не вправленную трубочку, но для столь тонких трубочек, как гейсслеровы, это представляет много неудобств.

щие этим объемам. Я поступил следующим образом. Длину капли в разных ее положениях я отнес к средине капли и для этой точки определил по длине капли емкость одного деления (градуса) шкалы, приняв емкость одного деления при 0° за единицу. Таким образом я начертил кривую; на оси абсцисс отложены были деления шкалы, ординаты составляли те доли, которые показывали разность емкости одного деления шкалы (одного градуса шкалы) от единицы. Взяв площадь (графически: масштаб длины в 5 раз превышал длину термометра, а масштаб для ординат был взят: 1 миллиметр равнялся 0,00001) между 0,08 и 100,103, я определил, что длина одного истинного градуса равна 1,000623, принимая длину градуса при 0° за единицу. Тогда получилась возможность сделать все поправки: от 0,080 отложены площади, равные $^1/_{20}$, $^2/_{20}$, $^3/_{20}$ .... долям всей площади, т. е. площади в 5,003115; 10,00623; 20,01246 и т. д., и определены были абсциссы, соответствующие ординатам, замыкающим эти площади. При большом масштабе изображения и при отсутствии той части площади, которая соответствует единице емкости, это определение представляет совершенно достаточную точность и не вводит никаких новых ошибок, кроме тех погрешностей, которые свойственны этого рода наблюдениям. Разделив, таким образом, трубку на части, равные по емкости и равные кратному числу градусов, я определил те поправки, которые должно было ввести в показания моего термометра при его тогдашнем состоянии (0° при 0,080), напр., при 0° поправка — 0,080, при 5° поправка — 0,073, при 10° — 0,066, при 15° — 0,059, при 20° — 0,050 и т. д. Из этого оказалось, что поправка на калибр нигде не превышала 0,°042 и что большая часть поправки приходилась на перемену постоянных точек. Так составленная таблица дала возможность каждый раз делать поправку на показание нормального термометра, если известно было положение 0°. Напр., в последнее время положение 0° было при 0,500, а потому поправка при 0° = —0,500, при 5° = —0,493, при 10° = = —0,486 и т. д.

Отчитывание показаний нормального термометра производилось каждый раз трубою моего катетометра, и притом нить его ставилась на $^1/_3$ (мениска) ниже верхней точки мениска.

Такой способ отчитывания устраняет не только паралактическую погрешность, но и нагревание при приближении наблюдателя; кроме того он дает возможность точно отчитывать на глаз двадцатые доли, т. е. доводить точность отчитывания до 0°,005, тогда как простым глазом с уверенностью можно различать не более как 0°,03. Если определялись температуры ванн, то ванны всегда наливались доверху, и термометр опускался по возможности весь в ванну. Если не было возможности делать этого, то делалась поправка на температуру столба ртути, выдающегося из ванны. Эта поправка, как известно, равна

$$+ n\,(T - t)\,0{,}000153,$$

где n означает число градусов, занимаемых столбом ртути, находящимся вне ванны, T — означает температуру, показываемую самым термометром, t — температуру выдающегося столба ртути или температуру воздуха около его средины и 0,000153 есть кажущийся коэффи-

циент расширения ртути. Испытания показали мне, что эта формула дает поправку вполне точно. Каждый раз, когда нужно было точное сведение о температуре ванны или жидкости, делалась эта поправка.

Оканчивая описание нормального термометра, укажу ту постепенность, которой следовала у него перемена в 0°.

16 сентября	1859 г.	полож. 0°	было при	0,080;	полож. 100°	при 100,103
— октября	—	»	»	0,095	100°	—
15 февраля	1860	»	»	0,200	100°	—
26 апреля	—	»	»	0,335	100°	—
4 января	1861	»	»	0,505	100°	100,110
5 марта	1863	»	»	0,500	100°	—
4 мая	—	»	»	0,500	100°	—
4 июля	—	»	»	0,500	100°	—
17 апреля	1864	»	»	0,500	100°	—

Некоторые из промежуточных определений (не записанные особо), которые я в свое время сличал с предшествующими, показывают, что постепенность эта вполне сохранилась. Ныне все остается 0°,500.

Термометры, которые употреблялись в моей работе, сличались с нормальным в ваннах разных температур, с соблюдением того условия, чтобы шарики сличаемых термометров стояли рядом, чтобы температура ванны была возможно долго постоянна и чтобы перемена температуры не была более 0°,05 Ц. Сличения производились при наибольших и наименьших показаниях термометров. Сличение термометров при приборах для удельного веса представляло мне долго большие трудности, потому что требовало ванн, очень долго удерживающих постоянную температуру, чтобы температура жидкости в сосуде сделалась одинаковою с температурою ванны. Но впоследствии нашлось средство скоро достигать точного результата. Пустой сосуд, с открытыми пробками и с каучуковой трубкой, надетой на одно из горлышек, помещался в ванну, пока не принимал приближенно ее температуру, тогда свободное горло опускалось в жидкость ванны, а из каучуковой трубки высасывался воздух, чрез что жидкость ванны вливалась внутрь прибора. Тогда прибор укреплялся, и тотчас же наблюдалась температура его термометра.

Таким образом, с помощью постоянных величин и наблюдений над переменными величинами, определялся каждый из приводимых далее удельных весов. Чтобы сделать обзор всех приемов, напомним, что все определение состоит из двух главных действий: определения объема при данной температуре и взвешивания. Объем определяется по наблюдению:

1) Деления трубочки (или двух), соответствующего нижней части мениска.

2) Высоты мениска.

3) Температуры жидкости (и ванны).

4) Температуры воздуха около средней части термометра. Определение этих величин служит для указания температуры и объема

жидкости при помощи постоянных величин, заранее определенных для каждого прибора. Из сказанного ранее понятен весь способ этого определения.

Для определения истинного веса производилось:

5) Уравновешивание прибора грузом или первое взвешивание.

6) Определение температуры жидкости во время взвешивания.

7) Второе взвешивание, то есть замена прибора гирями и, наконец,

8) Определение высоты барометра или взвешивание сосуда, служащего для определения веса одного кубического сантиметра воздуха.

Из этих данных находился сперва истинный объем, потом истинный вес жидкости; первый делился на второй, и получался уд. вес жидкости при той температуре, при которой измерялся объем.

Так получены все мои данные. Следовательно, они *исправлены на расширение стекла, неправильность термометров, на неодинаковость объемов, на объем мениска, на неточность гирь и весов и на взвешивание в воздухе, а отнесены к воде при наибольшей ее плотности.*

Затем остаются еще некоторые погрешности, на которых теперь и остановимся.

При определении удельного веса, при низких и высоких температурах, должно вводить поправку на различие в температурах главной массы жидкости и той части ее, которая, находясь в верхних частях трубки GH, имела температуру, более близкую к обыкновенной, чем ванна. Эта поправка, впрочем, столь мала, что ее можно было производить приблизительно. Малость этой поправки зависит от двух причин: от близости температур, при которых были производимы мои исследования, к обыкновенной и от того, что объем жидкости, заключающейся в трубке GH, ничтожен, сравнительно с остальною массою жидкости.

Как велика упомянутая погрешность? Решим этот вопрос о поправке уд. веса на неравномерность температуры в возможно более общей форме. Пусть P вес жидкости, которой объем мы считаем (по предварительным определениям) равным V, принимая, что вся жидкость и весь сосуд имеют температуру T°.

Из этих данных найдем, что удельный вес при температуре T° равен:

$$S = \frac{P}{V}.$$

Это будет не верно, если часть жидкости, а именно объем ее, равный W, имеет температуру t°. Найденное нами S должно исправить. Истинный уд. вес будет $= S + x$, где x означает поправку найденного удельного веса. Чтобы найти эту поправку, должно знать коэффициент расширения сосуда α и коэффициент расширения жидкости k. Если они известны, то будет известен объем, который заняла бы жидкость объема W, если бы имела температуру T°, а не t°. Этот объем равен:

$$W\,[1 + (T - t)\,k],$$

Объем той части сосуда, в которой была жидкость, был бы

$$W\ [1 + (T - t)\ \alpha],$$

а потому при определении объема V в предыдущей формуле мы ошиблись на

$$W - W\ [1 + (T - t)\ (k - \alpha)],$$

откуда и следует, что истинный уд. вес при T° будет:

$$S + x = \frac{P}{V - W + W\ [1 + (T - t)\ (k - \alpha)]} = \frac{P}{V + W\ (T - t)\ (k - \alpha)}.$$

Если W значительно меньше V, то разлагая в строку и пренебрегая величинами второго порядка, получим:

$$S + x = \frac{P}{V} - \frac{PW\ (T - t)\ (k - \alpha)}{V^2};$$

или, так как $\frac{P}{V} = S$, то и выводим, что поправка удельного веса

$$x = S\,\frac{W}{V}(t - T)\ (k - \alpha).$$

Если возьмем один из наших приборов, напр., E, и предположим, что определения делаются при T° = 0, что температура жидкости во всей верхней половине (чего не будет при опыте) трубочки GH равна даже 20° и, наконец, предполагая, что имеем безводный спирт, то найдем, что поправка, при этих самых невыгоднейших условиях, равна:

$$x = 0{,}8 \cdot \frac{0{,}008}{25{,}5} \cdot 20 \cdot 0{,}00104 = 0{,}000005;$$

потому что емкость верхней половины трубочки GH не более 0,008, а коэффициенты $\alpha = 0{,}000025$, $k = 0{,}00106$.

Итак, вышеупомянутая погрешность столь ничтожна, что она находится далеко в пределах ошибок наблюдений; в действительности же она будет еще меньше, потому что при 0° трубочка GH вся по горлышко окладывалась льдом или снегом; при температурах же 10° и 30°, при которых также делались определения, эти поправки не более 0,000002.

Зная приблизительно емкость трубочки GH для каждого из моих приборов, я и вводил поправку, чтобы не было по возможности даже самых малых постоянных ошибок, которые всего более вредят точности выводов, чем непостоянные ошибки, которые исчезают при интерполировании.

Этой незначительной поправкой кончается ряд поправок, которые я мог ввести в величины, мною определяемые. Остаются, конечно, еще сверх того неточности или погрешности, отчасти неизбежно связанные с природою самого способа определения, а отчасти такие, которые нет возможности исправить, по недостатку точных сведений о природе некоторых явлений. К последнему ряду погрешностей принадлежит сжатие, происходящее в жидкостях от действия на них стенок прибора и от действия свободной поверхности. Существование этого сжатия несомненно à priori, но на факте оно не измерено и даже еще не доказано

надлежащим образом. Несогласие явлений волосности с законом обратной пропорциональности высот с радиусом трубок весьма сомнительно, хотя это утверждают Артюр, Беде, Плато и многие другие. Сомнение возбуждается тем, что эти наблюдатели не определяли своих погрешностей наблюдений и из изучения их работ можно вывести, что замеченные ими несогласия с законом находятся в пределах неизбежных погрешностей, зависящих от неточности определения радиусов, высот, температур и природы жидкостей. Занимаясь явлениями капиллярности года четыре тому назад, я обратил внимание на этот вопрос и не нашел никакого отступления от вышеупомянутого закона, хотя мои способы определения были гораздо лучше, чем большей части наблюдателей волосных явлений. Сущность этого вопроса состоит в том: измеримо или неизмеримо мал слой жидкости, сгущающейся на поверхности твердого тела. Теория принимает слой неизмеримо малым и выводит результаты, согласные с действительностью, что отвергается последователями мнения об измеримости этого слоя. Что касается до опытов с прилипанием жидкости к твердым телам, то определения этого рода весьма сомнительны по невозможности иметь столь хорошо смачиваемые поверхности, как внутри капиллярных трубок. Определение удельных весов могло бы разрешить вопрос. Если бы слой сжатой жидкости был измерим и если бы сгущенная на стенках жидкость представляла хотя в пятой десятичной разность в уд. весе от несгущенной части, то можно было бы открыть разность по разным определениям уд. веса, потому что нет сомнения в разности сгущения, производимого хотя бы стеклом в воде и в спирте. Решим вопрос об этом определении. Пусть даны два сосуда, назовем их первым и вторым. Пусть первый имеет объем V_1, второй V_2, поверхность (внутренняя) первого O_1, второго O_2 в кв. сантиметрах. Толщина сгущенного слоя воды n (в сантиметрах), плотность $1 + a$, если 1 есть плотность воды. Толщина сгущенного слоя спирта пусть будет m, плотность $d + b$, если d есть плотность спирта. Температуру считаем постоянною и для простоты вычислений именно такою, при которой даны удельн. веса, следовательно около 4° Ц. Если в первый сосуд нальем воду, то около поверхности сосуда сгустится объем, равный $O_1 \cdot n$; вес этого слоя будет $O_1 n \cdot (1 + a)$. Объем остальной влитой воды будет $V_1 - O_1 n$; вес ее $= V_1 - O_1 n$, следовательно вес влитой воды:

$$V_1 - O_1 n + O_1 n(1 + a), \text{ или } V_1 + O_1 n \cdot a.$$

Точно так же найдем, что вес влитого спирта равен:

$$V_1 d + O_1 \cdot m.\ b;$$

следовательно, по наблюдению в первом сосуде, получим удельный вес:

$$\frac{V_1 d + O_1 m \cdot b}{V_1 + O_1 n \cdot a};$$

или, зная, что члены, заключающие O_1, m, n, a и b малы, то удельный вес получим равным:

$$d + \frac{O_1}{V_1}(mb - dna).$$

Для второго сосуда также получим удельный вес спирта:

$$d + \frac{O_2}{V_2}(mb - dna).$$

Разность определений в обоих сосудах будет:

$$\left(\frac{O_1}{V_1} - \frac{O_2}{V_2}\right)(mb - dna).$$

Итак, чем больше будет разность в отношениях поверхностей сосудов к их емкостям, тем больше должны отличаться удельные веса. Боме, Робен и особенно Густав Розе [1] обратили давно на это внимание; последний даже прямым опытом подтвердил изменение удельного веса с увеличением отношения поверхности к объему (взяв твердые тела различной величины: кристаллы и порошок). Этот вывод я желал проверить над моими исследованиями удельных весов разных жидкостей и потому сличил результаты тех определений, в которых были для одной и той же жидкости употреблены разные сосуды. Из ряда моих прежних определений нашлось много таких определений; в нынешних исследованиях нашлось также до 15-ти определений, которые могли служить для сравнения. Чтобы делать эти сравнения, я приближенно определил отношения $\frac{O}{V}$ для каждого сосуда и получил для сосуда A отношение 2,1; для B 2,3; для C 3,2, для D 2,3 и для E 1,8. Для каждой пары определений удельного веса найдена была разность удельных весов (приведенных к одной температуре), она не превышала 0,00006. Эта разность была разделена на разность отношений $\frac{O_1}{V_1}$ и $\frac{O_2}{V_2}$. Таких определений составилось 42, каждое определение давало

$$mb - dna,$$

и если бы эта величина не имела реального значения, то получилось бы среднее число, изъятое от неизбежных погрешностей наблюдения. Среднее из 42 определений получилось — (минус) 0,0000023. Когда же я взял только одни определения спиртов, то получил среднее значение mb — dna равным + 0,0000008. Итак, если и есть погрешность от сжатия на поверхности сосудов, то она весьма мала. Судя по приведенному числу для спиртов, поправка уд. веса будет около + 0,000002, что входит далеко в пределы погрешностей наблюдения.

Полученные вышеописанными способами удельные веса заключают погрешности. Определим сперва их наибольшее значение для наших опытов.

Наибольшую погрешность взвешивания, при тех предосторожностях, какие были приняты при каждом взвешивании, нельзя считать больше 0,0003 грамма, потому что ни однажды не получалось при многих взвешиваниях большей разности. Среднюю же погрешность взвешивания нельзя считать выше 0,0001.

---

[1] Poggendorff's Annalen, LXXIII—1, LXXV — 403.

Наибольшую погрешность в отчитывании объемов нельзя допустить выше 0,2 деления трубочки, средняя погрешность этого рода конечно не более 0,07 деления, потому что десятые доли одного деления столь ясно различаемы в трубу, что в них никак нельзя ожидать ошибки.

Погрешность в температурах различна для разных определений. Для постоянных ванн, например, для ванн в 0° и около 15°, эту погрешность нельзя считать выше 0°,02, средняя же погрешность не более 0,01°; потому что отчитывание было ясно и показания не сопряжены с грубыми ошибками. Для температур около 30° и 10° погрешность в температуре едва ли выше 0,05° Ц.

Изменение удельного веса с температурой для спиртов от 30 до 60% веса можно принять средним числом равным 0,00075, а от 60 до 100% = 0,00083. На основании этого, по формуле IX, вычисляем для трех приборов C, D, и E наибольшую и среднюю погрешность в удельном весе разных спиртов для определений при 0° и 15° Ц.

	Сосуд C		Сосуд D		Сосуд E	
	Погрешности уд. веса		Погрешности уд. веса		Погрешности уд. веса	
	Наибольшая	Средняя	Наибольшая	Средняя	Наибольшая	Средняя
Для спиртов от 30 до 60% . .	0,000079	0,000029	0,000045	0,000018	0,000034	0,000014
Для спиртов от 60 до 100% . .	78	28	46	18	35	14

В этих именно сосудах и производилось большинство определений.

Сравнение получаемых результатов дает второе средство к определению переменных погрешностей. В начале работы все почти мои определения были производимы по крайней мере в двух приборах, которые ставились или рядом в ванну, или один вслед за другим. Делая все поправки, нужные для сличения, я не получал *никогда* в результате удельных весов, различающихся более как на 0,00008. [1] Большинство же результатов было согласно в пятой десятичной, и разность замечалась только в шестой. Так, напр., первая порция, собранная 24 июня 1863 года при перегонке долго стоявшей смеси извести со спиртом почти безводным, имела удельный вес в сосуде D 0,790344 при 19°,10, в сосуде E 0,790389 при 19°,05. Переводя последнее определение к 19°,10, получим число 0,790347; разность не превышает 0,000003.

При определении удельного веса безводного спирта, на что я обратил свое внимание с самого начала, окончательный вывод составлен из 4-х определений, не различающихся более как на 0,000018. Из этой близости получаемых результатов и из того, что замечаемые разности находятся далеко в пределе теоретически возможных погрешностей, можно вывести заключение о степени доверия к результатам, добытым вышеописанными способами.

---

[1] Первоначально, не знавши еще вполне свойств безводного спирта, я получал разности, достигавшие до 0,00028, но когда принял предосторожности против притягивания влажности во время наполнения сосудов, — таких больших разностей никогда не было.

ОПЕЧАТКИ

Стр.	*Строка*	*Напечатано*	*Следует читать*
81	19 сверху	0,78972 $\left(\frac{t20°}{4°}\right)$ Ц	0,78972 $\left(\frac{20°}{4°}\right.$ Ц$\left.\right)$

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

О БЕЗВОДНОМ СПИРТЕ [1]

Сравнивая исследования о безводном спирте, мы встречаем значительные разноречия.

Ловиц получил в 1795 году безводный спирт через повторенную перегонку самого крепкого спирта (удельный вес 0,816 $\frac{16°}{16°}$ Р.), стоявшего с таким количеством (2—3 раза по весу более, чем спирта) прокаленного чистого поташа, чтобы спирт только смачивал эту соль. Ловиц вел перегонку весьма осторожно, так чтобы дестиллат собирался медленно, по каплям, отбирал первые порции перегонки и уже после вторичной операции получил спирт удельного веса 0,791 при $\frac{16°}{16°}$ Р. Следующие перегонки даже при долгом стоянии с солью не изменили этого удельного веса. Полученный спирт Ловиц осторожно перегнал в отдельности и заметил, что разные порции имеют тот же удельный вес, из чего и заключил о безводности полученного им спирта. Повторяя опыт Ловица по возможности с соблюдением всех его приемов, я убедился в совершенной точности его наблюдений, потому что получил спирт удельного веса:

$0{,}78972 \left(\frac{20°}{4°}\right)$ Ц. . . . . n° 1

и

$0{,}78980$ » » 2

По данным Ловица: 0,791 при $\frac{16°}{16°}$ Р., выходит, что его спирт имеет удельный вес $0{,}7899 \frac{20°}{4°}$ Ц. Но такой спирт нельзя считать безводным, потому что может быть получен спирт меньшего удельного веса.

Соссюр, установивший состав безводного спирта, получил безводный спирт посредством двукратной дробной перегонки очень крепкого

[1] Мои исследования над безводным спиртом были сделаны весной и летом 1863 года. При определениях удельного веса чаще всего приходилось иметь ванны с температурой около 20°, а потому, для удобства сравнения, все удельные веса, кроме тех, при которых стоит температура, даны при температуре 20° Ц., принимая воду при 4° за 1. Если удельный вес был определен при температуре t°, то удельный вес при 20° находился по выражению $D + (20 - t)\ 0{,}000846$, где 0,000846 означает изменение удельного веса на 1° Ц., выведенное из определений Коппа, которые в этом отношении очень близки к истине.

спирта с половинным противу его весом хлористого кальция. Соссюр дает [1] безводному спирту удельный вес 0,792 при $\frac{16°}{16°}$ Р., что соответствует 0,7909 при $\frac{20°}{4°}$ Ц.

Результаты Мейснера $\left(0{,}791\ \frac{20°}{20}\text{ Ц.} = 0{,}7899\ \frac{20°}{4}\text{ Ц.}\right)$, Рихтера $\left(0{,}792\ \frac{20°}{20}\text{ Ц.} = 0{,}7909\ \frac{20°}{4}\text{ Ц.}\right)$, Гe-Люссака $\left(0{,}7940\text{ при }\frac{15°}{4}\text{ Ц.} = 0{,}7898\text{ при }\frac{20°}{4}\text{ Ц.}\right)$ весьма близки к определению Ловица, хотя эти наблюдатели для обезводнения спирта употребляли другие средства, а именно хлористый кальций и негашеную известь.

Дюма и Буле [2] дали для безводного спирта, полученного чрез многократную перегонку с хлористым кальцием, удельный вес 0,7915 при 18° Ц. Неизвестно, впрочем, при какой температуре вода принята ими за 1. По всей вероятности также при 18° Ц. Тогда этот удельный вес с поправкой на взвешивание в воздухе = 0,78903 при $\frac{20°}{4°}$ Ц.

Гувенен и Делезенн дают для безводного спирта числа опять другого рода: Гувенен [3] — 0,79364 при $\frac{16°}{10°}$ Р., или 0,79325 при $\frac{20°}{4°}$ Ц., а с поправкой на взвешивание в воздухе 0,79348 $\frac{20°}{4°}$ Ц. Делезенн дает числа, из которых выводится, что при $\frac{20°}{0°}$ Ц. его безводный спирт имеет удельный вес 0,79370, что равно 0,79361 при $\frac{20°}{4°}$ Ц. Оба эти числа довольно близки и, повидимому, получены с надлежащими предосторожностями, что возбуждает сомнение в верности ловицовского и других с ним сходных чисел.

Л. Гмелин приготовил Мунке безводный спирт для его определений над расширением спирта. [4] Мунке дает этому спирту удельный вес 0,8062 при $\frac{0°}{4°}$ Ц. Пользуясь его же определениями расширения спирта, находим, что при $\frac{20°}{4°}$ удельный вес безводного спирта Мунке = =0,7893. Это число уже значительно менее чисел Ловица и многих других; впрочем, кажется, и в нем должно сделать поправку на взвешивание в воздухе, тогда получим 0,7895 при $\frac{20°}{4°}$ Ц.

Из новейших наблюдений наиболее обращают на себя внимания следующие:

---

[1] Th. Saussure. Gilbert's Annalen. 1808. T. 29.
[2] Dumas et Boullay. Annales de Chimie et de Physique. T. XXXVI. p. 297.
[3] Gouvenain. Table exacte de la pesanteur spécifique de mélanges d'alcool et d'eau. Dijon. 1825. Bulletin des sciences de Férrusac. 1827. стр. 147.
[4] Muncke. Gehler's Physikalische Wörterbuch. T. X, 1841, p. 924.

Пьерр [1] в своем исследовании над расширением жидкостей, делал определение и для безводного спирта и нашел, что безводный спирт имеет при $\frac{0°}{4°}$ Ц. удельный вес 0,81508. Пользуясь его же данными над расширением спирта, получим, что при $\frac{20°}{4°}$ удельный вес безводного спирта равен 0,79777. Это число весьма сомнительно даже при простом сличении с данными других наблюдателей.

Копп, [2] занимаясь тем же предметом, как и Пьерр, дает для безводного спирта при $\frac{0°}{0°}$ удельный вес 0,80950, что соответствует, судя по его данным для расширения спирта при $\frac{20°}{4°}$ Ц., удельному весу 0,79277 (с поправкою на взвешивание в воздухе).

Результаты Фоунса и Дринкуотера, столь согласные относительно смесей спирта с водою, согласны и относительно безводного спирта. Первый дает число 0,7938 при $\frac{60°}{60°}$ Ф., второй 0,793811 при $\frac{60°}{60°}$ Ф. Переводя эти данные к $\frac{60°}{4°}$ Ф. и делая поправку на взвешивание в воздухе, получим числа 0,79334 и 0,79335, а пользуясь данными Коппа для расширения безводного спирта, получим при $\frac{20°}{4°}$ Ц. удельные веса 0,78959 и 0,78958. Опять пара чисел весьма близких между собою, полученных почти единовременно, как и числа Гувенена и Делезенна, но весьма различных от данных этими последними. Числа Фоунса и Дринкуотера очень близки к числу, данному Мунке.

Пулье, [3] желая узнать, которое из чисел — данное Ге-Люссаком или данное Пьерром — ближе к истине, определил несколько порций безводного спирта, перегнанного Фреми, и нашел числа, столь близкие к выводу Ге-Люссака (0,7947 при $\frac{15}{15}$ Ц. или 0,7898 при $\frac{20°}{4°}$ Ц.), что принимает этот вывод за вернейший.

Баумхауер также делал исследование над безводным спиртом и нашел удельные веса 0,79407 и 0,79415 при $\frac{15°}{4°}$ Ц.; принимая среднее 0,7941, найдем, пользуясь его данными для расширения, что при $\frac{20°}{4°}$ Ц. удельный вес безводного спирта = 0,7899, число совершенно одинаковое с Ловицом.

Не привожу целого ряда других определений удельного веса безводного спирта, потому что они и менее известны и находятся в пределах вышеприведенных чисел.

Достаточно сличить эти результаты, чтобы быть в нерешимости относительно первого вопроса, который нужно разрешить, приступая

---

[1] Pierre. Annales de Chimie et de Physique (3) XV — 325.
[2] Kopp. Poggendorff's Annalen LXXII — 1.
[3] Pouillet. Mémoires de l'Acad. des sciences de l'Inst. de France, XXX, стр. 424.

к исследованию сжатия, происходящего при смешении спирта с водою. Избирая даже одни лучшие результаты, замечаем разности, которые могут оказать значительное влияние на положение точки наибольшего сжатия, а потому, приступая к исследованию этого вопроса, я начал с того, что старался получить спирт, в безводности которого был бы уверен, и потом стремился объяснить те значительные разноречия, которые замечаются в результатах разных исследователей этого вопроса.

Для моих работ служил хлебный спирт, пятнадцать ведер которого, крепостью в 71,6% (веса), были сперва перегнаны в обыкновенном кубе, служащем для получения перегнанной воды. Эта перегонка была сделана в химической лаборатории Института инженеров путей сообщения. Спирт, служивший для этого, был получен г. академиком Купфером и мною из казенного склада, по обязательному распоряжению г. директора департамента неокладных сборов. При первой перегонке было прибавлено к спирту небольшое количество извести и едкого натра для удержания кислот и для разложения эфиров, могущих находиться в неочищенном спирте. Первые продукты перегонки, а именно первые 10 ведер, имели крепость от 86 до 75 процентов веса. Остальная масса спирта была слабее и менее чиста, потому что перед ее отгонкою прибавлена была вода, которая позволила перегоняться сивушному маслу в гораздо более значительных количествах, чем в первой части перегонки, не имевшей характерного запаха хлебного вина. Предварительные испытания, показания Дринкуотера и дешевизна материала заставили меня для дальнейшего отнятия воды употребить негашеную известь предпочтительно перед другими материалами: поташом, хлористым кальцием (Соссюр, Делезенн, Ге-Люссак и др.), прокаленным медным купоросом и др.

Для дальнейших перегонок служил спиртовой куб химической лаборатории артиллерийской академии. Этот куб снабжен дефлегматором и окружен паровой ванной, что и дало возможность скорее, чем в простом кубе, дойти до отнятия воды. Обязательность академического начальства и моего друга Л. Н. Шишкова, управляющего лабораторией, дали мне возможность этим путем значительно сократить время работы. Считаю здесь необходимым заметить, что старался обрабатывать сразу большое количество спирта не только для того, чтобы иметь достаточный для работы запас спирта, но также и для того, чтобы иметь возможность при обработке больших количеств отдельно исследовать разные порции перегонки, что могло дать указание на чистоту получающегося продукта.

В вышеупомянутом кубе сделано было шесть перегонок при содействии лаборанта Г. В. Васильева. Перечислю цель и результаты каждой из этих шести перегонок.

Первая перегонка была сделана без подмесей, в надежде очистить спирт дефлегмациею. Получено было в первых порциях около 8 ведер спирта, имеющего среднюю крепость около 86% веса. Последняя часть спирта была слабее и имела еще сивушный запах, а потому для дальнейшей обработки и не была употреблена.

Вторая перегонка была произведена со свежепрокаленным углем, над частью которого спирт перемешивался и стоял двое суток. Цель этой перегонки — отнять могущий заключаться сивушный спирт. Осторожная перегонка 8 ведер дала немного более 6 ведер спирта крепостью от 90 до 80 весовых процентов. При этой перегонке в самом начале, при самом холодном состоянии дефлегматора, было собрано два литра первой порции перегонки. Этот спирт имел крепость 90,7% веса. Он был впоследствии отдельно подвергнут перегонке с известью по тому способу, который далее будет описан.

Троекратной перегонкой получен из первых его порций безводный спирт, совершенно одинаковый с тем, который получен из остальной массы, что видно по 3-м определениям удельного веса.

Третья порция перегонки	0,789463	. . . n° 3
Четвертая порция перегонки . .	0,789448	. . . 4
Третья порция особой перегонки .	0,789438	. . . 5

Это показало мне, что в хлебном спирте не содержится вещества, не соединяющегося со щелочами (и углем) и более летучего, чем обыкновенный спирт. Этот опыт показал также, что способ извлечения безводного спирта не дает возможности оставаться в нем и другим спиртам, более трудно летучим, чем обыкновенный спирт, потому что иначе в последних порциях заключался бы этот спирт в большем количестве, чем в первых, или обратно. Смешав почти безводный спирт с $\frac{1}{50}$ частью по весу чистого амилового спирта и перегнав его сперва с углем, потом с едким кали и известью, а наконец с одной известью, я убедился (5-ью определениями удельного веса от n° 6-го до n° 10-го), что полученный спирт при способе получения, употребленном мною, не содержит такого количества сивушного спирта, которое имело бы хотя малейшее ощутимое влияние на удельный вес. Если бы в массе спирта заключалось хоть 0,05% сивушного спирта (удельный вес при $\frac{20°}{4°}$ =0,8103), то и тогда полученный спирт показывал бы ощутительную разность при определении удельного веса.

Третья порция перегонки . . .	0,789462	. . . . n° 6
Четвертая » » . . .	0,789452	 7
Пятая » » . . .	0,789458	 8

Первые две и две последние порции были собраны и вновь перегнаны с известью:

Вторая порция . . .	0,789473	. . . . . n° 9
Третья » . . .	0,789445	 10

Третья перегонка была произведена над одним пудом негашеной, возможно чистой, извести и 3—4 фунтами основного хлористого кальция. Предварительно спирт стоял над этой смесью часов тридцать и

был слабо нагрет. Перегонка была ведена с возможной медленностью. Первые 5 ведер (в две перегонки, потому что куб не вмещал всего количества извести и спирта) имели среднюю крепость около 94% веса. Для извлечения остальной массы спирта должно было прибавить воды; полученный при этом спирт более не употреблялся для исследования.

Эта перегонка показала, что отнятие воды совершается приближенно по паям, что известь реагирует почти вся. Действительно, 1 пуд или 16,4 кило извести могут удержать пайное количество воды, около 5,3 кило воды, а в 6,2 ведрах употребленного 87% спирта (то есть в 63,3 кило) заключалось 8,2 кило воды, из них удержано было известью 5,2 кило, перешло в первый дестиллат около 3,0 кило воды. Малое количество взятого хлористого кальция нельзя было вводить в расчет.

Четвертая перегонка была сделана с 5 ведрами (в два приема) 94% спирта, стоявшего в кубе над пудом извести два дня. Отобрано было около $4^1/_4$ ведер спирта, имевшего крепость от 97 до 98,5 процентов веса. Сперва перегонялся спирт более крепкий, потом пошел слабее, потом снова более крепкий.

Эта перегонка указала всю трудность отнятия последних порций воды.

Пятая перегонка над новым количеством извести, которой взято было опять около пуда, дала спирт от 99% веса до 99,9% (эти измерения деланы были спиртомером Грейнера). Опять сперва перегонялся более слабый спирт, потом более крепкий. Такого спирта получилось менее 4-х ведер.

Шестая перегонка была произведена над пудом извести в один прием, после того как спирт стоял 2 ночи над известью. Взят был спирт в 99,4%. Все скрепы куба были тщательно очищены, свинчены и замазаны. К холодильнику приставлена герметически изогнутая трубка, вправленная в пробку, входящую в приемник (бутыль). В этой пробке была вставлена другая трубка, кончающаяся трубкою с хлористым кальцием, что дало возможность устранить доступ влажности воздуха. При этой перегонке получено восемь порций, каждая немного более $^1/_2$ ведра. Как только приемник наполнялся, его заменяли скорее новым, и отнятый запирался стеклянной пробкой, хорошо пришлифованною.

Проба грейнеровым спиртомером крепости третьей порции показала, что этот спиртомер неверен, потому что (после поправки на температуру) прибор показал крепость 100,3% веса.

Этим закончены были перегонки в большом виде, потому что в большом составном снаряде невозможно сделать всех скреплений совершенно герметическими. Остальные испытания и перегонки производились в малом виде.

Первоначально был определен, уже моим прибором со всеми предосторожностями и поправками, удельный вес всех восьми порций. Для удобства сравнения удельные веса переведены к температуре 20° Ц.

Первая	порция	имела	удельный	вес	при	$\frac{20°}{4°}$	0,79240	n° 11
Вторая	»	»	»	»	»	»	0,79210	12
Третья	»	»	»	»	»	»	0,79182	13
Четвертая	»	»	»	»	»	»	0,79081	14
Пятая	»	»	»	»	»	»	0,79069	15
Шестая	»	»	»	»	»	»	0,79002	16
Седьмая	»	»	»	»	»	»	0,78973	17
Восьмая	»	»	»	»	»	»	0,78985	18

Последняя порция была несколько мутна от переброшенной извести.

Для дальнейших исследований служили мне преимущественно порции 7-я и 8-я, а под конец исследования и порция 6-я, которую я отдельно перегнал над значительным количеством извести в большой колбе и получил (отбросив первую часть перегона) спирт в двух порциях, имевших удельный вес:

0,78970 и 0,78948 при $\frac{20°}{4°}$ Ц. . . . . n° 19 и 20

Для испытания окончательного отнятия воды, испробованы были многие средства; но, прежде чем описывать эти опыты, должно заметить, что при самом приступе к работе и при дальнейшем ее ходе мне удалось заметить несколько обстоятельств, которые оказали существенное влияние на ее исход; они дали возможность объяснить некоторые несогласия в замеченных результатах относительно удельного веса безводного спирта. Оттого-то заметкою о них и хорошо начать описание моих работ.

Прежде всего меня поразил тот факт, который кажется еще никто из работавших с безводным спиртом не имел в виду, — а именно, что первые порции перегонки имеют удельный вес более последующих. При первых сделанных мною перегонках крепкого спирта с известью, можно было полагать, что первые порции содержат больше воды, чем следующие потому, что в кубе, хотя и запертом пробкой, остается влажный воздух, что извести взято было недостаточно, что спирт не только покрывал известь, но уровень его был выше извести, а потому испарение происходило сперва с поверхности, то есть из спирта, содержащего воду. Можно было также объяснить себе это явление тем, что известь отнимает воду от спирта сильнее при температуре кипения спирта, а потому первые порции суть те, которые не подверглись действию всей поглощающей способности извести. Конечно, и эти обстоятельства имеют влияние на содержание воды в разных порциях, но из последних перегонок, особенно из точного определения удельного веса разных порций, стало ясным, что не одни вышеуказанные обстоятельства определяют это явление. Чтобы уяснить замеченное явление, сделана была перегонка отдельно первой порции (удельный вес 0,79240) в колбе, соединенной с холодильником и приемником герметически,

В приемник была проведена трубка с хлористым кальцием, для доступа сухого воздуха. При перегонке были собраны 4 порции равного объема, в колбе осталось почти столько же, сколько было и в каждой порции. Удельные веса получились:

Первая часть . .	0,79253	при $\frac{20°}{4°}$ Ц.	. . . .	n° 21
Вторая » . .	0,79242	» »	. . . .	22
Третья » . .	0,79238	» »	. . . .	23
Четвертая » . .	0,79236	» »	. . . .	24

Эти числа убеждают, что и без извести в хорошо запертом сосуде явление повторяется примерно в том же виде, как замечено было при перегонке больших порций.

Указанное явление, как сделалось мне известным потом, было замечено уже Земмерингом,[1] который утверждает, что при содержании в спирте воды менее чем $2^1/_2\%$, сперва перегоняется спирт в $97^1/_2\%$, а потом все более и более безводный. Новые факты относительно перегонки смесей спирта и сернистого углерода показывают, что подобное явление — отгонки в первых порциях вышекипящего вещества при известном отношении между количеством кипящих веществ — есть явление не столь исключительное. Не вхожу здесь в объяснение этого явления, а останавливаюсь на нем потому, что оно имеет большое значение для получения безводного спирта. Это явление могли заметить и другие наблюдатели, как видно из их чисел, но вероятно считали замечаемые разности зависящими от неточности наблюдений. Так, например, Дринкуотер получил четыре порции, имевшие удельный вес при $\frac{60°}{60°}$ Ф.: I) 0,793836; II) 0,793806; III) 0,793798 и IV) 0,793804, он принял среднее 0,79381, тогда как имел порцию спирта более легкого и именно третью, как это и бывает обыкновенно, если дестиллат разделить на 4 или 5 порций. Пулье передал свой безводный спирт для перегонки Фреми, который разделил спирт на три части, перегонял отдельно каждую и возвратил от каждой части по две порции, обозначив одну из порций знаком (′). Пулье пишет, что так были обозначены первые порции, но весьма вероятно значком означались вторые порции, что видно и по сравнению удельных весов. Вот результаты Пулье (№ 1′ было мало, и потому определения не сделано для температуры $\frac{60°}{15°}$ Ц.):

	№ 2	№ 2′	№ 3	№ 3′
Первое определение . . .	79484	79468	79487	79473
Второе определение . . .	79502	79473	79493	79475

Среднее для порций без знака (вероятно первых) 0,794915, для порций со знаком (вероятно вторых) 0,794722. Таким образом из

[1] Результаты Sömmering и Yelin известны мне по статье Поггендорфа в Lieb'g, Poggendorff und Wöhler Handwörterbuch der Chemie. T. I Art. Absorption, стр. 51 (издание 1842 года).

первых своих наблюдений я вывел правило — разделять дестиллат на порции и следить за изменением удельного веса этих разных порций. Это хотя и умножило работу, но дало мне возможность получить уверенность в своих результатах. Утверждаю, что одна из причин разноречивых показаний в удельном весе безводного спирта состоит в том, что до сих пор мало обращали внимания на различие в удельном весе разных порций и что одна из причин высоких показаний для удельного веса безводного спирта состоит в том, что не отбрасывали первые порции перегонки, а напротив того, чаще всего брали именно эти порции.

Второе обстоятельство, имевшее еще больше влияния, чем первое, на дальнейший ход работы с безводным спиртом: часть спирта 7-й порции (удельный вес 0,78973), находившуюся в сосуде E, я перелил в прибор D, чтобы сделать определение во второй раз. Это определение меня поразило своею разностью, — получилось при

$$\frac{19°,60}{4°}\text{ Ц. } 0{,}79052, \text{ т. е. при } \frac{20°}{4°}\text{ Ц. } 0{,}79018 \ldots \text{ n° } 25$$

Убедившись повторением вычисления, что не сделано ошибки, я стал отыскивать причину замеченной перемены удельного веса (на 0,00045 или около на 0,05% веса), и после разных испытаний убедился, что такая перемена происходит при каждом переливании спирта от двух причин: от поглощения спиртом из воздуха влажности и от растворения самого воздуха в спирте. Оставив открытою на полчаса склянку со 100 граммами спирта, имевшего удельный вес 0,78973, я получил спирт удельного веса

$$0{,}78992 \text{ при } \frac{20°}{4°}\text{ Ц. } \ldots \text{ n° } 26$$

Тот же спирт (100 граммов) в течение пяти минут при 18° Ц. взбалтывался в склянке, с хорошо притертою пробкою, объем которой был около 300 кубических сантиметров и оказался имеющим после того удельный вес

$$0{,}79007 \text{ при } \frac{20°}{4°}\text{ Ц. } \ldots \text{ n° } 27$$

Поглощение воды из воздуха и растворение самого воздуха достаточно объясняют эту перемену в удельном весе. Количество газовых пузырьков, выделяющихся при смешении воды с безводным спиртом до взбалтывания и после него, показало, что действительно во время взбалтывания поглощается много кислорода и азота из воздуха. При смешении равных объемов прокипяченной воды и прокипяченного спирта или спирта, прямо полученного при перегонке, или не отделяется газовых пузырьков, или отделяются только немногие пузырьки: их легко счесть, так их мало. Если же взять для смеси долго стоявший или взболтанный с воздухом спирт, то отделение пузырьков продолжительно и число их весьма велико. Судя по данным Бунзена, [1] можно

[1] Bunsen, Gasometrische Methoden, p. 298.

вычислить, что безводный спирт может содержать в себе, при 15° Ц. и давлении 760 мм, 10,1 объема азота и 6,3 объема кислорода на 100 объемов спирта. Известно, что эти газы, растворяясь, увеличивают удельный вес воды. То же должно сказать и относительно спирта, что видно из следующего опыта. Был взят спирт из порции 7-й, прокипячен в колбе и охлажден без доступа воздуха, потому что во время кипения колба была заперта герметически пробкой, с заткнутой хлорокальциевой трубкою. Когда спирт охладился, сперва был впущен в колбу сухой воздух, потом со всей осторожностью сифоном и возможно быстро (переменив пробку), как было упомянуто на стр. 62, спирт был влит в сосуд для определения удельного веса. Это определение показало, что взятый спирт имеет удельный вес

$$0{,}78975 \text{ при } \frac{20°}{4°} \text{ Ц. . . . . n° 28}$$

Когда из колбы был отлит спирт для определения удельного веса, свободное отверстие сифона было обсушено и заперто завязанною каучуковой трубочкой. Тогда мог входить в прибор воздух только через хлористый кальций. Спирт был в колбе приведен в движение, чтобы увеличить количество поглощающегося кислорода и азота. После получасового поглощения, спирт был чрез тот же сифон влит в тот же прибор для определения удельного веса, который оказался равным

$$0{,}78997 \text{ при } \frac{20°}{4°} \text{ Ц. . . . . n° 29}$$

Что при этом действительно поглотился воздух, было ясно из того, что последний спирт выделял пузырьки воздуха. Поглощение влажности при этом опыте было уменьшено до весьма малой величины, а потому замеченную разность в удельных весах, а именно повышение удельного веса на 0,00022 должно приписать преимущественно поглощению газов воздуха. Поглощение влажности воздуха доказывается тем, что долго стоящий в открытом сосуде спирт становится все более и более слабым.

Эти наблюдения дали мне возможность объяснить целый ряд несогласий, замечаемых в определениях удельного веса спирта, потому что только один Дринкуотер, судя по описанию его работ, заботился об устранении влажности воздуха, но никто не старался об удалении растворенного воздуха; многие же, как Пульє и Баумхауер, делали даже определения удельного веса в незапертых сосудах, а именно гидростатическим взвешиванием.

Замеченное поглощение влаги и воздуха заставило меня во всем дальнейшем исследовании держаться следующих правил:

1) Каждый раз для определения данного дня готовить новый безводный спирт. Все попытки сохранять безводный спирт оказались неудачными. Пробы закупоривания разными средствами были вполне безуспешны: через два или три дня замечались уже разности в удельных весах, заметные даже при довольно грубых определениях. Сохранение под колоколом над известью (не над серной кислотой, потому

что она может изменять спирт и много поглощает его) было лучше всех других средств, но и то не устраняло неудобств. Приходилось сохранять в колбе для того, чтобы можно было прокипятить для изгнания воздуха, но тогда приходилось прикрывать простою пробкой, а это представляет мало гарантии даже при недолговременном сохранении. Для недолговременного сохранения склянки с хорошо притертыми пробками и наполненные доверху спиртом лучше всех других средств. Было испытано и запаивание, но оно практически неудобно; притом во время открытия и вставления пробки с сифоном (для переливания) успевало поглощаться много воздуха и влажности, что зависело от неизбежного взбалтывания, происходящего при этом. Перепробовав эти средства, я пришел к тому, что не нашел удобного средства для сохранения безводного спирта, а потому и избегал его сохранения.

2) Употреблять безводный спирт для взвешиваний, определений удельного веса и т. п. возможно скоро после получения. Сокращение времени, при спокойствии, в котором оставались сосуды со спиртом во все время, значительно уменьшало поглощение влажности и воздуха. Спирт поглощает кислород и азот очень медленно, если имеет прикосновение малой площадью. Потому-то склянки, в которые собирался спирт, я употреблял не широкие, а высокие, суживающиеся кверху, и спирт собирался почти по самое горло склянки. Все было приспособлено для того, чтобы такие склянки с разными порциями перегонки не подвергались движению во время, протекающее между перегонкою и употреблением спирта. Обыкновенно, если порции перегонки были нужны через несколько часов, — склянки ставились под колокол над негашеной известью, чтобы устранить доступ влажного воздуха.

3) Все переливания спирта производились весьма осторожно в атмосфере сухого воздуха, избегая образования капель и струй, притом столь быстро, как возможно. Если требовалось перелить спирт из склянки в прибор или отлить в другой сосуд, то в горло склянки быстро вставлялась предварительно подобранная сухая (для того сохраняющаяся постоянно под колоколом над серной кислотой) пробка. В этой пробке два отверстия: в одно вставлен длинный конец сифона, который и опускался в спирт до двух третей глубины склянки, а в другом оканчивался изогнутый конец вниз направленной трубки с хлористым кальцием. От свободного конца этой последней трубки идет каучуковая трубка. Вдувая в эту трубку воздух, заставим выливаться спирт чрез короткий конец сифона. Этот короткий конец хорошо пришлифован к одному из горлышек прибора для удельных весов. Этот прибор предварительно высушивался, на другое его горло надевалась каучуковая трубочка, кончающаяся трубкой с хлористым кальцием, и когда прибор был приготовлен, он соединялся с короткой ветвью сифона. Только тогда пробка с сифоном вставлялась в склянку. Короткой ветви сифона был дан такой изгиб, чтобы прикрепленный к ней прибор имел горизонтальное положение. Это было необходимо для того, чтобы при наполнении в приборе не образовалось капель и струй, чтобы спирт не растекался по стенкам, а чтобы новый втекающий

спирт вливался под слой находящегося уже спирта. При этом наполнении спирт в склянке не приводился в движение, и склянка только в начале наполнения немного наклонялась, чтобы первый втекающий спирт образовал слой сперва малой поверхности. Хотя в описании эти приемы наполнения и кажутся сложными, но в практике они не представляют неудобств, потому что каучуковые трубки и легкость снаряда для удельного веса облегчают дело. Прибор придерживается одной рукой, другая свободна, и ею снимается каучуковая трубка со свободной трубки прибора, и вставляется в горлышко его пробочка, запирающая прибор (для удельного веса), когда он весь наполнится спиртом.

4) Четвертое правило, которого советую держаться исследователям спирта: испытывать безводный спирт на содержание воздуха, смешивая с водой одну порцию этого спирта. Этого правила я держался все время, пока не убедился, что воздух не успевал поглощаться в заметных количествах не только при скором ходе перегонки, если для охлаждения действует только самый малый столб холодной воды в холодильнике, но и при спокойном сохранении спирта в склянках, наполненных почти доверху. Это отсутствие заметных количеств воздуха в свежем, если так можно выразиться, спирте, зависит конечно от медленности поглощения газов жидкостями. Убедившись, что при описанных условиях спирт не содержит заметных количеств воздуха, я не кипятил спирта перед переливанием его, как делал одно время. Эта операция весьма неудобная, долгая и потому уже сопряженная с невыгодами другого рода.

Вслед за этим считаю необходимым описать тот перегонный снаряд, который был употреблен при большей части моих исследований. Было выбрано значительное количество одинаковых колб, емкостью около двух литров. Отверстия горл подобраны одинаковые, чтобы можно было заменять одну колбу другой, не переменяя пробки, соединяющей с холодильником. Для нагревания колбы употреблялась сперва малая ванна с кольцами, так что нагревание производилось паром; но это вскоре оказало все свои неудобства, и с тех пор для нагревания служила чугунная ванна, диаметром и высотой около 16 сантиметров. В ванну наливалось столько воды, чтобы уровень ее был одинаков с уровнем спирта в колбе. Между колбой и стенкой ванны помещался в воду термометр. Колба и ванна укреплялись на стативе .[1] Нагревание производилось спиртовой лампой. Здесь необходимо обратить внивание на то, что при всех способах приготовления спирта необходимо наблюдать, чтобы ванна, служащая для нагревания, имела сколь возможно низкую температуру, только такую, какая нужна для правильного хода перегонки. Если температура будет выше 83°—85°, то даже посредством извести невозможно получить столь безводного спирта, как при температурах ниже этой. На это обстоятельство первый обратил должное внимание Дринкуотер, но он не приводит фактов, заста-

[1] Для всех перегонок, прокаливаний, выпариваний, титрований и пр. нельзя не рекомендовать металлические, весьма удобные, прочные и недорогие стативы гейдельбергского механика Дезага.

вляющих держаться указанного предела. На следующих страницах эти факты будут изложены.

В горло колбы вставляется пробка, тщательно прибранная и пропитанная с верхнего конца парафином, чтобы наименее пропускала влагу (каучуковые пробки здесь, к сожалению, не годны). В эту пробку проведен загнутый конец длинной внутренней трубки либихова (сделанного из стеклянных и каучуковых трубок) холодильника. Нижний конец этой трубки (конечно, после того как на ней укреплена обхватывающая ее трубка) загнут вертикально вниз. На этот конец холодильника надета пробка, хорошо подходящая к целому ряду однообразных склянок, служивших приемниками. Склянки эти имеют емкость около 130 кубических сантиметров. Замена одной склянки другою производилась при этом очень скоро и легко. Во время перегонки склянка опускалась, скользя по вертикальному нижнему концу холодильника. Это делалось для того, чтобы перегоняющийся спирт не падал каплями в приемнике, а скоплялся бы под слоем прежнего спирта. Для выхода и входа воздуха чрез пробку, закрепляющую приемник на нижнем конце холодильника, чрез эту пробку проходила трубка, загнутая вниз и оканчивающаяся трубкою с хлористым кальцием. Только при этом устройстве перегонного снаряда было возможно сократить время сборки частей, удобно отбирать порции, устранить по возможности доступ новых частей влажного воздуха и вести перегонку по желанию скорее или медленнее.

Конечно, не сразу мне удалось дойти до вышеприведенных приемов, и оттого многие опыты, которые были сделаны ранее этого, отличались несогласием результатов. Эти опыты были оставлены, некоторые повторены, объяснение для других стало ясным из замеченных фактов. Далее привожу только ряд окончательных выводов относительно разных способов отнятия от спирта последних частей воды.

Прокаленный поташ составляет весьма хорошее средство отнимать воду от спирта, содержащего менее 99% воды, но затем он действует неверно, и при всех стараниях с поташом мне не удалось получить спирта, имеющего удельный вес менее 0,78970 $\frac{20°}{4°}$ Ц. Так, например, перегонка 8-й порции с измельченным поташом, взятым в таком количестве, что спирт только смачивал поташ, дала следующие результаты (первые две порции не определены):

Третья порция	0,78972 при $\frac{20°}{4°}$ Ц.	. . . .	n° 30
Четвертая »	0,78976 » »	. . . . .	31

Сравнивая с результатами первого испытания (стр. 81) и с результатами Ловица, должно заключить, что больше воды отнять поташ и не может.

Хлористый кальций также служит хорошим первоначальным средством для отнятия воды, но последних следов не отнимает. Спирт первой порции стоял три дня над сплавленным хлористым кальцием

(на литр спирта 1 фунт хлористого кальция). При осторожной перегонке разные порции имели удельные веса:

Первая порция	0,79031	при $\frac{20°}{4°}$ Ц.	. . . . .	n°	32
Вторая »	0,79002	» »	. . . . .		33
Третья »	0,78980	» »	. . . . .		34
Четвертая »	0,78963	» »	. . . . .		35
Пятая »	0,78965	» »	. . . . .		36
Шестая »	0,79047	» »	. . . . .		37

При конце перегонка уже замедлилась, и нужно было температуру ванны поднять, чтобы выделить шестую порцию. Очевидно, что при этом хлористый кальций уступил часть воды спирту. Отдельно собранные порции 4-я и 5-я были перегнаны вновь над хлористым кальцием (в маленькой колбе), первая треть была отброшена, вторая имела удельный вес

при $\frac{20°}{4°}$ Ц. 0,78967 . . . . . n° 38

Эту прибыль в удельном весе должно приписать переливаниям и малости перегонявшегося количества спирта. Во всяком случае я не ждал лучшего результата от хлористого кальция и потому оставил пробы с ним. Когда впоследствии установились все мои приемы, я сделал еще одну перегонку с хлористым кальцием. Взяты была седьмая порция спирта (которая в свежем состоянии имела уд. вес 0,78973), первые две порции перегонки не определялись, а следующие имели удельный вес

Третья порция	0,79000	при $\frac{20°}{4°}$ Ц.	. . . . .	n°	39
Четвертая »	0,78962	» »	. . . . .		40
Пятая »	0,78960	» »	. . . . .		41
Шестая »	0,78992	» »	. . . . .		42

Результат, столь сходный с предыдущим, что нет сомнения в том, что при употребленных приемах хлористый кальций не дает спирта низшего уд. веса, чем 0,78960. Правда, этот спирт уже более безводен, чем тот, который получен в большом виде и посредством поташа, но с известью получается гораздо высший и более уверенности в получении, чем при хлористом кальции. Разность этих результатов от Гей-Люссака и др. ничтожна, если только допустить, что он не разделял порций. Делезенн, Гувенен и др. получили бо́льший удельный вес конечно потому, что не приняли каких-либо предосторожностей, без которых всегда получается больший удельный вес. Результат Дюма и Буле ниже нашего (0,7890 при $\frac{20°}{4°}$ Ц.; стр. 82) по крайней мере на 0,0006; но должно заметить, что Дюма и Буле в другой части своего

мемуара об эфире [1] приводят определения удельного веса даже самого эфира, для исследования образования которого и предпринята была вся работа, только с тремя десятичными знаками, а потому должно полагать, что точность их результатов не достигает четвертой десятичной. Притом они не дают указания на то, при какой температуре принята вода за 1, а это может иметь влияние на изменение удельного веса до полного согласия с определением Ге-Люссака и др., если только допустить (что впрочем мало вероятно), что Дюма и Буле относили свои удельные веса к воде при наибольшей плотности и делали поправку на взвешивание в воздухе, потому что тогда получим 0,7898 при $\frac{20°}{4°}$ Ц.

Обожженный медный купорос дал результаты такие же, как хлористый кальций. Полученные порции имели удельные веса:

Первая порция	0,79022	при $\frac{20°}{4°}$ Ц.	. . . . .	п° 43
Вторая »	0,78970	» »	. . . . .	44
Третья »	0,78961	» »	. . . . .	45
Четвертая »	0,79000	» »	. . . . .	46

Этот результат лучше результата Дринкуотера, который получил (с медным купоросом) порции 0,79470 и 0,79472 при $\frac{60°}{60°}$ Ф. или, с поправкой на взвешивание в воздухе, 0,79038 при $\frac{20°}{4°}$ Ц.

Бертело́ и Сен-Жиль в своем весьма замечательном исследовании об образовании сложных эфиров [2] рекомендуют для получения безводного спирта употреблять перегонку с окисью бария (безводный барит). Это же вещество они рекомендуют, как средство для узнания безводного спирта — в безводном спирте окись бария растворяется и сообщает ему желтый цвет. Как средство того и другого рода, окись бария мало пригодна к делу. Если для испытания взять мало окиси бария, то явление неясно, получается остаток (вероятно углекислого барита); если же взять чуть немного более (напр., полграмма на пробирный цилиндр), то в спирте, содержащем немного воды, спустя некоторое время появляется желтое окрашивание, потому что барит сперва отнимает воду; если же спирт был действительно безводный, то явление также совершается не тотчас, а спустя некоторое время, правда, более короткое. Как средство для отнятия последних следов воды от спирта, барит имеет то главное преимущество перед известью, что при барите можно узнать по появлению желтого цвета образование безводного спирта. Но этот желтый цвет едва ли не показывает начала разложения спирта. Для опыта был взят спирт удельного веса 0,7896 при $\frac{20°}{4°}$ Ц., полученный при перегонке с известью.

---

[1] Annales de chimie et de physique. Т. 36 (1827 г.), стр. 299 удельный вес эфира 0,713 при 20° Ц.

[2] Berthelot et Péan de Saint-Gilles. Annales de chimie et de physique 1862. Т. 45 и 46.

В двух колбах окись бария была облита этим спиртом, и смесь оставлена в покое при обыкновенной температуре. В течение шести часов не было заметно окрашивания (вечером, кажется, оно появилось, но нельзя было быть уверенным), на утро цвет жидкости в одной колбе был слабо-желтый, в другой оранжево-желтый. Первая жидкость немедленно была перегнана и дала порции, имевшие удельный вес: [1]

Первая порция	0,78965	при $\frac{20°}{4°}$	Ц.	п° 47
Вторая »	0,78953	»	»	48
Третья »	0,78942	»	»	49
Четвертая »	0,78946	»	»	50
Пятая »	0,78945	»	»	51
Шестая »	0,78945	»	»	52

Этот результат был получен уже тогда, когда перегонка с известью дала спирт столь же малого удельного веса.

По прошествии недели был подвергнут перегонке спирт с баритом в другой колбе. Цвет спирта был уже оранжевый. Первые и последние порции не были определены

Третья порция	0,78953	при $\frac{20°}{4°}$	Ц	п° 53
Четвертая »	0,78956	»	»	54
Пятая »	0,78950	»	»	55

Это показало мне, что есть какие-то причины изменения, хотя очень малого, спирта при долгом стоянии с баритом. Между выгодами употребления барита должно заметить, что его можно употреблять мало (у меня было около 200 граммов на литр или около того спирта), результат все-таки будет хорош, если соблюдать все предосторожности и если перегонять тотчас, как только появится желтое окрашивание. Извести должно брать много, и нет признака, могущего показать образование безводного спирта. В последнее время я всегда прибавлял к извести кусочек барита, и это давало возможность судить о безводности по появлению желтого цвета.

В 1859 году в лаборатории Вюрца я слышал, что для получения безводного спирта там обрабатывают спирт натрием и перегоняют с небольшим количеством натрия. Занимаясь явлениями капиллярности и расширения жидкостей, я приготовлял безводный спирт этим способом. Практически этот способ неудобен, хотя и скор. Удельный вес полученного спирта был определен мною тогда два раза и дал числа 0,79459 при $\frac{16,40°}{4°}$ Ц. и 0,79456 при $\frac{16,42°}{4°}$ Ц., т. е. среднее число

[1] Когда в первый раз я делал перегонку с баритом, то получил спирт удельного веса 0,78963, что, конечно, зависело от того, что не разделялись порции и не было принято предосторожностей против поглощения воды и влажности. Бертело советует сливать пожелтевший спирт с барита, но это переливание не безопасно от поглощения влаги, а потому оно не было мною употреблено.

0,794575 при $\frac{16,41°}{4°}$, или 0,79154 при $\frac{20°}{4°}$. Полагая, что причина получения столь большого удельного веса состояла в не довольно осторожном обращении со спиртом при наполнении, перегонке и т. п., я вновь испытал указанный способ получения спирта. Чтобы сделать его более удобным, натрий был употреблен не в отдельном состоянии, а в сплаве со ртутью. Амальгама натрия представляет многие удобства: она все время остается на дне ,[1] реагирует ровно, с безводным спиртом водорода при обыкновенной температуре не выделяет (если не поглощается влаги), а со спиртом, даже имеющим удельный вес 0,790 $\frac{20°}{4°}$ Ц., отделяет водород, во все время перегонки дает водород, который гораздо менее растворим в спирте, чем азот и кислород, и т. д. Легкость приготовления и всех операций с амальгамой натрия говорит в пользу ее предпочтения натрию. Для опытов служила кристаллическая амальгама, содержащая около 8% натрия. Когда был взят спирт удельного веса 0,790 $\frac{20°}{4°}$ Ц., то первая порция, полученная при перегонке (через час, когда при обыкновенной температуре совершенно почти прекратилось отделение водорода), имела удельный вес:

Первая порция	0,78962	при $\frac{20°}{4°}$ Ц.	n°	56
Вторая »	0,78970	» »		57

В другой раз был взят спирт в 97,5% веса; он дал следующие результаты:

Первая порция	0,78993	при $\frac{20°}{4°}$ Ц.	n°	58
Вторая »	0,78983	» »		59
Третья »	0,78974	» »		60

Это показывает, что до некоторой степени амальгама действует быстро и хорошо, но ниже 0,7896 она спирта не дает. При перегонках с амальгамою натрия замечается, что вместе со спиртом постоянно перегоняется ртуть, маленькая капля которой скопляется в приемнике. Заметив это, я испытал реакцию спирта — она оказалась слабо щелочной. Прибавление небольшого количества серной кислоты и выпаривание всей массы показало, что в полученном спирте находилось натровое соединение и потому образовался остаток сернонатровой соли. Это показывает, что натрий, в виде ли металла, или в виде этилового натрия, или просто в виде водной окиси, отчасти перегоняется с парами спирта. Нельзя приписать появление его ни растворению натра из стекла, потому что тогда был бы натр в спирте других приготовлений

[1] Натрий, хотя тяжелее крепкого спирта, но всплывает на поверхность его, вследствие быстрого отделения водорода; в безводном спирте натрий на холоду тонет, но при нагревании всплывает по той же причине.

(а его там не было), ни перебрасыванию, потому что пары спирта должны восходить по крайней мере на высоту 25 сантиметров и должны проходить через жидкость, постоянно накопляющуюся в верхней части холодильника и оттуда отчасти обратно стекающую в колбу. Во всяком случае эти факты заставили меня вскоре оставить способ отнятия воды посредством амальгамы натрия.

Остается изложить опыты с известью; но их было сделано столь много, что перечисление всех попыток было бы утомительно. Перехожу прямо к важнейшим результатам.

Известь должна быть жирная; жесткая действует очень медленно, она должна быть свежей, чтобы не было подмеси гидрата, — иначе последние порции получаются с бо́льшим количеством воды, чем обыкновенно.

Куски извести должны наполнять колбу так, чтобы уровень спирта был ниже поверхности извести. Пробы пропускания паров почти безводного спирта через известь были неудовлетворительны вероятно потому, что снаряд вышел довольно сложным. Смесь спирта с известью в хорошо закрытом (каучуковой пробкой) сосуде сохраняется весьма долго, но долгое стояние при обыкновенной температуре не приносит никакой выгоды относительно крепости получающегося спирта; если дан спирт в 99%, то после двухдневного стояния получается такой же результат, как и после семи месяцев. Если смесь стояла недолго, например, часа два или три, то прежде чем перегонять, ее должно продержать при температуре около 50—60° Ц. по крайней мере полчаса; иначе известь не отнимет всей воды. Во всяком случае, чтобы получить действительно безводный спирт посредством извести, должно принять не только все вышеописанные предосторожности, но и иметь спирт удельного веса не более как 0,792 $\frac{20°}{4°}$ Ц. Если взять спирт более водный, то нельзя быть уверенным в получении безводного спирта. Это обстоятельство объясняется ближайшим рассмотрением явлений, сопровождающих перегонку спирта с известью. Привожу для примера определения удельного веса разных порций.

Спирт 95,5 процента стоял три недели с известью.

Первая порция	0,79206	при	$\frac{20°}{4°}$	Ц.	n° 61
Вторая »	0,79007	»	»	. . . . .	62
Третья »	0,78993	»	»	. . . . .	63
Четвертая »	0,78990	»	»	. . . . .	64
Пятая »	0,78990	»	»	. . . . .	65
Шестая »	0,79005	»	»	. . . . .	66
Седьмая »	0,79083	»	»	. . . . .	67

Спирт из 7-й порции (уд. вес около 0,790 $\frac{20°}{4°}$ Ц.) стоял два дня с известью, взятою в таком количестве, что спирт не покрывал извести.

ОПЕЧАТКИ

Стр.	*Строка*	*Напечатано*	*Следует читать*
99	14 сверху	0,789 37	0,789537

Первая порция	0,78963	при $\frac{20°}{4°}$ Ц.	. . . . .	n° 68
Вторая »	0,78946	» »	. . . . .	69
Третья »	0,789442	» »	. . . . .	70
Четвертая »	0,789456	» »	. . . . .	71
Пятая »	0,789442	» »	. . . . .	72
Шестая »	0,789473	» »	. . . . .	73

Те же самые условия опыта, но уровень спирта был на два-три сантиметра слоя выше кусков извести.

Первая порция	0,78995	при $\frac{20°}{4°}$ Ц.	. . . . .	n° 74
Вторая »	0,78963	» »	. . . . .	75
Третья »	0,789528	» »	. . . . .	76
Четвертая »	0,789463	» »	. . . . .	77
Пятая »	0,789460	» »	. . . . .	78
Шестая »	0,789537	» »	. . . . .	79

Все опыты показывают, что при перегонке в ванне не выше 83—85°, если весь дестиллат делится на 6—7 порций, первые две порции имеют удельный вес выше, чем следующие затем порции. Причину должно искать во-первых в том, что в первой порции находится вся вода, бывшая в воздухе и на стенках приборов; во-вторых в том, что первое нагревание содействует выделению воды. Другой общий факт гораздо менее понятен — последняя порция имеет больший удельный вес, чем предшествующие. Полагая, что это зависит от того, что спирт способен при некоторой температуре отнимать воду от известкового гидрата, я сделал следующий опыт: в колбу, наполненную известью, понемногу влил граммов двадцать воды, чтобы погасить часть извести, потом был влит спирт 7-й порции, смесь оставлена на два дня и перегнана. Первая порция не определена.

Вторая порция	0,79025	при $\frac{20°}{4°}$ Ц.	. . . . .	n° 80
Третья »	0,79008	» »	. . . . .	81
Четвертая »	0,79036	» »	. . . . .	82
Пятая »	0,79049	» »	. . . . .	83

Очевидно, по сравнению с определениями n° 69, 70, 71 и 72, что спирт отнял воду от извести. Когда это было доказано, стало понятным, почему под конец спирт получается водянистым: отношение между количеством спирта и воды увеличивается весьма значительно под конец перегонки и потому выделяется больше последней. Можно также полагать, что при получении последней порции нагревание массы увеличивается и тем изменяется относительная прочность двойных соединений, образующихся из воды, спирта и извести. Во всяком случае, впрочем, несомненно, что закон масс и здесь, как во всех реакциях, имеет свое значение: явление изменяется по относительному содержанию между водой, известью и спиртом. Не исследуя это явление ближе,

я искал пока только хорошего в практике способа — наверное получать спирт определенного удельного веса.

При выполнении всех вышеуказанных приемов и предосторожностей, отбрасывая 1-ю, 2-ю и последние порции, взявши спирт не менее как в 0,790 удельного веса (при $\frac{20°}{4°}$ Ц.), можно быть уверенным в получении спирта, имеющего удельный вес

от 0,78944 до 0,78946 при $\frac{20°}{4°}$ Ц.

Так как разность на 0,00002 находится в пределах погрешностей наблюдения, то указанные пределы характеризуют один определенный спирт.

Итак, есть возможность посредством перегонки с баритом и известью получать наверное один и тот же спирт, имеющий удельный вес

0,77945 при $\frac{20°}{4°}$ Ц.

Спрашивается, не содержит ли он воды или каких-либо подмесей? Этот вопрос долго занимал меня, и я пробовал разными путями решить его. Некоторые перепробованные способы (определение упругости паров, удельного веса паров и др.) оказались вполне неприменимыми; я их не описываю. Другие способы испытания дали неясные или сомнительные результаты, напр., испытание баритом, нагревание с средними сухими сложными эфирами в запаянной трубке (способ Бертело), проба цинкэтилом и др. Все эти попытки, хотя и стоили много времени, но не стоят описания, потому что не дали никаких точных результатов при сравнительном испытании спиртов, имеющих удельный вес 0,78945 и 0,7897 — 0,7896 при $\frac{20°}{4°}$ Ц. Чувствительнее всех других испытаний все-таки было нагревание с средним сухим сложным эфиром. Но должно заметить, что получение среднего сухого эфира — например, уксусного, есть дело весьма затруднительное, если требуется абсолютное отсутствие воды, которое здесь узнается легко — простым нагреванием в запаянной трубке несколько часов при 150—200°. Если есть малая подмесь воды — эфир сделается при этом кислым. Если средний сухой эфир смешать (при соблюдении всех предосторожностей для устранения влажности) со спиртом удельного веса 0,78945, то даже после нагревания в течение 30 часов (в три промежутка) реакция остается средняя. Если взять спирт удельного веса 0,790 при $\frac{20°}{4°}$ Ц., то после четырех часов появляется реакция уже довольно ясно кислая; но если взять промежуточный спирт, то результат сомнителен, что легко и объясняется весьма малым количеством могущей образоваться кислоты.

Самыми положительными доказательствами в пользу безводности и вообще чистоты спирта, имеющего при 20° уд. вес 0,78945, я считаю следующие:

Такой спирт не отдает более воды извести, как долго не нагревался бы с нею. При перегонке спирта вместо приемника была поставлена (когда уже отогнались две первых порции) колба с известью, только что вновь прокаленною и остывшею под колоколом над серной кислотой. В эту колбу собраны были третья, четвертая и пятая порции от двух перегонок. Колба была снабжена восходящим холодильником, оканчивающимся длинной трубкой с хлористым кальцием. В этом состоянии прибор был нагрет в паровой ванне, так что шла очень быстрая перегонка, но пары сгущались и падали обратно. Такое нагревание продолжалось три часа, потом нагревание было уменьшено, так что только немного спирта доходило в нижнюю часть холодильника, и в этом состоянии нагревание продолжалось часов шесть. Потом колба была закупорена и завязана и на ночь оставлена при температуре около 40° Ц. На утро была сделана перегонка, и получились порции:

Первая	0,789502	при $\frac{20°}{4°}$ Ц.	. . . . .	n° 84
Вторая	0,789443	» »	. . . . .	85
Третья	0,789453	» »	. . . . .	86
Четвертая	0,789447	» »	. . . . .	87

Второе доказательство есть самое элементарное, но в то же время одно из самых сильных: это перегонка спирта в отдельности. От двух перегонок были собраны в колбу средние порции со всею возможною осторожностью. Удельный вес такой смеси, определенный в сосудах D и E, был:

0,789452 и 0,789463 при $\frac{20°}{4°}$ Ц. . . . n° 88 и 89

Среднее 0,789457. Из этой колбы тотчас произведена перегонка, и собранные продукты составили 5 порций. Удельные веса их были следующие:

Первая	0,78963	при $\frac{20°}{4°}$ Ц.	. . . . .	n° 90
Вторая	0,789450	» »	. . . . .	91
Третья	0,789463	» »	. . . . .	92
Четвертая	0,789443	» »	. . . . .	93
Пятая	0,789453	» »	. . . . .	94

Первая порция получила свою влагу конечно от воздуха, стенок приборов и т. п., все же следующие порции представляют, в пределах погрешностей наблюдения, совершенно один и тот же уд. вес, какой имел взятый спирт. Среднее из четырех последних порций есть 0,789452.

Повторение этого опыта убедило меня, что при перегонке спирта уд. веса 0,78945 не образуется спирта более легкого и более тяжелого. Если взять спирт удельного веса 0,7900—0,7896, то разность продуктов очень ясна, две или три первые (и последняя хотя в малой степени) порции имеют высший удельный вес, чем следующие. Напр., перегонка

спирта 0,78962 $\frac{20°}{4°}$ Ц., который был получен при употреблении хлористого кальция и собран от разных перегонок (порции сохранялись под колоколом с хлористым кальцием, и пред определением удельного веса их смесь была прокипячена и охлаждена в сухой атмосфере); эти перегонки дали следующие числа:

Первая порция	0,78989	при	$\frac{20°}{4°}$ Ц.	. . . . .	n° 95
Вторая »	0,78975	»	»	. . . . .	96
Третья »	0,78960	»	»	. . . . .	97
Четвертая »	0,78962	»	»	. . . . .	98

Необходимо заметить, что безводный спирт, полученный с известью, имеет особый, слабый характеристический запах, которого не замечается у самого крепкого спирта, получающегося через простую отгонку очищенного спирта. Этот последний имеет очень слабый, нежный, если можно так выразиться, запах эфиров.

Замечательно то, что при перегонке известкового безводного спирта в отдельности этот запах значительно уменьшается. Ни одна из порций не имеет уже того резкого запаха, какой был прежде во всей массе. Из этого должно вывести заключение, что пахучее вещество спирта отлично от него и подмешано к нему в столь ничтожных количествах, что значительное уменьшение его не оказывает влияния на удельный вес.

Третье и самое, конечно, лучшее доказательство значительной (в пределах точности определения уд. веса) чистоты безводного спирта, полученного с известью, составляет то, что смешение этого спирта с водою дает спирт точно таких же свойств, как и спирт, полученный прямой отгонкой из очищенного спирта. Эту пробу делал Фоунс. В моих исследованиях находится ясное подтверждение справедливости этого факта. Сличение полученных мною чисел с числами Гильпина показывает, что в пределах точности моих и его наблюдений существует полное согласие. Но это сравнение еще не вполне доказательно, потому что Гильпину свойственны довольно значительные погрешности. Три отдельные наблюдения, нарочно для этой цели предпринятые мной, показали, что и в пределе точности моих наблюдений спирты оказываются тождественными: будут ли они получены из безводного спирта или приготовлены чрез смешение воды с крепким спиртом, отогнанным из слабого очищенного спирта. Факты, служащие для этих сравнений, и часть самых сравнений приведены в последней главе, а потому и не останавливаюсь более на них.

Чтобы дополнить необходимые сведения о безводном спирте, я определил, принимая все известные предосторожности, его температуру кипения. Она по трем определениям, после поправки на температуру ртути и на высоту барометра (пользуясь данными Реньо), была:

78°,302; 78°,300 и 78°,307

с точностью до 0°,01. Следовательно, она выше той (78°,28), которую Реньо определил по своим исследованиям о давлении паров безводного

ОПЕЧАТКИ

Стр.	*Строка*	*Напечатано*	*Следует читать*
103	1 снизу	0,780—47	0,780247

спирта. Разность ничтожна и может быть зависит от неполной чистоты спирта, употребленного Реньо, а может быть и от термометров.

Для определения расширения спирта был употреблен способ удельных весов. Так как самые точные наблюдения можно делать при 0° и при обыкновенной температуре, то и были сделаны преимущественно эти определения.

Первое определение 4-й порции, уже упомянутой под n° 87.

Удельный вес при $\frac{0°}{4°}$ Ц. 0,806263 . . . . n° 99

» » » $\frac{19°,37}{4°}$ Ц. 0,789979 . . . . (87)

» » » $\frac{27°,99}{4°}$ Ц. 0,782683 100

Это определение сделано в сосуде E и заключает среднюю погрешность не более 0,00002.

Второе определение в приборе D. Спирт из третьей порции, упомянутой под n°92.

Удельный вес при $\frac{0°}{4°}$ Ц. 0,806260 . . . . n° 101

» » » $\frac{9°,89}{4°}$ Ц. 0,797979 102

» » » $\frac{15°,06}{4°}$ Ц. 0,793620 103

» » » $\frac{20°,01}{4°}$ Ц. 0,789455 . . . . (92)

Для третьего и четвертого определения был взят спирт 4-й порции от особой перегонки. Третье определение в приборе E, четвертое в приборе D. Третье определение:

Удельный вес при $\frac{0°}{4°}$ Ц. 0,806250 . . . . n° 105

» » » $\frac{15°,18}{4°}$ Ц. 0,793521 106

» » » $\frac{29°,96}{4°}$ Ц. 0,781013 107

Четвертое определение:

Удельный вес при $\frac{0°}{4°}$ Ц. 0,806243 . . . . n° 108

» » » $\frac{10°,38}{4°}$ Ц. 0,797553 109

» » » $\frac{19°,59}{4°}$ Ц. 0,789485 110

» » » $\frac{30°,83}{4°}$ Ц. 0,780247 111

Интерполируя по способу наименьших квадратов и принимая во внимание, что в 6-й десятичной во всяком случае уже заключается погрешность, получим выражение для удельного веса безводного спирта, отнесенного к воде при наибольшей плотности:

$$d_t = 0{,}80625 - 0{,}0008340\ t - 0{,}00000029\ t^2.$$

Это выражение дает удельные веса безводного спирта:

при	0°	уд.	вес	. . .	0,80625
»	5°	»	»	. . .	0,80207
»	10°	»	»	. . .	0,79788
»	15°	»	»	. . .	0,79367
»	20°	»	»	. . .	0,78945
»	25°	»	»	. . .	0,78522
»	30°	»	»	. . .	0,78096

Сличим определенное таким образом расширение безводного спирта с результатами других наблюдателей: Коппа, Ге-Люссака (по вычислению Пулье), Мунке и Баумхауера.

Объем безводного спирта при разных температурах, принимая объем 0° за 1, по данным нескольких наблюдателей:

	По Ге-Люссаку (Пулье)	По Мунке	По Коппу	По Баум-хауеру	По моим определе-ниям
При 10°	—	1,01044	1,01052	1,0103	1,01049
» 15°	1,01472	1,01586	1,01585	1,0156	1,01585
» 20°	—	1,02138	1,02128	1,0210	1,02128
» 30°	1,03094	1,03271	1,03242	1,0321	1,03238

В пределе погрешности моих определений (около 0,00005), числа, полученные мною, тождественны с числами Коппа, а потому поправка (выноска стр. 81), сделанная по данным Коппа, оказывается вполне справедливою. Впрочем, это согласие было для меня неожиданно, потому что Копп имел спирт другого удельного веса, а именно: 0,79277 при $\frac{20°}{4°}$ Ц., т. е. более водянистый. Такое согласие можно приписать или случайности, или малому изменению в расширении спирта по прибавлении к нему небольшого количества воды. Из дальнейших исследований оказалось, что последнее справедливо.

Излагая способы получения безводного спирта, я коснулся тех причин, которые, по моему мнению, объясняют различие полученных мною результатов от результатов других наблюдателей

Эти причины достаточно объясняют замеченные разности, а потому, не останавливаясь на этом предмете, перехожу к результатам определения удельных весов смесей спирта с водой около точки наибольшего сжатия. Изложение этого предмета не отнимает много времени у моих читателей, хотя в практическом выполнении оно стоило мне не меньшего труда, чем и разработка вопроса о безводном спирте.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

О НАИБОЛЬШЕМ СЖАТИИ, ПРОИСХОДЯЩЕМ ПРИ ВЗАИМНОМ РАСТВОРЕНИИ БЕЗВОДНОГО СПИРТА И ВОДЫ

Сравнивая определения разных наблюдателей и принимая во внимание наибольшую погрешность их наблюдений, можно вывести, что наибольшее сжатие происходит при 44—49 процентах веса спирта. На основании этого, желая с возможной точностью определить состав той смеси спирта и воды, которой при разных температурах соответствует наибольшее сжатие, я исследовал смеси, содержащие от 40 до 50 процентов безводного спирта. Это исследование состоит из двух главных частей: приготовления смесей и определения их удельного веса. Опишу первое, второе изложено во второй главе.

Для смешения употреблялись особые сделанные Гейсслером в Петербурге легкие стеклянные сосуды, вместимостью от 100 до 150 куб. сантиметров с легкими (внутри пустыми) пробками. Было обращено особое внимание на тщательность пришлифовки пробок. Первоначально была определена воздухоизмещаемость и абсолютный вес каждого из трех употреблявшихся сосудов. Для смешений употреблялась дестиллированная вода особо приготовленная, прокипяченная [1] и не содержащая воздуха, потому что она охлаждалась в колбе, закупоренной во время кипения. Безводный спирт для смешений приготовлялся в тот же день и сохранялся возможно короткое время. При вливании его употреблялись все предосторожности, какие описаны в предыдущей главе. Сперва вливалась вода посредством трубки, идущей со дна той колбы, в которой находилась вода, и доходящей до дна прибора, назначенного для смешения. Этим устранялось до некоторой степени поглощение воздуха водою. Количество вливаемой воды заранее приблизительно определялось по емкости сосуда, служащего для смешения, по высоте слоя воды. Воду я вливал прежде спирта потому, что она менее летуча и более тяжела, чем спирт. Занимая нижний слой, она почти не смешивалась со спиртом после его прилития. Это отсутствие смешения было необходимо для того, чтобы избежать нагревания, которое потребовало бы охлаждения пред

[1] Колбы, которые в прошлом году приготовлял Ритинг, негодны были для этого — вода растворяла заметное количество стекла; я употреблял колбы, купленные мною в Гейдельберге, потому что они оказались пригодными. Ныне Ритинг доставил мне пробы стекла нового приготовления. Доставленные колбы оказались сделанными из стекла, вполне нерастворимого при обыкновенных условиях опыта.

взвешиванием и, следовательно, отдалило бы взвешивание, следующее после прилития спирта.

Когда было влито надлежащее количество воды, тогда производилось взвешивание сосуда с водою, замечалась температура и состояние барометра, и таким образом получались величины, необходимые для определения истинного веса воды. Способ взвешивания и поправок тот же, какой описан во второй главе.

Когда сосуд с водой был взвешен, вливался со всеми предосторожностями безводный спирт до определенного объема. Для этого переливания употреблялся способ, описанный на стр. 62, с тем различием, что свободный конец сифона, служащего для переливания, вправлялся в одно из отверстий пробки, подходящей к горлу сосуда, служащего для смешения. В другом отверстии укреплена трубка, кончающаяся трубкой с хлористым кальцием. Спирт приходилось вливать струею, но струя направлялась на стенку вкось, чтобы не было брызг. Вливаемый спирт ложился слоем поверх воды. Не перемешивая, сосуд с водой и спиртом (конечно, запираемый тотчас после отнятия сосуда со спиртом) переносился на весы и взвешивался. Особая проба показала, что при этом температура смеси повышается не более как на 0°,5 Ц., что имеет малое влияние на точность поправки взвешивания. Объем воды и спирта (что нужно для поправки взвешивания) вычислялся по их весу и температуре, замечаемой тотчас после смешения в склянках, из которых вливался спирт и вода. Итак, при вычислении все взвешивания исправлены на взвешивание в воздухе. Если при этой поправке и сделана погрешность, вследствие недостаточно точного определения объема взвешиваемой жидкости, то эта погрешность отзовется на проценте весьма малой величиной, потому что вся-то поправка на взвешивание в воздухе не превосходит 0,008 весового процента.

Так как вес смеси спирта и воды не был ни разу менее 90 граммов, то, определяя наибольшую погрешность процента, подобно тому как на стр. 7, получим, что она не более 0,0045, если принять даже, что погрешность при взвешивании пустого сосуда = 0,0005, а при взвешивании сосуда с водою и спиртом она = 0,002. А такая ошибка в проценте даст при спиртах от 40 до 54% веса разность в удельном весе не более 0,000010, а потому погрешность в проценте во всяком случае должно считать очень малою, сравнительно с погрешностью в удельном весе.

Тотчас по окончании взвешивания воды и спирта, жидкость в сосуде перемешивалась сперва осторожным взбалтыванием, чтобы видеть, отделяются ли при смешении пузырьки газа или нет. Если замечались пузырьки (что случилось два раза), то смесь не употреблялась для исследования, потому что содержание азота и кислорода в спирте значительно увеличивает его вес, а именно: если 50 куб. сант. спирта поглотят наибольшее (для темп. 15° Ц.) количество азота и кислорода, то вес их увеличится почти на сантиграмм. Если не принимать во внимание этого обстоятельства, можно иметь в проценте погрешность до 0,02. Когда при первом осторожном смешении не отделялось пузырьков, тогда смешение производилось сперва вращением сосуда около оси

(чтобы спирт не попал в пространство между пробкой и склянкой), потом простым взбалтыванием, продолжавшимся минуты две и повторявшимся чрез некоторый промежуток. Этим, конечно, вводился в раствор воздух, но поглощение воздуха водянистыми спиртами весьма мало, и оставление на некоторое время или всякий другой способ смешения влечет за собой большие ошибки от испарения спирта. Сосуд со смесью после взбалтывания помещался прямо в тающий лед для охлаждения. По временам он вынимался и взбалтывался. Когда смесь охлаждалась, ею наполнялся сосуд для удельного веса тем же путем, как и при определении удельного веса безводного спирта. Определения удельного веса производились сперва при 0°, потом при температуре около 10°, около 15°, около 20° и около 30°. Для некоторых смесей делалось определение в двух сосудах. Для некоторых смесей сделаны были также определения в приборах G и F при температурах около —15° и при температурах около 40° и 50°; но эти определения не полны, содержат в себе довольно значительную погрешность в определении температуры (потому что ванны не постоянны), требуют повторения, и потому не привожу их теперь, надеясь вскоре привести их в порядок, пересмотреть, дополнить и особенно определить удельные веса воды и спирта при столь низких температурах. Несмотря на значительные погрешности, для температуры — 15°, вычисляемое наибольшее сжатие приходится при ней, судя по сделанным мною наблюдениям в том же месте, как и для других температур. Чтобы проверить, не происходит ли при довольно продолжительных операциях (пяти определений удельного веса) какого-либо ощутительного изменения в удельном весе спирта (от испарения), два раза был определен вторично удельный вес при температуре около обыкновенной (15° Ц.); оказалось, что замеченные разности не превышают предела погрешностей наблюдений.

Перечисляю численные результаты, полученные для температур от 0° до 30° Ц., начиная со спиртов, содержащих наименее безводного спирта. Все удельные веса отнесены к воде при наибольшей его плотности.

I. Спирт, содержащий 39,890 процента по весу безводного спирта; определения в приборе D.

При	0°	удельный	вес	0,949543	. . . . n° 112
»	9°,78	»	»	0,942900	 113
»	15°,20	»	»	0,939077	 114
»	25°,83	»	»	0,931258	 115

II. Спирт, содержащий 40,137 процента по весу безводного спирта, имеет удельные веса (определения в приборе E).

При	0°Ц.	удельный	вес	0,949101	. . . . n° 116
»	10°,72	»	»	0,941802	 117
»	14°,39	»	»	0,939171	 118
»	17°,37	»	»	0,937029	 119
»	20°,01	»	»	0,935081	 120
»	30°,72	»	»	0,927042	 121

Тот же самый спирт, определения в приборе D.

При 0° удельный вес 0,949078 . . . . . n° 122
» 14°,40 » » 0,939168 123

III. Смесь, содержащая 42,003 процента безводного спирта по весу; определения в приборе E.

При 0° удельный вес 0,945620 . . . . . n° 124
» 10°,42 » » 0,938323 125
15°,01 » » 0,934970 126
20°,30 » » 0,931037 127
» 31°,20 » » 0,922656 128

Тот же спирт, прибор F.

При 0° » » 0,945631 . . . . . n° 129

Тот же спирт, прибор G.

При 0° » » 0,945617 . . . . . n° 130
» 15°,93 » » 0,934298 131

IV. Содержание безводного спирта 43,807 процента веса, определения в приборе E.

При 0° удельный вес 0,942091 . . . . . n° 132
» 10°,13 » » 0,934883 133
» 15°,98 » » 0,930500 134
» 30°,05 » » 0,919643 135

V. Содержание безводного спирта 44,992 процента по весу, определения в приборе E.

При 0° удельный вес 0,939791 . . . . . n° 136
» 9°,78 » » 0,932720 137
» 15°,17 » » 0,928638 138
» 20°,30 » » 0,924715 139
» 30°,02 » » 0,917102 140

Тот же спирт, прибор G.

При 0° удельный вес 0,939781 . . . . . n° 141

Тот же спирт, прибор E, поверочное определение:

При 15°,23 удельный вес 0,928620 . . . . . n° 142

VI. Содержание безводного спирта 45,723 процента, прибор D.

При 0° удельный вес 0,938333 . . . . . n° 143
» 10°,10 » » 0,930950 144
» 15°,30 » » 0,927008 145
» 21°,02 » » 0,922580 146
» 29°,83 » » 0,915659 147

VII. Содержание безводного спирта 46,170 процента по весу, прибор E.

При 0° удельный вес 0,937420 . . . . . n° 148
» 10°,32 » » 0,929871 149
» 14°,83 » » 0,926408 150
» 20°,10 » » 0,922321 151
» 29°,93 » » 0,914592 152

Тот же спирт, в том же приборе, после небольшого добавления спирта того же процентного содержания, поверочное определение:

При 0° удельный вес 0,937417 . . . . . n° 153
» 15°,10 » » 0,926209 154

Тот же спирт, прибор F.

При 0° удельный вес 0,937435 . . . . . n° 155

Тот же спирт; прибор G.

При 0° удельный вес 0,937402 . . . . . n° 156

VIII. Процентное содержание безводного спирта = 47,925; прибор E.

При 0° удельный вес 0,933750 . . . . . n° 157
» 11°,01 » » 0,925548 158
» 15°,83 » » 0,921829 159
» 19°,93 » » 0,918611 160
» 30°,70 » » 0,910101 161

IX. Содержание безводного спирта = 49,504 процента по весу, прибор D.

При 0° удельный вес 0,930451 . . . . . n° 162
» 9°,97 » » 0,922942 163
» 14°,93 » » 0,919095 164
» 20°,02 » » 0,915089 165
» 30°,09 » » 0,906768 166

(Определение при 30°,09 сомнительно, потому что в журнале оказалась неясность в написанных цифрах).

Тот же спирт; прибор F.

При 0° удельный вес 0,930437 . . . . . n° 167

Тот же спирт; прибор G.

При 15°,02 удельный вес 0,919024 . . . . n° 168

X. Процентное содержание безводного спирта = 50,275; прибор D.

При 0° удельный вес 0,928825 . . . . . n° 169
» 10°,12 » » 0,921137 170
» 15°,20 » » 0,917189 171
» 20°,08 » » 0,913320 172
» 30°,18 » » 0,904963 173

Безводный спирт, приготовленный для этого определения, взят из третьей порции особой перегонки. Так как у меня родилось сомнение в отношении склянки, из которой был взят безводный спирт, то сделано было определение его удельного веса. Оказалось, что уд. вес при 15°,10 равен 0,793602 или при 15° = 0,793686, что и показало несправедливость сомнения. Я привожу этот факт, как один из многих, постоянно убеждавших меня, что поступая по способу, установленному в главе 3-й, постоянно получается безводный спирт одного и того же удельного веса.

XI. Процентное содержание безводного спирта 51,830 по весу; прибор Е.

При	0°	удельный	вес	0,925482	. . . . n° 174
»	10°,01	»	»	0,917830	 175
»	14°,80	»	»	0,914083	 176
»	21°,30	»	»	0,908903	 177
»	30°,69	»	»	0,901213	 178

XII. Безводного спирта на 100 частей по весу 53,935; прибор Е.

При	0°	удельный	вес	0,920870	. . . . n° 179
»	10°,20	»	»	0,913008	 180
»	14°,91	»	»	0,909271	 181
»	21°,23	»	»	0,904183	 182
»	30°,00	»	»	0,897008	 183

Вот факты, служившие для выводов, приведенных в этой главе. Впоследствии, когда делались остальные наблюдения, приведенные в следующей главе, я сделал несколько отрывочных наблюдений в этом же промежутке; но не привожу их, потому что они не полны и не служили мне для выводов о положении точки наибольшего сжатия.

Чтобы сделать исчисленные данные сравнимыми, должно было прежде всего привести их к одним и тем же температурам: 0°, 10°, 15°, 20° и 30°. Так как удельные веса, в пространстве между 40 и 54 процентами, изменяются с температурой весьма правильно, а именно в пределах точности наблюдения, вторые разности (при равных промежутках температур) уже можно принять за постоянные, то для интерполирования можно было довольствоваться выражением:

$$S_t = S_0 + at + bt^2.$$

Так как мне нужно было ввести только малые поправки в удельные веса, потому что температуры наблюдения близки к тем, для которых требовалось найти удельные веса, то я старался еще больше упростить интерполирование. В то же время мне хотелось по возможности избежать при вычислении всяких величин, погрешность которых была бы различна от той погрешности, какую дает опыт, а потому поступал так: интерполировал не самые удельные веса, а их конечные разности для промежутка равного 1°. Находимая разность отнесена к средней температуре. При этом я вел и наблюдения при низких

температурах (около—15°), и при высоких температурах (от 30 до 50°), которые по их неполноте не привел на предыдущих страницах. Так, например, для 42,003 процента данные суть.

для	— 15°,25	удельный	вес	95534,2
»	0	»	»	94562,3 (средн. из 3-х)
»	10,42	»	»	93832,3
»	15,47	»	»	93463,4 (средн. из 2-х)
»	20,30	»	»	93103,7
»	31,20	»	»	92265,6
»	38,70	»	»	91666,3
»	50,30	»	»	90706,2

(При этих, равно как и при всех последующих вычислениях, уд. вес воды принят равным 100000, что облегчает вычисления). Из них выводим, что

при	— 7°,6	конечная	разность	=	—	64,8
»	5,2	»	»	»	»	70,1
»	13,0	»	»	»	»	73,0
»	17,9	»	»	»	»	74,4
»	25,7	»	»	»	»	76,8
»	35,0	»	»	»	»	79,9
»	44,5	»	»	»	»	82,8

Изменение этих разностей достаточно верно, в пределах точности наблюдений, выражается уравнением прямой

$$a + bp;$$

а потому при интерполировании я довольствовался двумя членами. Интерполирование производилось по способу наименьших квадратов, по приемам, данным П. Л. Чебышевым.[1] Эти приемы так облегчают большие интерполирования, каких мне пришлось делать большое число, что и во всех остальных случаях (исключая одного, который изложен в этой главе) я считал уже полезным держаться этих приемов. Указанием и объяснением этих приемов, равно как и многими другими весьма полезными советами, я обязан П. Л. Чебышеву.

Интерполирование тех данных, которые приведены для 42,003 процента, дало для конечных разностей выражение:

$$68{,}07 + 0{,}3391\ t.$$

Чтобы определить удельный вес при 10°, должно знать, насколько нужно увеличить удельный вес, данный для 10°42. По выражению 68,07 + 0,3391 t находим, что при 10°,21 значение конечной разности есть 71,5; следовательно, к удельному весу при 10°,42, а именно к 93832,3 должно прибавить $71{,}5 \times 0{,}42$ или 30,0, чтобы получить удельный вес при 10°. Он будет равен 93862,3.

---

[1] P. Tchébychef. Mémoires de l'Academie Imp. des sciences de St.-Pétersbourg. VII serie, T. 1. № 15, 1859.

Таким образом, для каждого из 12-ти смешений найден был удельный вес при температурах 0, 10, 15, 20 и 30°. Если было несколько определений, то взято среднее, но не безразлично, а принимая во внимание точность определения. Определения в приборах G и F менее точны, чем в D и E. Для того, чтобы при этих вычислениях поступать притом с возможно большей скоростью, заранее был определен *вес* наблюдений, полученных каждым из приборов. Для вычисления его я руководствовался данными, приведенными на стр. 79 для наибольшей погрешности наблюдений. Если вес наблюдений в приборе E примем за 10, то вес наблюдений в приборе C=2, в D=6, в G=3, в F=3, а потому, когда приходилось брать среднее, то каждый результат множился на вес наблюдения, произведения складывались, и сумма разделялась на сумму весов наблюдений всех приборов, в которых были сделаны определения.

Когда составлены были для указанных температур таблицы удельных весов, тогда в последних сделано было, для упрощения вычислений, небольшое изменение: удельные веса отнесены к десятым долям процентов, а не к тысячным. Чтобы сделать поправку удельных весов на сотые и тысячные доли процентов, я интерполировал для каждой температуры конечные разности изменения удельных весов на 1% спирта, подобно тому, как было сделано интерполирование для конечных разностей изменения удельных весов на 1°. Так как поправка удельного веса, соответствующая изменению не более как на 0,05%, не превышала 11,3, то при этой поправке, равно как и при первой, не сделано конечно никакой новой погрешности. Интерполирования для того и производились над конечными разностями, чтобы получающиеся числа для удельных весов были как можно ближе к натуральным числам, данным прямым опытом.

Такими-то вычислениями составилась таблица удельных весов, которую и привожу здесь, удерживая только пять десятичных (кроме 0°) знаков, потому что в шестом уже большая погрешность.

Процент безв. спирта по весу	Удельн. вес при $\frac{0°}{4°}$ Ц.	Удельн. вес при $\frac{10°}{4°}$ Ц.	Удельн. вес при $\frac{15°}{4°}$ Ц.	Удельн. вес при $\frac{20°}{4°}$ Ц.	Удельн. вес при $\frac{30°}{4°}$ Ц.
39,9	94952,5	94273	93920	93521	92808
40,1	94915,9	94237	93881	93501	92767
42,0	94562,9	93862	93498	93126	92360
43,8	94210,5	93499	93125	—	91970
45,0	93977,0	93254	92875	92493	91710
45,7	93837,0	93106	92729	92342	91558
46,2	93735,8	93004	92622	92233	91447
47,9	93380,2	92625	92253	91861	91072
49,5	93045,2	92291	91905	91511	90686
50,3	92877,1	92117	91730	91334	90512
51,8	92554,8	91790	92399	91002	90185
53,9	92094,7	91324	90928	90526	89709

Наибольшая погрешность в наблюдениях удельного веса не одинакова при разных температурах, потому что погрешность в определении температур весьма различна, т. е. значение последнего числа в выражении IX весьма различно. При 0° погрешности в температуре почти не может быть, потому $a(t) = 0$. При температуре около 15° и 20° погрешность в температуре не велика, потому что ванны сохраняют при известных предосторожностях довольно долго свою температуру. Полагаю, что для этих температур в моих определениях не сделано бо́льшей погрешности, как на 0°,02 Ц., а потому для этих температур $a(t) = 0{,}02$. Для температуры около 10° погрешность будет немного больше, потому что ванна уже не так постоянна, но все же не должно думать, что погрешность более 0°,04. Для 30° эта погрешность будет самая большая, потому что такая ванна скорее других меняет температуру, конечно, не только от лучеиспускания, но также и от более усиленного испарения. Для этой температуры наибольшую погрешность $a(t)$ должно положить равной 0°,06. На основании этого вычисляем по формуле IX средние, для приборов D и E, погрешности в удельных весах, принимая, что погрешность в объеме равна 0,2 делениям трубочки и что изменение удельного веса исследуемых спиртов на 1° Ц. = 0,00075 и, наконец, принимая, что наибольшая погрешность взвешивания = 0,0003.

Наибольшая погрешность в удельном весе a (S) при 0° = 0,000023
» » » » » » » » 10° = 0,000053
» » » » » » » » 15° = 0,000038
» » » » » » » » 20° = 0,000038
» » » » » » » » 30° = 0,000068

А потому определим по формуле VII наибольшие погрешности для сжатий при разных температурах, принимая, что для безводного спирта погрешность в удельном весе $a(d)$ не более 1 и что $a(p) = 0{,}003$.

Наибольшая погрешность в сжатии (для приборов D и E)
при 0° = 0,0048
» » » » 10° = 0,0079
» » » » 15° = 0,0063
» » » » 20° = 0,0063
» » » » 30° = 0,0094

Для других приборов величина погрешности значительнее этой, а как в наших результатах взято вероятнейшее среднее, то на основании этого должно принять, что среднему результату свойственна наибольшая погрешность, немногим превышающая вышеприведенные числа.

Что касается до средней возможной погрешности, то ее предположительно можно принять близкой при 0°, 15° и 20° к 0,004, а при 10° и 30° из 0,006. Большая противу других погрешность при 30° ясно видна и из сравнения сжатий при этой температуре. Кривая, выражающая сжатие, для других температур изгибается правильно,

весьма мало отступает от кривой невысокого порядка, тогда как кривая, выражающая сжатие при 30°, отличается неправильностями, которые, конечно, зависят не от природы явления, но от погрешностей наблюдений. На основании приведенных выше удельных весов, вычисляем сжатия по формуле III, замечая, что

	при 0°	при 10°	при 15°	при 20°	при 30°
Уд. вес воды = D	.99988	99975	99918	99831	99579
Уд. вес безв. спирта = d	.80625	79788	79367	78945	78096

Сжатия на 100 объемов происходящего раствора спирта и воды, по данным опыта:

Количество спирта по весу	Количество воды по весу	Сжатие при 0°	Сжатие при 10°	Сжатие при 15°	Сжатие при 20°	Сжатие при 30°
39,9	60,1	4,0638	3,816	3,709	3,567	3,429
40,1	59,9	4,0692	3,823	3,715	3,595	3,435
42,0	58,0	4,1138	3,862	3,753	3,648	3,467
43,8	56,2	4,1330	3,886	3,773	—	3,487
45,0	55,0	4,1459	3,897	3,784	3,681	3,498
45,7	54,3	4,1495	3,896	3,788	3,684	3,503
46,2	53,8	4,1478	3,900	3,788	3,683	3,516
47,9	52,1	4,1349	3,875	3,782	3,679	3,506
49,5	50,5	4,1189	3,874	3,772	3,673	3,469
50,3	49,7	4,1092	3,854	3,763	3,664	3,472
51,8	48,2	4,0814	3,834	3,744	3,647	3,471
53,9	46,1	4,0285	3,792	3,704	3,610	3,445

Рассматривая результаты наблюдений, видим, что наибольшее сжатие близко соответствует 46%. Чтобы определить положение точки наибольшего сжатия, интерполируем по способу наименьших квадратов величины сжатия относительно процентов спирта.

Для начала берем данные при 0°, как заключающие наименьшую погрешность.

Чтобы удобнее было интерполировать, переношу начало координат кривой, выражающей сжатия, в точку, которой координаты суть $x = 46$, $y = 4{,}15$.

Если процент спирта означим p, то абсциссы пусть будут $p - 46 = x$, а ординаты (чтоб избежать отрицательных знаков и дробных чисел) пусть будут $10000\ (4{,}15 - C) = u$. На основании этого допущения, данные интерполирования для 0° суть:

$$x_1 = -6{,}1 \qquad u_1 = 862$$
$$x_2 = -5{,}9 \qquad u_2 = 808$$
$$x_3 = -4{,}0 \qquad u_3 = 362$$
$$x_4 = -2{,}2 \qquad u_4 = 170$$
$$x_5 = -1{,}0 \qquad u_5 = 41$$
$$x_6 = -0{,}3 \qquad u_6 = 5$$

$x_7 = +0{,}2$ $u_7 = 22$
$x_8 = +1{,}9$ $u_8 = 151$
$x_9 = +3{,}5$ $u_9 = 311$
$x_{10} = +4{,}3$ $u_{10} = 408$
$x_{11} = +5{,}8$ $u_{11} = 686$
$x_{12} = +7{,}9$ $u_{12} = 1215$
$x = p - 46$ $u = 10000\ (4{,}15 - C)$.

Наибольшая погрешность в u_i равна 48.

Строка, выражающая зависимость между переменными, при интерполировании приемами Чебышева, есть:

$$u = K_0\Psi_0(x) + K_1\Psi_1(x) + K_2\Psi_2(x) + K_3\Psi_3(x) + \ldots\ldots \quad XIX$$

Для отыскания первого члена $K_0\Psi_0(x)$ этой строки определяем [1]

$$(0,0) = \Sigma x_{i0} = n = 12$$

$$\Sigma u_i = 5041{,}0$$

$$K_0 = \frac{\Sigma u_i}{(0,0)} = 420{,}083$$

$$\Psi_0(x) = 1;$$

а потому первый член строки будет:

$$K_0\Psi_0(x) = 420{,}08.$$

Чтобы определить сумму квадратов погрешностей, сопряженных с употреблением этого члена, находим сперва:

$$\Sigma u_i^2 = 3790849,$$

а для суммы квадратов погрешностей находим значение (Σd_i^2 означает сумму квадратов погрешностей, сопряженных с введением в выражение XIX членов до i-го включительно):

$$\Sigma d_0^2 = \Sigma u_i^2 = (0,0)K_0^2 = 1673202.$$

Из этой суммы квадратов погрешностей определяем среднюю погрешность, сопряженную с употреблением первого члена. Она равна

$$E_0 = \sqrt{\frac{1}{n}\Sigma d_0^2} = 373.$$

Так как эта погрешность весьма велика, сравнительно с погрешностью наблюдения (которая по предыдущему равна 48), то идем дальше, то есть вычисляем данные для следующего члена

$$K_1\Psi_1(x),$$

[1] Знак Σ означает сумму всех значений переменной в том виде, в каком она стоит под знаком Σ. Так Σx_i^2 есть сумма квадратов всех x-ов. Знаки (0,0) (1,1) и т. д. составляют условное обозначение.

а именно:

$$(0,1) = \Sigma x_i = 4,1; \quad (0,2) = \Sigma x_i^2 = 224,39.$$

$$b_1 = \frac{(0,1)}{(0,0)} = 0,341667$$

$$(1,1) = (0,2) - b_1(0,1) = 222,99$$

$$\Sigma x_i u_i = 4821,6.$$

$$K_1 = \frac{\Sigma x_i u_i - (0,1)\,K_0}{(1,1)} = 13,899,$$

$$\Psi_1(x) = x - b_1 = x - 0,341667.$$

Отсюда член

$$K_1\Psi_1(x) = -4,74 + 13,898\ x.$$

Сумма квадратов погрешностей, сопряженных с употреблением этого члена, определяется так:

$$\Sigma d_1^2 = \Sigma d_0^2 - (1,1)K_1^2 = 1629126.$$

Нечего и вычислять средней погрешности: она уменьшилась очень мало, что видно из малого уменьшения суммы квадратов погрешностей. Идем дальше, определим член

$$K_2\Psi_2(x).$$

Для этого вычисляем:

$$(0,3) = \Sigma x_i^3 = 309,37; \quad (0,4) = \Sigma x_i^4 = 8408,3.$$

$$(1,2) = (0,3) - b_1(0,2) = 232,70; \quad (1,3) = (0,4) - b_1(0,3) = 8302,60.$$

$$a_2 = \frac{(1,1)}{(0,0)} = 18,5825; \quad b_2 = \frac{(1,2)}{(1,1)} - b_1 = 0,70189.$$

$$(2,2) = (1,3) - b_2(1,2) - a_2(0,2) = 3969,54.$$

$$\Sigma u_i x_i^2 = 177663$$

$$K_2 = \frac{\Sigma x_i^2 u_i - (0,2)\,K_0 - (1,2)\,K_1}{(2,2)} = 20,195.$$

$$\Psi_2(x) = (x - b_2)\Psi_1(x) - a_2\Psi_0(x) = x^2 - 1,0436\,x - 18,822.$$

$$K_2\Psi_2(x) = -380,12 - 21,075\ x + 20,1952\ x^2.$$

$$\Sigma d_2^2 = \Sigma d_1^2 - (2,2)K_2^2 = 10099.$$

Откуда находим среднюю погрешность, сопряженную с вычислением значений u_i по 3-м первым членам:

$$E_2 = \sqrt{\frac{1}{n}\Sigma d_2^2} = 29.$$

Хотя эта средняя погрешность вычисления и близка к наибольшей погрешности опыта, но так как в опытных данных, по всей вероятности, заключается меньшая погрешность, то должно вести интерпо-

лирование дальше, чтобы было большее согласие между вычисляемыми и наблюденными числами. Вследствие этого вычисляем член

$$K_3\Psi_3(x),$$

а потому последовательно отыскиваем:

$$(0,5) = \Sigma x_i^5 = 22683; \quad (0,6) = \Sigma x_i^6 = 387274.$$

$$(1,4) = (0,5) - b_1(0,4) = 19810; \quad (1,5) = (0,6) - b_1(0,5) = 379524.$$

$$(2,3) = (1,4) - b_2(1,3) - a_2(0,3) = 8234,4; \quad (2,4) = (1,5) - b_2(1,4) - a_2(0,4) = 209371,7.$$

$$a_3 = \frac{(2,2)}{(1,1)} = 17,802; \quad b_3 = \frac{(2,3)}{(2,2)} - b_1 - b_2 = 1,03083.$$

$$(3,3) = (2,4) - b_3(2,3) - a_3(1,3) = 53084,9.$$

$$\Sigma u_i x_i^3 = 393075.$$

$$K_3 = \frac{\Sigma x_i^3 u_i - (0,3)\,K_0 - (1,3)\,K_1 - (2,3)\,K_2}{3,3} = -0,34993.$$

$$\Psi_3(x) = (x - b_3)\Psi_2(x) - a^3\Psi_1(x) = x_3 - 2,0738\,x^2 - 35,0695\,x + 25,1$$

$$K_3\Psi_3(x) = -8,72 + 12,272\,x + 0,7259\,x^2 - 0,34993\,x^3.$$

$$\Sigma d_3^2 = \Sigma d_2^2 - (3,3)\,K_3^2 = 3599.$$

Отсюда определяем погрешность вычисления с четырьмя членами

$$E_3 = \sqrt{\frac{1}{n}\,\Sigma\, d_3^2} = 17.$$

Эта средняя погрешность вычисления столь мала сравнительно с наибольшею погрешностью опыта, что с большей вероятностью можно признать достаточность вычисления, основанного на употреблении 4-х членов выражения XIX. Дальше идти в интерполировании не для чего. Потому, суммируя все члены, найдем, что [1]

$$u = K_0\Psi_0(x) + K_1\Psi_1(x) + K_2\Psi_2(x) + K_3\Psi_3(x) = 26,5 + 5,09x + 20,921\,x^2 - 0,3499\,x^3 \quad \ldots\ldots\ldots \quad XX$$

[1] Я нарочно привел здесь детали вычисления по способу Чебышева не только для того, чтобы хотя в одном месте привести пример того вычисления, которое на следующих страницах столь часто употребляется, но также и потому, что этот мало еще известный способ интерполирования представляет огромные выгоды, допуская легкую возможность остановиться на том или другом порядке, основываясь на знании погрешностей наблюдения и вычисления. Полагаю, что для всех точных наблюдений весьма важно прилагать этот способ. Желая содействовать распространению

Это уравнение выражает, в пределе наибольшей погрешности наблюдений, с точностью факт сжатия от 40 до 54% веса, то есть от $x = -6$ до $x = 8$.

Подставляя в выражение XX вместо u и x их значения, получим выражение зависимости сжатия (C) от процентного содержания спирта (p) при 0°, справедливое для содержания спирта от 40 до 54% по весу:

$$C = 4{,}1473 - 0{,}00051(p - 46) - 0{,}002092(p - 46)^2 + \\ + 0{,}000035(p - 46)^3 \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{XXI}$$

Это выражение дает сжатие с наибольшей погрешностью, равною 0,005.

Чтобы найти значение p_m, при котором происходит наибольшее сжатие, берем производную и полагаем равною нулю.

$$0 = -0{,}00051 - 2.0{,}002092(p_m - 46) + 3.0{,}000035\,(p_m - 46)^2.$$

$$0 = -51 - 418{,}4(p_m - 46) + 10{,}5(p_m - 46)^2.$$

Решая это уравнение относительно $(p_m - 46)$, найдем, что

$$(p_m - 46) = 19{,}92 \pm \tfrac{1}{2}\sqrt{397{,}0 + 4{,}9}.$$

Так как при + получается значение вне предела нашего исследования, то отыскиваемое значение соответствует минусу, а потому

$$(p_m - 46) = 19{,}92 - 20{,}04 = -0{,}12;$$

следовательно

$$p_m = 45{,}88.$$

этого изящного метода вычисления, привожу детали этого способа. Чтобы дополнить данные, относящиеся к этому способу, приводим элементы, нужные для вычисления m-ного члена (общего), то есть определения $K_m\ \Psi_m(x)$.

$$(0,2m-1) = \Sigma x_i^{2m-1};\quad (0,2m) = \Sigma x_i^{2m}.$$

$$(1,1m-2) = (0,2m-1) - b_1(0,2m-2);\ (1,2m-1) = (0,2m) - b_1(0,2m-1).$$

$$(2,2m-3) = (1,2m-2) - b_2(1,2m-3) - a_2(0,2m-3);$$

$$(2,2m-2) = (1,2m-1) - b_2(1,2m-2) - a_2(0,2m-2).$$

$$(3,2m-4) = (2,2m-3) - b_3(2,2m-4) - a_3(1,2m-4);$$

$$(3,2m-3) = (2,2m-2) - b_3(2,3m-3) - a_3(1,2m-3).$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$a_m = \frac{(m-1,\ m-1)}{(m-2,\ m-2)};\quad b_m = \frac{(m-1,\ m)}{(m-1,\ m-1)} - b_{m-1} - b_{m-2} - \ldots\ b_2 - b_1$$

$$(m,\ m) = (m-1,\ m-1) - b_m\,(m-1,\ m) - a_m\,(m-2,\ m).$$

$$K_m = \frac{\Sigma x_i^m u_i - (0,\ m)\,K_0 - (1,\ m)\,K_1 - \ldots - (m-1,\ m)\,K_{m-1}}{(m,\ m)}$$

$$\Psi(x) = (x - b_m)\Psi_{m-1}(x) - a_m\Psi_{m-2}(x)$$

$$\Sigma d_m^2 = \Sigma d_{m-1}^2 - (m,\ m)\,K_m^2.$$

$$E_m = \sqrt{\frac{1}{n}\Sigma d_m^2}.$$

Как велика погрешность этого определения? Делая погрешность в сжатии $\Delta(C)$, мы, конечно, делаем погрешность и в определении p_m. Определим ее значение в данном нам случае.

Мы нашли, что сжатие в пределе от 40 до 54% выражается параболическим выражением третьего порядка от $(p - 46)$

$$C = a + b(p - 46) + c(p-46)^2 + d(p - 46)^3 \quad . \quad . \quad . \quad \text{XXII}$$

Далее мы нашли, что процент, соответствующий maximum, т. е. p_m близок к 46. Это возможно тогда только, когда коэффициент b мал и когда при наибольшем коэффициенте c стоит знак отрицательный. Пользуясь этим, легко определить по погрешности сжатия $\Delta(C)$ погрешность в определении процента p_m. Этот процент найдем по уравнению:

$$0 = b + 2c\,(p_m - 46) + 3d\,(p_m - 46)^2, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{XXIII}$$

откуда

$$(p_m - 46)^2 + \frac{2c}{3d}(p_m - 46) + \frac{b}{3d} = 0,$$

а следовательно:

$$p_m - 46 = -\frac{c}{3d} + \sqrt{\frac{c^2}{9d^2} - \frac{b}{3d}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{XXIV}$$

Если в сжатии есть погрешность $\Delta(C)$, то она будет заключаться в первой части уравнения XXIII, следовательно истинный процент, которому соответствует наибольшее сжатие p_m^1, найдется по уравнению:

$$\Delta(C) = b + 2c(p_m^1 - 46) + 3d(p_m^1 - 46)^2$$

откуда

$$(p_m^1 - 46) = -\frac{c}{3d} + \sqrt{\left(\frac{c^2}{9d^2} - \frac{b}{3d}\right) + \frac{\Delta(C)}{3d}}.$$

Развертывая корень в строку и пренебрегая членами, в которых $\Delta(C)$ входит в квадрат, куб и т. д., получим:

$$(p_m^1 - 46) = -\frac{c}{3d} + \sqrt{\frac{c^2}{3d^2} + \frac{6}{3d}} + \frac{1}{2}\,\frac{\frac{\Delta(C)}{3d}}{\sqrt{\frac{c^2}{9d^2} - \frac{b}{3d}}} \quad . \quad . \quad \text{XXV}$$

Вычитая XXIV из XXV, получаем значение погрешности в определении p_m

$$\Delta(p_m) = p_m^1 - p_m = \frac{1}{2}\,\frac{\Delta(C)}{\sqrt{c^2 - 3db}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{XXVI}$$

Так как коэффициенты b и d сравнительно малы, то можно принять

$$\Delta(p_m) = \frac{\Delta(C)}{2c}.$$

Так если наибольшая погрешность в сжатии = 0,0048 и так как c = 0,0021, то наибольшая погрешность в p_m = 1,14. Принимая даже, что средняя погрешность в сжатии не более 0,001 и тогда погрешность

в определении p_m не менее 0,24 процента, а потому имеем полное право, приняв даже малую погрешность сжатия, допустить, что p_m лежит в пределах: [1]

от 46,12 до 45,64 процентов безводного спирта.

Наибольшее сжатие лежит в пределе

от 47,02 до 44,74% безводного спирта.

Итак, вероятнейший состав того спирта, при образовании которого происходит наибольшее сжатие при 0°, есть следующий:

$$\left.\begin{matrix}45{,}88 \text{ безводного спирта и}\\ 54{,}12 \text{ воды}\end{matrix}\right\} \text{по весу.}$$

Этот состав отступает от состава, выраженного формулою:

$$C^2H^6O + 3H^2O$$

на 0,12 процента спирта. По формуле XXI спирту, содержащему:

45,88% спирта соответствует сжатие 4,14733.
46,00% ,, ,, ,, 4,14730.

Следовательно, различие в сжатиях обоих спиртов, а именно 0,00003, лежит глубоко в пределе не только погрешностей наших опытов, но даже погрешностей, свойственных вычислению. Чтобы возможно было определить с точностью это различие в сжатии, необходимо определить удельные веса с точностью до 0,0000003, что невозможно при современном состоянии приборов и методов определения удельного веса. По этой причине, не уклоняясь от прямых данных опыта, мы можем принять, что сжатие соответствует при 0° пайному отношению, т. е. 46% веса спирта.

Поступая для других температур точно так же, как для температуры 0°, найдем подобные же результаты. Так как при разнообразных температурах наибольшее сжатие в пределе погрешностей опыта совпадает с постоянной величиною 46%, то можно с большей вероятностью принять этот последний состав за состав того спирта, при образовании которого при всех температурах происходит наибольшее сжатие.

Чтобы испытать справедливость этого допущения, выразим изменения сжатия с допущением того, что наибольшая величина соответствует 46% веса спирта. Зависимость сжатия от процентного содержания спирта выразим параболическим уравнением:

$$C = a + b(p - 46) + c(p - 46)^2 + d(p - 46)^3.$$

[1] Справедливость сделанного нами вывода для определения погрешности в определении p_m видна из чисел, приведенных на стр. 114, например, для 0°. Видно, что maximum около 46% = (около) 4,15. Если допустим погрешность в сжатии = = 0,01, то это число может быть = 4,14. При 43,6 и 48,4 процентах, сжатие приблизительно равно 4,13, следовательно, при этих процентах сжатие может быть (с наибольшей погрешностью) = 4,14. Следовательно, пределы для процента, которому соответствует наибольшее сжатие 4,14, суть 43,6 и 48,4 процента, то есть $46 \pm 2{,}4$, а такие пределы равны вычисленным, если принять $\Delta(C) = 0{,}01$.

Предварительное испытание показало, что больше членов не требуется для выражения сжатия с точностью в пределе погрешностей наблюдения. Введем в это уравнение условие, что наибольшее сжатие происходит при $p_m = 46$, т. е. тогда, когда $p_m - 46 = 0$. Значение p_m, для которого происходит наибольшее сжатие, определится из уравнения:

$$0 = b + 2c(p_m - 46) + 3d(p_m - 46)^2.$$

Мы допускаем, что $p - 46 = 0$, следовательно при этом допущении

$$0 = b,$$

т. е. коэффициент при переменной $(p_m - 46)$ в первой степени равен нулю, если наибольшее сжатие соответствует 46%, а потому сжатие должно выражаться вполне уравнением:

$$C = a + c(p - 46)^2 + d(p - 46)^3.$$

По данным, приведенным на странице 114, испытываем эту формулу для 0°. Для нахождения коэффициентов a, c и d по способу наименьших квадратов, составляем уравнения:

$$an + c\Sigma x_i^2 + p\Sigma x_i^3 = \Sigma u_i$$

$$a\Sigma x_i^2 + c\Sigma x_i^4 + d\Sigma x_i^5 = \Sigma u_i x_i^2$$

$$a\Sigma x_i^3 + c\Sigma x_i^5 + d\Sigma x_i^6 = \Sigma u_i x_i^3.$$

Для простоты вычисления принимаем значения x_i и u_i те же, что и на стр. 115. Подставляя уже известные нам суммы и решая уравнения, находим, что:

$$a = 38{,}57;\ c = 20{,}7189;\ d = -0{,}22933.$$

Следовательно

$$u = 38{,}57 + 20{,}7189\,x^2 - 0{,}22933\,x^3,$$

откуда, заменяя u и x их значениями, получим:

$$C = 4{,}146143 - 0{,}0020718\,(p-46)^2 + 0{,}000022933\,(p-46)^3. \quad \ldots \text{XXVII}$$

Вычисляем по этой формуле C для данных на стр. 114 значений p:

Процентное содержание спирта	Сжатие при 0° по данным опыта	Сжатие при 0°: по формуле XXVII в предположении, что наибольшее сжатие соответствует 46%	Разность
39,9	4,064	4,064	+0,000
40,1	4,069	4,069	+0,000
42,0	4,114	4,111	+0,003
43,8	4,133	4,136	−0,003
45,0	4,146	4,144	+0,002
45,7	4,149	4,146	+0,003
46,2	4,148	4,146	+0,002
47,9	4,135	4,139	−0,004
49,5	4,119	4,122	−0,002
50,3	4,109	4,110	+0,001
51,8	4,081	4,081	+0,000
53,9	4,028	4,028	+0,000

Средняя разность (не принимая во внимание знака) равна 0,0016, что менее не только наибольшей погрешности в определении сжатия, но менее и средней ожидаемой погрешности, а потому предположение о соответствии точки наибольшего сжатия с содержанием 46% безводного спирта вполне удовлетворяет факту при 0°. То же относится и до других температур. Чтобы интерполировать все наблюденные значения величин сжатия, я употребил после нескольких проб следующий способ. Нужно было выразить зависимость сжатия от процента и от температуры, допуская, что *maximum* при всех температурах совпадает с 46%. Назовем сжатие при переменной температуре t чрез C_t. Очевидно, что можно положить

$$C_t = F_0(p) - tF_1(p, t) \quad \ldots\ldots \text{XXVIII}$$

Значение $F_0(p)$ уже определено. Это есть выражение сжатия при 0°, следовательно, нужно найти $F_1(p, t)$. Разнообразные пробы показали мне, что эту функцию можно разложить на две, а именно, можно принять

$$F_1(p, t) = F_2(p) + F_3(t),$$

а потому для отыскания $F_3(t)$ найдено было для каждого процента и каждой температуры значение $F_1(p, t)$.

Для $F_3(p)$ оказалось достаточно первого порядка t, что можно было и предвидеть из того, что для каждого значения p удельные веса вполне достаточно выражаются 2-м порядком от t, а потому

$$F_3(t) = a_3 + b_3 t.$$

Для определения значений a_3 и b_3 взято было для каждой температуры среднее значение $F_1(p, t)$, и эти значения были интерполированы по способу наименьших квадратов. Это показало, что

$$a_3 = 0{,}02652,$$

$$b_3 = -0{,}0001826.$$

Найденные значения $F_3(t)$ были вычтены из значений $F_1(p, t)$, что и дало значения $F_2(p)$. Для каждого процента было взято среднее значение, и составленный таким образом ряд был интерполирован относительно (p — 46), совершенно таким же образом, как в предшествующем интерполировании.

Для того, чтобы при всех значениях t maximum сжатия соответствовал 46°, нужно, чтобы условие, справедливое для $F_0(p)$, повторялось и для $F_2(p)$, то есть, чтобы здесь не было члена с (p — 46) в первой степени, а потому интерполирование было ведено по формуле:

$$F_2(p) = a_2 + c_2(p - 46)^2 + d_2(p - 46)^3.$$

Отсюда все выражение для сжатия

$$C_t = a + c(p - 46)^2 + d(p - 46)^3 - t[a_2 + c_2(p - 46)^2 + d_2(p - 46)^3 + a_3 + b_3 t] \quad \ldots\ldots \text{XXIX}$$

Не привожу деталей всего этого вычисления, потому что они потребовали бы много места, а прямо привожу результат, достигнутый ими, а именно — значения коэффициентов:

$a = 4{,}14614$; $c = -0{,}002072$; $d = 0{,}0000229$;
$a_2 = 0{,}000357$; $c_2 = -0{,}00001664$; $d_2 = -0{,}000001848$.
$a_3 = 0{,}026520$; $b_3 = -0{,}0001826$;

Подставляя в формулу XXIX значения p и t, данные на стр. 114, замечаем, что различия вычисляемых и наблюденных сжатий не выходят из предела погрешностей, свойственных опытам. Наибольшая разность свойственна, как и должно было предвидеть, определениям, сделанным при 30°, наименьшая — определениям при 0 и 15°.

Итак, предположение о совпадении наибольшего сжатия с 46% при всех температурах не ведет к разноречию между фактами и вычислением, основанным на этом допущении, а потому может быть допущено.

Принять же это совпадение должно потому, что величина сжатия значительно изменяется с температурой и, несмотря на это изменение, точка наибольшего сжатия не изменяет своего места. Невозможно приписать такое явление какой-либо другой причине, кроме образования более прочного соединения, чем все прочие. Эта прочность легко объясняется из аналогии между составом того раствора, которому свойственно наибольшее сжатие, и составом так называемых определенных химических соединений. Как раствору с наибольшим сжатием, так и определенным химическим соединениям соответствует простое пайное отношение. Совпадение с простым пайным отношением состава того спирта, при котором происходит наибольшее сжатие, доказывается синтезом не менее строгим, чем обыкновенный химический синтез и анализ.

В заключение привожу таблицу сжатий, происходящих при смешении спирта и воды около точки наибольшего сжатия для разных температур. Эти сжатия вычислены на основании формулы XXIX.

Величина сжатия (на 100 об. происх. смеси) при соединении спирта с водою:

Весовое колич. безводного спирта	Весовое количество воды	Сжатие при 0°Ц.	Сжатие при 10°Ц.	Сжатие при 15°Ц.	Сжатие при 20° Ц.	Сжатие при 30°Ц.
40	60	4,0666	3,8180	3,7075	3,6060	3,4306
45	55	4,1440	3,8936	3,7821	3,6796	3,5023
46	54	4,1461	3,8956	3,7840	3,6815	3,5041
47	53	4,1441	3,8937	3,7823	3,6799	3,5027
50	50	4,1145	3,8678	3,7581	3,6575	3,4839

ГЛАВА ПЯТАЯ

О ИЗМЕНЕНИИ УДЕЛЬНОГО ВЕСА ПРИ СОЕДИНЕНИИ СПИРТА С ВОДОЮ

Чтобы дополнить сведения об это предмете, имеющем и теоретическое и практическое значение, я произвел исследование над удельным весом смесей безводного спирта с водою, начиная от 100 до 55% веса. Эти определения были необходимы для того, чтобы устранить разноречия, встречающиеся у разных исследователей, и чтобы дать фактическую опору теоретическим исследованиям над вопросом о сжатии. Одна из моих целей при этом исследовании состояла также в определении процентного состава нормального спирта Гильпина, работы которого для практики сохраняют и до сих пор свое первенствующее значение между всеми после него произведенными исследованиями.

Для выполнения назначенной цели были произведены исследования первоначально в пределе от 85 до 100% безводного спирта. Способ исследования здесь был употреблен совершенно тот же самый, как и при исследованиях, описанных в предшествующей главе, а потому прямо привожу добытые результаты, замечая предварительно, что я стремился получать смеси около 99, 97, 95, 91, 90, 87 и 85%. При исчислении результатов продолжаю нумерацию прежних определений.

XIII. Весовой процент безводного спирта 99,038. Прибор D.

При 0° Ц.	удельный вес	0,809232	n° 184
» 10,31	»	» 0,800591	185
» 14,93	»	» 0,796709	186
» 20,07	»	» 0,792370	187
» 29,38	»	» 0,784467	188

XIV. Весовой процент спирта 97,550. Прибор C.

При 0°	удельный вес	0,813788	n° 189
» 14,39	»	» 0,801756	190

Прибор D.

При 15,62	удельный вес	0,800700	n° 191
» 28,97	»	» 0,789362	192

XV. Безводного спирта по весу 95,013 процента. Прибор E.

При 0°	удельный	вес 0,821147	n° 193
» 10,37	»	» 0,812583	194
» 14,92	»	» 0,808650	195
» 20,83	»	» 0,803575	196
» 30,13	»	» 0,795366	197

Прибор G.

При 0°	удельный	вес 0,821139	n° 198
» 15,37	»	» 0,808271	199

XVI. Безводного спирта 94,952 весовых процента. Прибор E.

При 0°	Ц. удельный	вес 0,821323 . . .	n°200
» 15,07	»	» 0,808705 . . .	201

В том же приборе второе определение.

При 0°	удельный	вес 0,821336	n° 202
» 10,81	»	» 0,812351	203
» 29,18	»	» 0,796403	204

XVII. Безводного спирта по весу 91,023 процента.

При 0°	удельный	вес 0,832218	n° 205
» 10,39	»	» 0,823611	206
» 15,28	»	» 0,819463	207
» 20,10	»	» 0,815291	208
» 29,87	»	» 0,806660	209

XVIII. Весовой процент безводного спирта 90,075; прибор C.

При 0°	удельный	вес 0,834760	° 210
» 10,47	»	» 0,826191	211
» 14,99	»	» 0,822259	212
» 30,13	»	» 0,809001	213

Прибор D.

При 0°	удельный	вес 0,834748	n° 214
» 15,39	»	» 0,821924	215
» 20,00	»	» 0,817943	216

XIX Весовой процент безводного спирта 89,653; прибор D.

При 0°	удельный	вес 0,835891	n° 217
» 10,10	»	» 0,827543	218
» 14.82	»	» 0,823530	219
» 20,11	»	» 0,818973	220
» 30,50	»	» 0,809795	221

Прибор С.

При 0° удельный вес 0,835879 . . . . . n° 222
» 14,83 » » 0,823541 223

XX. Количество безводного спирта равно 87,630 процентам по весу.

При 0° удельный вес 0,841183 . . . . . n° 224
» 15,08 » » 0,828571 225

XXI. Безводного спирта по весу 85,003 процента; прибор Е.

При 0° удельный вес 0,847883 . . . . . n° 226
» 10,13 » » 0,839558 227
» 14,83 » » 0,835577 228
» 19,35 » » 0,831705 229
» 30,25 » » 0,822086 230

Чтобы интерполировать эти данные относительно процентов, сперва был определен удельный вес для каждой смеси при 0°, 10°, 15°, 20° и 30°, подобно тому как на стр. 111; здесь, впрочем, конечные разности изменялись еще менее, чем для спиртов, которым соответствует большое сжатие.

Так как для определения состава нормального спирта Гильпина и спиртов, называемых разными наблюдателями безводными, нужно было знать удельные веса около 15°, то для этой температуры и было сделано интерполирование. Данные для этого суть:

Весовой процент безводного спирта p	Весовой процент воды q	Удельный вес при $\frac{15°}{4°}$ Ц.	Значение величин $\frac{S - 99918}{100 - q} + 105{,}51 \over q$
99,038	0,962	79665,0	1,0528
97,530	2,470	80122,8	1,0311
95,013	4,987	80858,9	0,9858
94,952	5,048	80876,5	0,9839
91,023	8,977	81970,3	0,9278
90,075	9,925	82225,3	0,9153
89,653	10,347	82338,2	0,9105
87,630	12,370	82863,9	0,8809
85,003	14,997	83543,2	0,8581

В последнем столбце приведены величины, которые подвергнуты интерполированию в зависимости от величин 2-го столбца (q). Прямо интерполировать удельные веса в зависимости от процента спирта не должно, потому что тогда для безводного спирта получится значение удельного веса в зависимости от погрешностей, свойственных определениям смесей спирта с водой. Будучи уверен, что в удельном весе безводного спирта заключается весьма малая погрешность, я не решился подвергать его значение какому-либо изменению, основанному на определениях, которым свойственна бо́льшая погрешность,

не только потому, что они повторены меньшее число раз, но и потому, что для нахождения этих величин необходимо было употреблять тот же самый безводный спирт. Потому удельный вес безводного спирта я принял за величину несомненную. Для 15° удельный вес безводного спирта = 79367. Точно так же несомненно значение удельного веса воды при 15°, оно равно 99918. Чтобы устранить от интерполирования значения S (удельного веса) при $q = 0$ (безводный спирт, $p = 100$) и при $q = 100$ (вода, $p = 0$), должно было поступить следующим образом. Общий вид параболического уравнения, выражающего зависимость удельного веса от содержания спирта (p) или воды (q), есть:

$$S = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \ldots,$$

где A должно быть равно удельному весу воды, т. е. 99918, потому что, при $p = 0$, $S = A$. Так как, при $p = 100$. S должно быть равно 79367, то вся форма уравнения должна принять такой вид:

$$S = 99918 + p\left[\frac{79367 - 99918}{100} + (100-p)(a + bp + cp^2 + dp^3 + \ldots)\right].$$

Тогда при $p = 0$, $S = 99918$, а при $p = 100$, $S = 79367$, что и необходимо по условию. Чтобы найти коэффициенты a, b, c.., должно знать при переменном p значения величин

$$\frac{\frac{S - 99918}{p} + 205{,}51}{100 - p} \quad \text{или} \quad \frac{\frac{S - 99918}{100 - q} + 205{,}51}{q};$$

потому что $p = 100 - q$. Значения этих-то величин и приведены в последнем столбце предыдущей таблицы. Подобным образом составленные числа служили мне u_i (или y_i) в большей части тех случаев, когда нужно было делать интерполирование удельных весов. Если находились значения для коэффициентов a, b, c и т. д., то легко находились коэффициенты A, B, C и т. д., потому что

$$\frac{\frac{S - 99918}{p} + 205{,}51}{100 - p} = a + bp + cp^2 + \ldots;$$

откуда:

$$S = 99918 + (100a - 205{,}51p)p + (100b - a)p^2 + (100c - b)p^3 + \ldots$$

Следовательно, в выражении

$$S = A + Bp + Cp^2 + \ldots.$$

$A = 99918$; $B = 100a - 205{,}51$; $C = 100b - a$; $D = 100c - b$ и т. д.

Если при интерполировании переменною было q, а не p, т. е. если получали:

$$\frac{\frac{S - 99918}{100 - q} + 205{,}51}{q} = a_1 + b_1 q + c_1 q^2 + \ldots,$$

то в выражении

$$S = A_1 + B_1 q + C_1 q^2 + D_1 q^3 + \ldots$$

$$A_1 = 79367;\ B_1 = 100a_1 + 205{,}51;\ C_1 = 100b_1 - a_1;$$

$$C_1 = 100c_1 - b_1 \text{ и т. д.}$$

Интерполирование данных для спиртов, содержащих от 100 до 85% безводного спирта, было сделано последним способом. Оно было ведено по методе Чебышева и дало следующие результаты:

$(0,0) = 9,$ $\quad a_2 = 19{,}524$ $\quad K_0 = 0{,}94959$

$(0,1) = 70{,}083$ $\quad b_1 = 7{,}787$ $\quad K_1 = -0{,}0142682$

$(0,2) = 721{,}46$ $\quad b_2 = 7{,}722$ $\quad K_2 = +0{,}0002969.$

$(0,3) = 8343{,}31$ $\quad \Sigma u_i = 8{,}5463$

$(0,4) = 102976{,}5$ $\quad \Sigma u_i x_i = 64{,}04298$

$(1,1) = 175{,}72$ $\quad \Sigma u_i x_i^2 = 647{,}0586$

$(1,2) = 2725{,}3$

$(1,3) = 38007{,}0$

$(2,2) = 2876{,}4$

Оттуда выводится, что

$$u = \frac{\frac{S - 99918}{100 - q} + 205{,}15}{q} = 1{,}07275 - 0{,}0188729x + 0{,}0002969x^2 \ldots \text{XXX}$$

Это выражение удовлетворительно в пределе точности наблюдения. Из него находим, что

$$S = 79367 + 312{,}785q - 2{,}9600q^2 + 0{,}04856q^3 - 0{,}0002969q^4 \ldots \text{XXXI}$$

Отсюда находим, что

при $q = 10$ или $p = 90$ удельный вес при $15°$ $S = 82244{,}4$

$q = 11$ или $p = 89$ » » » $S = 82509{,}7.$

Изменение удельного веса на 1% при 90 и 89 процентах спирта найдется, если возьмем производную и подставим в ней вместо q величины 10 и 11.

$$S' = 312{,}785 - 5{,}9200q + 0{,}14568q^2 - 0{,}0010967q^3 \ldots\ldots \text{XXXII}$$

Откуда находим:

при $q = 10$ или $p = 90$ изменение уд. веса на 1% при $15°$, $S' = 267{,}06$

» $q = 11$ или $p = 89$ » » » » 1% » $15°$, $S' = 263{,}83.$

Удельный вес нормального спирта Гильпина (стр. 20).

$$\text{при } \frac{15°}{4°} = 0{,}82494.$$

Следовательно, он содержит процентов безводного спирта:

$$89 + \frac{82509{,}7 - 82494}{264} = 89{,}0595.$$

Точность этого определения достигает до 0,01%, потому что разность на 0,01 процента соответствует в удельном весе разности на 2,6, что и составляет почти наибольшую погрешность в удельном весе. Поэтому состав спирта Гильпина должно принять по моим исследованиям:

$$\left.\begin{array}{l} p = 89{,}06 \text{ безводного спирта} \\ q = 10{,}94 \text{ воды} \end{array}\right\} \text{по весу.}$$

Это определение разнится от определения Траллеса (89,2% безводного спирта). Эту разность нельзя считать зависящею только от одного различия безводных спиртов, потому что безводный спирт Траллеса (удельный вес $\frac{15°}{4°}$ Ц. = 79437) содержит 99,77% безводного спирта, полученного мною; следовательно, 89,2% безводного спирта Траллеса соответствуют в действительности 88,99% безводного спирта: разность от истинного содержания безводного спирта 89,06 равна 0,07%, что соответствует в удельном весе разности 18,5. В наблюдениях Траллеса должна заключаться, судя по этому, погрешность *не меньшая* как 0,0002 в удельном весе или не меньшая 0,1%, что дает, при погрешности в безводном спирте на 0,2%, разность в его данных от истины, могущую доходить до 0,3%, что и согласно с сравнениями его данных с результатами моих определений.

По формулам XXXII и XXXI находим, что

Удельный вес при 15° безводного спирта (q = 0) = 79367
» » » спирта, содерж. 99% безводного спирта, = 79677
Изменение удельного веса на 1% при 100% безводного спирта = 312,8
» » » » 1% при 99% безводного спирта = 307,0;

а потому определяем, что при $\frac{15°}{4°}$ Ц.:

удельный вес спирта в	99,9%	равен	0,79398,	при $\frac{20°}{4°}$	Ц.	=	0,78976
» » »	99,8	»	0,79430	»	—	»	= 0,79008
» » »	99,7	»	0,79461	»	—	»	= 0,79039
» » »	99,6	»	0,79492	»	—	»	= 0,79070
» » »	99,5	»	0,79523	»	—	»	= 0,79101
» » »	99,4	»	0,79554	»	—	»	= 0,79132
» » »	99,3	»	0,79585	»	—	»	= 0,79163
» » »	99,2	»	0,79615	»	—	»	= 0,79193
» » »	99,1	»	0,79646	»	—	»	= 0,79224
» » »	99,0	»	0,79677	»	—	»	= 0,79255

Эта таблица дает возможность по удельному весу определить содержание безводного спирта в самых крепких спиртах, что и служило мне облегчением при производстве остальных определений, к указанию результатов которых я теперь и перехожу.

XXII. Для смешения взят безводный спирт; процент его по весу = 80,123; прибор E.

При	0°	удельный вес	0,860046	n° 231
»	10,41	»	» 0,851508	232
»	15,44	»	» 0,847258	233
»	20,27	»	» 0,843126	234
»	29,37	»	» 0,835074	235

Тот же спирт; прибор D.

При 0° удельный вес 0,860050 . . . . . n° 236
» 14,95 » » 0,847653 237
» 30,03 » » 0,834513 238

XXIII. Для смешения взят спирт, которого процентное содержание (по особому определению удельного веса) = 99,632. В смеси этого спирта с водой заключалось 74,932 процента безводного спирта.

Прибор D.

При 0° удельный вес 0,872614 . . . . . n° 239
» 11,00 » » 0,863610 240
» 15,21 » » 0,860055 241
» 20,02 » » 0,855982 242
» 29,75 » » 0,847573 243

Прибор E.

При 15°,20 удельный вес 0,860052 . . . . n°244.

XXIV. Для смешения взят спирт, имеющий:

при 15°,08 удельный вес 0,822583 (прибор E).
» 15,06 » » 0,822590 (прибор D).

Этот спирт был приготовлен простою отгонкою из спирта, весьма тщательно очищенного. Такой спирт был приготовлен для того, чтобы сличить данные для спирта, получаемого простой отгонкой с теми, которые дает спирт безводный, добываемый чрез перегонку с известью.

Судя по среднему удельному весу

0,822586 при 15°,07

и по данным для смешений XVII-го, XVIII и XIX-го, выводится, что

при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ Ц. удельный вес этого спирта = 0,822646.

Этот удельный вес соответствует, судя по формуле XXX, содержанию 10,076 процента воды или 89,924 процента безводного спирта.

Этого спирта заключалось в приготовленной смеси 77,681 процента по весу, следовательно эта смесь содержит:

$\frac{89{,}924 \times 77{,}681}{100}$ или 70,016% безводного спирта

Прибор E.

При 0° Ц. удельный вес 0,884156 . . . . . n° 245
» 10,23 » » 0,875904 246
» 15,26 » » 0,871740 247
» 19,96 » » 0,867801 248
» 29,87 » » 0,859332 249

Прибор D.

При 0° удельный вес 0,884197 . . . . . n° 250
» 15,20 » » 0,871775 251

XXV. Для того, чтобы убедиться в чистоте безводного спирта и в том, что чрез перегонку с известью не происходит никакого продукта, изменяющего в пределах погрешности опыта законность сжатия спирта, я старался получить спирт, содержащий около 70%, как и смесь XXIV *из безводного спирта*.

Впрочем, и здесь, как и при других подобных обстоятельствах, не было возможности (при тех предосторожностях, какие необходимы при смешении) получить совершенно определенную смесь, а возможно было приготовить только приближенно желаемую смесь. Из безводного спирта получена была обыкновенным способом смесь, содержащая 69,870 процента безводного спирта по весу. Прибор E.

При 0° удельный вес 0,884492 . . . . . n° 252
» 15,31 » » 0,872044 253
» 30,11 » » 0,859470 254

Для сличения определений XXIV и XXV было произведено интерполирование, подобно тому, как описано на стр. 111, получено, что поправка удельного веса для 1° Ц. около 15° равна 0,000833 при 70% спирта, а потому данные для сличения суть:

	Процент безводного спирта	
	70,016	69,870
Удельный вес при 0°	0,884176 (n° 245 и 250);	0,884492 (n° 247 и 251)
» » » 15°	0,871949 (n° 252);	0,872302 (n° 253).

Из особого интерполирования данных, заключающихся между 55 и 75% веса (об этом интерполировании вскоре будет речь) было определено, что при 70% изменении удельного веса на каждый процент спирта при 0° = 0,002352, а при 15° = 0,002375, потому находим удельный вес спирта, заключающего 70% безводного спирта.

	По определению смеси XXIV	По определению смеси XXV	Разность
Удельный вес	0° . . 0,884214	0,884186	± 0,000028
»	15° . . 0,871987	0,871993	— 0,000006

Разность для этого и для других подобных сличений находится в пределе погрешностей наблюдения.

XXVI. Для смешивания взят спирт безводный, весовой процент его = 64,903, прибор D.

При 0° удельный вес 0,896172 . . . . . n° 255
» 10,16 » » 0,887998 256
» 15,07 » » 0,883966 257
» 20,00 » » 0,879848 258
» 29,81 » » 0,871638 259

Прибор E.

При 14°,95 удельный вес 0,884069.

XXVII. Для смешения взят спирт тот же, как и для XXIV смеси. Содержание безводного спирта = 60,873 весовых процента; прибор D.

При	0°	удельный вес	0,905440	n° 260
»	15,08	»	0,893287	261

XXVIII. Для смешения взят безводный спирт. Содержание его = 59,732 весовых процента; прибор E.

При	0°	удельный вес	0,908043	n° 262
»	9,73	»	0,900274	263
»	14,97	»	0,895999	264
»	20,11	»	0,891823	265
»	30,08	»	0,883597	266

Прибор D.

При	0°	удельный вес	0,908001	n° 267
»	15,20	»	0,895800	268

XXIX. Для смешения взят тот же спирт, как и для смесей XXIV и XXVII. Содержание безводного спирта = 55,187 процента по весу.

При	0°	удельный вес	0,918078	n° 269
»	15,09	»	0,906288	270

XXX. Для смешения взят безводный спирт в количестве 54,638 весовых процентов.

При	0°	удельный вес	0,919288	n° 271
»	10,30	»	0,911325	272
»	15,10	»	0,907522	273
»	20,03	»	0,903546	274
»	29,97	»	0,895416	275

Таким образом, для всего пространства от 100 до 55% веса сделаны были определения по крайней мере чрез 5%. От 55 до 40% сделаны определения, описанные в четвертой главе. Оставалось сделать определения в пространстве от 40 до 0%. Здесь я сделал только немногие определения и притом довольно спешно, [1] потому для них не ручаюсь в той степени точности, какую имеют другие определения. Я ограничился немногими определениями по той причине, что данные Гильпина в этом пространстве должны иметь меньшую погрешность, чем для спиртов низшего удельного веса. Притом известны еще наблюдения Дринкуотера для самых слабых спиртов, что и дает воз-

[1] Эти определения были сделаны в последних числах апреля и первых числах мая перед самым моим отъездом за границу (на лето 1863 года), где я и имел время перечислить все мои определения и сделать большую часть интерполирований.

можность знать удельные веса слабых спиртов, с точностью большею, чем для спиртов, содержащих мало воды, где разноречия гораздо значительнее. Правда, что при сравнении Ге-Люссака и Баумхауера заметна значительная разность и для спиртов довольно слабых, но, как было показано ранее, данные Баумхауера заслуживают малого внимания по своей малой точности, а между данными Ге-Люссака и Гильпина для слабых спиртов разности ничтожны. Так, например, произведя все поправки, получаем для удельного веса смеси, содержащей 8% безводного спирта:

При $\frac{15°}{4°}$ Ц. Гильпин 0,98591 (принимая его нормальный спирт за 89,06%)
» Ге-Люссак 0,98595 (принимая его безводный спирт за 99,89%)
» Дринкуотер 0,98591 (его безводный спирт содержит только 0,047% воды).

Для 20,5% по весу получается:

при $\frac{15°}{4°}$ Ц. по Гильпину удельный вес 0,97018
» по Ге-Люссаку » 0,97022

Для 33% получаем:

По Гильпину 0,95208 при $\frac{15°}{4°}$ Ц.
По Ге-Люссаку 0,95212 »

Если заметить, что данные Ге-Люссака выражены 4-мя цифрами, то окажется тождество результатов в рассматриваемом пределе.

Немногие сделанные мною определения так близки к гильпиновым, что я имел повод считать последние очень близкими к истине.

Вот последние мои данные:

XXXI. Безводный спирт особо приготовлен. Количество его = = 36,082 весовых процента; прибор C.

При 14°,90 удельный вес 0,946580 . . . . . n° 276

XXXII. Тот же безводный спирт, количество его = 35,011 весовых процента; прибор D.

При	0°	удельный вес	0,957825	n° 277
»	9,88	» »	0,951795	278
»	14,69	» »	0,948662	279
»	20,07	» »	0,945073	280
»	29,80	» »	0,938253	281

XXXIII. Тот же безводный спирт. Весовой процент его 29,897.

При 14,93 удельный вес 0,957233 (прибор C) . . n° 282
» 15,27 » » 0,957023 (прибор E) . . n° 283

XXXIV. Для смешения взят тот спирт, который входил в смешения XXIV, XXVII и XXIX. Безводного спирта в смеси 24,973% по весу.

При 15°,30 удельный вес 0,964342 (прибор D) . . n° 284.

XXXV. Тот же спирт. В смеси 10,035 процента безводного спирта.

При 15°,08 удельный вес 0,983074 (прибор C) . . n° 285

Для исследования причин, производящих сжатие и расширение, замечаемое при образовании однородных (химических) сложных тел, необходимо прежде всего иметь возможно полный запас точных сведений об сжатии и расширении или изменении удельного веса. Одна из целей моей работы состояла в том, чтобы дать этот запас для смеси спирта с водою и притом найти эмпирическое выражение для зависимости удельного веса от состава смеси. Мне не удалось отыскать законов изменения удельного веса с переменою количества спирта. Разнообразные пробы, которые были сделаны в этом отношении, не привели к желаемому результату. Они убедили меня также, что попытки Коппа, Томсена и других к решению этого вопроса также не приложимы к действительности. В другом месте, когда запас сведений увеличится, я постараюсь изложить те способы, которыми, мне кажется, возможно решить вопрос. Тогда опишу и разнообразные пробы, сделанные в этом отношении, теперь же остановлюсь на эмпирических выводах моих исследований. Они во всяком случае должны предшествовать теоретическим выводам в предмете, еще столь мало разработанном, как тот, о котором идет речь. [1]

---

[1] Чтобы показать пример попыток, сделанных мною, и особенно того, как я убеждался в неверности разнообразных предположений, привожу один случай. На основании некоторых соображений мне казалось одно время, что закон зависимости удельных весов от процентного состава должен выражаться уравнением:

$$S = dp^n + D\,(1-p)^m,$$

где S удельный вес смеси, содержащий в 1 части по весу p частей спирта и 1—p части воды, и где d есть удельный вес безводного спирта и D удельный вес воды. Действительно, при $p = 0$ (вода), $S = D$, при $p = 1$ (спирт) $S = d$ — как и следует быть. Это выражение не приложимо, как показало испытание и что оказалось потом по следующим соображениям:

Первая производная $S' = ndp^{n-1} - mD(1-p)^{m-1}$; при $p=0$, $S' = -mD$
при $p=1$, $S' = nd$.

Вторая производная $S' = n(n-1)dp^{n-2} + m(m-1)D(1-p)^{m-2}$;
при $p = 0$, $S'' = S'(1-m)$
при $p = 1$, $S'' = (n-1)n - d = S'(n-1)$.

Первые и вторые производные при $p = 1$ и при $p = 0$ мне приблизительно известны по определениям, подобным тому, которое описано на стр. 127. Первая производная при $p = 0$ приблизительно $= -0{,}190$, при $p = 1$ она приблизитель-

Чтобы отыскать эмпирическое выражение для изменений удельного веса с процентным составом, я делал также многие попытки, надеясь найти довольно простое эмпирическое выражение этой зависимости. Оказалось после первых испытаний, что ни для удельных весов, ни для сжатий не достаточно параболическое выражение даже 4-и 5-го порядков. Пробы для разложения в ряды логарифмов тоже были безуспешны. Идти до высоких порядков при вычислении способом наименьших квадратов я не решался, зная по опыту, сколь продолжительны, сложны и сопряжены с ошибками вычисления подобного рода. Чтобы сократить порядок интерполирования, пробовал интерполировать первые и вторые разности, но безуспешно; даже вторые производные в пределе точности наблюдений не выражались параболическим уравнением четвертого порядка. Попытки мои, конечно, не пришли бы к концу, если бы П. Л. Чебышев не указал мне своего способа, в удобстве и изяществе которого я многократно мог убедиться. Особенно важно в нем то, что можно идти до любого порядка, пробовать, достаточно ли данного порядка, и при этом не только весьма легко избежать ошибок, но, что весьма полезно, можно заметить весьма скоро сделанную ошибку; потому что при ошибке или вычисляемая сумма квадратов погрешностей выходит отрицательною, или же она не равна (или, точнее сказать, не близка) к действительной сумме квадратов погрешностей вычисления. Первые же попытки показали мне, что для полного выражения зависимости удельного веса от процента спирта нужно параболическое уравнение по крайней мере 7-го порядка. Считаю приятным долгом заявить здесь о той готовности, с какой помогали мне своими советами многие и другие математики, а особенно мои друзья и товарищи К. Д. Краевич и М. А. Красновский. Многие вычисления, упоминаемые в моем труде, были произведены при содействии студента Технологического института Я. К. Гутковского. Описанию самого интерполирования должно предпослать подготовку наблюдений, которая была вполне необходима.

Удельный вес спиртов есть функция не только процентного содержания спирта, но и температуры. [1]

$$S = \Phi(p, t).$$

Но интерполирование по способу наименьших квадратов при двух переменных p (процент спирта) и t (температура) было бы весьма сложно. Его впрочем сразу возможно упростить, потому что вид функции должен быть при параболическом интерполировании следующий:

$$S = \Phi(p, t) = S_1 + (t - t_1)F(p, t) = a + bp + cp^2 + \ldots + (t - t_1)F(p, t) \quad \ldots\ldots\ldots \text{XXXIII}$$

но $= -0{,}313$; вторая производная при $p = 0$ приблизительно $= +0{,}466$, при $p = 1$ она приблизительно $= -0{,}592$. Определяя m и n из первых производных, получаем $m = -\frac{0{,}190}{0{,}999} = -0{,}19$ и $n = -\frac{0{,}313}{0{,}794} = -0{,}39$; определяя же по этим данным вторые производные, находим, что при $p = 0$, $S'' = -0{,}15$, а при $p = 1$, $S'' = -0{,}435$, что несогласно с истиной, а потому и основная формула неверна.

[1] Конечно, также и давления.

потому что, при $t=t_1$, S есть функция только содержания спирта. Потому-то с самого начала можно интерполировать для одной переменной, а именно для p, при какой-либо постоянной температуре t_1. Должно конечно взять или температуру 0°, или температуру 15°, потому что при этих температурах удельные веса заключают наименьшую погрешность (стр. 114). Выбор пал на температуру 15°, потому что для нее имеется более всего наблюдений, да и в практике эта температура часто принимается за нормальную.

Вследствие этого первая подготовка данных состояла в том, чтобы по определениям, сделанным близ температуры 15°, найти удельный вес при 15°. Если удельный вес S дан при температуре $15 + t$ градусов, то

$$S_{15} = S + t\Delta(t),$$

где $\Delta(t)$ означает изменение удельного веса на 1° при температуре $15 + \frac{t}{2}$. Эта величина найдена была для каждой из первых 30 смесей и для XXXII-й смеси по моим наблюдениям, а для смесей XXXI, XXXIII и всех остальных по данным Гильпина. Способ нахождения здесь был совершенно такой же, какой описан на стр. 110 и 111.

Когда были таким образом найдены удельные веса для 15°, тогда я начал испытания разных способов интерполирования по степеням процентного содержания спирта. Это представило огромные неудобства при некратности чисел, выражающих процентное содержание спирта и при большем числе данных. Для возвышений p в степени (напр., для 5-го порядка нужно возвышать p в 10-ю степень и суммировать) нельзя было пользоваться логарифмами, пришлось производить чрезвычайно долгие и сопряженные с ошибками высчитывания. Чтобы устранить это неудобство и тем сократить и самое вычисление, я решился взять удельные веса только чрез равные промежутки, а именно чрез каждые 5%. При составлении смешений я имел в виду делать определения около чрез каждые 5%, а потому от 100 до 25% для 15° мне были известны удельные веса смесей, близких к 25, 30, 35 и т. д. весовым процентам. Если дан удельный вес S при проценте $p + r$, а нужно было знать удельный вес при проценте p, то

$$S_p = S + r\Delta(p),$$

где $\Delta(p)$ есть изменение удельного веса на один процент при $p + \frac{r}{2}$ процентах спирта. Чтобы найти $\Delta(p)$, я поступал подобно тому, как для нахождения $\Delta(t)$. Привожу для ясности пример.

Найдены для температуры 15° Ц. следующие удельные веса:

86022	при	p	=	74,932
87195	»	»	»	70,016
87230	»	»	»	66,870
88402	»	»	»	64,903
89335	»	»	»	60,873
89597	»	»	»	59,732
90636	»	»	»	55,187
90760	»	»	»	54,638

Так как между ними есть очень близкие и как при малой разности в удельных весах невозможно точное определение довольно значительного изменения удельного веса на один процент, то для соседних данных взято среднее и для удельного веса и для процентного состава. Таким образом, получены удельные веса при 15°:

86020	при	p	=	74,932
87213	»	»	»	69,943
88402	»	»	»	64,903
89466	»	»	»	60,302
90698	»	»	»	54,912

В этих данных, конечно, заключается бо́льшая погрешность, чем в числах, данных прямым опытом, но эта малая разность в степени точности не имеет влияния на вычисляемую поправку удельного веса, потому что и величина r и величина $\Delta(p)$ сравнительно, довольны малы, а вводимая в удельные веса погрешность (в 5-й десятичной) сравнительно с $\Delta(p)$ очень мала.

Из данных, только что приведенных, вычисляем:

$$\frac{S_i - S_{i-1}}{p_{i-1} - p_i},$$

то есть делим разность в удельных весах на разность в процентах, что и дает изменение удельного веса на один процент или величину $\Delta(p)$. Вычисляемую из каждых двух ближайших данных величину $\Delta(p)$ относим к среднему проценту. Получается:

При	p = 72,438	величина	Δ (p)	равна	239,1
»	67,423	»		»	235,9
»	62,602	»		»	231,3
»	57,607	»		»	228,6

Эти-то величины и подвергнуты интерполированию по способу наименьших квадратов. Для простоты вычислений за u_i приняты $\Delta(p)$ — 228,6, а за x приняты p — 55, отчего и получились:

Величины x_i	Величины u_i
17,44	10,5
12,42	7,3
7,60	2,7
2,61	0

Интерполирование показало, что зависимость u от x достаточно точно выражает уравнение:

$$u = -2,25 + 0,736\ x.$$

Отсюда:

$$\Delta(p) = 226,35 + 0,736(p - 55).$$

Отсюда находим, что $\Delta(p)$ при 60% = 230,1, при 65% = 233,8, при 70% = 237,5.

Этим путем наблюдения для некратных процентов переведены к 25, 30, 35... 90, 95, 100%. Для низших процентов взяты данные от Гильпина и Дринкуотера, а отчасти из моих определений.

Тогда было произведено интерполирование, результат которого не привожу здесь, потому что в нем заключается еще значительная погрешность. Это интерполирование было впрочем полезно для меня не только в том отношении, что над ним я убедился в необходимости вести интерполирование до 8 и 9 порядков, но особенно в том отношении, что оно дало мне более точные значения для $\Delta(p)$. Когда они были получены — я вновь исправил все наблюдения, прилагая к S_{15} величины $r\Delta(p)$. Перемена в $\Delta(p)$ при перемене способа ее нахождения оказалась ничтожною во всех местах, кроме пространства от 16 до 35%, потому что здесь $\Delta(p)$ изменяется весьма значительно (от 122 до 182). После этой-то поправки и получены числа, которые привожу вслед засим.

Количество безводного спирта по весу p	Количество воды по весу q	Удельный вес при 15°Ц., отнесенный к воде при наибольшей ее плотности	
100	0	79367	Из многих моих определений.
95	5	80862	Среднее из 3-х моих данных.
90	10	82246	„ 4-х „
85	15	83543	Из одного моего определения.
80	20	84792	Среднее из 2-х моих определений.
75	25	86006	Из одного моего определения.
70	30	87199	Среднее из 3-х моих определений.
65	35	88377	„ 2 „ „
60	40	89536	„ 3 „ „
55	45	90678	„ 2 „ „
50	50	91796	„ 3 „ „
45	55	92875	„ 4 „ „
40	60	93900	„ 3 „ „
35	65	94848	Из одного моего определения.
30	70	95702	Среднее из 2-х моих определений.
25	75	96445	Из одного моего определения.
20	80	97080	По данным Гильпина.
15	85	97682	По определениям Гильпина.
10	90	98315	Среднее из определений Гильпина, Дринкуотера и моего.
5	95	99041	По Дринкуотеру.
0	100	99918	По Коппу.

При составлении средних чисел я держался правила, которое приведено на стр. 112, т. е. брал данные, принимая во внимание вес наблюдения. Каждое число было исправлено порознь, помножено на вес, и тогда взято среднее.

На приведенную таблицу должно смотреть, как на практический результат определений. Здесь не введено ни одно число, не взятое из чистого опыта (оттого не взяты для низших спиртов данные Гей-Люссака). Если в этих числах и заключаются малые поправки, происшедшие вследствие того, что опыты производились при температуре отличной от 15° и вследствие того, что при смешении содержание спирта не было равно кратным числам, данным в таблице, то эти поправки столь малы и найдены столь точным путем, что от этих поправок прямой результат опыта не изменился в своем достоинстве. Чтобы оставаться верным этому принципу, я взял для 40, 45 и 50% спирта удельные веса, прямо определенные по данным, а не те, которые выводятся из формулы, выражающей сжатие от 40 до 54%. Таким образом, в числах приведенной таблицы заключаются такие же погрешности, как и в прямых данных опыта. Принимая наибольшую погрешность данных Гильпина (для низших спиртов) равною 15, для данных Дринкуотера равную 6 и определяя по моим опытам наибольшую погрешность каждого определения, я нашел (взявши среднюю величину), что наибольшая погрешность чисел, приведенных в таблице (исключая безводный спирт и воду), равна 4,3. Интерполирование было ведено до тех пор, пока средняя погрешность вычисления[1] не была меньше наибольшей средней погрешности опыта. Притом соблюдалось и то, чтобы для каждого значения переменной вычисляемое значение удельного веса не отличалось от наблюденного более чем на величину наибольшей погрешности наблюдения. Только при такого рода интерполировании можно результатам интерполирования придавать бо́льшее доверие, чем числам прямого наблюдения. Этим только и могла достигаться цель интерполирования, которое произведено для всех смесей спирта с водою. Цель же была двоякая: найти эмпирическое выражение зависимости для изменения удельного веса с изменением процента спирта и устранить мелкие неправильности, рассеянные в ряду данных опыта.

Чтобы произвести интерполирование для всех значений p от 0 до 100, я принял удельные веса воды и безводного спирта за несомненные (как на стр. 127), для p принял значения от 0 до 1, а не от 0 до 100 (чрез что получались весьма неудобные для счета цифры), и наконец принял удельный вес воды за 100000. Прежде всего были отысканы значения

$$\frac{\frac{S-99918}{p}+20551}{1-p}=F_0(S,p).$$

Когда величины, полученные этим путем, были подвергнуты интерполированию, то оказалось неудобство двоякого рода: во-первых от быстрого перегиба кривой, а во-вторых от того, что погрешность в $F_0(S,p)$ весьма неодинакова, при разных значениях p, если допустить

[1] Легко определяется из суммы квадратов погрешностей, находимых при употреблении способа Чебышева, из вычисляемой для каждого члена суммы квадратов погрешностей.

одинаковую погрешность в S. Так, если S изменить при 10% на 3, то $F_0(S, p)$ изменится от этого на 33 (при значении $= 5023$), а если S изменить на 3 при 50%, то от этого значение $F_0(S, p)$ (а именно 8614) изменится только на 14. Эта неравномерность распределения погрешности оказывает в практике вычисления огромное затруднение. Чтобы избежать его, я пробовал разные методы и остановился на одной, которая дала наилучшие результаты. Она состоит в том, что значение S, а следовательно и $F_0(S,p)$ принято при $p = 0{,}5$ (50%) за несомненное. Это допущение, очень упростившее интерполирование, можно было сделать потому, что значение S при 50% определено по 3-м данным, весьма близким между собою. S при $p = 50\%$ равно 91796, следовательно $F_0(S, p) = 8614$. Приняв это число за несомненное, я перенес начало координат по оси абсцисс (где отложены проценты) в точку, соответствующую этому несомненному значению, а именно все проценты изменены в $p - 0{,}5$. Чтобы еще более облегчить весьма сложные вычисления, значения абсцисс увеличены в 20 раз, т. е. принято, что

$$x = 20(p - 0{,}5) = 20\ p - 10.$$

Тогда получился ряд простейших чисел для данных x-ов, а именно — 10, —9, — 8... 0, 1, 2,... 9, 10. Это перенесение начала координат значительно упростило интерполирование, потому что по способу Чебышева, без которого конечно мне невозможно было бы и сделать этого интерполирования, все значения b_m (стр. 118) (0,1), (0,3).. (1,2), (1,4)... (2,3), (2,5)... были равны 0, отчего все вычисления сократились, по крайней мере, в два раза.

Приняв значение $F_0(p, S)$ при $x = 0$ (то есть при $p = 0{,}5$) за несомненное, должно было отыскать значения

$$\frac{F_0(S,p) - 8614}{x} = F_1(S, p).$$

Кривая, выражающая эту функцию, не имеет такого перегиба, как кривая, выражающая $F_0(S, p)$, и потому вычисляется более удобно. При увеличении S на 3, значения $F_1(S, p)$ изменялись так: при $p = 0{,}1$ ($x = -8$), $F_1(S, p)$ изменяется на $-4{,}2$ (при значении 449); при $p = 0{,}30$ ($x = -4$) изменяется на $-3{,}6$; при $p = 0{,}80$ ($x = 6$) изменится на $+3{,}1$; при $p = 0{,}9$ ($x = 8$) на $+4{,}2$. Следовательно, изменения в $F_1(S, p)$ почти одинаковы при разных значениях p или x, что весьма облегчает вычисление. Если среднюю погрешность в удельном весе назовем Δ, то погрешность в $F_1(S, p)$, говоря точно, равна

$$\frac{\Delta}{p(1-p)x}.$$

Чтобы найти среднюю погрешность в $F_1(S, p)$, найдем значение

$$\frac{n\Delta}{\Sigma p(1-p)x}.$$

Оно равно (конечно не принимая во внимание знака + или —)

$$\frac{18\Delta}{12{,}32} = \Delta \cdot 1{,}46.$$

Так как наибольшая погрешность в удельном весе $= 4{,}3$, то наибольшая (средняя) погрешность в $F_1(S, p)$ равна 6,28. Интерполирование было ведено до тех пор, пока средняя погрешность вычисления не была менее этой величины.

Мне остается упомянуть еще об одном обстоятельстве. Значения $F_0(S, p)$ и $F_1(S,p)$ при $p = 0$ и при $p = 1$ не могут быть прямо получены из данных, так, например, для $p = 0$:

$$F_0(S,0) = \frac{\frac{99918 - 99918}{0} + 20551}{1}.$$

Значение прямо неопределяемое. Не вводить же величин $F_0(S, p)$ и $F_1(S,p)$ для крайних точек кривой — значит рисковать иметь большие отступления от опыта для значений p, близких к 0 и 1. По этой причине частными интерполированиями значений $F_0(S,p)$ около значений $p = 0$ и $p = 1$ были найдены значения $F_0(S,p)$ и для этих точек. Для нахождения $F_0(S,p)$ при $p = 0$ взяты были данные Дринкуотера. Вот они:

Весовой процент безводного спирта	Удельный вес при $\frac{60°}{60°}$ Ф.	Удельный вес $\frac{15°}{4°}$ Ц с поправками, или S.	Значение $F_0(S,p)$
1	99813	99731	1870
2	99629	99548	2093
3	99454	99374	2493
4	99283	99203	2788
5	99121	99041	3169
6	98963	98884	3530
7	98813	98734	3911
8	98668	98591	4308
9	98527	98451	4671
10	98389	98315	5023

Интерполирование по способу наименьших квадратов приемом Чебышева дало выражение:

$$F_0(S,p) = 1510 + 309{,}6\ p + 4{,}49\ p^2.$$

Из этого видно, что при $p = 0$

$$F_0(S,p) = 1510, \text{ а потому } F_1(S,p) = 710{,}4.$$

На стр. 128 приведено интерполирование значений $F_0(S,p)$ для промежутка от 85 до 100% с тем только различием, что переменною там

взято не p, а $x = q$, притом x выражено не долями единицы, а процентами, а потому из XXX-й формулы находим для пространства от $p = 1$ до $p = 0{,}85$ или от $q = 0$ до $q = 0{,}15$;

$$F_0(S,p) = 10727{,}5 - 188{,}729\ q + 2{,}969\ q^2.$$

Откуда находим, что при $q = 0$ или при $p = 1$

$$F_0(S,p) = 10727 \text{ и } F_1(S,p) = 211{,}3.$$

Таким образом определились с положительностью концы кривой. Теперь приведем таблицу значений $F_0(S,p)$ и $F_1(S,p)$. Рядом с данными значениями для $F_1(S,p)$ поставлены и те значения ее, которые вычисляются из найденной по интерполированию зависимости. Последний столбец занимают удельные веса, вычисленные по интерполированию, и разность между данными удельными весами (стр. 138) и вычисленными. Для вычисления удельных весов по значениям $F_1(S,p)$ была употреблена формула, которая вытекает из зависимости между S и $F_1(S,p)$, а именно:

$$S = 99918 - 20551\ p + p(1-p)8614 + p(1-p)(20p-10)F_1(S,p).$$

Процентное содержание спирта по весу	Значение p	Значения $F_0(S,p)$ или $\frac{S-99918}{\frac{p}{1-p}+20551}$	Значения x или 20p − 10	Значения $F_1(S,p)$ или $\frac{F_0-8614}{x}$: Данные значения, или и для интерполирования	Вычисленные по формуле XXXIV	Разности	Вычисленные по формуле XXXV уд. веса или значения S_{15}	Разность $S - S_{15}$
0	0	1510	−10	+710,4	+708,38	+2,0	99918	0
5	0,05	3169	− 9	+605,0	+609,70	−4,7	99039	+2
10	0,1	5023	− 8	+448,87	+452,21	−3,3	98313	+2
15	0,15	6640	− 7	+282,0	+274,25	+7,7	97689	−7
20	0,2	7951	− 6	+110,5	+102,85	+7,6	97087	−7
25	0,25	8879	− 5	− 53,0	− 44,77	−8,2	96437	+8
30	0,3	9282	− 4	−167,0	−159,53	−7,5	95696	+6
35	0,35	9331	− 3	−239,0	−238,74	−0,3	94848	0
40	0,4	9177	− 2	−281,5	−284,43	+2,9	93902	−2
45	0,45	8909	− 1	−295,0	−301,59	+6,6	92877	−2
50	0,5	8614	0		−296,66		91796	0
55	0,55	8336	1	−278,0	−176,19	−1,8	90679	−1
60	0,6	8119	2	−247,5	−245,69	−1,8	89537	−1
65	0,65	7987	3	−209,0	−208,95	−0,0	88377	0
70	0,7	7937	4	−169,25	−267,60	−1,7	87201	−2
75	0,75	8007	5	−121,4	−121,24	−0,2	86006	0
80	0,8	8218	6	− 66,0	− 68,07	+2,1	84790	+2
85	0,85	8575	7	− 5,6	− 6,13	+0,5	83543	0
90	0,9	9154	8	+ 67,5	+ 64,83	+2,7	82244	+2
95	0,95	9841	9	+136,3	+140,70	−4,4	80864	−2
100	1,0	10727	10	+211,3	+209,54	+1,8	79367	0

Для интерполирования, которое должно было продолжить до 7-го порядка, чтобы погрешность вычисления не была более погрешности опыта, для этого интерполирования служили следующие вспомогательные величины, обозначенные так, как предлагает в своем мемуаре П. Л. Чебышев.

$(0,0) = 20$
$(0,2) = 770$
$(0,4) = 50666$
$(0,6) = 3956810$
$(0,8) = 335462666$
$(0,10) = 29828683850$
$(0,12) = 2734857072266$
$(0,14) = 256075605906890$

$(1,1) = (0,2)$
$(1,3) = (0,4)$
$(1,5) = (0,6)$
$(1,7) = (0,8)$
$(1,9) = (0,10)$
$(1,11) = (0,12)$
$(1,13) = (0,14)$

$(2,2) = 21021$
$(2,4) = 2006169$
$(2,6) = 183125481$
$(2,8) = 16913371209$
$(2,10) = 1586452744041$
$(2,12) = 150783608624649.$

$a_1 = 20$
$a_2 = 38,5$
$a_3 = 27,3$
$a_4 = 29,63642$
$a_5 = 25,11914$
$a_6 = 28,21249$
$a_7 = 23,53971$

$(0,2m-1) = 0$
$(1,2m) = 0$
$(2,2m-1) = 0$
$(3,2m) = 0$
и т. д.
$b_m = 0$

$(3,3) = 622987,2$
$(3,5) = 75104568,0$
$(3,7) = 7755240427,2$
$(3,9) = 772129674936,0$
$(3,11) = 76122010551787,2$

$(4,4) = 15648900,925$
$(4,6) = 2328056759,582$
$(4,8) = 270877902170,17$
$(4,10) = 29105230719235,6$

$(5,5) = 441494601,350$
$(5,7) = 76072932145,67$
$(5,9) = 9709997316363,75$

$(6,6) = 10392654096,53$
$(6,8) = 2067857210166,9$

$(7,7) = 277122585539,4$

$\Sigma u_i = +439,625$
$\Sigma u_i x_i = -15508,5$
$\Sigma u_i x_i^2 = +183947,9$
$\Sigma u_i x_i^3 = -1180412,1$
$\Sigma u_i x_i^4 = +16676644,7$
$\Sigma u_i x_i^5 = -96496978,5$
$\Sigma u_i x_i^6 = +1481152895,9$
$\Sigma u_i x_i^7 = -8324149220$

$K_0 = +21,98125$
$K_1 = -20,141$
$K_2 = +7,9455$
$K_3 = -0,256744$
$K_4 = -0,02409$
$K_5 = +0,005616$
$K_6 = -0,0004582$
$K_7 = -0,00001338$

$\Psi_0(x) = 1$
$\Psi_1(x) = x$
$\Psi_2(x) = x^2 - 38,5$
$\Psi_3(x) = x^3 - 65,8x$
$\Psi_4(x) = x^4 - 95,4364x^2 + 1141,00$
$\Psi_5(x) = x^5 - 120,5556x^3 + 2793,84x$
$\Psi_6(x) = x^6 - 148,768x^4 + 5486,34x^2 - 32190$
$\Psi_7(x) = x^7 - 172,308x^5 + 8324,18x^3 - 97957x.$

$$
\begin{array}{lllll}
K_0\Psi_0(x) = +\ 21{,}98 & & & & \\
K_1\Psi_1(x) = & -\ 20{,}141x & & & \\
K_2\Psi_2(x) = -\ 305{,}90 & & +\ 7{,}9455x^2 & & \\
K_3\Psi_3(x) = & +\ 16{,}894x & & -\ 0{,}25674x^3 & \\
K_4\Psi_4(x) = -\ 27{,}49 & & +\ 2{,}2990x^2 & & -\ 0{,}024090x^4 \\
K_5\Psi_5(x) = & +\ 15{,}676x & & -\ 0{,}67704x^3 & \\
K_6\Psi_6(x) = +\ 14{,}75 & & -\ 2{,}5138x^2 & & +\ 0{,}068165x^4 \\
K_7\Psi_7(x) = & +\ 1{,}311x & & -\ 0{,}11138x^3 &
\end{array}
$$

Отсюда выводим, что и или

$$F_1(S,p) = -296{,}66 + 13{,}740x + 7{,}7307x^2 - 1{,}04516x^3 + 0{,}044075x^4 + 0{,}0079215x^5 - 0{,}00045820x^6 - 0{,}000013380x^7 \ldots . \text{XXXIV}$$

Для отыскания погрешности вычисления, сопряженной с употребление разных порядков, находим:

(0,0) $K_0^2 = 9663{,}49$	$\Sigma u_i^2 = 1715776{,}19$
(1,1) $K_1^2 = 312358{,}11$	$\Sigma d_0^2 = 1706112{,}70$
(2,2) $K_2^2 = 1327077{,}12$	$\Sigma d_1^2 = 1393754{,}59$
(3,3) $K_3^2 = 41065{,}79$	$\Sigma d_2^2 = 66677{,}47$
(4,4) $K_4^2 = 9081{,}53$	$\Sigma d_3^2 = 25611{,}71$
(5,5) $K_5^2 = 13899{,}71$	$\Sigma d_4^2 = 16530{,}18$
(6,6) $K_6^2 = 2202{,}00$	$\Sigma d_5^2 = 2630{,}48$
(7,7) $K_7^2 = 39{,}51$	$\Sigma d_6^2 = 428{,}48$
	$\Sigma d_7^2 = 381{,}98$

Отсюда выводим, что средняя погрешность, сопряженная с ограничением интерполирования членом $K_7\Psi_7(x)$, есть следующая:

$$E_7 = \sqrt{\frac{381{,}98}{20}} = 4{,}37.$$

Откуда находим (стр. 141), что средняя погрешность удельного веса:

$$\Delta = \frac{4{,}37}{1{,}46} = 3.$$

В действительности средняя разность вычисленных и наблюденных удельных весов (взявши конечно только те значения, для которых S не принято за несомненную величину) = 2,6. Так как нигде вычисленное значение S_1 не разнится от наблюденного более чем на величину наибольшей погрешности, то формула XXXIV дает значения весьма вероятные, которые можно принять с большей уверенностью, чем числа, взятые из прямых опытов. Сличение вычисленных и наблюденных удельных весов показывает, что наибольшее согласие существует именно для тех определений, которые сделаны с большей точ-

$$x = 20p - 10$$

$$+ 0{,}0056160x^5$$
$$- 0{,}00045820x^6$$
$$+ 0{,}0023055x^5 \qquad - 0{,}000013380x^7.$$

ностью, а именно для определений от 0 до 10% (определения Дринкуотера) и от 35 до 100% (мои лучшие определения). Вычисленные по этой формуле значения приведены на стр. 142.

Из формулы XXXIV выводим:

$$F_0(S,p) = 1530{,}2 + 24844{,}8p + 195911{,}2p^2 - 1202079{,}2p^3 + 2448694{,}4p^4 - 2061296p^5 + 162016p^6 + 783616p^7 - 342528p^8.$$

А отсюда выводим, что:

$$S_{15} = 99918 - 19020{,}8p + 23314{,}6p^2 + 171066{,}4p^3 - 1397990{,}4p^4 + 3650773{,}6p^5 - 4509990{,}4p^6 + 2223312p^7 + 621600p^8 - 1126144p^9 + 342528p^{10} \ldots \text{XXXV}$$

Здесь p выражено в долях единицы, а удельный вес воды при наибольшей ее плотности принят равным 100000. S_{15} выражает удельный вес (исправленный на взвешивание в воздухе и т. п.) при 15°, принимая уд. вес воды при 4° за 100000.

Совершенно так же (стр. 136, 137), как для температуры 15°, поступал я для определения уд. весов при других температурах. Привожу таблицу, составляющую результат этих вычислений. На числа этой таблицы должно так же смотреть (стр. 139) как на прямые данные опыта. Для процентов ниже 35 удельные веса взяты от Гильпина. Для воды взяты числа Коппа.

Весовое содержание безводного спирта в прод.	Удельный вес, выведенный по данным опыта, принимая удельный вес воды при наибольшей ее плотности за 100000			
	При 0°	При 10°	При 20°	При 30°Ц.
0	99988	99975	99831	99579
5	99135	99113	98945	98680
10	98493	98409	98195	97892
15	97995	97816	97527	97142
20	97566	97263	96877	96413
25	95115	96672	96185	95628
30	96540	95998	95403	94751
35	95784	95174	94514	93813
40	94939	94255	93511	92787
45	93977	93254	92493	91710

Весовое содержание безводного спирта в проц.	Удельный вес, выведенный по данным опыта, принимая удельный вес воды при наибольшей ее плотности за 100000			
	При 0°	При 10°	При 20°	При 30°Ц.
50	92940	92182	91400	90577
55	91848	91074	90275	89456
60	90742	89944	89129	88304
65	89595	88790	87961	87125
70	88420	87613	86781	85925
75	87245	86427	85580	84719
80	86035	82515	84366	83483
85	84789	83967	83115	82232
90	83482	82665	81801	80918
95	82119	81291	80433	79553
100	80625	79788	78945	78096

Интерполирование этих чисел представило более затруднений, чем мне казалось с первого раза. Перепробовав разные методы, я остановился на следующей, оказавшейся наилучшею, хотя еще не вполне удовлетворительною. Очевидно, что возможно (сообразно с XXXIII) положить:

$$S_t = S_{15} + (15—t)F(p,t),$$

потому что эта формула означает только, что, при $t = 15$. $S_t = S_{15}$, что несомненно. Что касается до $F(p,t)$, то она оказывается зависимою и от t, и от p. При $p = 1$ и при $p = 0$, значения ее принимаю за несомненные — это суть функции от температуры, называю их $F_1(t)$ (для безводного спирта $p = 1$) и $F_0(t)$ (для воды $p = 0$). Очевидно, поэтому, что:

$$S_t = S_{15} + (15 - t)\left[F_0(t) + p[F_1(t) - F_0(t) + (1 - p)\psi(p,t)]\right] \ldots \text{XXXVI}$$

Значения $F_0(t)$ и $F_1(t)$ легко найти из данных удельных весов воды и безводного спирта, а именно:

при	$t = 0$	$F_0(t) = 4{,}67$;	$F_1(t) = 83{,}87$
»	10	11,4	84,2
»	20	17,4	84,4
»	30	22,61	84,73;

или вообще (в пределах от 0 до 30°):

$$F_0(t) = 4{,}67 + 0{,}7105t - 0{,}00376t^2 \ldots\ldots \quad \text{XXXVII}$$
$$F_1(t) = 83{,}87 + 0{,}0338t - 0{,}00022t^2.$$

Следовательно:

$$F_1(t) - F_0(t) = 79{,}20 - 0{,}6767t + 0{,}00354t^2 \ldots\ldots \quad \text{XXXVIII}$$

Таким образом, в формуле XXXVI известны S_{15} (как функция p, значение которой приведено на стр. 142), $F_0(t)$ и $F_1(t)$, а потому для данных t и p приводим значения $\Psi(p,t)$, вычисленные по формуле:

$$\psi(p,t) = \frac{\frac{S_t - S_{15}}{15 - t} - F_0(t)}{\frac{p}{1-p}} - F_1(t) + F_0(t).$$

В этой формуле, равно как и во всем последующем вычислении, p выражено в долях единицы, а не в процентах.

p	Значения $\psi(p,t)$ при температурах, данные из опытов				Значения $\theta_{15}(p)$, вычисленные по данным опыта	Вычисленные по формуле XLI значения $\theta_{15}(p)$	Среднее опытное значение $\theta_t(p)$	Вычисленное по формуле XLII значение $\theta_t(p)$
	0°	10°	20°	30°				
	1	2	3	4	5	6	7	8
0,05	— 46,95	— 5,05	—41,16	—37,56	—40,3	—48,15	+0,06	—0,38
0,1	— 6,56	+ 5,78	— 5,67	— 8,31	— 6,7	— 1,82	—0,12	—0,07
0,15	+ 30,20	+24,15	+38,71	+35,67	+32,8	+37,86	—0,42	+0,21
0,2	+ 71,38	+57,75	+69,88	+61,90	+66,4	+70,02	+0,05	+0,14
0,25	+110,56	92,80	86,53	84,27	96,6	94,36	0,98	0,62
0,3	+132,57	129,33	100,39	103,64	117,8	111,10	1,31	0,76
0,35	131,91	124,48	113,91	108,40	120,1	120,87	0,76	0,86
0,4	135,50	126,17	140,67	111,78	124,6	124,60	0,67	0,92
0,45	133,42	126,22	118,00	110,11	121,8	123,49	0,71	0,93
0,5	128,00	117,60	113,00	110,48	118,9	118,9	.	0,89
0,55	120,56	112,98	105,42	99,58	110,0	112,23	0,62	0,82
0,6	117,25	109,68	99,75	93,10	105,1	104,88	0,82	0,70
0,65	110,11	104,97	97,51	90,14	100,2	98,15	0,74	0,53
0,7	101,03	96,37	92,53	90,17	95,5	93,15	0,25	0,32
0,75	98,84	97,08	93,20	88,68	93,9	90,71	0,46	0,07
0,8	93,55	96,00	85,75	92,85	93,0	91,30	+0,14	—0,22
0,85	86,93	90,27	87,60	94,27	90,4	94,95	—0,39	—0,57
0,9	73,10	80,90	120,10	110,20	92,5	101,15	—1,70	—0,95
0,95	79,20	101,80	106,40	122,40	101,1	118,78	—1,71	—1,38

Сличая значения $\psi(p,t)$, по горизонтальным и вертикальным строкам, замечаем, что и эта функция зависит от p и от t, но в пределе погрешности опыта можно допустить, как показала проба, что

$$\psi(p,t) = \theta_{15}(p) + (15 - t)\,\theta_t(p) \ldots\ldots, \qquad \text{XXXIX}$$

а потому, при $t = 15$

$$\psi(p,t) = \theta_{15}(p).$$

Чтобы найти среднее значение $\theta_{15}(p)$, я поступил так: сложил данные из опыта значения $\psi(p,t)$ и разделил на 4, что и будет справедливо,

если уравнение XXIX справедливо; потому что 15° лежит как-раз в середине между данными значениями $\psi(p, t)$. Но так как значения $\psi(p, t)$ заключают в себе неодинаковую погрешность, то этот способ должно было немного изменить, соображаясь с *весом* разных значений $\psi(p, t)$. Предположим, что в данных S_t заключается погрешность Δ, тогда в значениях $\psi(p, t)$ будет заключаться погрешность

$$\frac{\Delta}{(15-t)\,p\,(1-p)}.$$

Следовательно, значения $\psi(p, t)$ для 0° и 30° будут заключать в три раза меньшую погрешность, чем значения для 10° и 20°, а потому *вес чисел*, данных в столбцах 1 и 4-м, в девять раз более, чем в столбцах 2 и 3-м. По этому соображению для нахождения опытного значения $\theta_{15}(p)$ я брал среднее следующим образом: 9 раз взятые значения 1-го столбца сложены со значениями 2-го и 3-го столбцов и с 9-тикратным значением 4-го столбца. Полученная сумма была разделена на 20, что и дало значения $\theta_{15}(p)$. Значения, полученные таким образом для $\theta_{15}(p)$, приведены в таблице в 5-м столбце. Они интерполированы относительно p по способу наименьших квадратов приемом Чебышева, приняв величину для $p = 0{,}5$ за несомненную, [1] что и дало значения:

$$\theta_{15}(p) = 118{,}9 - 5{,}87\,x - 1{,}037\,x^2 + 0{,}2381\,x^3 - 0{,}00070\,x^4 - 0{,}000716\,x^5, \quad XL$$

где $x = 20p - 10$, как в прошлом интерполировании. Между формой кривой $\theta_{15}(p)$ и $F_0(S, p)$ (стр. 142) замечается большое сходство, что вероятно зависит от сущности явления. Из XL находим, подставляя вместо x его значение:

$$\theta_{15}(p) = -99{,}6 + 1066{,}3\,p - 577{,}3\,p^2 - 3596{,}6\,p^3 + 5613{,}8\,p^4 - 2290{,}6\,p^5 \quad XLI$$

[1] Причины, заставившие меня принять значение $\theta_{15}(p)$ при $p = 0{,}5$ за несомненное, те же, что и для интерполирования, описанного на стр. 139. Сходство функций особенно побудило к тому. Все приемы были употреблены те же, как для интерполирования $F_0(S,p)$. Чтобы пользоваться значениями (0,2)...(0,4)... (2,2), (0,4).... которые были приведены на стр. 142, я перенес начало координат в 0,5, принял $x = 20p - 10$, отыскал значения $\theta_{15}(p)$ при $p = 0$ и при $p = 1$ (а именно, при $p = 0$, $= -100$, при $p = 1$, $= +120$) и, интерполируя, нашел, что

$$u = -117{,}38 - 20{,}740x + 4{,}7612x^2 - 0{,}01406x^3 - 0{,}014316x^4.$$

Так как

$$u = \frac{\theta_{15}(p) - 118{,}9}{p - 0{,}5}$$

то $\theta_{15}(p) = 118{,}9 - 1{,}037x^2 - 0{,}00070x^4 + x(-5{,}87 + 0{,}2381x^2 - 0{,}000716x^4)$.

По этой-то формуле (равнозначащей с формулою XL) и отысканы значения $\theta_{15}(p)$, приведенные в таблице в 6-й графе. Для описываемого интерполирования значения вспомогательных чисел, кроме приведенных на стр. 142 и 143, суть:

$\Sigma u_i = +593$	$K_0 = +29{,}65$
$\Sigma u_i x_i = -16682$	$K_1 = -21{,}665$
$\Sigma u_i x_i^2 = +94194$	$K_2 = +3{,}3949$
$\Sigma u_i x_i^3 = -1106438$	$K_3 = -0{,}01406$
$\Sigma u_i x_i^4 = +8088954$	$K_4 = -0{,}014316$

Этой формуле соответствуют значения $\theta_{15}(p)$, приведенные в таблице в 6-м столбце.

Когда они стали известны, то очевидно (по формуле XXXIX), что

$$\theta_t(p) = \frac{\psi(p,t) - \theta_{15}(p)}{15 - t}.$$

Вычисляю из данных таблицы эти величины и привожу средние из них в предпоследнем столбце предшествующей таблицы. Средние величины найдены сообразно с весом данных, подобно тому, как найдены числа 5-го столбца. Эти значения интерполированы по p (подобно двум предшествующим интерполированиям) и дали выражение:

$$\theta(p) = -0{,}74 + 7{,}67\ p - 8{,}77\ p^2 \ldots\ldots \qquad \text{XLII}$$

По этой формуле вычислены для данных p значения $\theta_t(p)$, приведенные в 8-м столбце предшествующей таблицы. Несомненно, что это последнее вычисление проведено недостаточно далеко.

Чтобы видеть, насколько удовлетворяет приведенный способ интерполирования данным опыта, вычисляю по формулам XXXVI и XXXIX удельные веса, подставив найденные значения функций.

Процент безводного спирта по весу	Вычисленные удельные веса			
	При 0°	При 10°	При 20°	При 30°
0	99988	99975	99831	99579
10	98498	98405	98193	97882
20	97579	97275	96879	96409
30	96508	95983	95396	94763
40	94944	94259	93536	92790
50	92956	92189	91398	90595
60	90735	89942	89127	88299
70	88410	87611	86782	85931
80	86021	85210	84361	83479
90	83500	82672	81807	80911
100	80625	79788	78945	78096

Средняя погрешность равна 8,4, но для 30% (при 0°), для 40% (при 20°) и для 90% (при 0°) заметна значительная разность, показывающая недостаточность формул, употребленных нами. Когда буду иметь время, постараюсь отыскать выражение, настолько же удовлетворяющее факту, как и XXXV.

Итак, формула, соответствующая XXXVI и с некоторой точностью выражающая изменение удельного веса разных смесей спирта и воды, в зависимости от содержания безводного спирта (p в долях единицы)

и от температуры (t° Ц.), есть (по формулам от XXXV до XLII) следующая:

$$S_t = 99918 - 19020{,}8\,p + 23314{,}6\,p^2 + 171066{,}4\,p^3 - 1397990{,}4\,p^4 + 3650773{,}6\,p^5 - 4509990{,}4\,p^6 + 2223312\,p^7 + 621600\,p^8 - 1126144\,p^9 + 342528\,p^{10} + (15 - t)\Big[4{,}67 + 0{,}7105\,t - 0{,}00376\,t^2 + p\,[79{,}20 - 0{,}6767\,t + 0{,}00354\,t^2 + (1 - p)\{-99{,}6 + 1066{,}3\,p - 577{,}3\,p^2 - 3596{,}6\,p^3 + 5613{,}8\,p^4 - 2290{,}6\,p^5 + (15 - t)(-0{,}74 + 7{,}67\,p - 8{,}77\,p^2)\}]\Big].$$

Здесь S_t есть удельный вес при температуре t° Ц., принимая воду при наибольшей ее плотности за 100000.

Эта формула все-таки есть одна из простейших параболических формул, выражающих значение S_t с точностью, доступной опытам.

Должно думать, что успехи молекулярной механики дадут возможность выразить эту зависимость несравненно проще.

Выводы, какие можно было сделать из этой формулы, а также и нахождение более точной и простой формулы, оставляю до другого раза, когда справедливость некоторых замеченных мною особенностей подтвердится над другими растворами, к изучению которых и полагаю вскоре приступить.

ПОЛОЖЕНИЯ [1]

Для развития механической теории химических явлений необходимо прежде всего изучить неопределенные химические соединения, влияние масс и явления, сопровождающие химические реакции.

Можно отличить только механическое смешение от молекулярного, а подразделять последнее на химическое и физическое не основательно.

Образование определенных химических соединений есть частный вид молекулярного смешения.

Неопределенные химические соединения, например, растворы, нельзя резко отделить от определенных, или так называемых истинных химических соединений.

Кремнеземистые соединения не суть соли, а относятся к окислам точно так же, как сплавы к металлам.

Химия не дает поводов придавать реальное значение атомическому способу исследования молекулярных явлений.

Понятие о пределе химических соединений или современное понятие об атомности элементов может быть рассматриваемо как развитие типического воззрения Жерара.

Различный характер водорода в соединениях зависит прежде всего от тех элементов, с которыми он связан.

Понятие о водяном остатке HO (водород 1, кислород 16) настолько же реально, насколько и понятие об метиле CH^3 (углерод 12), хлоре и т. д.

Присоединение кислорода имеет двоякий характер.

---

[1] В некоторых экземплярах книги «О соединении спирта с водою» были напечатаны «Положения» для защиты докторской диссертации. Как обычно для той эпохи, защищаемые положения гораздо шире, чем выводы экспериментальной части диссертации.

В данном случае они вскрывают направления исследований Д. И.: 1) к доказательству отсутствия определенных граней между «определенными» и «неопределенными» соединениями, 2) к доказательству отсутствия «резкой противоположности» между кислотой и основанием (Основы химии, I изд., II т., стр. 761, Избранные сочинения 2 том, стр. 98). *Прим. ред.*

До сих пор для органических соединений хорошо известен только один вид присоединения и выделения углекислого газа, а их может быть по крайней мере два.

Основы химии, 1-е издание, 1869—1871 гг. Часть I (т. I) главы I, IV, VI, XIII, XX; часть II (т. II) главы I, II, IV, V, VIII, X, XII, XIII, XVI, XVII.

ВЫПИСКИ ИЗ 1-го ИЗДАНИЯ «ОСНОВ ХИМИИ»

В «Основах химии» Д. М. разбросал соображения о свойствах и природе растворов не только в специальной главе, но и там, где по содержанию встречаются характерные примеры растворов. Поэтому из 1 изд. приводятся:

1)	т. I стр. 19—20	«О коллоидах».
2)	стр. 128—179	Вся четвертая глава «О соединениях воды и особенно о растворах».
3)	стр. 233—234	О диффузии кислорода через каучук.
4)	стр. 440—442	О растворах азотной кислоты.
5)	стр. 696—698	О растворах хлористого натрия.
6)	т. II стр. 7—9	О растворимости сернонатровой соли.
7)	стр. 20	О растворимости соды в воде.
8)	стр. 92	О растворимости хлороплатинатов.
9)	стр. 139—140	О растворимости сернокислой магнезиальной соли и окристаллизационной воде.
10)	стр. 156	О растворимости хлористого кальция.
11)	стр. 160—161	О растворимости хлористых, бромистых и иодистых металлов.
12)	стр. 170—175	Об изоморфизме.
13)	стр. 376—381	О гидратах и аммиакатах.
14)	стр. 462—470	О гидратах серной кислоты.
15)	стр. 549—551	О коллоидах вольфрамовой и молибденовой кислот.
16)	стр. 575—576	О фосфорнокислых солях.
17)	стр. 687—691	О гидролизе глинозема.
18)	стр. 761—763	О водных окислах и стеклах.
19)	стр. 771—772	О формуле стекла.
20)	стр. 772—773	О цементах.

Номера приведенных в тексте фигур соответствуют нумерации «Основ».

Часть I (т. I)

Глава I

Вещества и явления, изучаемые химией

Стр. 19—20

Способность кристаллизоваться принадлежит однако далеко не всем твердым телам. Есть большое число таких тел, которые всегда получаются вовсе без всяких следов кристаллического строения. Такие тела называются *коллоидами*, т. е. подобными клею, потому что клей (colla) принадлежит к числу их. Разламывая коллоиды на куски, мы замечаем в них полное отсутствие спайности, т. е. пластинчатого сложения. Излом таких тел подобен излому кусков клея и стекла. Он носит название раковистого излома. К коллоидам относятся все почти вещества, из которых состоят твердые части тела животных и растений; по этой то причине, по крайней

мере отчасти, растения и животные имеют столь разнообразные формы, не имеющие ничего сходного с кристаллическими формами большинства минеральных тел. В организмах, т. е. в животных и растениях, коллоидальные твердые тела, обыкновенно пропитанные водою, принимают формы, совершенно особые: клеток, зернышек, волокон, слизистых бесформенных масс и тому подобные, совершенно отличные от форм, принимаемых кристаллическими телами. Когда коллоиды выделяются из растворов или из расплавленного состояния, то они представляют однообразный вид той жидкости, из которой образовались. Лучшим примером этого может служить стекло. Коллоиды отличаются от кристаллоидов не только отсутствием кристаллических форм, но и многими другими свойствами, позволяющими ясно различать оба эти рода твердых тел, как это показал в недавнее время английский ученый Грем (Graham). Все почти коллоиды способны, при тех или других условиях, переходить в состояние растворимое и нерастворимое в воде. Лучшим примером тому может служить яичный белок (альбумин или белковина) в сыром растворимом виде и в виде крутых яиц, то есть так называемый свернувшийся белок, в воде нерастворимый. Большинство коллоидов при этом переходе в нерастворимый вид или состояние или обратно, если это совершается в присутствии воды, принимают студенистый вид, который известен каждому по свойствам крахмального клейстера, застывшего клея, желе и студени. Действительно, рыбий или даже простой столярный (шубный) клей, размоченный в холодной воде, разбухает в студень, нерастворимую в воде. Если ее нагреть, то она расплывается, растворяется тогда в воде, но после остывания снова делается студенью, нерастворимою в воде. Одно из свойств коллоидов, позволяющее отделять их от кристаллоидов, состоит в том, что первые очень медленно проникают чрез перепонки, тогда как вторые проникают быстро. Чтобы убедиться в этом, берут цилиндр, открытый с двух сторон, и нижнюю часть его обтягивают пузырем, родовой перепонкой (amnion), растительным пергаментом (неклееною бумагою, обработанною в течение 2—3 минут холодною смесью купоросного масла с $^1/_2$ объемом воды и потом промытою) или др. перепончатым [1] телом. Обвязать необходимо плотно и следить, чтобы никаких отверстий не осталось. Такой сосуд с перепончатой оболочкой называется *диализатором*, а употребление его для разделения коллоидов от кристаллоидов — *диализом*. В диализатор наливают водный раствор кристаллоида или коллоида или их смесь и опускают диализатор в сосуд с водою так, чтобы перепонка снизу была покрыта водою. Тогда, в течение некоторого времени, кристаллоиды переходят в воду, проникают перепонку, а коллоиды, если и совершают этот переход, то несравненно медленнее. Конечно до тех пор переходит кристаллоид в воду, пока содержание его в воде не будет одно и то же по обе стороны перепонки. Заменяя внешнюю воду новою, можно выделить из диализатора новое количество кристаллоида. В то время, когда тела этого рода совершенно пройдут чрез перепонку, коллоиды почти совершенно все остаются в диализаторе, а потому диализом можно разделить тела двух родов, находящиеся вместе в растворе. Без всякого сомнения диализ (эндосмос и экзосмос) совершается и во всяком организме, потому что ткани и оболочки клеток растений и животных имеют именно свойство производить диализ. Так корешки или мочки растений должны всасывать из почвенных растворов некоторые вещества быстрее, чем другие. Поступая в растения, эти вещества должны двигаться в них уже по тому одному, что листья растений испаряют воду, а потому из корней эти почвенные вещества распространяются и в другие части всего растения. Изучение свойств коллоидальных тел и явлений проникновения их чрез перепонки должно многое уяснять в отношении к явлениям, происходящим в организмах.

Глава IV

О соединениях воды и особенно о растворах

Стр. 128—179

Химические реакции, которым подвергается вода и при которых она образуется, столь многочисленны и столь тесно связаны с реак-

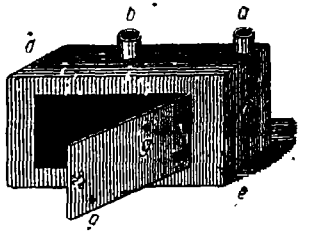
[1] Все такие тела представляют коллоиды в нерастворимом виде.

циями многих других тел, что нет возможности в начале изложения химии говорить о большинстве этих реакций. Впоследствии мы познакомимся со многими из них, а теперь упомянем о некоторых соединениях и разложениях, каким подвергается вода. Соединением мы называем здесь такой процесс, при котором из двух тел происходит одно однородное.

Значит вода всем своим существом присоединяется в этом случае к другому телу, действует на него, как неделимое.

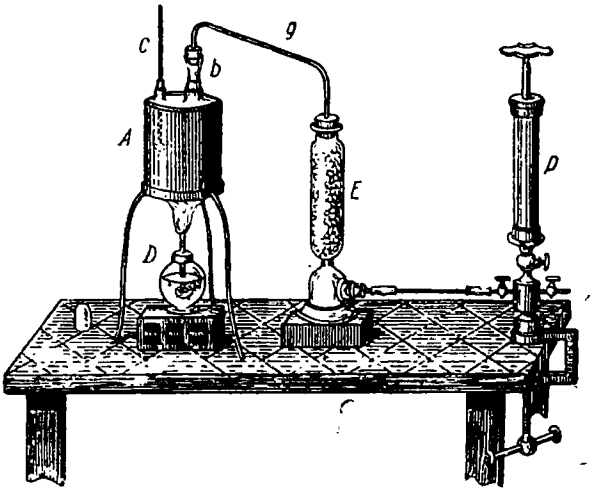
Вода представляет отличный пример постепенного перехода между чисто механическими, физическими и химическими явлениями соединения. Вода механически притягивается многими телами, пристает к их поверхности, как пыль пристает к предметам, как одно гладкое стекло пристает к другому. Такое притяжение воды называется смачиванием, прилипанием, пропитыванием и поглощением воды. Так, вода смачивает чистое стекло и пристает к его поверхности, она пропитывает землю, песок и глину и не вытекает из них, помещаясь между их кусками; точно так же вода всасывается губкой, сукном, волосом, бумагой и т. п. предметами, но сало и вообще жирные поверхности водою не увлажаются.

При таком притяжении вода сохраняет свои химические и физические свойства. Так, например, высушиванием можно удалить такую воду, что известно из обыденных опытов. Воду, удержанную чем-либо механически, можно удалить механическими путями, трением, давлением, центробежною силою и т. п. Так из мокрой ткани выжимают воду давлением или центробежными машинами. Но предметы, называемые в практике сухими (потому что не смачивают рук), часто содержат еще влажность, что можно доказать, нагревая предмет в стеклянной трубке, запаянной с одного конца. Положив в такую трубку кусок бумаги, сухого чернозема и многих тому подобных предметов и нагрев их слегка, можно заметить скопление паров в холодных частях трубки. В телах нелетучих присутствие такой вытянутой, или, как ее называют, **гигроскопической воды** лучше всего часто узнается чрез высушивание до 100° или чрез высушивание под колоколом воздушного насоса над веществами, химически притягивающими воду. Взвешивая вещество до высушивания и после высушивания, легко определить количество гигроскопической воды чрез потерю. Конечно, в этом случае должно быть осторожным в суждении о количестве воды, потому что потеря может происходить иногда от разложения самого взятого вещества. Чтобы высушить какое-либо вещество до 100°, то есть до температуры кипения воды (при этой температуре гигроскопическая вода улетучивается), употребляют приборы, изображенные на прилагаемых рисунках. Прибор фиг. 38 назы-



Фиг. 38. Сушильный медный шкаф. В пространстве между стенками вода. Он нагревается, а внутри в *c* ставится высушиваемый предмет. Около $^1/_{10}$ натуральной величины.

вается водяною сушильною ванною. Он состоит из двойного медного ящика. Между наружным и внутренним ящиком наливается вода, и ящик ставится на плиту или нагревается каким-нибудь другим способом. Когда вода закипит, то внутри ящика, в пространстве *c*, температура будет приблизительно равна температуре кипения воды, т. е. 100° Ц. Во внутренний ящик помещают вещество, подлежащее высушиванию, и запирают дверцу, находящуюся сбоку. В этой дверце прорезано несколько отверстий *gg* для тока воздуха, который уносит пары, выходящие из высушиваемого тела, в трубку *b* на крышке прибора. В эту трубку вставляется пробка с термометром и трубочкой, если вместо воды в ящик наливается масло (чрез отверстие *a*) и нагревание желают довести выше 100°. Гораздо лучшее средство для высушивания представляет прибор, изображенный на фиг. 39. В стеклянную трубку *b* помещают вещество, которое хотят высушить, и ее погружают в сосуд *A* с водою. Воду кипятят или нагревают, определяя термометром *c* температуру воды. Из прибора выкачивают насосом *P* воздух, который предварительно проходит через сосуд *E*, содержащий куски хлористого кальция, поглощающего водяной пар. При нагревании и выкачивании воздуха, пары воды быстро образуются и поглощаются хлористым кальцием, и тело, помещенное в трубку, быстро высыхает при желаемой температуре. Гигроскопичность тел, то есть способность втягивать влажность, должно иметь постоянно в виду, когда производят точные взвешивания, иначе от присутствия влаги вес будет неверен. Вышеописанное втягивание влажности зависит чисто от механического притяжения поверхности тел. Ясным доказательством этого служит то, что гигроскопичность вещества зависит от величины его поверхности. Данное количество вещества может втянуть различные количества гигроскопической воды, смотря по тому, как велика поверхность его, способная притягивать влагу — мелкий порошок втягивает гораздо больше, чем сплошной кусок. Оттого все почти рыхлые, пористые тела отличаются большою гигроскопичностью, а вещества сплошные, сплавленные — малою. Выделение влаги может быть произведено в этом случае не механическим путем, а на основании физических свойств воды пере-



Фиг. 39. Прибор для высушивания в водяной ванне *A*, куда помещена трубка *b* с высушиваемым веществом. Действие прибора описано в тексте. Около $^1/_{15}$ натуральной величины.

ходить в пар и насыщать воздух или также способом химическим, употребляя вещества, имеющие сильное химическое сродство к воде. Примером гигроскопических тел могут служить большинство растительных веществ. Так, высохшая трава, крахмал, дерево, оставаясь на воздухе, втягивают вновь влагу. Количество втянутой влаги зависит конечно от степени влаги воздуха, в котором помещено тело.

Для прямого определения содержания воды в данном веществе, если оно при накаливании ничего не теряет кроме воды, помещают вещество в трубку *D* (фиг. 40), предварительно взвесив пустую трубку и взвешивая потом ее с телом, чрез что узнаем вес введенного вещества. Прибор *D* соединяют с одной стороны с снарядом *A*, называемым *газометром* [1] и наполненным воздухом, который, при открытии крана, будет проходить из газометра сперва в склянку *B* с серною кислотою, а потом чрез сосуд *C* с кусками пемзы, смоченной тоже серною кислотою. Проходя чрез *B* и *C*, воздух высушивается, отдавая всю влажность серной кислоте. В трубку *D* будет, значит, проходить сухой воздух. Гигроскопическая вода выделяется уже вполне в сухом воздухе, даже при обыкновенной температуре, а тем более при нагревании. Выделяющаяся влага будет уноситься воздухом, проходящим чрез *D*. Такой влажный воздух проходит далее в трубку *E*, изогнутую в виде буквы U и наполненную кусками пемзы, смоченной серною кислотою. В этой трубке серная кислота поглотит всю воду, выделенную телом. Большая часть выделенной при нагревании воды, сгустившись чрез охлаждение, останется в трубочке *F*, помещенной в трубке *E*, под отверстием, проводящим влажный воздух. Итак вся выделенная влага скопится в сосуде *E*. Если его взвесить пред опытом и после него, то прибыль веса покажет количество воды, удаленной из тела.

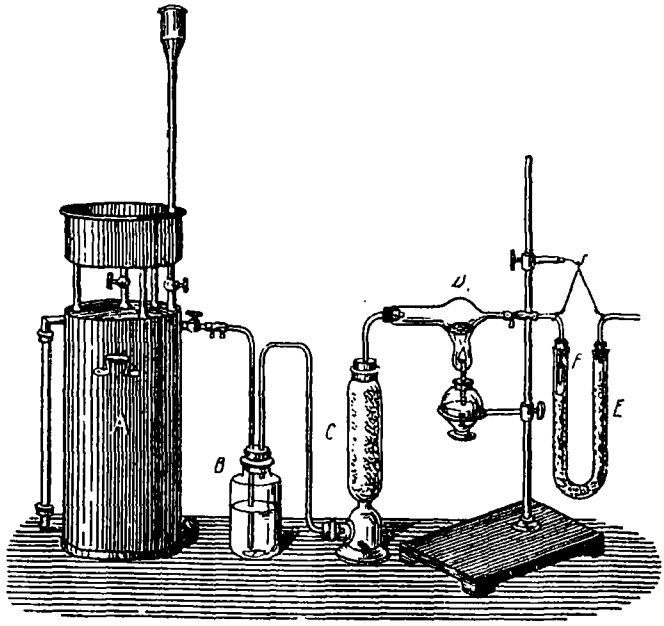
Такое определение основано на способности серной кислоты сгущать и удерживать воду. Такою же способностью обладают многие другие тела. Чаще всего употребляют для этого твердый белый порошок, называемый фосфорным ангидридом, жидкую серную кислоту, твердый и пористый хлористый кальций и белый порошковатый прокаленный медный купорос. Они втягивают из воздуха и всякого газа влажность, в них заключающуюся, в значительном количестве, но не в безграничном. Фосфорный ангидрид и хлористый кальций при этом расплываются, делаются сырыми, серная кислота становится из маслянистой густой жидкости — более подвижною, а прокаленный медный купорос синеет, после чего эти вещества теряют часть своей способности удерживать воду и, напротив того, могут при избытке воды отдавать влагу воздуху. При этом необходимо заметить, что порядок, в каком мы перечислили эти вещества, согласен с тем порядком, в каком стоят они по своей способности поглощать влажность. Воздух, высушенный хлористым кальцием, содержит еще часть влаги,

[1] Описание газометра будет помещено в следующей главе.

которую может отдавать серной кислоте. Самое полное высушивание газов производится с помощью фосфорного ангидрида.

Для **высушивания газов** употребляют снаряды, сходственные с теми, какие нарисованы на фиг. 40, наполняя их веществами, поглощающими влагу и пропуская чрез них высушиваемый газ. Такое высушивание газов приходится очень часто производить при химических исследованиях.

Вещества, поглощающие влагу, употребляются и для непосредственного удаления воды из многих тел. Так, например, из жидкого



Фиг. 40. Определение количества воды чрез высушивание в струе сухого воздуха и поглощение выделившейся воды в трубке *E*. В $^1/_{20}$ натуральной величины.

масла удаляют влажность, бросая в него куски хлористого кальция и оставляя стоять некоторое время. Из твердых тел удаляют влагу еще и тем, что их кладут под колокол в чашку, поставленную над сосудом, содержащим вещество, поглощающее воду. Колокол, подобно колоколу воздушного насоса, должен запираться герметически. Высушивание происходит при этом оттого, что серная кислота (или т. п.) высушивает сперва воздух колокола, втягивая в себя его влагу, в сухом воздухе высыхает взятое тело и эту влагу опять поглощает серная кислота и т. д. Еще лучше идет такое высушивание под колоколом воздушного насоса, потому что тогда пары образуются быстрее, чем в колоколе с воздухом. [1]

[1] Изображение прибора будет помещено в статье о серной кислоте.

Из сказанного очевидно, что переход влаги в газы и поглощение гигроскопической влажности представляют большое сходство—это еще не химические соединения с водою. Вода не потеряла ни упругости своего пара, ни других своих свойств, не образовала новых веществ, присоединившись в виде гигроскопической воды.

Другой характер представляет притяжение воды к телам, растворимым в ней. При растворении веществ в воде происходит как бы особый род химического соединения, образуется новое однородное вещество из двух взятых тел. Но и здесь связь соединяющихся веществ весьма не прочна. Вода, содержащая в растворе различные вещества, кипит при температуре, близкой к своей температуре кипения, приобретает свойства, ясно находящиеся в связи со свойствами самой воды и растворенного в ней вещества. Так, от растворения в воде веществ более легких, чем сама вода, получается раствор, имеющий меньшую плотность, чем вода, например, при растворении спирта в воде; а более тяжелые вещества, растворяясь в воде, сообщают ей больший удельный вес. Так, соленая вода тяжелее пресной.

Мы рассмотрим **явления растворения** с некоторою подробностию, потому, между прочим, что в земле и в воде, и в растениях, и в животных, и в химической практике постоянно совершаются процессы растворения и растворы играют важную роль.

Всякому известно, что вода растворяет множество веществ. Соль, сахар, спирт и множество других тел расплываются в воде, образуют с нею однородную массу жидкости, содержащую воду и растворенное в ней вещество. Подобно тому как для однородного смешения (диффузии) газов между собою, так и для растворения, требуется известное время, зависящее не только от поверхности соприкасающихся веществ (от величины отверстия, чрез которое происходит смешение, от величины кусков растворяющегося тела и т. п.), но и от их природы. Это лучше всего доказывается тем, что в два высоких сосуда наливают приготовленные уже растворы разных веществ, более тяжелых, чем вода, напр., соли и сахара. В каждый сосуд наливают поверх раствора чистую воду столь осторожно чрез воронку, чтобы не возмутить нижнего слоя, и оставляют сосуды в покое. По различию в показателях преломления будет видна граница воды и влитого раствора. Несмотря на то, что раствор тяжелее воды, спустя некоторое время произойдет в покое полное смешение. Растворенные частицы равномерно распределятся во всей массе воды. Однако, это произойдет для разных тел с неодинаковою быстротою. Чтобы узнать это, для раствора возьмем нелетучие вещества и станем, по временам, из разных слоев сосуда отбирать равные объемы растворов и их выпаривать. Нижние слои сперва будут оставлять при испарении воды и высушивании остатка наибольшее количество растворенного вещества, верхние менее, современем же пробы, взятые из всех слоев, дадут одно и то же количество нелетучего остатка. Опыт показал, что при совершенно равномерной температуре произойдет-таки со временем такое смешение, но для разных тел неодинаково быстро. Это поднятие тяжелейших частиц вверх, эта равномерность их распределения ясно показывает.

что существует притягательная сила между водою и растворенным в ней веществом, сила, проявляющаяся между каждою частицею воды и вещества. Иначе не получилось бы однородности раствора. Чем менее воды взято в опыте, чем шире сосуд, чем ниже высота поднятия, чем меньше воды содержалось во взятом растворе, тем скорее совершается для данного вещества его смешение с водою. Такое смешение каждый легко может наблюдать, бросая сахар в воду. Раствор сахара тяжелее воды, образовавшись, скопляется на дне сосуда, и со дна вверх идут заметные струи, если воду привести в легкое движение.

В предыдущем опыте можно взять какое угодно количество воды и во всяком случае, со временем (в годы), произойдет равномерный раствор. Быстроте его образования можно помочь перемешиванием с водою, что известно каждому по опыту. Вот первое свойство таких соединений, как растворы: растворителя или растворяющего вещества можно взять неопределенно большое количество, и все-таки получится равномерный раствор. Это подобно тому, что влажный воздух можно разбавить каким угодно количеством сухого воздуха. Но нельзя, при известной температуре, в известный объем воздуха ввести более определенного количества водяного пара. Избыток, превышающий насыщение, выделяется в жидком виде. Таково же отношение воды к растворенным в ней телам. В данном количестве воды, при известной температуре, нельзя растворить более определенного количества вещества: избыток не соединится с водою. Как воздух или газ насыщается паром, так *вода насыщается* растворенным в ней веществом. Если к раствору, насыщенному данным веществом, прибавить его избыток, то оно сохранит свой первоначальный вид, не распустится в воде. Количество вещества (объемное для газов, весовое для твердых и жидких тел), способное насыщать 100 частей или 1 часть (по объему для газов и по весу для твердых и жидких тел) воды, называют коэффициентом растворимости или просто растворимостью вещества в воде при данной температуре. В 100 граммах воды при 15° может раствориться не более 35,86 граммов поваренной соли. Следовательно, ее растворимость при 15° равна 35,86. Чтобы узнать эту степень растворимости, насытим воду при 15° солью так, чтобы остался еще избыток соли. Возьмем часть такого раствора, напр. 10 граммов, выпарим и высушим. Соль останется, вода улетит. Остаток будет весить 2,6395 граммов, значит насыщенный раствор содержит на 7,3605 граммов воды 2,6395 г. соли, следовательно, на 100 граммов 35,86. Растворимость изменяется с температурою.

Итак, растворы, подобно смеси паров с газами, бывают насыщенные и разбавленные. Очевидно, что зная количество растворимого тела, потребное для насыщения, мы уже знаем, что при меньшем количестве вещества или при большем количестве воды может получиться равномерный раствор.

Подобие растворов с переходом жидкостей в пар не должно распространять далеко. Мы видели для водяных паров, что весовое количество их, насыщающее пространство, не зависит (почти) ни от природы газа, ни от давления, под которым происходит, а только от

температуры, составляет свойство воды. Не то относительно растворов. Если вода для насыщения требует около 36 частей соли, то есть 100 граммов или 100 куб. сантиметров воды насыщаются 36-ю граммами соли, то из этого нельзя заключить, что 100 граммов или 100 куб. сантиметров другой жидкости будут насыщаться 36 граммами соли. Напротив, многие из жидкостей, как масло, эфир и др., вовсе почти не растворяют соли. Следовательно, растворимость зависит и от того тела, которое растворяет — это есть явление взаимнодействия двух тел друг на друга — первая степень химического взаимнодействия.

Отношения тел к воде составляют весьма важную их характеристику, ибо вода всюду встречается и тело, перешедшее в раствор, представляет наилучшие условия хода химических превращений. Для них нужна подвижность частей, полное прикосновение. Твердое тело приобретает в растворе подвижность частей, газ теряет упругость, и оттого в растворах нередко совершаются такие реакции, какие в отдельном виде не идут. Все это заставляет обращать, при описании свойств тел, весьма большое внимание на отношение их к воде. Об значении растворов для хода химических реакций можно составить понятие уже из того, что в растениях и животных все жизненные процессы превращения и изменения совершаются в растворах, а именно водяных. Всякому же известно, что в растениях и животных совершается ряд химических изменений, весьма замечательных. Соки растений и животных, кровь и пр. есть не что иное, как водяные растворы. Удалите воду, и все процессы кончатся. От этого прежде всего вода имеет громадное значение в природе. В сухой земле и в сухом воздухе растения умирают, животные и растения прямо поглощают воду, необходимую для их жизни. Химик и техник чаще всего пользуются химическими процессами, происходящими в растворах.

Фиг. 41.

Вода растворяет не только твердые и жидкие тела, но и газы, впрочем многие в малой мере, но некоторые в значительной. Для последних очень легко наблюдать растворимость в воде. Возьмем цилиндр, наполненный, например, аммиачным газом и поставим его в ртутную ванну. Если впустить в цилиндр воды, [1] то ртуть будет подниматься, потому что вода растворяет аммиачный газ. Если столб поднимаемой ртути не велик и количество воды достаточно для растворения газа (а именно не менее $\frac{1}{660}$ противу объема газа при обыкновенной температуре), то весь газ поглотится водою. Здесь видно ясное и значительное сродство воды к аммиачному газу. Такие случаи

[1] Чтобы ввести в цилиндр воду, употребляют стеклянную пипетку, изображенную на фигуре. Загнутый нижний конец ее вставляют в воду и всасывают воздух из верхнего конца. Когда вода наполнит пипетку, верхний конец ее запирают пальцем, а нижний вводят в ртуть ванны, так чтобы загнутый конец был в отверстии цилиндра. Тогда или от давления водяного столба (если ртуть стоит в колоколе не высоко), или от вдувания воздуха в пипетку вода из нее будет выходить в цилиндр и поднимется по своей легкости на поверхность ртути.

значительной растворимости газов в воде представляют особенные явления, чем те случаи, когда газ мало растворим. К последнему разряду относится большинство газов, и, строго говоря, нет ни одного газа, совершенно нерастворимого в воде. Количество газов, могущих растворяться в одном объеме воды, изменяется с природою газа, с температурою и давлением. Эти изменения определяются следующими тремя общими правилами: 1) Газы, которые легко сгущаются в жидкости (при охлаждении и сжатии), более растворимы, чем постоянные, не сгущаемые. Так, в 100 об. воды растворяется при 0° и 760 мм только 2 об. азота и водорода, 4 об. кислорода, 3 об. окиси углерода и т. д., ибо это суть газы не сгущаемые, а углекислого газа растворяется 180 объемов, закиси азота 130, сернистого водорода 437 и т. д., ибо эти газы довольно легко сгущаются в жидкости. Оно и понятно. Растворение газа есть своего рода превращение в жидкость, что видно из того, что оно сопровождается отделением тепла, а потому газы, легче других превращающиеся в жидкости, и легче растворяются. 2) При нагревании растворимость газа уменьшается, что легко понять из предыдущего — упругость газа становится больше, он удаляется от перехода в жидкость. Так 100 объемов воды растворяют при 0° 2,5 объема воздуха, а при 20° только 1,7 объема. По этой-то причине холодная вода, внесенная в теплую комнату, выделяет пузырьки газа, которые обыкновенно пристают к стенкам сосуда. Точно так же каждый может наблюдать образование пузырьков, когда свежую воду нагревают. 3) Количество растворяющегося газа уменьшается с давлением во столько раз, во сколько уменьшается само давление. Это правило называется законом Генри-Дальтона. Поэтому газ, растворенный в воде, выделяется из нее в безвоздушном пространстве. А вода, насыщенная при сильном давлении газом, выделяет часть его, если будет подвержена меньшему давлению. Так, многие минеральные источники насыщаются под землею углекислым газом под сильным давлением поднятого над ними столба воды. Выходя на землю, они кипят и пенятся, выделяя избыток растворенного в них газа. Тем же газом под давлением насыщаются шипучие вина и воды. Они содержат газ, пока находятся в плотно закупоренных сосудах. Когда открывают пробку и жидкости приходят в соприкосновение с воздухом, имеющим меньшее давление, то часть газа, не могущая оставаться в растворе при меньшем давлении, выделяется с шипением в виде пены, известной каждому.

Растворимость газов в воде. Коэффициент растворения газов в воде изменяется не только с температурою воды и с природою газов, но также и при изменении давления и, что весьма важно, при изменении содержания растворяющегося газа в той атмосфере, которая окружает воду, служащую для растворения. Так как применение растворимости газов в воде встречается весьма часто не только в химической практике, но и при исследовании различных физиологических и других научных вопросов, то мы постараемся дать здесь краткий очерк тех законов, которыми управляется растворение газов в воде, и следствий, из того вытекающих. Заметим первоначально, что первым и самым существенным признаком того, что данное поглощение газа водою (или какою-либо другою жидкостью) представляет явление растворимости, а не другого вида химического притяжения, первым признаком для этого может служить изменение растворимости газа с изменением да-

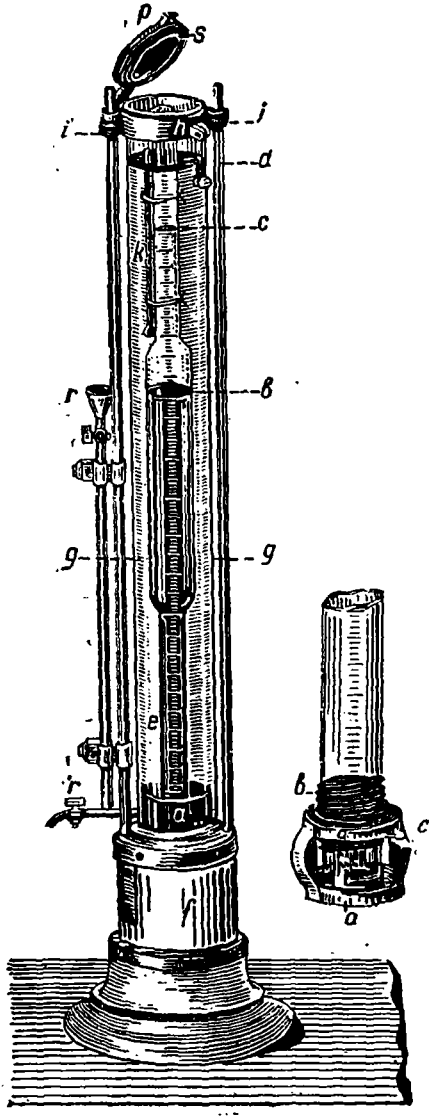
вления, под которым происходит такое растворение. Растворимость газа в воде изменяется пропорционально давлению, то есть при двойном давлении, $2h$, в данном количестве воды растворяется двойное количество газа, сравнительно с тем, что растворяется при простом давлении h.

Под количеством газа разумеется здесь или вес его, или объем, измеренный при нормальных (или вообще определенных) давлении и температуре. Но так как газ изменяет свой объем пропорционально давлению, то объем газа, растворяющийся в известном объеме воды, остается неизменным, какое бы давление не имел газ. Если в 100 объемах воды при 0° растворяются 4 объема кислородного газа, то это значит, что при давлении, напр., 1 атмосферы растворится 4 объема, измеренных при том же давлении, при давлении 2 атмосфер — 4 объема, измеренных под этим же давлением, или 8 объемов, если газ измерять под давлением 1 атмосферы. Под давлением 0 атмосфер, или в безвоздушном пространстве, значит, в воде не растворится газов. Некоторые газообразные вещества способны соединяться с водою и поглощаются следовательно ею не по законам растворимости газов, а вследствие химического притяжения или вследствие образования прочного химического соединения воды с газом. В этом последнем случае изменение растворимости с давлением не следует тем простым законам, которым подчиняется простая растворимость. Поглощаемый газ удерживается с большою энергиею в массе воды или другой взятой жидкости и, с уменьшением давления, не выделяется из нее или выделяется только в уменьшенном количестве противу того, какое соответствует уменьшению давления. При уменьшении давления вдвое, выделяется не половина всего газа, содержащегося в растворе, а только, может быть, $^1/_3$, $^1/_4$ и т. д. Эти последние случаи не относятся уже непосредственно к тем, которые мы будем рассматривать теперь. Но, так как не существует резкой границы между теми случаями растворимости, о которых мы будем говорить, и теми, о которых тотчас было упомянуто, то это ясно показывает, что между такого рода соединениями, какие происходят при растворении, и соединениями, гораздо более прочными, нельзя положить резкой границы. Примером прочного соединения газа с водою может служить растворение аммиачного газа в воде или растворение хлористо-водородного газа в той же жидкости. Прилагаемая таблица показывает, насколько изменяется количество растворимого газа в этих случаях с изменением давления.

Давление в миллиметрах ртути	Количество граммов аммиака, растворяющихся в 100 г. воды при 0°	Количество граммов хлористого водорода, растворяющихся в 100 г. воды при 0°
100	28,0	65,7
500	69,2	78,2
1 000	112,6	85,6
1 500	165,6	—

Можно привести не мало примеров и таких случаев поглощения газов жидкостями, которые вовсе не представляют никакого видимого соотношения с явлением растворимости. Так, напр., углекислый газ поглощается раствором аммиака в воде, и из этого раствора уже не выделяется углекислый газ с понижением давления, или еще лучше, хлористоводородный газ поглощается раствором аммиака в воде, не выделяясь вовсе потом с уменьшением давления.

Но есть целый разряд явлений поглощения газов жидкостями, которые характеризуются именно тем, что количество растворимого газа прямо пропорционально давлению, под которым происходит растворение. Это служит признаком для явлений простых растворений, о которых мы будем теперь говорить. Так, напр., этим путем можно было доказать, что растворение кислородного газа в крови, или, правильнее сказать, поглощение кислорода кровью в легких из вдыхаемого воздуха не составляет явления простого растворения, потому что этот поглощаемый кислородный газ удерживается кровью при уменьшении давления и выделяется из нее в этом обстоятельстве только в гораздо меньшем количестве, чем следует сообразно с уменьшением давления. Дальнейшие исследования показали действительно, что в крови находится вещество, которое прочно удерживает кислород, поглощаемый кровью, образует с ним, хотя не очень прочное, но все-таки



Фиг. 42. Абсорбциометр Бунзена, т. е. прибор для определения растворимости газов в жидкостях. В $^1/_8$ натуральной величины.

химическое соединение, гораздо более прочное, чем обыкновенно происходит при образовании растворов. Итак, прежде всего следует решить в каждом данном случае поглощения газов, представляет ли этот случай явление истинного растворения, или здесь замечается явление более прочного химического соединения. Для этого должно произвести опыт растворения под известным давлением, определить при этом количество газа, растворившегося во взятом объеме жидкости, а потом, не изменяя ни одного из прочих условий, от которых зависит растворение, переменить только одно давление, напр., уменьшить его в 2, 3, 4 раза. Если данный случай есть случай простого растворения, то тогда, соответственно этому уменьшению давления, в растворе остается $^1/_2$, $^1/_3$ или $^1/_4$ того количества газа, которое было растворено первоначально.

Для определения растворимости газа в воде или других жидкостях, употребляется прибор, изображенный на прилагаемом рисунке. Он состоит из железной оправы или подставки *f*, наверху которой положено каучуковое кольцо. На это кольцо ставится широкая стеклянная трубка и прижимается сверху кольцом *h* и винтами *i i*. После этого привинчивания трубка плотно держится на подставке. В нижнюю часть подставки проходит кран *r*, сообщающийся с воронкою *r*. Чрез эту воронку можно приливать внутрь широкой трубы ртуть, и потому краны этой воронки делаются стальные — медные изменяются от ртути. На верхнем кольце *h* находится крышка *p*, которая может быть плотно надавлена на широкую трубку и чрез это может запирать последнюю совершенно герметически, при помощи резинкового кольца. Трубку *rr* можно сделать произвольно большой величины и чрез это, приливая ртуть в воронку, можно увеличивать величину столба ртути, производящего давление внутрь прибора. Выпуская же чрез кран *r* ртуть, можно уменьшить, по произволу, давление. В описанном виде снаряд служит только для помещения измерительной трубки, содержащей газ и жидкость, служащую для растворения. Эта трубка *e* снабжена делениями на миллиметры для определения давления, и притом она калибрирована (стр. 38) на емкости, так что можно легко судить, по уровню жидкости в этой трубке, о числе объемов, занимаемых и газом и жидкостью, служащею для растворения. Всю эту трубку легко вынимать

из снаряда, и направо от фигуры обозначена нижняя часть этой трубки в том виде, как она вынута из прибора. Здесь видно, что на нижнем конце этой трубки находится винтовой нарез *b*, входящий в гайку *a*. Нижняя поверхность гайки *a* покрыта каучуком, так что, навинчивая трубку, можно придвинуть нижний ее конец к каучуку и тем совершенно герметически закрыть всю трубку, верхний конец которой запаян. На гайке *a* находятся полосы *cc*, а в подножке прибора *f* имеются соответственные вырезки, так что когда завинченную внутреннюю трубу вставляют в ножку *f*, выступы *c* приходятся в нарезки, находящиеся в подножке *f*. Это соединение делают для того, чтобы дать возможность завинченную трубку поставить в подножку. Поставив на подножку завинченный прибор, наставляют тогда внешнюю широкую трубку, наливают в пространство между внутреннею и внешнею трубками ртуть и воду и тогда сообщают внутреннюю часть трубки *e* с ртутью, помещающеюся между внутреннею и наружною трубками. Такое сообщение делается посредством повертывания внутренней трубки *e* или с помощью ключа, вращающего гайку *a* чрез дно части *f*.

Наполнение газом и введение жидкости производят следующим образом: внутреннюю трубку *e* вынимают из прибора, наполняют ртутью и вводят газ, назначаемый для поглощения. Тогда измеряется объем впущенного газа, наблюдая температуру и давление, под которыми находится газ, и вычисляя, посредством этих данных, какой объем занимает газ при давлении 760 миллиметров и при 0°, затем впускают определенный объем воды. Для этого берут воду прокипяченную и тем совершенно лишенную растворенного в ней воздуха. Тогда трубку затворяют, ввинчивая ее и нажимая на каучуковую пластинку нижний ее край. После этого трубку *e* вставляют в оправу *f*, наливают между стенками ртуть и воду, отворяют затем внутреннюю трубку чрез повертывание, запирают наружную трубку крышкою *p* и весь прибор оставляют на некоторое время, чтобы внутренний колокол и газ приняли температуру наружной воды, которую узнают по термометру *k*, привязанному к трубке и помещенному в воду. Тогда вновь запирают внутреннюю трубку чрез повертывание в гайке, запирают крышкою *p* и весь прибор взбалтывают, для того, чтобы содержащийся в трубке *e* газ растворился в воде или жидкости, помещенной вместе с ним. После нескольких взбалтываний трубку опять открывают чрез повертывание, оставляют на некоторое время, запирают и снова взбалтывают, повторяя это до тех пор, пока, после нового взбалтывания, объем не будет уменьшаться, значит насыщение произошло. Тогда наблюдают температуру, высоту барометра, высоту ртути во внутренней трубке и верхнюю поверхность воды в ней же, а также и уровень ртути и воды в наружном сосуде. Все эти данные необходимы для того, чтобы вычислить то давление, под которым происходит растворение, и тот объем газа, который остался после растворения, а также и количество воды, служившей для растворения. Изменяя температуру наружной воды, можно узнать количество газа, растворяющегося при разных температурах в воде. В описанном приборе, впрочем, весьма затруднительно изменять давление, под которым происходит растворение, но однако есть возможность делать это, именно увеличивая давление посредством приливания через воронку *r* значительного количества ртути в то время, когда крышка *p* заперта. Для того, чтобы в этом случае можно было открывать и закрывать внутреннюю трубку *e*, не открывая крышки *p* (иначе при увеличенном давлении произойдет переливание через край), делают в этих приборах, в настоящее время, в подставке *f* ключ, дающий возможность снаружи отпирать и запирать внутреннюю трубку. Весь прибор называется *абсорбциометром*, т. е. прибором для измерения поглощения газов жидкостями. В этом приборе Бунзен, Кариус и многие другие определяли растворение разнообразных газов в воде, спирте и некоторых других жидкостях.

Если чрез определения подобного рода узнали, что *n* куб. сантиметров воды, при давлении *h* растворяют *m* куб. сантиметров данного газа, измеренного при 0° и 760 миллиметрах, когда температура во время растворения была *t*, то из этого наблюдения следует, что при этой температуре *t* коэффициент растворения газа в 1 объеме жидкости будет равен $\frac{m}{n} \cdot \frac{760}{h}$.

Эта формула очень ясно понимается из того, что коэффициентом растворения газов называется количество его, измеренное при 0° и 760 миллиметрах, поглоща-

ющееся при давлении 760 миллиметров одним объемом жидкости. Если n куб. сант. воды поглотили m куб. сант. газа, то 1 куб. сант. воды поглотит $\frac{m}{n}$. Если при давлении h мм поглотилось $\frac{m}{n}$ куб. сант. газа, то при давлении 760 мм поглотится, по закону изменения растворимости от давления, такое количество, которое относится к $\frac{m}{n} = 760 : h$, откуда коэфф. растворения в 1 объеме воды равен $\frac{m}{n} \cdot \frac{760}{h}$. При определении объема оставшегося газа необходимо принять во внимание его влажность. Растворимость газа в жидкости можно узнать также и посредством способов химического анализа. Приготовляют раствор, насыщенный газом при известных условиях. Берут известную часть раствора и выливают в определенный вес воды. Прибыль в весе покажет количество взятого раствора по весу. Приливают в воду для того, чтобы не испарилась часть газа из насыщенного раствора, что совершается легко. Тогда в разбавленный раствор прибавляют такого вещества, которое с данным газом дает прочное, нелетучее соединение, легко отделяемое от воды, напр. в ней нерастворимое. Оно конечно изменяется по природе газа. Определяют количество полученного соединения и, зная содержание в нем газа, определяют количество газа, бывшего в растворе. По весу газа узнают (чрез вычитание из веса взятого раствора) вес воды, служивший для растворения, а зная уд. вес газа, определяют его объем, следовательно, и растворимость. Этот способ особенно удобен в тех случаях, когда газ растворяется в значительном количестве, напр., как хлористый водород, сернистый газ, аммиак и т. п.

Растворимость газообразных веществ в воде изменяется весьма значительно с изменением природы растворяющегося газа, и в этом отношении замечаются различия в количествах растворяющегося газа, весьма значительные; так, напр., при давлении в 760 мм, при температуре 0°, один объем воды растворяет следующее число различных газов: кислорода — 0,04, водорода — 0,02, закиси азота — 1,31, окиси углерода — 0,03, углекислого газа — 1,80, болотного газа — 0,05, сернистоводородного газа — 4,37, сернистого газа — 53,9, хлористоводородного газа — 504,8, аммиачного газа — 1180,4 куб. сант. Эти коэффициенты растворимости столь различны между собою, что можно довольно ясно отличить газы, мало растворимые, от весьма легко растворяющихся в воде. Весьма характерно то, что последние газы суть именно те, которые легче других сгущаются в жидкости чрез охлаждение и увеличение давления. Сверх того, те газы, которые растворяются в значительной мере в воде, не следуют, при своем растворении, закону изменения растворимости пропорционально давлению. Это лучше всего выражается тогда, когда количество газа, растворяющегося в одном куб. сант. воды, будет выражено граммами или, следовательно, весами и нижеозначенные числа показывают именно количество граммов газа, растворяющихся во 100 граммах воды при различных давлениях при температуре 0°. Хлористоводородный газ, под давлением 100 мм ртутного столба, растворяется в количестве 65,7 г., при 500 мм давления — в количестве 78,2 г, при 1000 мм — 85,6 г. Если бы растворение хлористоводородного газа в воде следовало закону изменения растворения с давлением, то тогда, при 100 мм давления следовало бы оставаться только 8,56 г. во 100 г. воды; остается гораздо больше, это показывает, что растворимость хлористоводородного газа в воде не относится уже к случаям прямого растворения, а относится к случаю более прочного соединения с водою. То же самое относится и до многих других газов, напр. до аммиака. При 0°, 100 граммов воды удерживают, при 100 мм давлении, 28,0 г. аммиака, при 500 мм—69,2, при 1000 мм—112,6, при 1500—165,6 г. Если бы газ следовал закону Дальтона, то по растворимости его под давлением в 1000 мм газа следовало бы раствориться при 100 мм давления только в количестве 11,3 г. аммиака; растворяется гораздо больше, следовательно существует довольно сильное химическое притяжение между водою и аммиаком. Итак, мы видим, что большим коэффициентам растворимости соответствует и особый вид более тесного притяжения между водою и газом и в этих случаях простые законы растворимости не применимы. Но необходимо заметить, что те же самые газы, которые при низких температурах растворяются в значительной мере в воде, при повышении температуры становятся менее растворимыми и тогда растворимость

газа в воде нередко начинает следовать закону Дальтона с такою же, приблизительно, строгостью, с какою и другие газы, мало растворимые в воде; так, напр., при температуре 100°, растворимость аммиачного газа в воде следует почти вполне закону Дальтона, а именно, при давлении в 700 мм, 100 г. воды растворяют 6,8 аммиака, а при давлении вдвое большем, при той же температуре, растворяется 13,5 г., т. е. ровно вдвое более, как и следует по закону Дальтона. Это показывает нам с одной стороны, что в притяжении между газом и водою (также и другими жидкостями) существует влияние как физической природы самого газа, так и его химического отношения к воде или, как говорится, его химического сродства к воде. Мы увидим действительно впоследствии, что те газы, которые в значительной степени растворяются в воде и не следуют, при растворении, закону Дальтона, что эти газы, действительно, судя по всем понятиям химии, образуют более прочное соединение с водою. Они оказываются и легко сжимаемыми. Способность соединяться, растворяться и превращаться в жидкость для газов составляют свойства, взаимно связующиеся. Весьма замечательное явление растворения представляют такие газы, которые, растворяясь в воде, так прочно удерживаются ею, что вовсе уже не следуют, даже столь приблизительно, как вышеприведенные газы, законам растворимости, образуя, таким образом, сравнительно чрезвычайно прочные соединения. Таково, напр., растворение иодистоводородного газа в воде. Раствор его, содержащий на 100 частей по весу 57% (на 100 воды около 130) иодистоводородного газа, отличается большим постоянством состава. Если при нагревании он испаряется, то иодистый водород улетучивается вместе с водою в том же самом отношении, в каком находится в растворе, так что газ выделяется вместе с парами воды и, следовательно, такой раствор может перегоняться. Поэтому в дистиллате или перегоне будет то же самое отношение между водою и иодистым водородом, какое было взято. Характерно в этих случаях то обстоятельство, что такие прочные растворы кипят обыкновенно выше, чем вода. Физические свойства воды здесь, так сказать, уже исчезают; образуется прочный состав из газа и воды, новое тело, которое имеет свою определенную температуру кипения. Правильнее сказать, это будет не температура кипения, а температура, при которой образовавшееся соединение газа с водою разлагается и образует пары газа и воды, которые, при охлаждении, соединяются вместе. Случаи подобного рода и доказательства их существования мы увидим впоследствии; теперь же заметим, что описываемый водяной раствор кипит при 127°, следовательно гораздо выше температуры кипения воды, что и показывает прочность образования такого раствора. Если в воде растворено будет меньше иодистоводородного газа, чем указано выше, то, при нагревании такого раствора, сперва будет перегоняться вода, и будет оставаться иодистоводородный раствор вышеприведенного состава, который под конец будет перегоняться целиком. Если же в такой раствор еще пропускать иодистоводородный газ, то такой раствор будет удерживать газ, но при нагревании его весьма легко выделить. Не должно впрочем думать, что при образовании подобного раствора, имеющего определенную температуру кипения, вовсе не принимали бы участия те силы, которые определяют образование раствора, доказательством чему служит то, что под разными давлениями такие постоянные газовые растворы меняются в своем составе. Поэтому не при всяком, а только при обыкновенном атмосферном давлении, на сто частей воды постоянный раствор иодистого водорода будет содержать иодистоводородного газа 57 процентов. При ином давлении будет другое отношение между водою и иодистым водородом. Оно изменяется, судя по наблюдениям, сделанным Роско, для нескольких подобных иодистоводородному растворов, однако весьма незначительно при значительном изменении давления. Такое изменение состава прямо показывает, что на образование довольно прочных химических соединений оказывает влияние давление, как оно влияет на самые непрочные соединения, только здесь менее, а там значительнее.

Из всего сказанного можно вывести такое предположительное заключение, что растворимость газа в жидкости не только определяется природою растворяющей жидкости и растворяющегося газа, их температурою и давлением, но что при растворении образуется новое тело, но не прочное, с температурою и с изменением давления изменяющееся в некоторых случаях более легко, в других с трудом. Другими словами, можно полагать, что в явлениях растворимости существует

различие количественное. При некоторой возвышенной температуре, все газовые растворы будут следовать закону Дальтона.

Но тогда газы потеряют способность сжиматься, будут следовать законам Мариотта и Гей-Люссака, будут иметь малое сродство к воде, мало в ней растворяться. Все эти отношения идут рядом. Такие газы, как водород или кислород, растворяются по закону Дальтона потому именно, что не сгущаются в жидкость от давления, мало растворимы, хорошо следуют законам Гей-Люссака и Мариотта, словом суть газы более совершенные, чем аммиак, хлористый водород и иодистый водород. Тут яснейшим образом видна тесная связь способности к соединениям с физическими свойствами тел.

Если растворимость изменяется с природою газа, то она меняется также и с природою жидкости, иногда весьма значительно. Так, напр., растворимость газа в спирте совершенно иная, чем в воде, напр. кислород растворяется в гораздо большем количестве в спирте, чем в воде. Напр., при 0°, коэффициент растворимости кислорода в спирте (1 об.) будет 0,28; углекислый газ растворяется в количестве 4,33 в спирте; азот в количестве 0,13. Из исследованных до сих пор газов большинство растворяется в спирте в большем количестве, чем в воде. Впрочем этот предмет до сих пор весьма мало исследован.

Коэффициент растворимости газов изменяется обыкновенно и довольно быстро с температурою. Так, напр., один грамм воды поглощает при 0° — 0,899 г. аммиака, при 10°—0,684, при 20° — 0,518, при 50° — 0,284, при 100° — только 0,074 г. 1 куб. сант. воды растворяет при 0° — 0,041 куб. сант. кислорода, при 10° — 0,032, при 20° —0,028. Только в немногих случаях растворимость не меняется с температурою; так, напр., растворимость кислорода в спирте не изменяется, начиная от 0° до 25°. Обыкновенно же растворимость газов в воде и других жидкостях уменьшается с повышением температуры при одном и том же давлении.

Из сказанного понятно будет, что при уменьшении давления или при увеличении температуры, жидкость, насыщенная газом, будет выделять этот газ в некотором количестве. Если нам известно, при какой температуре и при каком давлении жидкость насыщена газом, то, зная изменение коэффициента растворимости, легко узнать, сколько выделится газа при другом давлении и другой температуре. Так, напр., представим себе, что в абсорбциометре вода была насыщена кислородом при 0° и 760 мм, и положим, этой воды было 10 куб. сант., значит содержалось, в воде 0,41 куб. сант. кислорода. Представим себе, что эта жидкость, при том же давлении, нагрета до 20°. При этой температуре, коэффициент растворимости равен 0,028, следовательно, в 10 куб. сант. могут оставаться растворенными только 0,28 куб. сант. кислорода, следовательно 0,13 куб. сант. кислорода выделится, если измерить выделившийся кислород при температуре 0° и 760 мм давления. Представим себе, сверх того, что давление уменьшилось вдвое, следовательно может оставаться только половинное количество кислорода, следовательно остается только 0,14 кислорода в 10 куб. сант. воды, а потому выделится 0,27 куб. сант., если и их измерить опять при нормальном давлении и при 0°. Очевидно, что при 20° и половинном давлении, выделившийся кислород будет занимать объем гораздо больший, а именно 0,5 куб. сант. Таким или подобным образом можно вычислить, зная коэффициенты растворимости, количество газа, могущее оставаться в жидкости при ее насыщении. Очевидно меньшее количество может всегда содержаться, но тогда жидкость не будет насыщена. Все наши предыдущие соображения относятся только к случаю насыщения раствора и показывают законы явления растворимости в их пределе, т. е., в случае насыщения, меньшее количество растворенного тела всегда может содержаться.

Все предыдущее, сказанное о законах растворимости, относится к тому случаю, когда один растворяющийся газ приведен в прикосновение с водою или другою жидкостью. Тогда все давление, свойственное газу, принадлежит ему, и он растворяется под этим всем давлением, измеренным манометром или высотою барометра. Но встречается и весьма часто такой случай, когда находится смесь газов. Спрашивается, какова будет растворимость в этом последнем случае; будет ли растворимость одного газа препятствовать растворению в воде другого газа, произойдет ли вытеснение одного газа другим, или будет существовать правильное соотношение между отношением газов в смеси и их степенью растворимости? Эти вопросы разрешают так называемым законом частного или *парциального давления*

и применяют, как и вышеприведенные законы, только к случаю насыщения жидкости газом. Закон парциального давления состоит в том, что растворимость газов, находящихся в смеси с другими, происходит под влиянием не всего того давления, которое имеет газовая смесь, но под влиянием той части давления, которая приходится на данный газ, сообразно объемному содержанию этого газа в смеси; так, напр., если бы кислород, азот и углекислый газ были смешаны между собою в равных количествах и представляли бы давление 760 мм, то вода растворила бы каждого из этих газов столько, сколько бы растворилось, если бы каждый из этих газов имел давление, равное $^1/_3$ атмосферного, а именно в этом случае, при 0°, один куб. сант. воды растворил бы 0,014 куб. сант. кислорода, 0,007 куб. сант. азота и 0,60 куб. сант. углекислого газа. Если давление газовой смеси равно h и в n объемах газовой смеси находится a объемов данного газа, то его растворение будет происходить, как будто бы этот газ растворился под давлением $\frac{h \cdot a}{n}$. Та часть давления, под влиянием которой происходит в действительности растворение, и называется парциальным давлением.

Чтобы представить себе причину закона парциального давления, должно припомнить только основные свойства газов. Газы упруги. Их частицы движутся, ударяются о преграды и тем производят давление. Чем больше частиц газа ударяет в данное время о преграду, тем больше давление. Растворение, поглощение газа зависит от той же причины. Ударяясь о жидкость, часть газа входит в самую жидкость и удерживается в ней до тех пор, пока другие газовые частицы ударяют об жидкость, давят на нее, как говорят. Если общее давление газовой смеси велико, от этого число ударов газа, входящего в смесь, не увеличивается. Для растворимости газа, для числа его ударов о поверхность жидкости будет все равно, будут ли рядом с ним ударять другие частицы газов или их вовсе не будет. Поэтому растворимость данного газа будет пропорциональна не всему давлению газовой смеси, а той части его, которая приходится на данный отдельный газ.

Следствия из этого закона парциального давления чрезвычайно многочисленны и важны, а потому мы над ними и остановимся с некоторою полнотою, но предварительно приведем тот обыкновенный случай, который встречается в природе всюду. Все жидкости в природе находятся в соприкосновении с воздухом. Воздух, как мы увидим впоследствии подробнее, есть смесь между собою газов, преимущественно четырех: кислорода, азота, углекислого газа и водяного пара. В 100 объемах воздуха приблизительно содержится 79 объемов азота и около 21 объема кислорода; объемное количество углекислого газа не превышает 0,05. В обыкновенном случае количество водяного пара гораздо значительнее, но изменяется с влажностью воздуха. Следовательно, растворение азота в жидкостях, прикасающихся с воздухом, будет происходить под парциальным давлением, равным $\frac{79}{100}$ .760 мм, если было атмосферное давление, равное 760 мм, следовательно под давлением около 600 мм ртутного столба, растворение кислорода под давлением около 160 мм, углекислого газа только под давлением весьма малым, а именно около 0,4 миллиметра. Потому, хотя растворимость кислорода в воде в два раза больше, чем растворимость азота в воде, но в воде будет растворено гораздо менее кислорода, чем азота, потому что парциальное давление первого гораздо менее второго. Можно легко вычислить, какое именно количество каждого из газов будет заключаться в воде, а именно, возьмем простейший случай и вычислим, сколько при 0° и 760 мм давления будет растворяться кислорода, азота и углекислого газа из воздуха, имеющего вышеприведенный состав. Под давлением 760 мм 1 куб. сант. воды растворяет 0,0203 куб. сант. азота, а под парциальным давлением 600 мм растворит $0{,}0203\frac{600}{760}$ или 0,0160 куб. сант., кислорода—$0{,}0411\frac{160}{760}$ или 0,0086 куб. сант., углекислого газа $1{,}8\frac{0{,}4}{760}$ или 0,00095, следовательно, в куб. сант. воды будет содержаться, при 0°, всего 0,0255 куб. сант. газов воздуха, и 100 объемов их будут содержать около 62% азота, 34% кислорода и 4% углекислого газа. Таков должен быть состав воздуха, растворенного в воде. Вода содержит обыкновенно больше углекислого газа. Он происходит от разрушения углеродистых веществ, попадающих в воду.

Законом парциального давления определяются многие явления, замечаемые над растворами газов. Какой бы газ ни был растворен в воде, в атмосфере другого газа, этот газ выделяется из раствора. Это зависит от того, что в безвоздушном пространстве газ, растворенный в воде, выделяется из нее, ибо давление ничтожно. Такою же пустотою служит для газа, растворенного в воде, атмосфера другого газа. Выделение происходит оттого, что частицы растворенного газа не ударяют уже более об жидкость, не растворяются в ней, а бывшие в растворе по упругости своей выходят из жидкости. Здесь может быть собственно два случая: или атмосфера, окружающая раствор, ограничена или относительно весьма велика, то есть безгранична, как, напр., воздушная атмосфера на поверхности земли. Если атмосфера другого газа, в которую внесен газовый раствор, ограничена, напр., закрытый сосуд, то часть газа, содержащегося в растворе, выделяется и таким образом переходит в атмосферу, окружающую раствор, и будет оказывать парциальное давление. Представим, например, себе, что вода, насыщенная углекислым газом при 0° и обыкновенном давлении, введена в атмосферу газа, не поглощающегося водою и именно в сосуд, в котором находится 10 куб. сант. этого газа, внесено 10 куб. сант. водяного раствора, насыщенного углекислым газом. В этом последнем растворе содержится 18 куб. сант. углекислого газа. Этот газ начинает выделяться. Под конец этого выделения должно наступить равновесие. В жидкости будет заключаться углекислый газ, оставшийся под парциальным давлением того газа, который выделяется. Спрашивается, сколько газа будет оставаться в растворе и сколько перейдет в атмосферу? Для того, чтобы решить эту задачу, предположим, что мы ее уже решили и предположим, что осталось в растворе X куб. сант. углекислого газа. Очевидно, что количество углекислого газа, перешедшего в атмосферу, будет $18 - X$, а объем всего газа будет $10 + 18 - X$, то есть $28 - X$ куб. сант. Парциальное давление, под которым растворяется углекислый газ, будет равно (предполагая, что во все время общее давление будет оставаться нормальным, т. е. 760 мм) $\frac{18-X}{28-X}$, следовательно, углекислого газа растворится не 18 куб. сант. (так было бы, если бы парциальное давление было равно атмосферному), а только $18\,\frac{18-X}{20-X}$, что и равно X, следовательно, имеем уравнение:

$$18\,\frac{18-X}{28-X} = X, \text{ решая которое получим } X = 8{,}69.$$

Таким образом, если атмосфера, в которую введен газовый раствор, будет не только другая, но и безграничная, то растворенный газ, выделяясь, будет растворяться в этой безграничной атмосфере и будет, по своей ограниченности, оказывать в беспредельной атмосфере бесконечно малое давление. Следовательно, под этим бесконечно малым давлением газ не может оставаться в растворе и будет выделяться вовсе из раствора. По этой причине вода, насыщенная газом, не содержащимся в атмосферном воздухе, будучи выставлена на атмосферный воздух, совершенно лишается растворенного газа, но должно заметить, что в этом случае, при испарении газа из раствора, испаряется и вода и очевидно, что могут быть такие случаи, в которых между количеством испаряющейся воды и количеством газа, выделяющимся из раствора, будет постоянное отношение, так что будет испаряться не газ один, а весь газовый раствор. Выделение растворенного газа, при бесконечном количестве другого газа, определяет многие явления, замечаемые в растворах? Так, например, одним растворяющимся газом можно вытеснить другой вполне из раствора. Так, например, если углекислый газ пропускать в воду, содержащую в своем растворе кислород, то он может вытеснить весь кислород из раствора. Это зависит от того, что над поверхностью раствора образуется только атмосфера углекислого газа и под влиянием этой атмосферы кислород не будет оставаться в растворе, а будет вполне выделяться из него. По той же самой причине, при кипячении газовой жидкости, содержащей газовый раствор, можно выкипятить весь содержащийся в растворе газ, по крайней мере во многих случаях. В самом деле на поверхности кипящей жидкости будет водяной пар, и, следовательно, все давление, оказываемое на газ, будет принадлежать водяному пару. Следовательно, парциальное давление растворенного газа будет весьма незначительно. По этой,

а не по какой-нибудь другой причине газ выделяется при кипячении жидкости из раствора. При температуре кипения воды, растворимость газов в воде еще достаточно велика, чтобы оставалось значительное количество газа в растворе; но выделяющийся водяной пар составляет атмосферу, посредством которой передается давление. Растворенный в жидкости газ уносится вместе с парами воды; если кипячение продолжается долгое время, наконец весь выделяется. Однако, в тех случаях, когда изменение коэффициента растворимости с температурою недостаточно велико и когда, при температуре кипения, раствор будет выделять известное количество водяного пара и газа, может получаться атмосфера, имеющая такой же состав, как и сама жидкость. Тогда в такую атмосферу не будет переходить больше газа, чем находится в жидкости, и потому такой газовый раствор будет перегоняться без изменений, не будет изменять состав во все время кипения или перегонки. Раствор будет представлять тогда, как и раствор иодистого водорода в воде, жидкость, не изменяющуюся при перегонке, пока не изменится давление, под которым эта перегонка совершается. Чрез это изменение давления изменяется отношение между количеством водяного пара, находящегося в атмосфере, и количеством газа, выделяющимся вместе с парами воды, а именно, при пониженном давлении температура кипения понизится, количество водяного пара и газа, выделяющегося из раствора, будут по взаимному отношению, иные, а потому и состав неизменной от перегонки жидкости будет другой.

Многие явления в природе объясняются законами, управляющими растворимостью газов в жидкостях, как мы этому увидим примеры в дальнейшем изложении. Считаем не лишним заметить, что поглощение водяного пара из воздуха гигроскопическими телами, самою водою и т. п. следует, в сущности, тем же самым законам, каким следует растворение или поглощение другого газа, находящегося в воздухе. Водяной пар, находящийся в воздухе, представляет не что иное, как газ, имеющий известное парциальное давление и потому под этим давлением растворяющийся в различных других жидкостях. Только здесь присовокупляется еще одна особенность, зависящая от насыщения пространства парами, и потому-то в совершенно влажной атмосфере, несмотря на малое парциальное давление водяного пара, не происходит дальнейшего испарения воды, потому что тогда давление водяного пара должно было бы превосходить то наибольшее давление, которое свойственно водяному пару при известной температуре.

Заметим, что при поглощении газов, значительно растворимых в воде, отделяется значительное количество тепла. Одна весовая часть хлористоводородного газа, растворяясь в воде, развивает 450 единиц тепла, сернистого газа 120, аммиака 514 единиц тепла.

Жидкие и твердые тела, относительно растворимости в воде, представляют такие же разнообразные случаи, как и газы, с тем только отличием, что растворимость их только в весьма малой степени зависит от изменения давления. Только весьма значительные перемены в давлении оказывают влияние на растворимость этих тел в воде. Это зависит от того, что твердые и жидкие тела мало изменяют свои объемы от сжатия. Что же касается до количества растворяющихся тел, то и здесь должно отличать, как в газах, тела легко растворяющиеся, т. е. растворяющиеся в значительном количестве, и вещества, которые растворяются в сравнительно малом количестве. В этом последнем случае, конечно, должно видеть непосредственный переход к телам, совершенно нерастворимым, т. е. не способным вовсе распределяться в воде. Такие нерастворимые тела нередко, впрочем, при тщательном исследовании оказываются в некоторой мере растворимыми, но для растворения требующими большого количества воды, другими словами, они оказываются телами с малою степенью растворимости, и можно думать, вследствие этого, что совершенная нерастворимость есть случай предельный для явления растворимости. Для

различных тел коэффициент растворения уменьшается и уменьшается и, наконец, достигает такой величины, которая так мала, что мы ею можем вполне пренебрегать в наших исследованиях. Этот-то последний разряд тел и называют обыкновенно телами нерастворимыми. Всякому известны примеры такого рода тел. В стеклянной посуде содержат воду, считая стекло нерастворимым в воде, а между тем еще те первоначальные исследования, которые были сделаны Лавуазье, показали, что вода растворяет отчасти стекло. Может быть, конечно, в этом случае имеют влияние подмеси, находящиеся в воде, но в некоторых других случаях несомненно доказано, что вода сама по себе тела, считающиеся нерастворимыми, способна растворять. Так, напр., гипс или серноизвестковая соль растворяется в 400 частях воды; сернобаритовая соль в 43000 частях воды. Это значит, что наибольшее количество последней соли, могущее находиться в растворе, или насыщение воды происходит тогда, когда на 100 частей этой воды будет приходиться 0,0023 части соли. Очевидно, что нужны особенно тщательные опыты, чтобы убедиться в существовании такой незначительной степени растворимости. Считая некоторые тела нерастворимыми, очень понятно, что мы во многих случаях имеем дело только с телами, весьма трудно растворяющимися. Есть целый разряд таких тел, которые считаются вообще в воде нерастворимыми. Таковы твердые вещества землистые, напр., песок, глина, известняк, каменистые породы, таковы металлы, известные каждому, таковы тела жирные, напр., жидкие виды масла, сало, воск и т. п., таковы вещества, составляющие ткань животного и растительного организмов, как, напр., древесина, вещество костяное, вещество кожное, мускульное вещество и целый ряд подобных тел. Так как на земле большинство процессов совершается под влиянием воды или в растворах, то определение случаев нерастворимости имеет большое значение для понимания многих явлений природы. Так, напр., только нерастворимые тела могут образовать сосуды или ткани, содержащие растворы, в коих происходят изменения. Нерастворимые тела определяют форму, составляют остов организмов и самой земли. Не говоря об этом предельном случае растворимости, мы переходим к рассмотрению тех случаев растворимости, в которых ясно выражается, легко измеримою величиною, степень растворимости веществ в воде, и, в этом отношении, вкратце рассмотрим растворение твердых и жидких тел в воде, заметив предварительно, что здесь имеет место степень насыщения, как и для образования всякого рода других растворов.

Относительно растворимости **жидких тел** в воде, должно ясно различать два случая: растворимость в определенном количестве воды и способность жидкостей смешиваться с водою во всех отношениях. Таков, напр., спирт. При всяком весовом отношении между количеством спирта и воды, они смешиваются вместе, образуя однообразную, вполне однородную жидкость, раствор спирта или водку разной крепости. Таких жидкостей весьма немало. Таковы, напр., азотная кислота или крепкая водка, серная кислота или купоросное масло, уксусная кислота и множество других жидкостей. Тот же

случай растворимости, когда жидкость растворяется в определенном количестве в воде, дает возможность понимать и вышеупомянутый частный случай растворимости. Если жидкость, как эфир обыкновенный, входящий в состав гофманских капель, растворяется только в некотором количестве в воде, то, по прилитии эфира к воде, замечается следующее явление: часть прилитой жидкости растворяется в воде и образует раствор. Если жидкости будет взято столько, что она насытит воду, то часть ее останется не растворенною, но в этой оставшейся части будет, как в растворителе, распределяться вода и образовать также насыщенный раствор воды во взятой жидкости, напр., в эфире. Таким образом получатся два насыщенных раствора, если будет прилито достаточное количество жидкости к воде. Один раствор будет содержать прилитую жидкость, растворенную в воде, а другой будет содержать воду, растворенную в прилитой жидкости. Эти два раствора расположатся в двух слоях, смотря по своей плотности; так, например, если будет взят эфир, то эфирный раствор воды будет наверху, как более легкий чем вода, а водяной раствор эфира будет внизу. Если верхний эфирный раствор слить или сцедить, снять пипеткою, то к нему можно прибавить любое количество эфира. Воды нисколько не будет выделяться, значит в этом растворе растворяющим веществом служит эфир. Если к нему прибавить воды, вода больше не будет растворяться в нем, значит вода насыщает эфир. Если поступить точно так же с нижним слоем, то мы узнаем, что в нижнем слое вода служит растворителем, а эфир растворенным телом. Употребляя различное количество эфира и воды, можно легко узнать степень растворимости эфира в воде и воды в эфире. Так, например, в этом частном случае оказывается, что приблизительно вода растворяет $^1/_{10}$ своего объема эфира, и эфир растворяет очень немного воды. Представим себе, что прилитая жидкость будет в значительной мере растворять воду и вода в значительной мере растворять прилитую жидкость. Напр., представим себе, что для насыщения потребовалось на 100 частей воды 80 частей жидкости и что для насыщения 100 частей жидкости потребовалось бы 125 частей воды. Что бы тогда произошло, если бы жидкость прилить к воде? Два слоя не существовали бы, потому что насыщенные растворы представляли бы сходство между собою, а потому они смешивались бы во всех пропорциях. Действительно: в насыщенном водяном растворе на 1 ч. воды было бы 0,8 взятой жидкости, а в растворе воды в этой жидкости было бы при насыщении на 0,8 частей жидкости 1 часть воды. Раздельной черты между слоями не существовало бы, и жидкости, значит, смешались бы во всех пропорциях. Следовательно этот последний случай представляет такое явление, в котором жидкость представляет значительные коэффициенты растворимости друг в друге, но какой коэффициент растворимости в этом случае существует, сказать нельзя, потому что нельзя иметь насыщенного раствора.

Таким образом, смешение жидкостей во всех пропорциях есть не что иное, как частный случай растворимости жидкости в жидкостях. Так как этот случай есть однако весьма частый случай, то над ним мы остановимся несколько более. При таком смешении жидкостей во всех пропорциях обыкновенно выделяется

теплота; в редких только случаях происходит охлаждение. Всегда почти, после такого смешения, происходит **сжатие**. В немногих только случаях объемы остаются те же самые, если их сравнивать при тех же температурах. Иногда сжатие происходит при смешении жидкостей довольно значительное. Величину сжатия, происходящего при смешении жидкостей друг с другом, можно определить выражением:

$$C = pS\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D}\right) + S\,\frac{100}{D} - 100,$$

где C означает величину сжатия, относимую к 100 объемам происходящей жидкости; S означает удельный вес смеси, содержащей p частей жидкости (по весу в 100 весовых частях раствора), смешивающейся с водою; D — удельный вес воды и d — удельный вес жидкости, смешивающейся с водою. Это выражение находится следующим простым способом: объем до смешения взятой жидкости равен $\frac{p}{d}$, воды равен $\frac{100-p}{D}$, следовательно, объем до смешения равен $\frac{100-p}{D} + \frac{p}{d}$; объем после смешения будет равен $\frac{100}{S}$, следовательно, на 100 весовых частей жидкости, сжатие, происходящее при смешении, будет равно:

$$\frac{100}{S} - \frac{100-p}{D} - \frac{p}{d}.$$

Это сжатие соответствует объему, происходящему после смешения и равному $\frac{100}{S}$. Чтобы узнать, какое сжатие будет соответствовать 100 объемам происходящей смеси, должно составить пропорцию, из которой и выводится выражение для сжатия вышеприведенное. Величина сжатия вычисляется таким образом из наблюдений удельных весов жидкостей до и после смешения. Эта величина сжатия весьма мала, при относительно большом количестве одной из смешивающихся жидкостей, а при значительном отношении между смешивающимися жидкостями, эта величина достигает наибольшего значения. Так, напр., при смешении 46 весовых частей безводного спирта с 54 частями воды, происходит наибольшее сжатие, при смешении воды со спиртом, а именно при 0° оно равно 4,15, при 15° оно равно 3,78, при 30° — 3,50. Это значит, что если при 0° взять 46 весовых частей спирта на 54 весовые части воды, то в отдельности объем этих веществ будет равен 104,15, после смешения объем будет равен 100. При смешении серной кислоты с водою, наибольшее сжатие гораздо значительнее, а именно оно достигает 10%. Если распределенные таким образом друг в друге жидкости будут испытаны относительно того давления, которое свойственно пару при известной температуре, то окажется, что давление это меньше, чем бы следовало, если бы жидкости были отделены друг от друга и находились бы в отдельности. Так, например, смесь равных по весу количеств спирта и воды имеет давление пара при 20°=39 мм, при 40°—117 мм, при 80°—706 мм, а сумма давлений паров воды и спирта в отдельности, при этих температурах: 17 + 44 = 61 мм; 55 + 134 = 189 мм и 355 + 813 = 1168 мм. **Температура кипения** смешанной жидкости нередко находится в промежутке между температурами кипения в отдельности взятых воды и той жидкости, которая подмешана к ней. Так, напр., спирт в отдельности кипит при 78°, вода при 100°, а смешение спирта с водою кипит при температуре, промежуточной между этими. В других же случаях температура кипения изменяется подобно тому, как мы видели при растворении газов в воде. Так, напр., азотная кислота, кипящая при 86°, будучи смешана с водою в избытке, выделяет первоначально, при кипячении, почти чистую воду, но когда в остатке будет содержаться только 26% воды, тогда температура кипения жидкости поднимется до 123°, и перегоняется такая же смесь, какая остается в реторте. Состав такого раствора азотной кислоты, не изменяемого перегонкою, изменяется с давлением, под которым происходит перегонка, точно так же, как и состав раствора иодистого водорода в воде, но незначительно. Из этого должно заключить, что и здесь, как в растворе некоторых газов в воде, существует

возможность образования более постоянного соединения, растворяющегося только в воде, и, следовательно здесь, как и в растворе газов, должно признавать разные степени прочности или напряжения силы, связывающей растворенное тело с водою. Здесь мы видим опять совершенно ясный переход от образования растворов, мало *постоянных, весьма легко изменяющихся, разлагающихся легким жаром и нагреванием*, ясный переход от них к растворам, которые более постоянно удерживают свой состав и представляют таким образом случаи, в которых можно видеть уже ясным образом изменение в природе веществ, образование нового тела, хотя сравнительно и непрочного. Только в этой различной степени прочности и должно видеть различия между растворами в собственном смысле и другими видами химического соединения. В доказательство того, что между растворами и истинно химическими соединениями нельзя по вышеприведенным и всем другим фактам провести границы, можно выставить еще целый другой ряд несомненных фактов. Так, например, при растворении купоросного масла или серной кислоты в воде, отделяется большое количество теплоты, происходит сжатие и, если такой раствор подвергнуть охлаждению, то из него при охлаждении выделяются кристаллические тела, имеющие совершенно определенный состав. Так, например, смесь небольшого количества воды с купоросным маслом или серною кислотою выделяет, при охлаждении, кристаллы, содержащие в себе 15,5% воды. Эти кристаллы плавятся около +8°, тогда как вода, которая в них содержится — при 0°, а серная кислота при —34°. При температуре +8° обе составные части жидки; но чрез соединение они образуют твердое тело, происшедшее с выделением большого количества тепла, значит, новое химическое соединение, но, сравнительно, непрочное. Если такое соединение воды с серною кислотою расплавить и нагреть, то при нагревании оно выделит из себя воду, и температура при этом постоянно увеличивается и достигает постоянства только тогда, когда термометр остановится на 325°, т. е. при той температуре, при которой серная кислота уже разлагается (перегоняется). В перегонке сперва будем иметь воду, а потом серную кислоту, значит, нагреванием, сравнительно незначительным, вода выделяется из соединения с серною кислотою. Все эти замечания мы клоним к тому, чтобы показать, что растворы водные, равно как и всякие другие, представляют случай истинного химического соединения непрочного, или, правильнее сказать, мало прочного, сравнительно с другими, более прочными случаями соединения. Прочные случаи соединения суть предельные случаи растворения; в них прочность образовавшегося сложного тела таюке не безгранична, как и при растворах, как мы уже это знаем, но только она сравнительно больше, чем в случае растворения. Образование растворов представляет общий случай химического притяжения, когда количество одной составной части может быть увеличено по произволу и когда количество другой составной части может достигать только известного *maximum*, то есть насыщения. Образование более прочных химических соединений представляет такой случай, когда для каждой составной части существует определенное отношение, какое при растворах имеется только для одной части. Этот последний случай есть более частный. Собственно говоря, чтобы получить представление о ходе химических явлений, нужно постоянно иметь в виду, что могут оба разряда явлений совершаться вместе и, вследствие того, будут целые ряды таких явлений, в которых нельзя сказать, что преобладает: образование ли соединений таких, какие происходят в растворах, или таких, более прочных, какие могут, как мы видели, выделяться из растворов. Мы увидим далее, что при сплавах, изоморфных смесях и кремнеземистых соединениях представляются именно такие переходные случаи.

В действительности между образованием растворов и определенных химических соединений не существует никакой резкой границы до тех пор, по крайней мере, пока дело идет о твердом или жидком состоянии вещества. Случай образования сложных тел определенного состава и более постоянных, чем растворы, есть не что иное, как частный случай, есть как бы предел, которого стремится достигнуть всякое соединение тел, подобное раствору. При растворении существуют уже некоторые изменения в природе веществ, т. е. признаки образования химических соединений.

Законы растворимости жидкости в жидкостях до сих пор весьма мало исследованы, вследствие того именно, что жидкости представляют по отношению к воде —

самой обыкновеннейшей из них — резкие случаи различия: или тот случай, когда жидкость нерастворима, т. е. мало растворима, или тот случай, когда жидкость растворяется в значительной мере и, следовательно, смешивается с водою во всех пропорциях, и потому все частности, относящиеся до этого разряда явлений, мало исследованы. По отношению же к растворимости твердых тел в воде исследований гораздо более, хотя и здесь замечается недостаточность исследований, по соображению с тою важностью, какую, судя по предыдущему, должно придавать растворению, как общему случаю химических соединений. Над растворимостью твердых тел в воде мы остановимся с особенною подробностью, потому что такие растворы чрезвычайно часто употребляются как в экономии природы, так и в химической и заводской практике. Твердое тело из своего неподвижного состояния, в каком оно находится, перейдя в подвижное состояние раствора, приобретает новые свойства, чрезвычайно важные для того, чтобы это твердое тело заставить вступить в ряд химических явлений, требующих передвижения частей, а следовательно, и их подвижности. В этом отношении у алхимиков составилась даже поговорка, которую, впрочем, не следует принимать в собственном смысле; они говорили, что *corpora non agunt nisi soluta*, т. е. что тела не действуют не разжиженные. Это не вполне справедливо, потому что твердые тела способны действовать друг на друга. Однако, несомненно, что для подобного взаимнодействия твердых тел нужны особые условия тщательного смешивания и что в большинстве случаев в растворах, в жидком и в газообразном состояниях взаимнодействие совершается несравненно удобнее и лучше, чем в твердом состоянии.

Растворимость **твердых тел** в воде (а также и других жидкостях), завися, в некоторой мере, от давления, под которым совершается растворение, весьма ясно зависит от температуры. В самом огромном большинстве случаев с температурою растворимость твердых тел в воде увеличивается; увеличивается при этом также и быстрота растворения. Эта последняя определяется степенью быстроты смешения полученного раствора с остальною водою. Если мы обольем соль водою, то соль останется на дне, как вещество более тяжелое. Ближайшее к ней количество воды начинает растворять соль и образовать раствор более тяжелый, чем вода; происходит насыщение ближайших слоев воды. Этот насыщенный раствор проникает, просачивается в остальную массу жидкости. Степень быстроты подобного смешения растворов с водою называется диффузиею или проникновением растворов. Исследования ее, сделанные Гремом, приводят к самым важным заключениям относительно быстроты образования растворов. Грем сравнивает способность диффузии с летучестию. Есть тела, легко диффундирующие и трудно, как есть более или менее летучие тела. В стакан вливается 700 куб. сант. воды, и потом на дно осторожно чрез сифон (пипетку) вливается 100 куб. сант. раствора, содержащего 10 граммов вещества. Получится два слоя. Спустя несколько дней снимается последовательно сверху вниз по 50 куб. сант. раствора, и производится испытание количества растворенного вещества в разных слоях. Так поваренная соль чрез 14 дней дала следующие содержания (в миллиграммах) соли в разных слоях, начиная сверху: 104, 129, 126, 198, 267, 340, 429, 535, 654, 766, 881, 991, 1090, 1187, а в остатке 2266; тогда как белок в то же время в 7-ми верхних слоях дал уже весьма малые содержания, а начиная с 8-го слоя: 10, 15, 47, 113, 343, 855, 1892, а в остатке 6725 миллиграммов. Таким образом растворение вполне зависит от времени и природы вещества, что и может служить не только для понимания явлений растворения, но и для отличия

тел друг от друга. Но мы не станем здесь рассматривать этот предмет, а перейдем к определению весовых отношений между растворенным телом и водою, особенно же при насыщении последней. Практически быстрота растворения не имеет значения для определения степени насыщения, потому что одним механическим движением уже есть возможность увеличить быстроту растворения, в случае ее медленности.

В покое или передвижении, однородность полученного раствора не нарушается, лишь бы только не было таких условий, при которых составные части раствора могли бы выделяться. Эта равномерность раствора, доказанная весьма точными наблюдениями Гей-Люссака и Либена, показывает первый и существеннейший признак образования химических соединений: однородность веществ. Раствор, значит, есть химическое соединение, однородное тело, образовавшееся из воды и другого тела, в ней растворенного. Но соединение это отличается непрочностью. В доказательство образования химического соединения при растворении тел может служить множество фактов, известных относительно растворов. Прежде всего должно заметить, что при образовании раствора происходит изменение объемов. Исследования над плотностью образующихся растворов, растворенных тел и воды, показали, что при растворении происходит сжатие, хотя незначительное.

Чтобы узнать **изменение объема**, происходящее при растворении твердых тел, нужно поступать точно так же, как было упомянуто при телах жидких, т. е. необходимо знать удельный вес растворенного твердого тела и воды и их относительные весовые количества, последние разделить на первые, и тогда получим объем веществ, взятых для растворения. Зная же удельный вес полученного раствора, мы знаем объем, происшедший после растворения. Производя подобного рода определения, можно найти, что при растворении всегда происходит сжатие и, обыкновенно, тем более значительное, чем большее количество вещества входит в раствор. Впрочем, здесь, в большинстве случаев, существует совершенно ясный предел растворимости, т. е. насыщения, а потому наибольшее сжатие определить невозможно.

Лучшим примером может служить растворение кристаллического или обыкновенного сахара в воде. Сахар имеет удельный вес 1,6, его раствор, содержащий 30% сахара, 1,13 (при 17°,5). Объем **сахара** $= \frac{30}{1,6} = 18,75$, объем воды 70, потому что уд. вес = 1. Объем действующих тел значит будет при 30% = 88,75. Объем происходящего раствора равен $\frac{100}{1,13} = 88,50$, следовательно, произошло сжатия 0,25.

Поваренная соль имеет уд. вес 2,15, а ее раствор, содержащий 1 ч. соли, 3 ч. воды = уд. вес при 15° 1,192, следовательно, сжатие на 100 объемов раствора = 3,2% и т. д.

Это исчезновение объема уже показывает ясно, что растворение происходит насчет изменения веществ, насчет образования новых их соединений. Но такое соединение весьма непрочно и чрезвычайно близко подходит к явлениям физическим. Здесь я приведу доказательства именно того, что целый ряд явлений заставляет видеть в явлениях растворимости физический процесс, а целый ряд других явлений заставляет видеть в том же самом явлении признаки химического соединения.

При растворении твердых тел в воде весьма часто **поглощается теплота**, т. е. получается охлаждение. Количество тепла, поглощаемое в этом случае, весьма различно и зависит от природы растворяющегося вещества. Самый простой опыт растворения поваренной соли, произведенный с термометром в руках, показывает уже, что здесь происхо-

дит понижение температуры. Для некоторых твердых тел, как, например, для азотноаммиачной соли, оно столь значительно, что им пользуются практически для получения низких температур. Понижение температуры при растворении азотноаммиачной соли достигает до 25°, для нашатыря 14°, для селитры 10°, для поваренной соли 4° при смешении воды с избытком соли при обыкновенной температуре. В особенности значительно понижение тогда, когда твердое тело, растворяющееся в воде, смешивают со снегом или льдом, и такая смесь весьма часто употребляется в лабораториях для получения искусственного понижения температуры. Так, например, смешивают одну часть поваренной соли с одной частью снега, и тогда температура понизится на 17°. Если смешивают 16 весовых частей воды с 5 частями нашатыря и 7 частями селитры, то температура понизится на 25°. То значительное понижение температуры, которое замечается в этих обстоятельствах, происходит от того физического явления, которое состоит в этом случае в плавлении или превращении в жидкости взятых твердых тел. При этом вещество, как известно, поглощает тепло, следовательно, растворяясь, твердое тело превращается в жидкость и понижает температуру. Когда вода взята также в виде твердого тела, то тогда понижение будет конечно значительнее, вследствие того, что оба действующие друг на друга тела превращаются в жидкость и поглощают тепло, чтобы образовать жидкий взаимный раствор. Рюдорф доказал, что низшая температура, какой можно достичь чрез смешение снега с солями, растворимыми в воде, равна температуре, при которой насыщенный раствор застывает, то есть выделяет кристаллы льда и соли. Заметим при этом, что из раствора ненасыщенного выделяются только кристаллы льда, пока раствор не дойдет до насыщения. Прямые опыты показали, что насыщенный раствор поваренной соли застывает при — 23,3 и этой температуры можно достичь, смешивая 100 ч. снега с 33 частями соли. Хлористый калий дает температуру — 10,9, азотноаммиачная соль (45 ч.) — 16,75. Но не должно думать, чтобы количество тепла, поглощаемое при растворении, было в действительности равно тому количеству тепла, которое поглощается при плавлении взятых тел. Поглощаемое здесь количество тепла будет меньше (или больше) того, которое поглощается при плавлении, что и показывает, что при образовании раствора существуют причины не только для поглощения тепла, но и для его отделения. Причиною же отделения тепла должно считать в этом случае образование однородного вещества. Замечаемое явление зависит от того, какое количество тепла будет больше, отделяемое или поглощаемое. Если первое, то при растворении должно замечаться отделение тепла, если второе, то при растворении должно замечаться поглощение тепла. И в самом деле очень многие твердые тела, растворяясь в воде, выделяют тепло, тогда происходит нагревание. Это особенно ясно замечается, например, на таких твердых телах, которые с трудом выделяют из себя воду, например, как едкое кали, хлористый кальций и т. п. При растворении в воде температура в этом случае повышается. Эта совокупность явлений выделения и поглощения тепла при растворениях ясно показывает, что это есть явление сложное,

физико-химическое. Здесь единовременно совершается два разряда явлений.

Персон выражает изменение тепла при образовании растворов формулою $c = h - d - f$, где c есть количество тепла, образующееся (+) или поглощаемое (—) при растворении, h—количество тепла, развивающееся при растворении от химического процесса соединения; d—тепло, поглощаемое или развивающееся от разбавления полученного раствора водою, и f—тепло, поглощаемое от перехода твердого тела в жидкое. Ясно, что c может быть или положительною, или отрицательною величиною. Что касается до f, то ее можно вычислить по формуле страницы 113, ставя вместо t температуру растворения. Величина d будет положительною (отделяется тепло), если при смешении с водою происходит сжатие, и отрицательною, если при этом происходит расширение. Прямые опыты показали, что количество c изменяется от многих условий. Так при растворе 1 части селитры в 10 ч. воды при 5° поглощается 80 ед. тепла, а при 24° только 77, при растворении в 20 ч. воды 86 и т. п. При растворении поваренной соли в $7^1/_4$ частях воды при 70° вовсе нет поглощения тепла.

Полученный раствор представляет многие свойства, принадлежащие взятым веществам. Так, водяной раствор имеет вид водяной жидкости со свойствами, принадлежащими растворенному телу. Из раствора испаряется вода, как и в свободном состоянии, но **давление паров**, выделяющихся из раствора при разных температурах, не значительнее чем из самой воды, что и показывает, что существует связь между растворенным твердым телом и водою, служащею для его растворения, связь, удерживающая воду и уменьшающая давление выделяющихся водяных паров. Так, например, водяной раствор поваренной соли, содержащий 10% соли при 100°,7, имеет давление 730,0 мм, содержащий 20% соли — 684,3 мм, а вода — 779,3 мм, уменьшение давления оказывается, по наблюдениям Вюлнера, пропорциональным (почти) содержанию растворенного вещества. Так, например, растворы сернонатровой соли, содержащие 5, 10, 15, 20 и 25% этой соли в 100 ч. раствора, представляют при 95°,8 уменьшение давления (противу воды): 8,1; 15,2; 23,0; 28,9 и 38,0, что почти пропорционально содержанию соли. Уменьшение давления объясняет и то, что температура кипения чрез растворение твердого нелетучего тела в воде увеличивается. Нелетучее тело при этом остается в остальном количестве воды, которая одна превращается в пар. Температура этого пара такая же, как и раствора, а потому при этом выделяющийся водяной пар будет перегретый. [1] Раствор 41 весовой части обыкновенной или поваренной соли в 100 частях воды кипит при 108°,4, раствор 335 частей селитры в 100 частях воды кипит при 115°,9, 325 частей хлористого кальция при 179°, если определять температуру кипения, погрузивши шарик термометра в самую жидкость. Это показывает опять ту связь, которая существует между растворенным телом и водою. Вода удерживается этим телом, требуется возвысить температуру, увеличить количество присоединяющегося тепла, чтобы выделить воду из раствора, т. е. требуется или

[1] Непосредственное наблюдение показывает, однако, как полагали сперва (Рудберг), что температура в парах соляного раствора, кипящего выше 100°, есть 100°. Это зависит от того, что перегретый пар от прикосновения к термометру сгущается на нем и дает воду, кипение которой и указывает термометр. Если ввести в пар термометр, предварительно нагретый, то наблюдается истинная температура.

расходуется тепло для того, чтобы разложить образовавшееся соединение растворенного тела с водою.

При испарении большинство твердых растворенных тел выделяется в том первоначальном виде, в котором взяты были до растворения. Если это выделение при охлаждении насыщенного раствора и при выпаривании будет совершаться медленно, то образуются во многих случаях **кристаллы** тела растворенного; так и получают обыкновенно из растворов кристаллы растворяемых солей. Некоторые твердые тела выделяются из растворов весьма легко в форме отлично образованных кристаллов, могущих дойти до весьма большой величины. Такова, например, сегнетова соль, сернониккелевая соль, квасцы, сода, хромовые квасцы, медный купорос, красное синькали и целый ряд солей, весьма хорошо кристаллизующихся. Всего замечательнее при этом выделении то обстоятельство, что многие твердые тела, при выделении из водяного раствора, удерживают часть воды, образуя твердое тело с содержанием воды. В выделяющихся кристаллах остается часть воды, бывшей в растворе. Об этом предмете далее мы будем говорить подробнее, теперь остановимся на нем настолько, сколько нужно для понимания явлений, происходящих при растворении. Вода, таким образом удерживаемая телами, называется кристаллизационною водою. Заметить должно, что не все кристаллические выделения из растворов содержат кристаллизационную воду. Квасцы, купоросы, глауберова горькая соль содержат ее, но ни нашатырь, ни поваренная соль, ни селитра, ни хлорноватокалиевая или бертолетова соль, ни лапис или азотносеребряная соль не содержат кристаллизационной воды. Одно и то же тело, содержащееся в растворе, может выделяться из него с содержанием кристаллизационной воды или без этого содержания, смотря по той температуре, при которой происходит образование кристаллов. Так, например, поваренная соль, кристаллизуясь из воды, при обыкновенной и возвышенной температуре, не содержит кристаллизационной воды. Но если выделение ее происходит из раствора при температуре низкой, а именно при температуре ниже —5°, то кристаллы содержат в 100 частях 38 частей воды. При разных температурах выделяющиеся кристаллы одного и того же раствора могут содержать различное количество кристаллизационной воды. Это показывает нам, что твердое тело, растворенное в воде, удерживает воду, соединяется тесно с нею, образует с нею химическое соединение. **Цвет растворов** нередко может служить подтверждением того. Медный купорос представляет кристаллы синего цвета; они содержат кристаллизационную воду. Если прокаливанием выделить кристаллизационную воду из медного купороса, то получается безводное вещество белого цвета. Из этого можно видеть, что синий цвет принадлежит соединению медной соли с водою. Растворы медного купороса все синего цвета, следовательно, и в них содержится соединение, подобное соединению с кристаллизационною водою. Хлористый кобальт голубого цвета, и, растворяясь в безводных жидкостях, например, в безводном спирте, он дает растворы того же цвета; но если его растворить в воде, то получается раствор красного цвета. Если из такого раствора выделяются кри-

сталлы, то они содержат 45,4% воды. Из этого можно заключить, что в растворе, по крайней мере в некоторых случаях, если не во всех, содержится не безводное твердое тело, а соединенное уже с частью воды и потому растворенное в остальной воде.

Изменение степени растворимости (т. е. того количества, которое потребно для насыщения) некоторых твердых тел в воде еще яснее подтверждает то положение, что в растворах часть вещества еще находится в соединении с водою, в соединении более тесном, чем с остальною частью воды. Особенно поучительный пример этого составляет глауберова или сернонатровая соль. Эта соль представляет следующие явления: если взять соль прокаленную, лишенную кристаллизационной воды, то в 100 частях воды растворимость этой соли изменяется с температурою следующим образом: при 0° требуется 5 частей соли, при 20° — 20 частей соли, при 30°—38 частей соли, при 33° — более 50 частей. Как видно, растворимость возрастает с температурою, как и для всех почти солей, но начиная с 33° она вдруг уменьшается, а именно при температуре 40° растворяется уже менее 50 частей соли, при 60° — только 45 частей соли, при 100° — около 43 частей соли на 100 частей воды. Сущность явления, происходящего при этом, состоит в том, что при обыкновенной температуре, безводная сернонатровая соль образует кристаллическое соединение, содержащее кристаллизационную воду, а именно в 100 частях выделяющейся соли содержится 55,9 воды. При 33° начинается разложение этого соединения, выделяется безводная соль, и она менее растворима, чем водная соль. При повышении температуры, количество образующейся безводной соли увеличивается, и степень растворимости от того уменьшается. Можно думать, что при некоторой температуре степень растворимости снова будет возвышаться, когда соль потеряет всю кристаллизационную воду. Если охладить насыщенный раствор этой соли, начиная от 33°, то выделяется соль, содержащая кристаллизационную воду; но если при температуре выше 33° выпарить раствор, то выделяется безводная соль. Последняя только одна выделяется в этом случае, потому что труднее растворима, чем соль, содержащая кристаллизационную воду. Подобное явление совершается и со многими другими телами. Их степень растворимости с температурою иногда уменьшается, так, например, едкая известь в холодной воде более растворима, чем в горячей. Кониин, растворенный в воде, даже выделяется при нагревании раствора; жидкость от этого выделения мутится: явление совершенно сходственное с тем, которое представляет глауберова соль, только в форме еще более ясной.

Итак, явление растворимости есть явление весьма сложное. Здесь происходят различные виды более или менее тесного или прочного соединения растворенного тела с растворителем. То количество вещества, которое при известной температуре насыщает воду, есть только прямой результат исследования, до сих пор непосредственно получаемый чрез наблюдение. Зная его, есть возможность судить о многих явлениях, совершающихся с растворами, но сущность представления о растворах от сведения о количестве вещества, требуемого для насыщения

100 частей воды, не выигрывает. Для практической же стороны химии, равно как и техники, подобного рода сведения имеют громадную важность потому, что как в природе, так и в химической практике постоянно производятся растворения, исследуются явления, замечаемые в растворах; многие тела только действуют друг на друга, будучи растворены. Растворитель нередко считают в этом случае как бездеятельную массу (vehiculum), но такое представление чересчур формально. Никакого нет сомнения, что его присутствие влияет на ход тех превращений, которые совершаются в растворах, как мы увидим тому доказательства впоследствии, а теперь обратимся к изучению явлений насыщения, т. е. к определению пределов растворяющихся тел, могущих образовать однородный раствор с данным количеством жидкости. Чтобы определить количество соли или какого другого твердого тела, необходимого для **насыщения** воды, употребляют различные приемы. Самый простой способ для этого состоит в том, что избыток твердого тела обливают водою, нагревают немного выше той температуры при которой желают знать его растворимость, и охлаждают потом до известной температуры, удерживая и перемешивая при ней долгое время, чтобы получить вполне насыщенный раствор. Весьма важно, чтобы при этом часть соли оставалась в нерастворенном виде, потому что иногда может получиться так называемый пересыщенный раствор, о котором мы вскоре будем говорить. Часть насыщенного раствора отбирают, не переменяя температуры, во взвешенный сосуд и определяют вес взятого количества раствора. Необходимо наблюдать, чтобы при этом отбирании жидкости температура ее не понизилась, вода не испарилась, и потому всю операцию растворения должно производить в пространстве, имеющем возможно равномерную температуру. Тотчас после отбирания, раствор нужно плотно закупорить, чтобы до взвешивания никакое количество воды не испарилось из него. После взвешивания раствор испаряют, вода улетучивается, остается растворенное твердое тело, его высушивают и взвешивают. Убыль в весе показывает количество улетучившейся воды. Необходимо, впрочем, наблюдать, не изменилось ли при этом выпаривании вещество, взятое для растворения. Многие вещества при этом действительно изменяются, например, хлористый магний, выделяющий при этом хлористый водород. Растворимость выражают обыкновенно таким образом, что означают количество твердого тела, нужное для насыщения 100 весовых частей воды.

Растворимость твердых тел в воде, а также и в большинстве других жидкостей обыкновенно увеличивается с температурою, но эта степень возрастания для различных солей весьма неодинакова, как показали исследования степени растворимости многих солей, преимущественно сделанные Гей-Люссаком.

Для выражения изменения растворимости с температурою употребляется нередко графический способ. На оси абсцисс или горизонтальной откладывают температуры и, соответственно каждой температуре, восстановляют перпендикуляры, определяющие растворимость соли. Соединяя вершины перпендикуляров, получим кривую, выражающую растворимость. Такие кривые обыкновенно восходящие, т. е. удаляются от горизонтальной линии по мере возрастания тем-

пературы. Сделанные наблюдения показывают большую или меньшую степень быстроты возрастания растворимости с температурою. Наблюдения показали, что растворимость некоторых солей, как, например, поваренной, изменяется с температурою сравнительно весьма мало, что для других веществ при одинаковых увеличениях температуры растворимость увеличивается одинаково, так, например, для хлористого калия при 0° для насыщения требуется на 100 частей воды 29,2, при 20°—34,7, при 40° — 40,2, при 60° — 45,7, т. е. на каждые 10° растворимость увеличивается на 2,75 весовых частей соли на 100 частей воды.

Поэтому растворимость хлористого калия в воде можно выразить уравнением прямой $a = 29{,}2 + 0{,}275\,t$, где a означает растворимость при $t°$. Для других солей нужно употребить формулу более сложную. Например, для селитры: $a = 13{,}3 + 0{,}574\,t + 0{,}01717\,t^2 + 0{,}0000036\,t^3$, которая показывает, что при $t = 0$, $a = 13{,}3$, при $t = 10$, $a = 20{,}8$, при $100° = 246{,}0$. Это показывает, что для таких веществ, как селитра, растворимость возрастает быстрее, чем температуры. Действительно, при изменении температуры на 20° растворимость селитры следующая: при 0° = 13,3, при 20° = 31,7, при 40° = 64,0, при 60° = 110,3, следовательно, разности на 20° равны 18,4; 32,3 и 46,3. Описывая вещества, мы будем приводить сведения о их растворимости в воде.

Знание степени растворимости дает возможность с уверенностью судить о том, *сколько соли выделяется* при известном охлаждении раствора, насыщенного при данной температуре. Так, например, если бы мы взяли раствор хлористого калия в воде, насыщенной при температуре 60° и в количестве 200 г., спрашивается, сколько бы выделилось соли из раствора, когда бы его охладили до 0°, если растворимость при 60° = 45,7, а при 0° = 29,2? Мы можем это найти следующим образом. При 60° насыщенный раствор содержит на 100 частей воды 45,7 частей хлористого калия, следовательно на 145,7 весовых частей раствора содержится 45,7 или, по пропорции, на 200 частей раствора содержится 62,7 частей соли. Количество соли, остающейся при 0°, вычислим следующим образом. В 200 взятых граммах будет воды 137,3 грамма, следовательно, это количество воды может содержать в растворе только 40,1 соли, следовательно, при понижении температуры от 60° до 0° должно выделяться из раствора 62,7 — 40,1 или 22,6 г. растворенной соли.

Сведения о растворимости солей дают возможность часто определять и свойства веществ, находящихся в растворе. Так, с помощью растворимости легко узнать подмесь натровой селитры к поташной (или вообще подмесь натровых солей к поташным). Для этого раствор выпаривают и ему дают кристаллизоваться при охлаждении. То, что первое выкристаллизуется, будет содержать поташную селитру, потому что она менее растворима при обыкновенной температуре, чем натровая. Оставшийся (маточный) раствор выпаривают еще и доводят до наибольшей возможной крепости. По охлаждении, например, до 15° берут взвешенную часть раствора, например, 100 граммов и определяют количество оставшейся в растворе соли. При 15° 100 ч. воды могут растворять не более 26 частей этой селитры, то есть в 100 г. раствора не может заключаться более 20,6 ч. селитры. Точно так же известно, что 100 ч. воды при 15° не могут содержать более 46,5 ч. натровой селитры. Стоит значит узнать, сколько содержит процентов по весу остальной маточный рассол, чтобы узнать, была ли в поташной селитре подмесь натровой. Если получится более 21% остатка — значит была подмесь. Точно того же можно достичь, определяя плотность маточного раствора. Раствор поташной селитры, насыщенный при 15°, имеет удельный вес 1,1442 (вода при 15° = 1), а насыщенный раствор натровой селитры 1,377. Но ни по количеству полученного остатка, ни по удельному весу нельзя судить о процентном содержании обеих селитр в смеси, потому что при смешении растворимость и объемы изменяются, происходит увеличение растворимости.

Степень растворимости соли изменяется от присутствия в растворе другого тела, и это весьма характерно показывает, что в растворе происходит взаимнодействие

между растворенными телами. Так, например, если мы насытим воду селитрою, то такой насыщенный раствор способен растворять еще значительное количество поваренной соли, а также некоторое количество, сверх того, и других солей и, что особенно характерно, то после этого прибавления новых солей нередко первоначальной соли можно прибавить еще некоторое количество. Это явление происходит особенно ясно тогда, когда между прибавленными веществами нет общих элементов, в противном случае чаще всего нахождение одного тела в растворе уменьшает растворимость другого тела в растворе. От этой причины прибавление спирта к раствору многих солей (например, всех солей серной кислоты и угольной) в воде служит к выделению части этих веществ из воды, подобно понижению температуры, что зависит в этом случае от того, что спирт не растворяет или весьма мало растворяет многие из тех веществ, которые в воде растворяются весьма легко. Должно вывести, таким образом, заключение, что прибавление веществ к раствору может увеличивать или уменьшать, а следовательно, иногда и не изменять насыщения воды взятым веществом. Исследования Карстена, Пфаффа и Диакона приводят к этому заключению. Так, например, Диакон нашел, что при 0° 100 частей воды при избытке взятой соли растворяют безводной сернонатровой соли 4,53, безводной серномагнезиальной соли 26,37, безводной серномедной соли 14,99 частей, а двойных их смесей: 6,48 сернонатровой соли и 16,67 серномедной соли (увеличение для обеих солей); 23,54 серномагнезиальной соли и 9,03 серномедной соли (уменьшение для обеих солей); 25,97 серномагнезиальной соли и 5,21 сернонатровой соли (уменьшение и увеличение).

Весьма поучительно явление **пересыщенных растворов**. Состоит оно в следующем: при охлаждении насыщенного при большой температуре раствора избыток твердого тела может оставаться и не выделяться из раствора, если жидкость будет приведена в известные условия. Множество веществ образует легко пересыщенные растворы, в особенности вышеупомянутая сернонатровая соль или глауберова соль. Если при температуре кипения воды насытить воду глауберовой солью и такой раствор слить с остальной соли, прокипятить и во время кипения сосуд с раствором плотно закрыть, запаять или заткнуть ватою или покрыть слоем масла, то тогда этот насыщенный раствор, по охлаждении до обыкновенной температуры и даже гораздо ниже, не выделяет нисколько глауберовой соли. Его можно двигать, перемешивать внутри сосуда и никакой кристаллизации не совершится; в растворе будет оставаться то высокое содержание соли, какое существует при возвышенной температуре. Раствор будет пересыщенный. Кристаллизация происходит вдруг, если сосуд с пересыщенным раствором раскрыть, прикоснуться к нему твердым телом, бросить кристалл глауберовой соли или привести в прикосновение с некоторыми веществами. При этом быстром выделении кристаллов замечается весьма значительное повышение температуры, именно оттого, что находившаяся в жидком состоянии соль переходит при этом в твердое состояние, при чем, как известно, выделяется теплота. Это явление отчасти подобно тому, что вода может быть охлаждена ниже 0°, если будет в покое, и при известных обстоятельствах вдруг кристаллизуется, выделяя тепло. Впрочем, только с этой внешней стороны и представляется здесь сходство; в действительности же явление пересыщенных растворов гораздо более сложно. Пересыщенный раствор выделяет при низкой температуре соль другого качества, чем в обыкновенном состоянии. Так, пересыщенный раствор глауберовой соли выделяет кристаллы, содержащие 47% воды, а не 56%, как обыкно-

венная соль. Обыкновенное же выделение кристаллов из пересыщенных растворов состоит в переходе одной формы растворенного вещества в другую. Замечательно, что многие вещества способны к образованию пересыщенных растворов, из чего можно думать, что все эти вещества способны образовать такие соединения с водою, которых растворимость совсем иная, чем в обыкновенном состоянии.

Тут ясно видно, что при образовании растворов участвуют явления весьма сложные и должно сознаться, что наши сведения об этих явлениях, на каждом шагу в технической и химической практике встречающихся, еще сравнительно весьма незначительны. Должно думать, что успехи дальнейшего движения химии будут много зависеть от выработки сведений об образовании такого рода химических соединений, как растворы, т. е. мало прочные соединения или так называемые **неопределенные соединения**. Переход от них к соединениям более прочным или так называемым определенным составляют те вещества, которых содержание в растворах должно признавать, которые образуются из растворов газообразных и твердых, и жидких веществ в воде. Мы видели, что при перегонке некоторых растворов газообразных и жидких тел в воде образуются постоянные вещества определенного содержания воды и твердого тела. Это суть предельные соединения воды с растворенным телом. Или же, наоборот, те определенные соединения, которыми химия по преимуществу занимается, по всей вероятности, суть не что иное, как тела предельной формы для таких случаев соединения, которые определяются в явлениях растворимости. Мы увидим впоследствии, что есть целый ряд других неопределенных химических соединений, в которых отношение между соединяющимися телами может изменяться, но которые могут также давать, подобно растворам, определенные постоянного состава соединения. Таковы, например, так называемые изоморфные смешения тел, имеющих сходственно кристаллическую форму и сходственный состав; таковы, например, сплавы металлов между собою, таковы, по всей вероятности, и соединения окислов между собою. Изучение этого рода соединений должно послужить к разрешению химических вопросов в самой общей их форме, но, конечно, исследование подобных общих вопросов гораздо затруднительнее, чем изучение явлений в их предельной, более определенной форме, какими в настоящее время преимущественно занимается химия. Теперь мы и перейдем к изучению таких соединений воды с различными телами, в которых вода в определенном количестве входит в соединение с другими телами.

В растворах определялся предел только для одного тела. Если мы представим, что и для другого тела этот предел был бы определен, то мы получили бы сложное тело, содержащее **определенное количество воды** и определенное количество соединенного с нею вещества. Это и есть та форма водяных соединений, к которой мы обращаемся теперь; но заметим, что в весьма большом числе случаев явления, подобные растворению, и явления такого рода, к которым мы теперь переходим, совершаются вместе, единовременно, и потому существует последовательный, незаметный переход от явлений одного рода к явлениям другого рода. Здесь не в качестве, а только в количестве нужно искать некоторое различие. Между таким простейшим физическим явлением, как смешение двух газов между собою во всевозможных пропорциях, растворением газа или твердого тела в воде и таким, в котором два тела соединяются между собою только в одной, совершенно определенной пропорции, существует совершенно постепенный ряд переходных явлений. Изменение в свойствах, перемены в количестве тепла, происходящие при образовании разных видов соединения, составляют видимые отличия в постепенности рассматриваемых нами явлений. Когда два различные газа (или газ и пар и т. п.) сме-

шиваются между собою в одну однородную массу, их свойства совершенно промежуточны с свойствами каждого отдельного газа. Плотность не изменяется или изменяется ничтожно. Температура при таком смешении не изменяется, значит тепло не выделяется и не поглощается. Это есть крайняя форма образования механически однородной массы. При образовании растворов происходит выделение и поглощение тепла и перемена в свойствах, но незначительная. В тех же образованиях, к которым мы теперь переходим, в которых количество каждой составной части тела бывает одно, совершенно определенное, в этих — свойства полученного однородного тела различаются значительно от свойств простой смеси взятых тел. При образовании такого тела из составных частей обыкновенно происходит или отделение, или поглощение тепла и сообразные с этим изменения в свойствах. В смесь газов можно прибавить любое количество каждой из составных частей, и однородность при этом нисколько не нарушает; здесь каждой из составных частей можно взять только в одном определенном отношении, чтобы получить однородную массу, иначе однородности не будет. Те случаи соединения, которые мы рассматривали до сих пор, стоят в промежутке между явлениями как бы механического смешения газов между собою и теми явлениями, к которым мы теперь переходим.

Когда соль или какое-либо другое вещество твердое и растворимое выделяется при испарении или охлаждении из раствора в кристалическом виде, тогда очень часто часть воды удерживается выделяющимся веществом, и образующиеся кристаллы содержат, кроме растворенного тела, еще и воду. Такая вода называется **кристаллизационною водою**. Существование ее в кристаллах может быть весьма легко показано, если взять, например, весьма легко образующиеся кристаллы квасцов, истереть их в порошок, положить в реторту и нагревать с осторожностью. Тогда кристаллы плавятся, и расплавленная масса как бы кипит, выделяя из себя водяной пар, который можно собрать в приемнике и тем доказать присутствие воды. Если подобного рода нагревание кристаллов производить в открытом сосуде, то можно легко выделить до конца всю последнюю воду, заключающуюся в кристаллах. Растворяя такую безводную массу, вновь можно получить кристаллы с содержанием воды, что и показывает, что вода может присоединяться ко многим телам и легко из них выделяется при нагревании. Только необходимо заметить при этом, что температура, при которой происходит такое полное выделение воды из кристаллов, обыкновенно гораздо выше температуры кипения воды. Так, например, синий или медный купорос, содержащий в 100 частях 36% воды, выделяет 28,8% при температуре 100°, а остальное количество, а именно 7,2% только при температуре 240°. Квасцы из 45,5% заключающейся в них воды выделяют при 100° 18,9%, при 120° еще 17,2, при 180° еще 7,4%, при 280° еще 1%, последнее же количество (1%) воды они теряют только при температуре разложения. Это обстоятельство, равно как и то, что вода в таких соединениях находится как бы в состоянии твердом, ясно показывает, что присоединение кристаллизационной

воды сопровождается изменением ее свойств. Это есть однако пример химического соединения с весьма малым изменением свойств. В самом деле, не мало есть кристаллов, содержащих воду, которые испаряют из себя, при обыкновенной температуре, часть содержащейся в них воды. Таковы, например, кристаллы соды или угленатровой соли, которые, будучи выделены при обыкновенной температуре из водяного раствора, совершенно прозрачны, но выставленные на воздух теряют часть кристаллизационной своей воды, чрез что лишаются прозрачности и своего кристаллического вида, хотя и сохраняют первоначальную кристаллическую форму. Такой процесс выделения воды при обыкновенной температуре называется **выветриванием** кристаллов. Под колоколом воздушного насоса и особенно при слабом нагревании выветривание ускоряется. Внутри выветривающихся кристаллов обыкновенно находится не выветрившаяся масса, так что большие выветривающиеся кристаллы соды в изломе представляют прозрачное ядро, окруженное с поверхности выветрившеюся непрозрачною и порошкообразною массою. Замечательно здесь то обстоятельство, что выветривание происходит для разных кристаллов при различной температуре, но всегда оно идет совершенно правильно и однообразно, так что кристаллические углы и плоскости одинакового кристаллографического характера выветриваются единовременно и в этом отношении кристаллическая форма определяет те части кристаллов, с которых начинается выветривание, и тот порядок, в котором оно продолжается. Многие кристаллы вовсе не выветриваются при обыкновенной температуре; таков, например, медный купорос, который может сохраняться неопределенно долгое время, не выветриваясь, но и он под колоколом воздушного насоса легко выветривается выше 30°. Кристаллизационная вода в некоторых случаях удерживается с гораздо большею силою и отделяется только в то время, когда твердый вид тела нарушается, когда кристаллы плавятся при нагревании. Такое плавление носит название **плавления в кристаллизационной** воде; обыкновенно при этом после выделения воды остается твердое тело, так что при дальнейшем нагревании оно приобретает снова твердый вид. Особенно ясно это видно над кристаллами свинцового сахара или уксусносвинцовой соли, которая плавится в своей кристаллизационной воде при температуре 75°,5 и при этом начинает терять воду. Доходя до температуры 100°, свинцовый сахар затвердевает, потеряв всю воду, а потом, при температуре 280°, обезвоженная и затвердевшая соль снова плавится. Наконец, есть такие тела, которые будучи обезвожены, притягивают даже влагу воздуха, при чем увеличиваются в весе, тогда говорится, что они **расплываются**. Таков, например, поташ, хлористый кальций и проч. Они значит имеют уже значительное сродство к кристаллизационной воде, при обыкновенной температуре. При возвышенной они однако, как и все прочие, теряют эту воду.

В отношении к присоединению кристаллизационной воды важнее всего узнать, что ее отношение к количеству вещества, с которым она соединена, всегда есть величина постоянная. Сколько бы мы раз не приготовляли медный купорос, всегда в его кристаллах мы найдем

36,14% воды в 100 частях кристаллов, и всегда эти кристаллы при 100° потеряют только $^4/_5$ своего содержания воды, и ровно $^1/_5$ всей воды, заключающейся в кристаллах, остается при 100° и выделяется из кристаллов только при температуре около 240°. Такое определение содержания кристаллизационной воды легко сделать, если отвешенное количество кристаллов сушить при определенной температуре в воздушной или какой-либо другой ванне. Что сказано о кристаллах медного купороса, то относится к кристаллам каждого другого вещества, содержащего кристаллизационную воду. Нельзя увеличить здесь ни содержания соли, ни содержания воды, без изменения однородности вещества. Лишь только потеряется часть воды, произойдет выветривание, кристалл помутится, и очевидно уже получится смесь, а не однородное тело, а именно смесь вещества, лишившегося воды, и вещества, еще не потерявшего ее, тогда произойдет уже начало разложения. Это есть первый для нас пример того, что в химических соединениях количество составных частей совершенно определенно. Это есть пример так называемых **определенных химических соединений**. Их отличают от растворов и всяких других, так называемых, неопределенных химических соединений следующими признаками: 1) при образовании неопределенных химических соединений одну из составных частей, по крайней мере, а иногда и обе, можно прибавлять в неопределенно большом количестве, не нарушая при этом однородности вещества, таковы, например, растворы; в определенных же химических соединениях ни одной из составных частей нельзя прибавить, не нарушая однородности целого. 2) Такие соединения, как растворы и им подобные неопределенные химические соединения, происходят нередко с поглощением тепла, иногда впрочем и с выделением его. Определенные химические соединения, подобные, например, присоединению кристаллизационной воды, сопровождаются обыкновенно выделением тепла. Для их разложения, значит, необходимо присоединить к веществу тепло; требуется известная работа, чтобы разрушить образовавшееся соединение. Безводные тела, способные давать соединение с кристаллизационною водою, растворяясь в воде, обыкновенно отделяют тепло. Те же вещества, соединившись с кристаллизационною водою и растворяясь в новом количестве воды, производят охлаждение, что ясно показывает, что в растворах уже образуется соединение с водою. Таков, например, хлористый кальций. Безводный он притягивает влагу воздуха, употребляется для сушения, значит имеет ясное сродство к воде. И действительно нагревается при действии воды, а из раствора его получаются кристаллы, содержащие кристаллизационную воду, которые, растворяясь в воде, производят охлаждение. Раствор в избытке воды легко выделяет воду, а кристаллизационная вода его выделяется с трудом. Это показывает наглядным образом, что определенные химические соединения относительно более прочны, чем неопределенные. 3) В определенных химических соединениях менее ясно виден характер составных частей, нередко он меняется совершенно; нередко соединенное вещество или соединение не представляет никакого сходства по своим свойствам и общему виду с теми веществами, из которых оно получено.

Так в соли, содержащей кристаллизационную воду, вовсе не видно присутствия воды, жидкой при обыкновенной температуре; при образовании же растворов и тому подобных неопределенных химических соединений, характер по крайней мере одного из соединяющихся тел сохраняется весьма ясно, и, во всяком случае, общий вид и вся совокупность свойств, хотя не вполне, но промежуточна между свойствами составных частей. Такое различие однако не имеет никакой резкости. Различие во всех предыдущих отношениях только количественное, а не качественное. Так, например, при образовании многих определенных химических соединений отделяется весьма мало тепла, а иногда и поглощается. Притом мы видели, что при образовании таких соединений, как растворы, нередко выделяется тепло и в значительном количестве. 4) Остается один резкий признак, именно возможность получить определенное отношение между составными частями в телах одного рода и невозможность достигнуть этого в телах другого рода, но и этот признак не вполне резкий, потому что мы видели, что и в растворах нужно признавать существование таких же определенных соединений. [1]

Несмотря на это отсутствие резкости в разделении соединений того и другого рода, нельзя не видеть между ними значительного различия, по крайней мере во всех резких примерах. Это и дает повод упомянуть нам здесь о первом основном законе определенных химических соединений, о законе, который называют законом постоянства состава. Его должно выражать таким образом: *какое бы мы ни получали* **определенное химическое соединение**, *всегда в нем весовое отношение частей будет постоянное.* Над множеством примеров, которые мы впоследствии будем рассматривать, справедливость этого закона найдет подтверждение и дальнейшее уяснение, что теперь сразу было бы для нас затруднительно. Заметим же однако сначала, что химия и занимается преимущественно, по крайней мере в настоящее время, определенными химическими соединениями, т. е. такими, в которых природа элементов гораздо больше скрыта, чем теми случаями соединения, которые не подчиняются этому закону. Соединение с кристаллизационною водою служит первым простейшим примером таких определенных соединений.

Не должно однако думать, как может показаться первоначально, что если вода и данное тело могут соединяться в известном весовом отношении между собою для образования определенного химического соединения, не должно думать, что они дают только одно такое соединение. Напротив того, нередко **два тела могут давать несколько** определенных химических соединений, и этому примеры можно видеть

---

[1] Наконец, и это может быть есть наилучшее различие определенных и неопределенных соединений, первые нельзя, а последние можно разделить такими способами, как диффузия, просачивание и растворение. Если имеем определенное соединение, то оно просачивается и растворяется целиком, а раствор и всякая однородная смесь этим способом легче или труднее, но разделяется. В статье о воздухе и двойных солях (гл. 7 и 11) мы возвратимся к этому предмету.

и в присоединении кристаллизационной воды. На предыдущих строках уже есть один такой пример. Медный купорос, высушенный при 100°, сохраняет еще воду, которую только при 240° он теряет. При 100° он становится зеленоватым, при 250° совершенно белым, при обыкновенной же температуре кристаллы его, содержащие воду, синего цвета. Здесь мы имеем, значит, два химических соединения безводного медного купороса с водою: одно зеленое, другое синее. В первом содержится на 63,9 безводной соли 36,1 воды, во втором на то же количество безводной соли содержится только 7,22 воды. Но этот пример не так ясен, как некоторые другие, в которых, при новом содержании воды, получается вновь кристаллическое тело. Должно заметить, что раствор одного и того же вещества в воде при разных температурах нередко выделяет кристаллы с различным содержанием воды. В этом случае кристаллы обыкновенно не имеют одного вида, одной и той же кристаллической формы, а всегда почти весьма ясно различаются в этом отношении. Одним из обыкновенных примеров может служить сода или угленатровая соль. Если она выделяется при обыкновенной, а именно при 15°, температуре из раствора, не вполне насыщенного при нагревании, то она содержит 62,9 весовых частей воды во 100 ч. соли. Если же раствор той же самой соли выделяет ее при низкой температуре, около — 20°, то в ней содержится на 28,2 частей безводной соли 71,8 части воды. Кристаллы при этом получаются вместе со льдом и остаются, когда он тает. Если обыкновенную соду с 62,9% воды осторожно расплавить в своей кристаллизационной воде, то остается в твердом виде соль, содержащая только 14,5% воды, и получается жидкость, содержащая раствор соли, выделяющий при 34° кристаллы, не выветривающиеся на воздухе и содержащие 46% воды. Если, наконец, приготовить пересыщенный раствор соды, то он при температурах ниже 8° выделяет кристаллы, содержащие 54,3% воды. Таким образом известно до 5 соединений безводной соли с водою. И они неодинаковы ни по свойствам, ни по форме кристаллов, даже по растворимости. Так первая соль (с 62,9 воды) при 0° имеет растворимость 7,0, а последняя 20,4, следовательно при растворении первой на 100 ч. воды приходится 2,5 частей безводной соли (потому что в 7,0 соли содержится 2,6 безводной соли и 4,4 воды), а для последней 8,4 части безводной соли. Заметим, что наибольшее содержание воды в кристаллах соответствует —20°, а наименьшее — температуре плавления. Повидимому, между вышеприведенными количествами воды и соли нет никакого соотношения, но это зависит только от того, что каждый раз содержание безводной соли и воды вычислено в процентах, но если его вычислить на одно и то же количество безводной соли или воды, то можно заметить весьма большую правильность в содержании составных частей во всех этих соединениях. Весьма простое вычисление по пропорциям показывает, что на 53 весовых части безводной соли в кристаллах, получаемых при —20°, содержится 135 частей воды, в кристаллах, получаемых при 15°, содержится 90 частей воды, в кристаллах, получаемых из пересыщенного раствора, 63 весовых части, в кристаллах, выделяющихся при 34°, содержится 45 ч. воды, а в кристаллах

с наименьшим содержанием воды — 9 частей ее все на те же 53 ч. безводной соли. [1]

Сравнивая это содержание воды (135 : 90 : 63 : 45 : 9), можно легко видеть, что они находятся в простом между собою отношении, а именно все делимы на 9 и относятся как 15 : 10 : 7 : 5 : 1. В самом деле, чрез разделение соответственного содержания воды на приведенные числа, получается каждый раз число одинаковое — а именно 9. Конечно, прямой опыт, сколько бы тщательно он не был произведен, сопряжен с погрешностями, но принимая во внимание эти неизбежные погрешности, можно видеть, что на данное количество безводного вещества в нескольких его соединениях с водою приходятся количества воды, находящиеся между собою в весьма простом кратном отношении. Это самое замечается и во всех других определенных соединениях с водою и вообще во всех определенных химических соединениях. Такая правильность в отношениях составных частей носит название **закона кратных отношений**. Этот закон может быть выражен следующим образом: *если два тела соединяются между собою в нескольких определенных пропорциях*, т. е. если образуют несколько определенных соединений, *то на данное количество одной составной части во всех соединениях будут заключаться такие количества другой составной части, которые находятся между собою в простом кратном отношении*, то есть будут выражаться соизмеримыми числами. Этот закон, теперь видимый нами в одном или двух примерах, уяснится, когда мы познакомимся с большим числом случаев образования определенных химических соединений.

Судя по предыдущему, можно думать, что и в растворах образуются определенные соединения, по крайней мере во многих случаях. Доказательством этому служит получение из раствора газов и жидкостей в виде определенных соединений с водою, имеющих постоянную температуру кипения; получение различных соединений с кристаллизационною водою при разных температурах; образование из пересыщенных растворов соединений с иным содержанием воды; большое выделение тепла в некоторых случаях растворения и т. п., точнее сказать, нельзя провести границы между образованием определенных и неопределенных соединений. Можно думать, что те и другие происходят единовременно. Но если мы только представим себе, что могут образовываться, при известных условиях, сразу несколько определенных соединений и что эти соединения могут между собою смешиваться, как это нередко утверждали, то мы не разрешим вопроса об образовании неопределенных химических соединений, потому что совершенно столь же мало понятна возможность растворения безводной соли в воде, как и раствор ее соединения с водою в воде или однородное смешение двух соединений с водою. Одно только здесь несомненно, что определенные химические соединения составляют предел для неопределенных химических соединений. Это особенно ясно видно в других случаях определенных химических соединений, которые будут рассмотрены впоследствии, а именно для изоморфных смесей, для сплавов и для кремнеземистых соединений.

Необходимо заметить здесь также, что, выделяясь из водного раствора, многие тела, не имея кристаллической формы, удерживают ее именно в таком же состоянии непрочном, как и в кристаллах, только эту воду нельзя назвать кристаллиза-

---

[1] Так, например, в обыкновенной соде 62,9% воды, следовательно безводной соли 37,1, а следовательно на 53 ч. безводной соли содержится x, которое найдется по пропорции $x : 53 = 62{,}9 : 37{,}1$, откуда x почти 90.

ционною, если выделяющееся тело не имеет кристаллического вида. Тем не менее по подобию свойств этой воды нередко говорится, что такие тела содержат кристаллизационную воду. Правильнее было бы назвать их **водными определенными соединениями**, и тогда кристаллизационная вода была бы частным случаем таких *водных определенных соединений. Такие некристаллические водные соединения* составляют переход к тому случаю, о котором мы вслед засим будем говорить, именно к случаю образования гидратов, а потому нередко их и называют гидратами. Если еще между растворением и присоединением кристаллизационной воды нельзя провести некоторую границу, то между этою последнею и образованием гидратов существует ряд переходных форм или переходных случаев соединения, которые не дают никакой возможности с резкостью различить эти два вида соединений с водою. Примером некристаллических соединений с водою могут служить соединения глинозема и кремнезема с водою. Если из водного раствора эти вещества выделяются чрез химический процесс, то они всегда выделяются с содержанием воды, и будучи высушены, при определенной температуре так, чтобы гигроскопическая вода могла удалиться, эти тела удерживают воду в определенном отношении. Здесь особенно очевидно образование нового химического соединения при содержании воды, потому что глинозем и кремнезем в безводном состоянии представляют иные свойства, чем в соединении с водою. Целый ряд коллоидальных тел, выделяясь из воды, образует такие соединения с водою, имеющие вид тверцых тел, некристаллических и даже обыкновенно совершенно лишенных кристаллического вида. Такие соединения обыкновенно при содержании воды имеют вид клея или студенистый. В застывшем клее, в сваренном белке удерживается вода в значительном количестве. Прожиманием ее нельзя оттуда выделить; значит, здесь произошло какое-то соединение тела с водою. Эта вода легко однако выделяется при высушивании, но только не вся, — часть удерживается, и эта удерживаемая часть воды принадлежит, как говорят, гидрату, хотя определенные соединения с водою здесь получить весьма трудно, если только возможно. Над подобными соединениями очевидны постепенные переходы в степени силы, с какою различные тела удерживают присоединенную к ним воду.

Глава VI

Кислород

Стр. 233—234

Быстрота прохождения газов чрез каучук не зависит от их плотности, как показали Митчель и Грем, следовательно здесь проникновение не определяется отверстиями. Оно скорее сходно с диализом, то есть проникновением жидкостей чрез коллоидальные поверхности (стр. 19 и 20). Равные объемы газов проникают каучук во времена, которые относятся между собой следующим образом: углекислый газ 100, водород 247, кислород 532, болотный газ 633, окись углерода 1220, азот 1358. Азот значит проникает медленнее кислорода, скорее других—углекислый газ. В то время, в которое проникнет 1 объем азота, проникнет 2,556 объемов кислорода и 13,585 объемов углекислого газа. Умножая эти скорости на содержание газов в воздухе, получим: для азота 1,79 = 79, для кислорода 21.2,556 = 53,67, для углекислого газа 13,6.0,05 = 0,68, числа, относящиеся между собою почти так, как относятся объемы газов, проникающих из воздуха чрез каучук. Если бы с прошедшим чрез каучук воздухом повторить процесс диализа, то получилась бы смесь, содержащая по объему 65% кислорода. Так то, повторяя диализ несколько раз, возможно извлечь этим путем и чистый почти кислород. Явление такого диализа замечено поныне только для каучука. Можно думать, что причина этого явления заключается в поглощении (растворении) газов каучуком и в выделении растворенного газа в безвоздушное или газовое пространство. Действительно каучук поглощает газы, особенно много углекислого газа, а именно равный себе объем, как металлы поглощают, особенно при возвышенной температуре, газы, как о том было говорено в прошлой главе. Вышеописанный способ разложения воздуха Грем назвал *атмолизом*. Поглощают и пропускают газы, как просачивают жидкости, только тела коллоидальные. Это может иметь значение для понимания их свойств.

Глава XIII

Кислородные соединения азота

Стр. 440—442

Азотная кислота получается всегда с содержанием воды. [1] Лишить ее всей воды, кроме гидратной, не разрушая части самой азотной кислоты и не превратив ее отчасти в низшие степени окисления, чрезвычайно затруднительно, потому что азотная кислота весьма непостоянна, в особенности без присутствия избытка воды. При одной перегонке уже часть азотной кислоты разлагается: получаются вода, свободный кислород и низшие окислы азота, которые и остаются в растворе в азотной кислоте; потому необходимо, для получения гидрата азотной кислоты без подмеси воды, работать с весьма большой осторожностью и именно смешивать азотную кислоту, содержащую уже мало воды (а такая получается из селитры при перегонке с крепкою серною кислотою), с серною кислотою, отнимающею воду, и перегонять при самой низкой температуре, т. е. помещая реторту, содержащую смесь, в водяную или масляную ванну и осторожно нагревая последнюю. При этом перегоняется в первой порции азотная кислота, кипящая при 86°, имеющая при 0° удельный вес 1,52, застывающая при —50° и очень не постоянная при повышении температуры. Это есть гидрат, HNO^3, соответствующий большинству солей NMO^3 азотной кислоты. Весьма характерно то обстоятельство, что разбавленная водою азотная кислота представляет температуру кипения высшую, не только сравнительно с температурою кипения самой азотной кислоты, но даже и воды, и потому, если азотную кислоту разбавить большим количеством воды и перегонять, то в первых порциях будет гнаться почти чистая вода, пока температура кипения в парах не достигнет 123°. При этой температуре перегоняется соединение азотной кислоты с водою, почти (стр. 155) соответствующее составу $2HNO^33H^2O$. Такой гидрат азотной кислоты имеет удельный вес 1,42. Впрочем состав этого гидрата азотной кислоты не совершенно постоянен и при изменении давления, под которым производится перегонка, меняется. Это зависит, конечно, от того, что вместе с парами азотной кислоты испаряется и часть воды, а также и часть одноводной кислоты; но несомненно существование гидрата, заключающего больше воды, чем нормальный гидрат, потому что температура кипения смеси азотной кислоты с водою выше, чем температура кипения каждой из составных частей. Вопрос о существовании таких соединений, как, например, гидрат азотной кислоты весьма сложен и еще очень мало подвинут вперед существующими ныне исследованиями; здесь мы имеем переход от разряда определенных химических соединений к неопределенным, как подробно разъяснено в главе VI.

[1] Если взятые серная кислота и селитра не содержали воды, то должна получиться азотная кислота, не содержащая воды, но она образуется при такой температуре, что разлагается на воду, кислород и азотноватую окись, поэтому получается кислота водная.

Гидрат состава $2HNO^3 3H^2O$ содержит 70% азотной кислоты NHO^3; постоянно же кипящий гидрат при обыкновенном давлении содержит, по определению Роско, 68% азотной кислоты. При 150 миллиметрах давления получается постоянно кипящий гидрат, содержащий 67,6% азотной кислоты. Из этих данных заключают обыкновенно, что постоянно кипящий гидрат не есть определенное химическое соединение, тем более, что содержание 68% азотной кислоты не подходит ни под формулу $2HNO^3 3H^2O$, которая требует 70% азотной кислоты, ни под формулу $HNO^3 2H^2O$, требующую 63,6%. Однако, малая изменчивость состава при разных давлениях и особенно высокая температура кипения постоянного раствора заставляют признавать существование сродства или причины, связывающей азотную кислоту с водою. Мне кажется необходимо допустить, что азотная кислота дает с водою определенный гидрат, как самостоятельное и определенное химическое соединение, способное при обыкновенном давлении разлагаться при 123°. Представим себе, что этот гидрат мало летуч и что он растворен в воде. Такой раствор должен подобно всем растворам мало летучих соединений кипеть, выделяя воду выше 100° при обыкновенном давлении. При 123° еще не вся вода выделяется из него, а он уже разлагается. Тогда к парам воды, служившей для растворения, будут присоединяться пары продуктов разложения — все они в холодильнике сгустятся и при новом нагревании будут переходить нераздельно. Оттого-то в постоянном составе перегоняемого продукта не должно отыскивать совершенно точных пайных отношений, свойственных определенному гидрату. В этом последнем должно быть меньше воды. Есть причины, заставляющие ожидать существование определенного гидрата HNO^3H^2O или H^3NO^4, потому что 1) фосфорная кислота, аналогичная азотной, дает такой гидрат, H^3PO^4 и сверх того HPO^3; 2) для большинства других простых тел водородистому соединению соответствует и состав гидратов, например, хлористому водороду HCl гидраты HClO, $HClO^3$, $HClO^4$, сернистому водороду H^2S гидраты H^2SO^2, H^2SO^4, водородистому этилу C^2H^6 гидраты C^2H^6O, $C^2H^6O^2$ и т. д.; так и аммиаку NH^3 можно ждать соответственных гидратов NH^3O, NH^3O^2 (стр. 431), NH^3O^3 (гидрат азотистой кислоты) и NH^3O^4. Может быть этот-то гидрат NH^3O^4 (с 77, 7% азотистой кислоты) и обладает наибольшим постоянством и разлагается при температуре 123°, когда от него отделяется растворяющая вода.

Глава XX

Хлористый натрий и хлористый водород

Стр. 696—698

Поваренная соль в том обыкновенном виде, в каком она встречается в практике, добытая из различных источников, представляет содержание различных подмесей, изменяющих ее свойства. Так, обыкновенно поваренная соль содержит некоторые количества магнезиальных солей и оттого становится гигроскопическою, притягивает влагу, отчего при высушивании такие кристаллы уменьшаются в весе, теряя некоторое количество воды. Впрочем при нагревании всякие кристаллы поваренной соли трескаются от превращения в пар малых количеств воды (и газов), в них заключающихся. Содержание посторонних солей может придать поваренной соли свойство притягивать влагу в значительной мере, так что попадаются и такие сорты этого вещества, которые расплываются на воздухе или представляют сырую массу и даже в сырое время дают раствор, который вытекает из складов поваренной соли, что и носит название утечки поваренной соли; в сухое время может происходить выделение влаги или усушка. Весьма замечательно то обстоятельство, что кристаллы каменной соли содержат в своих промежутках газ, именно болотный.

Нечистая поваренная соль, встречающаяся в практике и добываемая вышеописанными способами, для употребления в пищу нередко подвергается очищению. Очищение это основывается на законах растворимости солей (стр. 164). Поваренная соль представляет следующую растворимость:

Температура Цельсия	0°	10°	15°	20°	30°	50°	70°	90°	109°,7
100 ч. воды насыщаются	35,7	35,8	35,9	36,0	36,2	36,9	37,8	38,9	40,4 частями NaCl.

Из этого видно, что она почти одинаково растворяется как в холодной, так и в горячей воде, и потому выделить её из раствора нельзя чрез охлаждение, а для этого нужно производить испарение. Представим себе, что имеется поваренная соль, содержащая 6% посторонних примесей, например 5% хлористого магния и 1% гипса. Хлористый магний гораздо более растворим в воде, чем поваренная соль, а гипс, напротив того, гораздо менее: в 100 частях воды растворяется около 0,2 гипса. Следовательно, если мы возьмем 36 граммов поваренной соли и растворим их в 100 граммах воды, то вся поваренная соль и весь хлористый магний будут в растворе, но гипс почти весь останется. Если бы растворимость последнего вещества не изменилась от присутствия других солей, то в 100 частях воды могли бы растворяться только 0,2 гипса; следовательно 0,1 гипса остались бы не растворенными. Отстаивая или процеживая раствор, этот нерастворенный гипс можно отделить от поваренной соли. Если испарять полученный раствор так, чтобы из 100 частей взятой воды осталось только 50 частей, то половина поваренной соли выделится, а весь хлористый магний еще останется в растворе. Таким образом первая порция выделившихся кристаллов будет содержать в себе только малое количество подмесей, увлеченных водою с хлористым натрием. Если эту порцию еще снова перекристаллизировать, т. е. растворить опять в воде и испарить полученный раствор и опять собрать только среднюю порцию, то можно получить еще более чистую соль. Так получают чрез одну кристаллизацию обыкновенную очищенную поваренную соль или столовую, ныне столь обыкновенную в продаже. Ее стремятся получить в виде мелких кристаллов, потому что тогда не нужно измельчать ее, чрез что облегчается употребление ее в пищу. Для этого мешают образованию больших кристаллов постоянным перемешиванием. Такое очищение поваренной соли отличается столь большою простотою, что может быть выполнено в каждом домашнем хозяйстве. В тех растворах, которые остаются после выделения кристаллов чистой поваренной соли, будут содержаться подмеси, легче ее растворимые или бывшие в малом количестве. Подобные растворы, остающиеся от кристаллизации, называются *маточными растворами*.

Для химических исследований требуется нередко поваренная соль совершенно чистая. Кристаллизациею, повторенною несколько раз, нельзя удалить из поваренной соли последних следов солей магния, калия и сернокислых солей. Для получения же вполне чистых кристаллов, можно употребить следующий, весьма простой способ. Берут насыщенный раствор поваренной соли и на холоду в него пропускают хлористоводородный газ. Вода растворяет этот последний и тогда становится неспособною уже удерживать в растворе поваренную соль и потому выделяет большую ее часть. При этом подмеси, встречающиеся в поваренной соли в малом количестве, остаются в растворе; особенно же все сернокислые соли не выделяются, а остаются в растворе. Если выделившуюся поваренную соль вновь растворить в воде и снова полученный раствор насытить хлористым водородом, то получится совершенно чистая соль, которую однако нужно промыть водою и нагреть для того, чтобы удалить увлеченный хлористый водород.

О содержании поваренной соли в чистом водяном растворе, не содержащем других солей, можно судить с достаточною точностью по удельному весу раствора, и потому мы прилагаем таблицу, показывающую изменения удельного веса воды (по данным Герлаха, считая воду при 15° за 1) с изменением в ней содержания поваренной соли.

Температура Цельсия	Число процентов поваренной соли в растворе.								
	1	2	3	4	5	10	15	20	25
0°	1,008	1,016	1,024	1,031	1,039	1,078	1,117	1,157	1,199
10°	1,008	1,015	1,023	1,030	1,037	1,075	1,113	1,153	1,195
15°	1,007	1,014	1,022	1,029	1,036	1,073	1,112	1,151	1,192
20°	1,007	1,014	1,021	1,028	1,035	1,072	1,109	1,149	1,190
30°	1,004	1,011	1,018	1,025	1,032	1,068	1,105	1,144	1,184

Должно заметить, что ареометр Бэмэ (стр. 24) устроен именно по крепости соляных растворов и потому непосредственно градусы ареометра Бомэ указывают довольно близко на процентное содержание соли в растворе. При подмеси других солей конечно предыдущая таблица и показания ареометра не дают понятия о содержании поваренной соли; тогда нужно для определения ее количества прибегнуть к химическому анализу, т. е. определить количество хлора и количество натрия, содержащихся в растворе, и по ним вычислить количественное содержание поваренной соли. Поваренная соль несколько растворима в спирте, даже в безводном, но в эфире не растворяется, так же как и в маслянистых жидкостях.

Часть II

Глава I

Стр. 7—9

Натрий или содий

Сернонатровая соль, если содержит кристаллизационную воду, то всю ее при прокаливании выделяет, а если при ней был избыток серной кислоты, то отдает и этот избыток, а при дальнейшем накаливании она выделяет отчасти элементы серного ангидрида и оставляет окись натрия. Если же ее осторожно прокаливать до того, чтобы вес оставался постоянным, то получается безводная и средняя соль, не действующая на лакмус, плавящаяся при краснокалильном жаре и улетучивающаяся в малых порциях при весьма сильном накаливании. Из **свойств** ее наиболее изучена растворимость. Растворимость безводной соли в воде выражается следующими числами: при 0° в 100 частях воды растворяется 4,5 безводной соли, при 17°,9 растворяется 16,3, при 24°1 растворяется 25,9, при 33° растворяется 50,8 соли, и это есть наибольшая растворимость, которой может достигать соль при нагревании. С дальнейшим нагреванием растворимость уменьшается, а не увеличивается. При этой наибольшей степени растворения сернонатровая соль в растворе содержит на один пай сернонатровой соли около 15 паев воды. Если такой раствор охлаждать или испарять при обыкновенной температуре, получаются кристаллы, содержащие $Na^2SO^410H^2O$, т. е. содержащие на 100 частей воды 88,7 безводной соли. Такие кристаллы носят название **глауберовой соли**, кристаллизующейся квадратными призмами. Эта соль на воздухе выветривается и легко плавится около 34° в своей кристаллизационной воде, при чем, конечно, выделяется вода. Сплавившись, соль выделяет тотчас кристаллы безводной соли, так что расплавленное, жидкое соединение состава $Na^2SO^410H^2O$ весьма не прочно, оно тотчас распадается на часть, остающуюся в растворе (этот раствор может отлично служить по охлаждении для показания явления пересыщения), и часть, выделяющуюся в виде безводной соли. Очевидно, что при 34° состав раствора будет: на 100 воды 88,7 безводной соли и по вышесказанному растворением безводной соли нельзя достичь столь не-

прочного насыщенного состояния. Растворимость кристаллической соли в воде при низких температурах совершенно та же самая, как и растворимость безводной соли, если только принять во внимание ту воду, которая содержится в кристаллах. При 32°,7 в 100 частях воды растворяется около 322 весовых частей кристаллизованной соли. Растворимость безводной (а следовательно и кристаллической соли) при повышении температуры, как сказано, уменьшается; так уже при 33°,9 растворяется только 50,04 части безводной соли, при 50° растворяется 46 частей безводной соли, а при 103°, когда насыщенный раствор кипит, растворяется 42,65 частей безводной сернонатровой соли. При всех температурах выше 33° растворы глауберовой соли выделяют безводную соль. Мы видели в статье о растворах (I—168), что глауберова соль, подобно другим солям, легко образует пересыщенные растворы. Из этих пересыщенных растворов глауберовой соли через прибавление спирта или чрез охлаждение до температуры в 6° выделяются прозрачные кристаллы соли, заключающие $Na^2SO^47H^2O$. Такие кристаллы делаются непрозрачными от прикосновения не только воздуха, но и стеклянной палочки, при чем они, по всей вероятности, распадаются на смесь безводной и глауберовой солей. Пересыщенный раствор, выделивший такие кристаллы, остается еще в состоянии пересыщенного раствора. Но если последний кристаллизуется от прикосновения твердого тела, то выделяются обыкновенные кристаллы глауберовой соли с 10-ю паями воды. Повидимому в пересыщенных растворах находится особый вид соединения глауберовой соли с водою. Это видно из того, что в пересыщенном растворе не может вмещаться произвольно большое количество безводной соли, а при 0° может удерживаться в соединении пересыщения не более 19,62 частей безводной соли; при 20° не более 44,73 частей безводной соли. Глауберова соль, растворяясь в воде, а в особенности в соляной кислоте, производит значительное охлаждение. Смешивая 15 частей глауберовой соли с 12 частями обыкновенной соляной кислоты, можно получить такое охлаждение, при котором вода легко превращается в лед.

Стр. 20

Растворимость соды в воде представляет много сходства с растворимостью сернонатровой соли. Температуре около 35° и здесь соответствует высшая растворимость. При 0° 100 частей воды растворяют 7 частей безводной соды; при 15° около 17 частей (а водной 60 ч.), при 30°—36 частей; при 36°—49 ч. (водной соли 833 ч.) и при 104°—43 части (водной 445 ч.). Сходство чисел весьма значительно. Такое сходство подтверждается и тем, что обе соли, кристаллизуясь при обыкновенной температуре, соединяются с десятью паями воды. Кристаллы соды, содержащие 10 паев кристаллизационной воды, плавятся подобно кристаллам глауберовой соли при 34° и при этом выделяют кристаллы, содержащие меньше кристаллизационной воды. Часть раствора, остающаяся при этом в жидком виде, образует при охлаждении

пересыщенный раствор и выделяет, смотря по условиям, разные степени соединения с кристаллизационной водой, о чем было говорено на стр. 176 (часть 1-я).

Глава II

Калий или потасий и другие щелочные металлы

Стр. 92

Хлористые литий и натрий с хлористой платиной дают двойные соли, легко растворимые в воде, тогда как хлористый калий, хлористый рубидий и хлористый цезий образуют с $PtCl^4$ двойные соли, трудно растворимые в воде, а именно сто частей воды при 0° растворяют 0,74 части двойной соли хлористой платины и хлористого калия. Соответственная соль рубидия растворяется только в количестве 0,134 части, а для цезия 0,024; при 100° соль калия K^2PtCl^6 растворяется в количестве 5,13 части, соль рубидия 0,634 и соль цезия в количестве 0,177 части. Из этого ясно, как можно получить соли рубидия и цезия в отдельности. Сперва получают осадок хлороплатиновых солей, заключающих калий, рубидий и цезий, потом осадок обрабатывают горячей водой (потому что при 100° растворимость солей K, Rb и Cs наиболее различна) в таком количестве, чтобы не весь осадок растворился. Очевидно, что в раствор перейдет тогда соль калия, наиболее растворимая в воде, а в остатке будут хлороплатиновые соединения рубидия и цезия. Пользуясь спектральным аппаратом, можно дойти до того, что в остатке не будет нисколько солей калия. После того должно опять пользоваться горячей водой для извлечения всей соли рубидия. Тогда в остатке останется соль цезия, а в растворе получится смесь солей цезия и рубидия. Такую смесь выпаривают, при чем выделяется первоначально соль цезия, менее растворимая, а в растворе остается преимущественно соль рубидия. Повторяя такую операцию несколько раз, можно дойти до того, что соль рубидия останется совершенно свободною не только от калия, но и от цезия, в чем легко убедиться посредством спектрального снаряда, который дает возможность открыть малые следы присутствия цезия и калия.

Глава IV

Щелочноземельные металлы и их соединения

стр. 139—140

Обыкновенная продажная соль получается при кристаллизации, происходящей при низких температурах, и тогда она содержит 7 паев кристаллизационной воды. При 0° однако же выделяется соль, уже содержащая большее количество воды, а именно 12 паев; при температуре несколько возвышенной получается соль с меньшим количеством

воды; при 30° соль кристаллизуется с 6-ю паями воды. Нагревая обыкновенную соль до 132°, выделяют из нее 6 паев воды, но один пай остается. Этот пай теряется только при 240°. Заметим эту особенность серномагнезиальной соли: *она трудно теряет последний пай воды*; тем же свойством обладают сернокислые соли, сходные с нею, и на место этого пая воды к ним могут присоединяться другие сернокислые соли. Это признак многих элементов магнезиальной группы. Высушивая обыкновенную соль в безвоздушном пространстве, получают соль, содержащую два пая кристаллизационной воды. Обыкновенная соль с 7 паями кристаллизационной воды имеет удельный вес 1,7, не выветривается, а теряет воду только при слабом нагревании, когда плавится в своей кристаллизационной воде. Замечательно то, что соль, кристаллизованная с большим содержанием воды, весьма легко растворяется в ней, тогда как прокаленная или с малым содержанием воды, особенно с 1-м паем, очень трудно растворяется в воде. При 0° сто частей воды растворяют около 26 частей безводной соли; при 40° около 45 частей, при 100° около 74 частей. На 100 частей воды при 20° растворяется до 125 частей соли, содержащей 7 паев кристаллизационной воды, и тогда образуется раствор, имеющий удельный вес 1,29.

Стр. 156

Раствор $CaCl^2$ имеет среднюю реакцию. Кристаллы $CaCl^2 3H^2O$ растворяются при 0° в половинном количестве воды, а при 16° во всяком количестве. Раствор плотностью в 1,45 содержит 42% соли, в 1,42—40%, в 1,27—30%, в 1,18—20%.

Стр. 60—16

Подобно хлористому литию хлористый магний чрезвычайно гигроскопичен и весьма легко растворяется в небольшом количестве воды, растворимость же хлористых кальция, стронция и бария постепенно уменьшается. Так для растворения одной части хлористого кальция при 20° требуется 1,35 части воды, для растворения хлористого стронция требуется 1,88 части воды при той же температуре, а для растворимости хлористого бария 2,88 части воды. В таком же отношении изменяется и растворимость бромистых и иодистых металлов. Так, например, иодистый кальций при 20° требует для растворения 0,49 частей, иодистый стронций при той же температуре требует около 0,5, а иодистый барий около 0,53 частей воды (при 0°—0,59, а при 60°—0,41 части воды). Растворимость бромистых металлов этой группы представляет средние величины в отношении к растворимости хлористых и иодистых металлов. Фтористый кальций, барий и стронций в воде не растворимы или растворяются с большим трудом, что согласно с тем, что фтористые соединения представляют наименьший атомный вес, а иодистые, наиболее легко растворимые, представляют наибольший вес частиц для каждого металла.

Глава V

Цинк и кадмий

Стр. 170—175

Наиболее же важным и доказательным методом для открытия сходства соединений двух различных элементов служит поныне **изоморфизм.** Изоморфными телами, как мы говорили в прошлой главе, называются такие, которые при одинаковом числе и свойстве атомов представляют сходство в химических реакциях, близость в свойствах и одинаковую или чрезвычайно близкую кристаллическую форму; в них входят часто некоторые общие элементы, из чего заключают, что и остальные (различные элементы) представляют если не тождество, то по крайней мере сходство. Примеры этого уже многочисленны в предыдущем изложении. Достаточно припомнить, например, что соединения щелочных металлов с галоидами, содержащие по одному атому щелочного металла и галоида, в кристаллическом виде все принадлежат к правильной системе, являются октаэдрами или кубами, но всегда (когда не содержат кристаллизационной воды) в форме одной и той же системы. Таковы, например, NaCl, KCl, KJ, RbCl и пр. Азотнокислые соли рубидия и цезия являются в таких же безводных кристаллах, в каких является и азотнокалиевая соль. Углекислые соли щелочноземельных металлов представляют изоморфизм с углеизвестковой солью, т. е. являются или в формах, сходных с известковым шпатом, или являются в ромбической системе, в кристаллах, сходственных с аррагонитом. Мало этого: $NaNO^3$ кристаллизуется ромбоэдрами, близкими к ромбоэдрам $CaCO^3$, а KNO^3 является в форме аррагонита $CaCO^3$, и число атомов в обоих родах солей сходно: они заключают по одному атому металла (K, Na, Ca), по одному атому металлоида (C, N) и по три пая кислорода. Сходство форм здесь очевидно совпадает со сходством атомного состава. Но здесь нет большой близости свойств, как нам известно из описания поименованных солей. Очевидно, что $CaCO^3$ ближе к $MgCO^3$, чем к $NaNO^3$, хотя формы их и одинаково близки между собою. Не одна близость форм (гомеоморфизм) при сходстве состава характеризует изоморфные тела, вполне близкие между собою, но также и способность вступать в сходные реакции, чего нет в RNO^3 и RCO^3. Важнейшим, наиболее несомненным способом суждения о полном изоморфизме, т. е. положительном сходстве двух соединений, служит то свойство таких соединений, по которому они способны выделяться из растворов **в** однородных **кристаллах, содержащих** самые **разнообразные отношения** между количествами содержащихся в кристаллах сходных тел. Эти количества, повидимому не находятся в зависимости от частичных или атомных весов и если управляются какими-либо законами, то сходными с теми, какие относятся до неопределенных химических соединений. Это будет ясно из следующих примеров: хлористый калий и азотнокалиевая или сернокалиевая соль не изоморфны между собою, составлены в атомном отношении различным образом. Если эти соли получить в однородном растворе

и такой раствор выпаривать, то выделятся отдельные кристаллы каждой из этих солей, в той кристаллической форме, какая свойственна каждой из них. В кристаллах не будет содержаться смеси двух солей. Но если мы смешаем раствор хлористого калия и хлористого натрия, то при известном отношении этих веществ будут получаться кристаллы, содержащие в себе одновременно оба эти вещества, но однако при значительном содержании обеих солей раствор, насыщенный при высокой температуре, при испарении воды будет выделять только хлористый натрий, а при охлаждении насыщенного раствора только хлористый калий. В первом будет очень мало хлористого калия, а в последнем будет очень мало хлористого натрия. [1] Но если взять, например, смесь растворов азотнобаритовой и азотностронциановой солей, то при испарении растворов их нельзя отделить друг от друга, несмотря на довольно значительную разность в растворимости этих солей. Так и в природе встречается углемагнезиальная соль, изоморфная с углеизвестковой солью, вместе с этою последнею, и именно нередко в кристаллических формах, промежуточных между соответственными формами известкового и магнезиального шпатов. Угол ромбоэдра таких известковомагнезиальных шпатов представляет величину, промежуточную между углами, принадлежащими обоим шпатам в отдельности. Некоторые из таких **изоморфных солей** известкового и магнезиального шпатов являются в хороших кристаллах, и в последнем случае нередко между количествами составных начал существует пайное отношение, например, $CaCO^3MgCO^3$, в других же случаях особенно при отсутствии ясной кристаллизации (в доломитах) такого простого пайного отношения не замечается, как и во многих искусственных изоморфных смесях. В таком случае придают веществу формулу следующего вида, например, для шпатов RCO^3, где R = Mg, Ca и где могут быть Fe, Mg и т. д. Это значит, что часть Ca заменяется частью Mg или другого металла. Лучшим примером изоморфизма и выделения из растворов изоморфных соединений служат так называемые квасцы, т. е. хорошо кристаллизующиеся с водою двойные сернокислые соли глинозема (или изоморфных ему окислов) и щелочей. Если серноглиноземную соль смешаем с сернокалиевою солью, то выделятся квасцы, имеющие состав $KAlS^2O^812H^2O$. При употреблении сернонатровой и серноаммиачной солей, а также и сернорубидиевой соли получатся квасцы, имеющие состав $RAlS^2O^812H^2O$. Должно заметить, что все они не

[1] Причину этого различия, какое наблюдается в разных одноформенных телах, относительно их способности образовать изоморфные смеси, не должно искать в различии их объемного состава, как утверждают многие вместе с Коппом. Объемы частиц (см. гл. 6-ая и I—795, 796 находятся делением веса частицы на плотность) таких изоморфов, которые дают смеси, между собою не ближе, чем объемы тех, которые не дают смеси, напр., $MgCO^3$ пай 84, плотность 3,06, объем 27, для $CaCO^3$ в форме шпата объем = 37, в форме аррагонита = 33, для $SrCO^3$ = 41, для $BaCO^3$ = = 46, то есть для этих близких изоморфов с увеличением пая объем увеличивается. То же заметим, если сравним в этом отношении NaCl (объем частицы = 27) с KCl (объем = 37) или Na^2SO^4 (объем 55) с K^2SO^4 (объем 66), или $NaNO^3$ = 38 с KNO^3 = = 48, хотя последние менее чем первые способны давать изоморфные смеси. Очевидно, что причину изоморфизма нельзя объяснить близостью частичных объемов.

только кристаллизуются в формах правильной системы, но и содержат одинаковое атомное количество кристаллизационной воды ($12H^2O$). Сверх того, если смешать растворы поташных и натровых или аммиачных ($NH^4AlS^2O^8 12H^2O$) квасцов, то в выделяющихся кристаллах будут разнообразные отношения между количествами взятых щелочей, и не получится отдельных кристаллов квасцов того или другого рода: в каждом отдельном кристалле будут содержаться и калий, и натрий, и аммоний, если они все вместе находились в виде квасцов в растворе. Мало этого, если взять кристалл поташных квасцов и погрузить его в раствор, способный выделять натровые квасцы, то кристалл поташных квасцов будет продолжать расти и увеличиваться в таком растворе, т. е. на плоскостях, ограничивающих кристалл поташных квасцов, будут отлагаться слои натровых квасцов. Кристаллы поташных квасцов будут продолжать расти в растворе натровых или аммиачных квасцов. В кристаллах, содержащих смесь разных изоморфных веществ, нередко нельзя найти какого-либо атомного отношения между количествами составляющих веществ, так что изоморфные смешения должно отнести к разряду **неопределенных химических соединений**, потому что здесь может образоваться совершенно однородное вещество, в котором нельзя наблюдать, как и в растворах, определенного отношения или состава, определяемого законами кратных отношений и паев. [1] Если к сернокалиевой соли прибавить вместо серноглиноземной соли серномагнезиальной соли, то при испарении раствора также выделится двойная соль (стр. 142) $K^2MgS^2O^8 6H^2O$, но в такой двойной соли и отношение составных частей по количеству металлов и кислорода (в квасцах на 2 атома металла два раза группа SO^4, а здесь на три пая металлов) и кристаллическая форма, и количество кристаллизационной воды совсем другие, чем для квасцов, и такая двойная соль с квасцами вовсе не изоморфна и не способна с ними образовать изоморфной кристаллической смеси. Из этого должно заключить, что глинозем и магнезия, хотя и сходны между собою, однако не изоморфны и хотя они дают отчасти подобные двойные соли, но эти последние не сходственны между собою в атомном отношении. Это и выражается в химической формуле тем, что глинозем или окись алюминия представляется составленною из двух паев металла и трех паев кислорода, тогда как магнезия содержит один пай металла и один пай кислорода. Двойная соль магнезии и кали $K^2SO^4MgSO^4 6H^2O$ образована соединением пайных количеств обеих окисей, так что одна частица серномагнезиальной соли соединена здесь с одною частицею сернокалиевой соли; здесь будет та разница от квасцов, что в этих последних на 2 пая серной кислоты $2H^2SO^4$ находится 1 пай калия, тогда как в этой соли находится на 2 пая элементов серной кислоты уже 2 пая калия. Таким образом, если бы мы получили из данного металла сернокислую

[1] Этот предмет однако требует более полной разработки. При изоморфном смешении в хорошо образованных кристаллах часто замечается атомное отношение составных начал. Вероятно этот случай неопределенных соединений подходит под те общие законы, которые управляют образованием сплавов и кремнеземистых соединений, о чем будет речь в следующих главах.

соль, смешали бы ее с сернокалиевою солью и получили двойную соль, то по составу этой соли до некоторой степени можно было бы судить об аналогии данного металла с алюминием или магнием или об отсутствии такой аналогии. Представим себе, что металл оказался бы сходным с магнием, тогда мы можем убедиться в справедливости этого заключения следующим образом: возьмем сернокислую соль этого металла и смешаем раствор ее с сернокислою солью магнезии. При испарении может выделиться изоморфная смесь, заключающая в себе соль взятого металла и соль магния. Если это случится, то данный металл представляет несомненное сходство с магнием. Таков, например, в действительности глиций или бериллий: он не образует квасцов, а образует с сернокалиевою солью двойную соль, составленную совершенно подобно тому, как составлена соответственная магнезиальная соль. Мы уже видели в предшествующей главе, что весь характер бериллия и его соединений оправдывает то сходство его с магнием, которое может быть указано и посредством изоморфизма, и мы увидим впоследствии, что в огромном большинстве случаев сходственные по характеру элементы в сходно-составленных своих соединениях изоморфны именно таким образом, что представляют не только одинаковую кристаллическую форму, одинаковую степень соединения с кристаллизационною водою, но и способны вместе с тем выделяться из растворов в так называемых изоморфных смесях. Поэтому можем детать из наблюдений над изоморфизмом обратное заключение: **по изоморфизму судить о сходстве атомного состава**, что и составляет один из тех приемов, каким установлен в химии состав очень большого числа химических соединений, как мы увидим не мало тому примеров в дальнейшем изложении. Теперь же мы остановились над этим предметом для того, чтобы иметь право на основании наблюденных случаев изоморфизма отнести некоторые из металлов к разряду сходных с металлами щелочных земель. При том некоторые из таких металлов более приближаются по свойствам к магнию, другие к барию, как к двум более известным крайним членам группы щелочноземельных металлов. В особенности значительное число металлов в соответственных своих окислах представляет сходство с магнезией и магнезиальными соединениями. Над этими-то металлами мы прежде всего и остановимся Сперва укажем на те, которые представляют несомненное и совершенно явственное сходство с магнием (Zn, Cd), потом на те, у которых сходство более отдаленное (Cu в солях окиси, Fe, Mn, Co, Ni в солях закиси), а впоследствии уже перейдем к таким металлам, которые представляют преимущественно сходство с барием (Pb).

Глава VIII

Аналоги железа: кобальт, никкель, марганец, хром (и уран)

Стр. 376—381

Но когда мы получаем $FeCl^2 4H^2O$, не имеем ли мы соединений стадии $FeCl^3H^4(HO)^4$, следовательно стадии FeX^{10}, или Fe^2O^{10}? Если соединений стадии Fe^2O^6 мы знаем немного и те непрочны, не вправе ли мы думать, что в стадиях еще высших

будет еще менее число возможных, постоянных при обычных условиях соединений и что эти соединения будут еще менее прочны? А таковыми и представляются нам соединения с кристаллизационною водою и с аммиаком. Им не соответствует окислов, хлорных и т. п. соединений, но это не устраняет возможности существования мало прочных соединений, отвечающих определенному высшему типу, как соединения закиси или окиси отвечают типу низшей стадии. При рассмотрении аммиачных соединений кобальта, я старался привести некоторые доказательства этого положения, сравнивая разные соединения с водою и аммиаком, которые указывают на постоянство в содержании частиц этих веществ в известных типах солей. Для подтверждения припомним еще следующие факты. Окислы магнезиальной группы дают, как нам известно, изоморфный ряд солей состава $RSO^4 7H^2O$, а в двойных солях этих же металлов содержится только 6 паев воды, например, $RSO^4K^2SO^4 6H^2O$, при чем соль K^2SO^4 ясно заменила пай воды. Медный купорос кристаллизуется в синих кристаллах $CuSO^4 5H^2O$ и получен при высушивании в виде зеленой соли с 2-мя и бесцветной соли с 1 паем воды, теряющимся выше 220°. Безводный медный купорос поглощает или 5 паев воды, или 5 паев аммиака, образуя синее соединение, как наблюдал Г. Розе. Берцелиус анализировал соединение $CuSO^4H^2O4NH^3$, получающееся при осаждении спиртом крепкого раствора купороса, к которому прибавлено столько аммиака, чтобы осадок окиси вполне растворился. Нагревая эту соль, получили зеленую $CuSO^4 2NH^3$, а при 205° Грем получил $CuSO^4NH^3$, совершенно как соединения с $2H^2O$ и H^2O. Зеленое соединение $CuSO^4 2NH^3$ притягивает на воздухе влагу и дает опять голубую соль $CuSO^4 2NH^4 3H^2O$. Итак имеем соединения синего цвета и общего состава $CuSO^4X^{10}$, где X^{10} или $= 5H^2O$, или $= 5NH^3$, или $= H^2O4NH^3$, или $= 2NH^3 3H^2O$; [1] здесь H^2O и NH^3 заменяют друг друга совершенно в роде того, как в углеводородах можно заменять водород хлором. Эти степени соединения меди выражают тип не существующей в свободном виде стадии CuX^{12}, или окисла Cu^2O^{12}, как соль K^2MnO^4 отвечает неизвестной окиси Mn^2O^6 или стадии MnX^6. Этой стадии меди свойст: ен синий цвет, как солям марганцовой кислоты красный, а марганцовистой—зеленый. Для полноты развития всего этого вопроса следовало бы изучить соотношение между пределами соединения разных степеней окисления с водою и постараться получить различные другие соединения тех же типов, заменяя, например H^2O—NH^3—HCl солями, кислотами, основаниями. Вероятно, что те силы, на счет которых происходят основные, двойные и кислые соли, сходственны с теми, на счет которых образуются соединения с кристаллизационною водою и аммиаком, и тогда в количестве кристаллизационной воды и **кристаллизационного аммиака**, присоединяющихся к таким солям, должна быть некоторая связь с содержанием тех же веществ в средних солях. Должно заметить сверх того, что в настоящее время понятия о количестве присоединяющейся воды и аммиака не связывались ни между собою, ни с представлением о пределе соединений, сведения об этих соединениях были чисто эмпирическими, никакого предугадывания или обобщения в отношении их не было выставлено.

Эти виды непрочных соединений считаются даже большинством исследователей как особый класс, так называемых, **частичных** или **молекулярных соединений**. Их предполагают составленными простым сопоставлением целых частиц в одно непрочное целое, не переходящее в пар и неспособное к самостоятельным реакциям. Конечно нельзя соединения с кристаллизационною водою считать столь же прочными, как большинство обыкновенных соединений, но и эти послед-

[1] Прежние исследователи не могли заметить выставленного здесь замещения, потому что не прилагали к объяснению химических соединений проводимого мною понятия о стадиях или пределе и потому что многие употребляли старые паи, Cu = = 31,7, O = 8, H = 1, S = 16. Тогда медный купорос $CuSO^4 5H^2O$ оказывался не соответственным с $CuSO^4HO2NH^3$, $(CuSO^4)^2(NH^3)^5$, $CuSO^4 3HONH^3$, а этими формулами и должно изобразить названные в тексте соединения. Так они изображены, напр., в известном сочинении L. Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, 5 Aufl., III—422, 423. Выставленное мною здесь представление о соотношении между содержанием аммиака и воды и о качестве сил, управляющих такого рода образованиями, а также и факты, подтверждающие эти соображения, сообщены в мартовском заседании химического Общества 1870 г. и поставлены в связи с пределом и замещениями углеродных соединений.

ние обладают разной степенью прочности. В стадии окиси RX^3 все металлы группы железа дают непрочные соединения; соединения окиси меди и даже окиси серебра также не прочны, перекиси серебра, натрия, бария также не прочны, и нашатырь, испаряясь, разлагается, но это не мешает им быть таким же родом соединений, как и более прочные при нагревании соединения, отвечающие FeO, Cu^2O, NH^3 и мн. др. Никто не станет выставлять различия в прочности $Ba(HO)^2$ от $Ca(HO)^2$ или $Mg(HO)^2$, как признак, по которому можно было бы гидрат бария считать иным родом соединений, чем гидрат кальция или магния. Поэтому непрочность соединений, отвечающих стадии кристаллизационных соединений, нельзя выставить причиной для их особливого рассмотрения. Это соединение того же сорта, как и все прочие. Силы, действующие энергично при образовании Cu^2X^2, действуют слабее при соединении с новым количеством X^2, но природа их та же самая. Вот **пример**, это ясно подтверждающий. Уксусная кислота $C^2H^4O^2$ с водою H^2O дает гидрат, более плотный (1,07), чем составные части (вода 1,00, уксусная кислота 1,06), но соединение мало прочно, при перегонке вода отделяется. Таково же соединение щавелевой кислоты с кристаллизационною водою $C^2H^2O^4 2H^2O$. Эти два соединения легко предугадываются, если исходить из углеводорода C^2H^6, в котором можно замещать, как мы знаем, водород последовательно хлором и водяным остатком. Первое замещение $C^2H^5(HO)$ — прочно, это обыкновенный спирт, второе $C^2H^4(HO)^2$ также перегоняется без изменения, но может разлагаться уже на H^2O и C^2H^4O (окись этилена или алдегид), кипит оно около 197°, тогда как первый гидрат при 78°, разность около 100°. [1] Соединение $C^2H^3(HO)^3$ будет третий продукт такого замещения, он должен кипеть около 300°, но этой температуры не выдерживает — разлагается на H^2O и $C^2H^4O^2$, где остался только один водяной остаток, а другой пай кислорода находится в том же состоянии, в каком в C^2H^4O. На это есть и доказательство. Гликоль $C^2H^4(HO)^2$ кипит при 197° и дает воду и окись этилена, кипящую при 13° (алдегид, ее изомер при 21°), следовательно продукт, выделившийся при распадении гидрата, кипит на 184° ниже, чем гидрат $C^2H^3(HO)^3$. Так точно и гидрат $C^2H^3(HO)^3$, долженствующий кипеть около 300°, распадается на воду и продукт $C^2H^4O^2$, кипящий при 117°, то есть около на 183° ниже, чем гидрат $C^2H^3(HO)^3$. Но этот гидрат раньше перегонки распадается. Еще меньше можно ждать постоянства от следующих гидратов: $C^2H^2(HO)^4$, этот также распадается на воду и гидрат (в нем два водяных остатка), называемый гликолевою кислотою $C^2H^2O(HO)^2 = C^2H^4O^3$.

Следующий продукт замещения будет $C^2H(HO)^5$, он распадается на воду H^2O и глиоксалевую кислоту $C^4H^4O^4$ (три водяных остатка). Последний гидрат, долженствующий получаться из C^2H^6, имеет состав $C^2(HO)^6$ — это и есть кристаллическое соединение щавелевой кислоты $C^2H^2O^4$ (два водных остатка) с водою $2H^2O$, о котором говорено выше. [2] Гидрат $C^2(HO)^6 = C^2H^2O^4 2H^2O$ должен бы кипеть, судя по вышесказанному, около 600° (потому что гидрат $C^2H^4H^2O^2$ кипит около 200°, а замена 4-х H — четырьмя водными остатками повысит температуру кипения на 400°). Этой температуры он не выдерживает, а распадается на воду $2H^2O$ и гидрат $C^2O^2(HO)^2$, который сам еще способен выделять воду. [3] Но не останавливаясь на дальнейших соображениях, относящихся сюда, заметим, что образование гидратов или соединений с кристаллизационною водою уксусной и щавелевой кислот нашло здесь точное объяснение, что мы и хотели доказать, утверждая, что соединения с кристаллизационною водою управляются такими же силами, какие ведут к образованию других сложных тел а легкое выделение кристаллизацион-

[1] Такова же почти для C^3H^3 (кипит гораздо ниже 0°), $C^2H^7(HO)$ — кипит при 95°, $C^3H^6(HO)^2$ при 188° и $C^3H^5(HO)^3$ (глицерин) кипит при 290°, как показали мои определения. Замена H—HO возвышает температуру кипения около на 100°.

[2] Такое объяснение для гидрата щавелевой кислоты, развиваемое давно мною на лекциях, находится, как я потом узнал, в недавно вышедшем сочинении Иенского профессора A. Geuther, Lehrbuch der Chemie 1869, стр. 175, 176, но однако он не доказал его и не приложил этого воззрения ни к промежуточным соединениям, ни к действительным явлениям окисления спирта, которые с особою подробностью разобраны Дебусом и Соколовым.

[3] Судя по аналогии, $C^2H^2O^4$ должна кипеть около 230°, но она и этого жара не выдерживает.

ной воды есть только особенность совершенно частного свойства, а не главнейший родовой признак. Заметим при этом, что все вышеуказанные гидраты C^2X^6 или продукты их распадения получены действительно при окислении первого гидрата $C^2H^5(HO)$ или обыкновенного спирта азотною кислотою. [1]

Сверх того заметим, что C^2H^6 соответствуют C^2H^5Cl, $C^2H^4Cl^2$, $C^2H^3Cl^3$..., C^2Cl^6, которые действительно отвечают указанным выше гидратам, если принять во внимание возможные здесь (I—566) случаи изомерии. Так при действии солей и пр. из хлористого этилена $C^2H^4Cl^2$ получается гидрат $C^2H^4(HO)^2$ или алдегид C^2H^4O, а из $C^2H^3Cl^3$ — уксусная кислота. Это показывает, что в указанных здесь отношениях существует не одно арифметическое сближение, а действительное, подтверждаемое реакциями, выражение истинных химических отношений. А потому такое непрочное соединение, как соединение щавелевой кислоты с водою, для нас есть такой же гидрат, как и $C^2H^6(HO)$ с тою особенностью, что этот последний улетучивается без разложения (но в жару и он разлагается), тогда как гидрат $C^2(HO)^6$ мало прочен и в пар не переходит.

Наиболее ясно подтверждается вышеизложенное тем, что последовательное проведение выставляемого мною замещения $NH^3—H^2O$ (или H—HO—NH^2) объясняет **способность** вышеупомянутых тел **соединяться не только с водою, но и с аммиаком**. Мы видели, что C^2H^4O (алдегид, окись этилена) есть гидрат $C^2H^4(HO)^2$ без воды. Прямо с водою алдегид и не соединяется, но он легко соединяется с аммиаком, образуя $C^2H^4ONH^3$. Алдегид получится чрез отнятие воды и в нем не утратилась способность к соединениям: он соединяется с H^2, с O, с NH^3 и со множеством других тел. Один пай воды способен здесь замениться NH^3 или H^2, потому что это эквивалентные частицы: HH—H(HO)—H(NH^2). Из гидрата $C^2H^3(HO)^3$ получается уксусная кислота $C^2H^4O^2$ выделением H^2O, но она, как одноосновная кислота, соединяется с NH^3, образуя среднюю соль $C^2H^4O^2NH^3$. Эту последнюю мы представляем, как соль аммония $C^2H^3(NH^4)O^2$, считаем ее не молекулярным соединением, а сходным со всеми другими солями, хотя она и разрушается при нагревании, образуя воду и амид $C^2H^3O(NH^2)$. Важнее же всего заметить нам, что из гидратов $C^2H^3(HO)^3$, $C^2H^2(HO)^4$ и $C^2H(HO)^5$ выделяется *пай воды* и происходят кислоты $C^2H^4O^2$, $C^2H^4O^3$, $C^2H^4O^4$ *одноосновные*, а потому способные соединяться с *одним паем аммиака*, тогда как из гидрата $C^2(HO)^6$ происходит щавелевая кислота $C^2H^2O^4$ выделением *двух паев воды*, и она *двуосновна*, то есть способна соединяться с *двумя паями аммиака*. Ясно, что потерянная вода заменяется аммиаком, та сила, которою при $C^2H^2O^4$ удерживается $2H^2O$, определяет и способность удерживать $2NH^3$. Притом это дает и простейшее, осязательное объяснение основности упомянутых кислот.

Что сказано здесь о производных C^2H^6, то применимо и к производным других углеводородов, то справедливо и для соединений других элементов. Я думаю, что SO^3 соединяется с H^2O и с $2H^2O$ по тем же причинам, по которым и с NH^3, и с $2NH^3$, полагаю далее, что образование амидов (I—420) из гидратов состоит в том, что аммиак действительно заменяет воду (или HO—NH^2), потому что гидрат + аммиак — — вода = амиду и т. д. Привел же я пример, подтверждающий проводимое здесь начало, из ряда углеродистых веществ по той причине, что сведения об этом роде тел многочисленнее и наиболее ясны, как это видно из знакомства с современным состоянием этой части химии.

Из сказанного можно уже вывести следующее заключение: так называемые частичные соединения, например, соединения с кристаллизационною водою, образуются на счет тех же самых сил, какие управляют образованием других химических соединений, потому что последовательное применение таких начал замещения, какие объясняют образование обыкновенных химических соединений, одинаково применимо и для понимания соединений с кристаллизационною водою, и для объяснения способности давать соли, и для определения количества аммиака,

---

[1] Вышеприведенное сопоставление ясно показывает, что углерод сам по себе есть элемент кислотный, его высшие гидраты суть кислоты. Если низшие C^2H^5HO и $C^2H^4(HO)^2$ суть спирты, имеют значит отчасти основной характер, то это зависит от содержания большого количества водорода. Гидрат $C^6H^5(HO)$ уже мало заключает водорода, и он уже обладает слабыми спиртовыми свойствами, в нем проявляются уже кислотные. Это есть фенол или феновая кислота (I—581).

способного соединяться с телом, равно как и для понимания образования обыкновенных гидратов.

Обратим внимание на ту щавелевую кислоту, о которой здесь вновь упоминается. Ей соответствует гидрат $C^2H^6O^6$, ее ангидрид должен иметь состав C^2O^3. Это все аналоги из стадии окиси железа и сходных с ним. Мы знаем гидраты $Fe^2H^6O^6 = Fe^2O^3 3H^2O$, также $Fe^2H^2O^4 = Fe^2O^3H^2O$ и ангидрид Fe^2O^3 и то же для других металлов. Но в щавелевой кислоте $C^2H^2O^4$ водород легко заменяется металлами, в гидратах окиси железа с трудом; хотя C^2FeO^4 соответствует магнитной окиси $=Fe^2FeO^4$, однако подобие состава здесь не вызывает подобия в реакциях, физических свойствах и т. п. Скорее щавелевая кислота подобна железной, хромовой и марганцовой, по реакциям по крайней мере. Но тогда должно признать, что Fe или Cr аналогично C^2, а следовательно должно было бы заключить, что атом Fe или Cr действует в образовании кислоты, как два атома углерода, а потому, если можно так выразиться, железо и хром кислотнее углерода. Однако, сличая Fe^2O^3 с C^2O^3, видим прямо противоположное, железо более основный, углерод (как и сера) более кислотный элемент, чем железо и его аналоги. Очевидно из этого сравнения, как много влияют на свойство соединения и формы соединения (состояние стадии) и основной характер элемента. Иметь в виду и изучить эти две причины, обусловливающие главнейшие свойства соединений, составляет первую обязанность при знакомстве с химией.

В этом сочинении я и стараюсь провести указанные начала. K^2O как основание энергичнее CaO или Cr^2O^3 не только потому, что в них металлы разной энергии, не только от того, что расстояние атомов некоторых из соответственных соединений этих металлов различно; но и от того, что они находятся в разных стадиях соединения. В K^2O меньше кислорода, чем в Ca^2O^2, и если бы нам была известна Ca^2O, то она может быть была бы энергичнее Na^2O и т. п. Причины, влияющие на характер сложного тела, гораздо многочисленнее, чем может казаться с первого раза. По этой же причине Fe^2O^3 менее энергичное основание, чем FeO или Fe^2O^2. Но при равенстве атомного состава, при одинаковости стадии — характер соединения определяется конечно качеством содержащихся в нем элементов. Так энергичность BaO сравнительно с CaO или MgO зависит от природного различия Ba от Ca и Mg и связано, как мы старались показать в прошлой главе, с механическим строением самых соединений. Слабо притягиваясь друг к другу, занимая потому больший объем, атомы бария доступнее атомам других простых тел, чем Ca или Mg. Вот в этом-то смысле весьма поучителен переход хрома к сере. В этом отношении весьма важно заметить, что хром имеет гораздо меньший объем ($^{52}/_{7} = 7{,}4$), чем сера ($^{32}/_{2} = 16$) в свободном состоянии, а между тем соответственные соединения серы имеют меньший частичный объем, чем те же соединения хрома, например, CrO^2Cl^2 имеет объем $155 : 1{,}71 = 91$, а SO^2Cl^2 объем $135 : 1{,}66 = 81$; объем $K^2CrO^4 = 194 : 2{,}7 = 72$, а для $K^2SO^4 = 174 : 2{,}66 = 65$.[1] Соли хромовой кислоты имеют почти тот же уд. вес, как и соли серной, например, $MgCrO^4 7H^2O$ — 1,75, как и $MgSO^4 7H^2O$, а как пай хрома более чем серы, то объем хромовых соединений более чем серных. Для хрома значит происходит меньшее сжатие, чем для серы — ясный признак меньшей относительной энергии.

Глава X

Окисленные соединения серы

Стр. 462—470

Неравномерность кипения серной кислоты происходит от того, что перегонка серной кислоты зависит не от простого ее кипения, но сопровождается полным ее разложением. **Серная кислота** в сущ-

[1] Для безводных кислот отношение обратное. CrO^3 имеет объем $100 : 2{,}7 = 37$, SO^3 объем $= 80 : 1{,}9 = 42$, оттого может быть такая разность в энергичности этих ангидридов, а может быть и наблюдения здесь не совершенно точны.

ности **не летуча**, и, при так называемой температуре кипения ее, она разлагается на свой ангидрид и воду; ее температура кипения есть не что иное, как температура разложения. Продукты этого разложения суть серный ангидрид и вода, — вещества, кипящие гораздо ниже температуры разложения серной кислоты. В парах серной кислоты уже не заключается гидрата, а в отдельности — серный ангидрид и вода; но в приемнике, т. е. при охлаждении, эти элементы вновь соединяются и образуют вновь гидрат. Порывистость при перегонке серной кислоты зависит именно от того, что при 320° развиваются пары воды, кипящие при 100°, и серный ангидрид, кипящий при 46°, и потому малое количество паров занимает сразу большой объем, так как образуются, собственно говоря, перегретые пары продуктов разложения. Такое заключение о процессе перегонки серной кислоты можно вывести на основании наблюдений Бино над плотностью паров серной кислоты. Эта плотность, отнесенная к водороду, оказывается вдвое меньше той плотности, какую должна бы иметь серная кислота по своему частичному весу H^2SO^4, а именно, она должна была бы иметь плотность 49, а наблюденная плотность ее равна 24,5 (принимая плотность водорода = 1). Сверх того Мариньяк сделал весьма замечательное наблюдение относительно перегонки серной кислоты, он показал, что в перегоняемой порции серной кислоты заключается меньше элементов воды, чем в той порции, которая остается от перегонки. Это объясняется весьма просто тем, что при перегонке серная кислота разлагается, но часть воды, происходящей чрез ее разложение, удерживается остальною массою серной кислоты, а потому в дистиллате получится в действительности смесь серной кислоты с SO^3, т. е. дымящаяся серная кислота. Повторяя перегонку несколько раз над первою порциею дистиллата, можно получить довольно явственную дымящую серную кислоту. Можно составить себе убеждение в справедливости вышеприведенного объяснения перегонки серной кислоты еще и на основании того обстоятельства, что сама серная кислота H^2SO^4 не испаряется на воздухе, не имеет давления паров при обыкновенных и даже несколько возвышенных температурах, тогда как даже ртуть при этих температурах оказывает ясно наблюдаемое давление паров, хотя ртуть и представляет температуру кипения, весьма близкую к температуре перегонки серной кислоты. Таким образом перегонка серной кислоты совершенно сходственна с перегонкою аммониакальных солей, например, нашатыря, который, перегоняясь, также разлагается на элементы, из которых может при охлаждении вновь образоваться.

Очевидно, значит, что и при сгущении серной кислоты, когда мы думаем удалить из нее последние следы воды, мы удаляем и некоторое количество серного ангидрида, а потому не получаем в остатке гидрата H^2SO^4, а его смешение с небольшим количеством воды. Мариньяк показал, что при этом в действительности удерживается еще около $1^1/_2$ процента воды, что соответствует мало вероятной формуле $H^2O12H^2SO^4$. [1] Таким образом сгущенная кислота не есть собственно

[1] То есть показывает, что это есть неопределенное химическое соединение.

гидрат H^2SO^4, а содержит избыток воды. Для получения действительного, определенного гидрата H^2SO^4 должно сильно сгущенную и возможно чистую кислоту сильно охлаждать (лучше еще предварительно прибавить малое количество серного ангидрида, потому что H^2SO^4 с небольшою подмесью воды не замерзает даже при —80°). Серная кислота, содержащая $1^1/_2$ процента воды, застывает при —35°, а H^2SO^4 чистая около 0°, а потому из сгущенной серной кислоты сперва кристаллизуется нормальная. Повторяя несколько раз замораживание и отливая незастывшую часть, можно получить чистый **нормальный гидрат** H^2SO^4, который плавится при +10°. Замечательно, что несколько процентов воды, подмешанные к нему, значительно понижают температуру замерзания. Нормальная кислота H^2SO^4 при 0° имеет плотность 1,854, а при 24°—1,834. Она не дымит при обыкновенной температуре, то есть не выделяет ясных паров серного ангидрида, но при 40° уже отделяется из нее заметный дым, то есть начинается разложение на SO^3, который улетучивается, и на H^2O, которая поглощается остальною массою серной кислоты, а потому в сухой атмосфере гидрат H^2SO^4 становится слабее, пока не получится с содержанием $1^1/_2$ процентов воды. При 200° разложение значительнее, а при 338° совершается перегонка, и первые порции дистиллата будут дымящей серною кислотою.

Описанные здесь наблюдения Мариньяка показывают разлагаемость H^2SO^4 на H^2O и SO^3 и имеют особый интерес, потому что относятся к телу, давно хорошо известному, и представляют замечательный пример диссоциации для соединения таких тел, как H^2O и SO^3. Здесь то же, что и для воды, при некоторой возвышенной температуре разложение наступает, несмотря на очевидно значительную связь входящих элементов. Поучительность этого примера распадения, то обстоятельство, что этого распадения долгое время и не подозревали, и то, что связь элементов здесь очень значительна — все что позволяет думать, что во множестве случаев мы будем иметь подобное же распадение. [1] Оттого то все факты, сюда относящиеся, приобретают особый интерес. Потому то и наблюдения Диттмара и Фаундлера, при всей их неполноте, заслуживают внимания. Они показали, что при понижении и возвышении давления разложение гидрата совершенно такое же, как и при нагревании в обыкновенных условиях. Диттмар производил отгонку при давлениях, изменяющихся от 30 до 2140 миллиметров (ртутного столба), и нашел, что состав

[1] Здесь не излишне заметить, что вообразимо подобное распадение и при переходе из твердого состояния в жидкое — часть вещества перейдет в жидкость — другая останется твердою, если и взято химически однородное вещество, точно так, как часть SO^3 из H^2SO^4 выделяется, а H^2O разбавляет остаток и остается при нем. Оттого, может быть, некоторые тела не могут быть легко получены в чистом виде. Кристаллизация еще не есть доказательство абсолютной чистоты. Не оттого ли замечаются неточности в законе Прута (глава 6)? Растворение твердых тел в воде не есть ли более развитая форма того же явления? Можно представить себе, что растворенное тело и вода дают непрочное, неопределенное тело (таковы соединения с кристаллизационною водою), которое, нагреваясь, распадается и выделяет твердое тело (как здесь SO^3) — в растворе мы получаем воду и часть неизменившегося соединения. Поэтому пределом для растворов должны служить определенные соединения растворителя и растворенного тела. Такое же заключение вытекает из всего знакомства с растворами (часть I, глава 4-я). Вопросы этого рода, давно обратившие на себя мое внимание, кажутся мне столь важными для всего плана химических знаний, что несмотря на несовершенство высказываемых мною предложений, считаю необходимым обратить на них внимание исследователей и потому в дальнейшем изложении возвращусь к ним еще не раз, как делал то уже ранее.

остатка почти не меняется, а именно в нем он нашел от 99,2 до 98,2% нормального гидрата, хотя при 30 мм температура перегонки около 210°, а при 2140 мм она = 382°. При этом замечено важное для практики обстоятельство, что перегонка серной кислоты под давлением двух атмосфер идет чрезвычайно спокойно. Фаундлер пропускал струю сухого воздуха чрез гидраты H^2SO^4, $H^2SO^4H^2O$, $H^2SO^42H^2O$ и т. д. притом при разных температурах и столь долго, что остаток представлял постоянный состав, то есть до тех пор, пока вода более уже не выделяется. Состав остатка при разных температурах был разный, но перемена в нем не велика, так что в 100 частях остатка оставалось около 0,005 T частей воды, если T означает температуру. Так при 98° в остатке было 0,5% воды, при 200°—1,1% воды, при 240°—1,2%, при 280° — 1,3%, при 300° — 1,5%, при 317° — 1,6% воды, и тогда происходила перегонка. Эти данные показывают, что остаток не имеет постоянства состава и что при высших температурах в нем больше воды, чем при низших, а это последнее указывает на то, что этот избыток воды происходит не от увеличения способности притягивать воду (при повышении температуры напротив того она легче выделяется от серной кислоты), а от разложения этого гидрата. Явление представляется яснее всего в следующем виде. Сперва имеем соединение H^2SO^4 с H^2O. Его нагреваем и пропускаем воздух: H^2SO^4 не летуча, а H^2O улетучивается, а потому в остатке должна содержаться вся H^2SO^4, а воздух должен удалять пары воды, потому что между H^2SO^4 и H^2O химическая связь столь же невелика, как и у других растворов. Высказанное справедливо, пока H^2SO^4 не разлагается. Если бы этот гидрат не разлагался, остаток должен бы иметь состав H^2SO^4. При обыкновенной температуре он таков и есть. Но если температуру возвысить до того, чтобы часть H^2SO^4 разложилась на H^2O и SO^3, тогда по истечении некоторого времени в жидкости будет некоторая доля трех тел H^2SO^4, H^2O и SO^3. Если H^2O много, то она будет уноситься воздухом, пока с уменьшением ее количества не начнется разложение, но когда оно начнется, будут уходить и пары SO^3, но они тотчас встретят пары H^2O и образуют H^2SO^4, если (при обыкновенном давлении) температура не достигла 317°, т. е. той температуры, при которой SO^3 не соединяется уже с H^2O. Образовавшаяся в парах H^2SO^4, как тело не летучее, тотчас падает обратно в жидкость, а потому перегонки тогда не будет, вес остатка не изменяется, и в его составе останется более воды, чем при низшей температуре, то есть получится известное непрочное равновесие — сколько испаряется веществ, столько и будет сгущаться. Так, мне кажется, естественнее всего изъяснить эти сложные отношения. Это объяснение предполагает, 1) что H^2SO^4 не летуча, 2) что при обыкновенном давлении пары H^2O и SO^3 при 320° совершенно не соединяются между собою и не отделяют тепло и 3) что при температурах от 30° до 320° H^2SO^4 распадается уже на SO^3 и H^2O, расходуя при том известное количество тепла.

Заметим еще, что Гмелин и Гесс раньше Мариньяка наблюдали, что при медленной перегонке сгущенной серной кислоты получается в перегонке дымящая серная кислота, а в остатке скопляется водная кислота. Родилось даже предположение, что при этом $4H^2SO^4$ распадается на $H^2SO^4H^2O$ и $(H^2SO^4)^2SO^3$. Можно ожидать от дальнейшего исследования явлений распадения серной кислоты много интересных для химии подробных данных.

Относительно серной кислоты должно заметить, что она **очищается** от большинства подмесей перегонкою, если будут отброшены первые и последние порции перегонки. В первых будут окислы азота, HCl и т. п., а в последних трудно летучие примеси. От окислов азота ее можно вполне освободить, нагревая с углем, который превращает их в улетучивающиеся газы, а от мышьяка очищается серная кислота нагреванием с перекисью марганца, а потом перегонкою. При этом MnO^2 окисляет весь мышьяк в нелетучую мышьяковую кислоту. Без предварительного окисления он остается отчасти в виде летучей мышьяковистой кислоты и может переходить в дистиллат. Можно также изгонять мышьяк, восстановляя сперва мышьяковую кислоту в мышьяковистую, а потом пропуская при нагревании хлористый водород. Он с As^2O^3 дает легко летучий $AsCl^3$, который тогда и улетучивается.

В сгущенном виде серная кислота носит в практике название **купоросного масла,** потому что получалась долгое время из железного

купороса (как было описано на стр. 456) и потому что имеет маслообразный вид, переливается из одного сосуда в другой толстою, сравнительно малоподвижною струею, как большинство маслообразных веществ, и в этом отношении ясно отличается от таких жидкостей, как вода, спирт, эфир и тому подобных, представляющих гораздо большую подвижность частиц. Из свойств ее прежде всего должно обратить внимание на способность к образованию многих соединений. Мы знаем уже, что она соединяется с своим ангидридом и с сернокислыми солями щелочных металлов и образует при этом двусерносоли, знаем также, что она растворяется в воде и образует особые, более или менее постоянные соединения (часть I-я, стр. 156), и вот об этих-то соединениях и водяных растворах считаем нужным сообщить еще некоторые сведения. При смешении серной кислоты с водою выделяется весьма значительное количество тепла. Когда 1 весовая часть серной кислоты H^2SO^4 соединяется с эквивалентным количеством воды (а именно, с 18-ю частями воды на 98 частей серной кислоты, т. е. на 1 грамм серной кислоты 0,184 грамма воды), то выделяется 65 единиц тепла, при соединении с 2-мя паями воды выделяется 95 единиц тепла, при соединении с 3-мя паями воды—112 единиц тепла, при соединении с 4-мя—122, при соединении с 10-ю и более паями воды — 148 единиц тепла. Таким образом первый пай воды, присоединяющийся к одной весовой части серной кислоты, выделяет 65 единиц тепла, второй — 30 единиц тепла, 3-й — 27 единиц тепла, 4-й — 10, 5-й—8 единиц тепла, 10-й и следующие за ним паи, соединяясь с серной кислотой, не выделяют уже почти нисколько тепла. Некоторые из этих соединений могут быть получены и характеризованы, как более или менее определенные химические соединения, а между тем при простом смешении серной кислоты с водою не проявляется никаких признаков образования определенных химических соединений, то есть теплота выделяется и с 1, и с 2-я, и с *n* паев воды. В этом можно видеть подтверждение того заключения, которое выведено было нами при изучении растворов, а именно, что между определенными и неопределенными химическими соединениями нельзя провести какой-либо резкой границы. Можно представить себе смешение серной кислоты с водою следующим образом: серная кислота образует несколько определенных химических соединений с водою; образование этих соединений производит значительное отделение тепла. Образующиеся соединения однако не характеризуются при обыкновенной температуре резкими физическими различиями и смешиваются между собою во всех возможных пропорциях, а потому нет возможности уловить образование некоторых отдельных определенных химических соединений. Нельзя против этого возразить ни тем, что вода, присоединяющаяся к гидрату серной кислоты, легко выделяется, потому что и самая вода гидрата H^2SO^4 при температуре кипения серной кислоты отделяется от ангидрида серной кислоты, нельзя возразить и тем, что этим новым гидратам серной кислоты не соответствует отдельных солей, потому что соединения сернокислых солей с основаниями (основные соли) и водою суть не что иное, как соли таких высших гидратов; например, гипс $CaSO^42H^2O$ отвечает гидрату

$H^2SO^4 2H^2O$ точно так, как глауберова соль отвечает гидрату $H^2SO^4 10H^2O$. В этом смысле нормальный гидрат серной кислоты становится не чем иным как более постоянным химическим соединением воды с серным ангидридом, отвечающим большинству солей серной кислоты; а потому, собственно говоря, должно сказать, как говорили это и прежде, что серный ангидрид SO^3 способен образовать разнообразные определенные химические соединения с водою, т. е. могут существовать соединения $(H^2O)^n$ $(SO^3)^m$. Нормальная серная кислота, или гидрат, представляет соединение, в котором $m = n = 1$, дымящаяся серная кислота представляет такие соединения, в которых n меньше m, а растворы серной кислоты в воде содержат такие соединения, в которых n больше m. Ни для выделения тепла, ни для сжатия, сопровождающего образование этих разных гидратов, не замечается особо резкого перерыва, соответствующего нормальному гидрату. Если же мы будем рассматривать этот последний H^2SO^4, как исходный пункт для образования всех других соединений серного ангидрида с водою, то дымящуюся серную кислоту должно будет рассматривать как соединение этого гидрата с серным ангидридом и различные смешения этих соединений с нормальным гидратом, а водяные растворы, как различные соединения нормального гидрата с водою и взаимные их между собою смешения. Приводимая вслед за этим таблица выражает плотности различных смешений воды с нормальной серной кислотой; при этом не замечается особенно резких изменений в плотности, соответствующих определенным химическим соединениям. Плотность постоянно уменьшается по мере разбавления нормального гидрата водою. Судя по этому, и есть возможность, руководствуясь определением плотности, судить о содержании в водяном растворе нормальной серной кислоты. Сжатие, происходящее при смешении этой последней с водою, достигает весьма значительной величины, а именно равно 10,5% при 0°, при смешении, содержащем около $H^2SO^4 2H^2O$.

Количество гидрата H^2SO^4 в 100 ч. раствора .	5	10	15	20	25	30
Удельный вес раствора при 0°	1,035	1,073	1,112	1,151	1,192	1,232
Изменение удельного веса на 10° Цельсия . .	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	

35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
1,274	1,317	1,362	1,410	1,460	1,514	1,570	1,628	1,688	1,748	1,800	1,830	1,851	1,851
0,007				0,008				0,009				0,0096	

Эти данные принадлежат Бино. Хотя они и недостаточно подробны, однако довольно согласны с новейшими данными. Так, например, по ним следует, что кислота с 88,2% H^2SO^4 по этой таблице должна иметь при 0° уд. вес 1,8255, а при 19°,5 уд. вес 1,8079. По наблюдениям Кремерса такая кислота имеет уд. вес 1,8075. Так как новые наблюдения менее полны, чем Бино, то мы и привели его данные. Для практических целей почерпаем из его же наблюдений таблицу для показаний ареометра Бомэ.

Градус Бомэ	5	10	20	30	40	50	55	60	65
% H^2SO^4 при 0°	5,1	10,3	21,2	33,6	47,3	61.4	68,9	76,9	87,4
% H^2SO^4 при 15°	5,4	10,9	22,4	34,8	48,4	62,6	70,0	78,0	89,5

Мы говорили уже, что Мариньяк получил нормальный гидрат H^2SO^4, замораживая сгущенную серную кислоту, содержащую, судя по предыдущему, некоторый избыток воды (а именно, около $^1/_{12}$ доли пая воды на 1 пай нормального гидрата). Повторяя несколько раз замораживание крепкой серной кислоты, получили нормальную серную кислоту, имеющую при 0° удельный вес 1,854 и плавящуюся тогда при + 10,5°. Впрочем раз расплавленный этот гидрат не кристаллизуется даже при 0°, а только при гораздо большем понижении температуры или только при погружении кристалла серной кислоты, так что в этом состоянии он подобен до некоторой степени пресыщенным растворам или воде, остающейся в жидком состоянии ниже 0°. При нагревании ее замечается довольно обильное выделение паров серного ангидрида и температура кипения, т. е. разложения ее соответствует 338°. Обыкновенная крепкая серная кислота в 66° Бомэ не застывает ранее — 34° вследствие того, что содержит некоторый избыток воды. Кроме нормального гидрата H^2SO^4 известен еще **другой гидрат**, характеризующийся также способностью кристаллизоваться. Гидрат $H^2SO^4H^2O$ (84,48% нормального гидрата и 15,52% воды) кристаллизуется шестигранными призмами чрезвычайно легко, ранее 0°, а именно около + 8°; при нагревании он разлагается при 210°, разложение кончается при 325°, когда из него получается наиболее сгущенная серная кислота. Упомянутый гидрат, как и нормальный, с избытком снега дает охлаждающую смесь, потому что легко застывает и тем поглощает тепло. Образование гидрата $H^2SO^4H^2O$ всего вероятнее предположить при соединении нормальной серной кислоты с малым количеством воды; а между тем, как нормальная серная кислота, так и первый ее гидрат имеют высокую температуру плавления, а смешение нормальной серной кислоты с самым малым количеством воды имеет самую низкую температуру плавления. Значит существует еще какой-то промежуточный гидрат, может быть имеющий состав $H^2O2H^2SO^4$, которого температура плавления чрезвычайно низка. Таким образом в этом, как и в других явлениях растворения, мы встречаемся с целым рядом фактов, в настоящее время необъяснимых для нас, потому что мы не обладаем сколько-либо полными сведениями об явлениях растворения. Заметим еще, что по наблюдениям Юра при смешении H^2SO^4 с H^2O происходит наибольшее сжатие (= 10,5%), когда раствор имеет состав $H^2SO^42H^2O$ (=73,13% нормального гидрата). Такой гидрат при 200° теряет один пай воды, но начинает его выделять при 170°. Если серная кислота находится во влажном воздухе, то она притягивает влагу до тех пор, пока на 1 часть H^2SO^4 не поглотится 15 частей H^2O.

Глава XII

Аналоги серы: селен, теллур, молибден и вольфрам

Стр. 549—551

Наблюдение Грема[1] над коллоидальным состоянием вольфрамовой и молибденовой кислот внесли много нового в историю этих веществ. В I-м томе на стр. 19 и 20 были указаны основные признаки коллоидов; мы встретим потом и остановимся подробнее над этими явлениями, описывая кремнезем, а теперь заметим, что соль вольфрамовой кислоты, будучи в слабом растворе смешана с пайным количеством разбавленной соляной кислоты (не лучше ли с уксусною?) и помещена в диализатор, выделяет в воду чрез перепонку всю прибавленную в избытке и свободную соляную кислоту и образовавшуюся из нее соль того основания, с которым в соединении была вольфрамовая кислота, а в диализаторе остается раствор вольфрамовой кислоты. Из ста частей вольфрамовой кислоты остается в диализаторе около восьмидесяти частей этой последней. Раствор обладает горьким вяжущим вкусом и не выделяет студенистой вольфрамовой кислоты ни при кипячении, ни от прибавления кислоты или солей; он также может быть выпарен досуха и тогда представляет стеклообразную массу **коллоидной вольфрамовой кислоты,** плотно пристающую к стенкам сосуда и вполне растворимую опять в воде. Эта растворимость не теряется даже от нагревания до 200°, и только около краснокалильного жара такой остаток становится нерастворимым, выделяя около $2^1/_2\%$ воды. Сухая кислота, растворенная в небольшом количестве воды, образует клейкую массу, совершенно сходную с аравийскою камедью, которая есть один из представителей коллоидальных тел. [2] При содержании 5% ангидрида раствор имеет удельный вес 1,047; при 20% — 1,217, при 50% — 1,80, при 80% — 3,24. Такой же раствор молибденовой кислоты получается при диализе смеси крепкого раствора молибденовонатровой соли с соляной кислотой (образующийся остаток вновь растворяется). Чрез несколько дней вся HCl и NaCl пройдут чрез перепонку, а в диализаторе останется раствор молибденовой кислоты. Он имеет также кислую реакцию и также чрезвычайно постоянен, как и раствор вольфрамовой кислоты; смешение этих растворов со щелочью дает тотчас опять обыкновенные соли вольфрамовой и молибденовой кислот.

Мы не будем здесь еще подробнее входить в рассмотрение того, что вольфрамовая кислота существует в нерастворимой и растворимой форме, потому что подобные явления мы рассмотрим впоследствии (в главе о кремнии), а теперь заметим, что нельзя сомневаться в том, что при переходе обыкновенных вольфрамовых солей в метавольфрамовые соли совершается такое же превращение, как и при переходе самой вольфрамовой кислоты из нерастворимого состояния в растворимое; на это имеются даже положительные доказательства, потому что Шейб-

---

[1] По его наблюдениям студенистые нерастворимые кислоты все (?) могут быть получены в растворимой форме. В первой форме он называет их *гидрогелями*, во второй *гидрозолями*. В этом смысле нельзя думать, что метавольфрамовая кислота есть особое изменение, обыкновенная есть гидрогель, мета—есть гидрозоль вольфрамовой кислоты.

[2] Смесь раствора вольфрамовой кислоты с раствором кремневой кислоты не свертывается при нагревании, хотя сама кремневая кислота свертывается; это зависит вероятно от образования открытой Мариньяком кремневольфрамовой кислоты. Раствор вольфрамовой соли растворяет студенистый кремнезем, как он растворяет студенистую вольфрамовую кислоту, и при испарении выделяет кристаллическую соль кремневольфрамовой кислоты. Такой раствор не осаждается ни от кислот (ясная аналогия с метавольфрамовыми солями), ни от сернистого водорода и соответствует ряду солей и кислоте. В образующихся солях всегда на 12 паев вольфрамового ангидрида находится пай кремневого ангидрида и 8 паев водорода или металла в виде таком же, как в солях, например, кристаллическая калиевая соль имеет состав $K^8W^{12}\ SiO^{42}14H^2O = 4(K^2O)12\,(WO^3)SiO^2 14H^2O$. Известны и кислые соли, где половина металла заменена водородом.

лер еще раньше Грема получил раствор вольфрамовой кислоты посредством разложения метавольфрамовобариевой соли серной кислотой.

Обрабатывая эту соль серной кислотой в определенном количестве, необходимом для осаждения барита, Шейблер получил раствор метавольфрамовой кислоты, которая при 43,75% кислоты имеет удельный вес 1,634, а при 27,61% удельный вес 1,327, т. е. такие же удельные веса, которые соответствуют найденным Гремом. Замечательно, что большинство метавольфрамовых солей и других тяжелых металлов также оказываются растворимыми в воде, как и баритовая соль. Водород здесь как будто тяжелый металл в обыкновенных солях, где соли Ba, Pb и другие нерастворимы и водородная соль (гидрат) нерастворима, а в метавольфрамовых солях и соль водорода, и соли Ba, Pb растворимы.

Глава XIII

Фосфор

Стр. 575—576

Чтобы показать ясным образом то сходство и то различие, какие действительно существуют между энергическими одно- и двуосновными кислотами и фосфорною кислотою, приводим из исследований Томсена следующие числа, выражающие количество тепла, выделяющегося при действии кислот на щелочи в *сильно разбавленных* водою растворах, при чем формула показывает вес в граммах действующих веществ, а число, поставленное после знака равенства (=), выражает *тысячи единиц тепла*, выделяющихся при взаимнодействии взятых веществ. Так, например, $PH^3O^4 + NaHO = 15$ показывает, что водяной раствор 98 граммов ортофосфорной кислоты при смешении с водяным же раствором 40 граммов едкого натра развивает такое количество тепла, что им можно нагреть 15 000 граммов воды от 0° до 1°. Исследования Томсена показали, что большинство одноосновных кислот: азотная, уксусная, галоидные и т. п. кислоты (но HF более, а HCN менее) HR развивают с едким натром следующие количества тепла: $NaHO + 2HR = 14$; $NaHO + HR = 14$; $2NaHO + HR = 14$, то есть, означая чрез n целые числа: $n\,NaHO + HR = 14$ и $NaHO + nHR = 14$, следовательно взаимнодействие происходит здесь только между одною частицею NaHO и 1 частицею кислоты, прочее количество кислоты или щелочи не входит в реакцию. Для двуосновных H^2R'' кислот (серная, сернистая, дитионовая, щавелевая и т. п.) $NaHO + 2H^2R'' = 14$; $NaHO + H^2R'' = 14$; $2NaHO + H^2R'' = 28$; $nNaHO + H^2R'' = 28$. То есть при избытке кислоты ($NaHO + nH^2R''$) отделяется 14 т. единиц тепла, а при избытке щелочи 28. Когда взята фосфорная кислота (но не другая трехосновная; например, лимонная, мышьяковая), тогда явление в общих чертах сходно с предыдущим, а именно (точные цифры): $NaHO + 2H^3PO^4 = 14{,}7$; $NaHO + H^3PO^4 = 14{,}8$; $2NaHO + H^3PO^4 = 27{,}1$; $3NaHO + H^3PO^4 = 34{,}0$; $6NaHO + H^3PO^4 = 35{,}3$ или вообще $NaHO + nH^3PO^4 = 14$ (приблизительно), $nNaHO + H^3PO^4 = 35$, а не 42, что и показывает особенность фосфорной кислоты. Для энергических кислот, когда один пай (23 грамма) натрия (в виде едкого натра) становится на место одного пая (1-го грамма) водорода (с образованием воды и в слабых растворах), выделяется 14 тысяч ед. тепла, и это справедливо для фосфорной, когда в H^3PO^4 один или два Na становятся на место H, но когда Na^3 становится на место H^3, выделяется менее тепла. Это видно будет из следующего сопоставления, ясно выводимого из предыдущих чисел: $H^3PO^4 + NaHO = 14{,}8$; $NaH^2PO^4 + NaHO = 12{,}3$; $Na^2HPO^4 + NaHO = 6{,}9$; $Na^3PO^4 + NaHO$ тепла развивает уже очень мало, о чем можно судить потому, что $Na^3PO^4 + 3NaHO = 1{,}3$, но однако тепло развивается. Должно думать, что предыдущее зависит от следующей причины: когда Na (из NaHO) заменяет H в кислоте (и образуется HNO), тогда всегда выделяется около 14 т. единиц тепла (или может быть более, судя по тому, что замена H в воде Na дает больше тепла, но часть тепла при реакции кислоты со щелочью в водяном растворе не выделяется от того, что часть NaHO не соединяется еще с кислотою, а остается в свободном виде), а при действии на фосфорную кислоту,

некоторая часть NaHO в присутствии большого количества воды остается в виде щелочи, не соединенной с кислотою. Оттого при увеличении массы щелочи еще отделяется тепло, наступает новое замещение Na—H. Значит вода действует разлагающим образом на фосфорнощелочные соли. Когда в слабом растворе смешают $n H^3PO^4$ с $n 3NaHO$ не происходит $n Na^3PO^4$ и $n 3H^2O$, а взаимнодействие этого рода совершается только между $(n—m)$ H^3PO^4 и $(n—m)$ 3NaHO, в результате значит будет смесь растворов $(n—m)$ Na^3PO^4, $m H^3PO^4$ (или вероятнее кислых солей) mNaHO и воды. Оттого то раствор Na^3PO^4 и имеет щелочную реакцию; то же разлагающее действие воды проявляется, но в меньшей мере на Na^2HPO^4, как можно судить и по реакции этой соли, и по количеству тепла, отделяемого NaH^2PO^4 с NaHO. Но когда растворы испаряются или температура понижается, масса разлагающей воды уменьшается, и ее энергия уменьшается — тогда образуются определенные соединения Na^3PO^4 и Na^2HPO^4. Такое объяснение согласно с многими уже известными нам фактами разложения солей водою и показывает, что термохимические исследования в присутствии массы воды не могут служить, как это думает Томсен, для вывода о природе (особенно об основности) кислот, они скорее всего могут разве служить для демонстрации влияния воды на соли, если сведения, добытые эти путем, будут сопоставлены с другими данными относительно солей.

Глава XVI

Алюминий или глиний

Стр. 687—691

Гидрозоль глинозема, т. е. растворимый в воде гидрат глинозема, получен до сих пор двуми способами: Крум приготовил его подобно тому, как Сен-Жиль получил раствор окиси железа (стр. 290). Для этого он приготовил раствор основной уксусноглиноземной соли, т. е. такой, в которой бы содержался возможно больший избыток водной окиси алюминия при возможно малом количестве уксусной кислоты. [1]

Раствор должен быть слабый, т. е. содержать не больше одной части глинозема на 200 частей воды, и если такой раствор нагревать в запаянном сосуде (чтобы уксусная кислота не могла испариться)

---

[1] Он поступал так: смешивал раствор квасцов и свинцового сахара и потом из полученного раствора уксусноглиноземной соли выделял избытки свинца сернистым водородом, а серную кислоту уксуснобаритовою солью, при испарении полученного раствора уксусноглиноземной соли, содержащего около 5% глинозема, получен кристаллический осадок основной уксусноглиноземной соли, состава $Al^2O(C^2H^3O^2)^4$ $2H^2O$; 24 части этой соли он растворяет в смеси 15-ти частей крепкой серной кислоты и 46 воды, потом разбавлял еще 80-ю частями воды, а избыток серной кислоты удалял, прибавлял 44 части углесвинцовой соли, процеживал и пропускал сернистый водород для удаления свинца из раствора, прибавлял уксуснобаритовой соли, и в растворе тогда оставалась основная уксусноглиноземная соль, содержащая около 5% глинозема. Подобный же раствор он получал, нагревая вышеупомянутую основную соль с большим количеством воды в течение нескольких часов. Все дело здесь в том, чтобы получить в растворе возможно чистую основную уксусную соль глинозема и ее нужно, значит, приготовить при посредстве других солей уксусной кислоты и глинозема, потому что непосредственно уксусная кислота растворяет гидрогель глинозема, но при этом не дает в растворе основной соли. Подмесь посторонних солей, как и видно из дальнейшего описания опытов Крума, должна быть избегнута для получения гидрозоля глинозема.

до температуры кипения воды в течение полутора или двух суток, то раствор, повидимому неизменившийся, теряет однако первоначальный вяжущий вкус, свойственный растворам солей глинозема, и на место того появляется чистый кислотный вкус уксуса. В растворе тогда содержится уже не соль, а в отдельности уксусная кислота и гидрозоль глинозема; эти вещества можно разделить, испаряя уксусную кислоту в плоских сосудах при обыкновенной температуре. Разбавив водою, можно даже нагревать раствор и все-таки уксусная кислота улетучивается; а глинозем при тонком слое раствора не выделяется в осадок. Когда прекратится выделение кислых паров, остается раствор гидрозоля глинозема, не действующий на лакмус и совершенно безвкусный. При сгущении он принимает все более и более камедистый вид, а при полном испарении в водяной бане он оставляет некристаллический камедеобразный гидрат, состава $Al^2H^4O^5 = Al^2O^32H^2O$. Малейшее количество щелочей и многих кислот и солей переводит гидрозоль глинозема в гидрогель, т. е. переводит гидрат глинозема из растворимого вида в нерастворимый или, как говорят, свертывает его. Одна часть серной кислоты, смешанной с 1,000 частями воды и с 7,000 частями раствора, свертывает, т. е. превращает в студенистый вид весь глинозем, находящийся в растворе. Выделяющийся тогда гидрогель одинаков с обыкновенным гидратом глинозема $Al(HO)^3$. Свертывание производится также посредством всяких солей серной кислоты с такою же быстротою, как и при посредстве самой серной кислоты; даже вещество, находящееся в слюне, производит то же самое явление. Но соли соляной и азотной кислот производят такое изменение гораздо медленнее. Гидрозоль глинозема не имеет свойства соединяться с красками, и даже гидрозоль, осаждающийся из него при смешивании с красящими растворами, не удерживает (?) красок, что и показывает особенное его строение, которое проявляется и в том, что гидрозоль, выделяющийся в этом случае, имеет вид не студенистого осадка, а сплошной студени, упругой и вязкой. Приготовление гидрозоля глинозема по способу Крума основывается очевидно на разлагающем действии воды на основную уксусноглиноземную соль.

Грем для получения подобного же раствора глинозема употребил раствор его гидрогеля в соляной кислоте, т. е. раствор хлористого алюминия, который способен растворить еще новое количество гидрогеля глинозема, при этом образуется основная соль, вероятно одного из составов $Al(HO)Cl^2$ или $Al(HO)^2Cl$. Такой раствор, помещенный в диализаторе (часть I, стр. 19), при большом разбавлении водою, просачивает чрез перепонку соляную кислоту и оставляет в растворе воды глинозем в виде гидрозоля; но при этом часто получается и гидрогель, т. е. студень, и получающийся раствор даже при содержании двух или трех % глинозема столь легко переходит в гидрогель, что достаточно его перелить из одного сосуда в другой, не смытый предварительно водою, чтобы вся масса его застыла в студень. Но раствор, разбавленный до того, чтобы в нем содержалось не более полупроцента глинозема, можно даже кипятить без свертывания; однако все-

таки по истечении нескольких дней и такой разбавленный раствор сам по себе выделяет гидрогель глинозема. Наиболее замечательная особенность раствора, полученного Гремом, состоит в том, что он свертывается на лакмусовой бумажке и оставляет на ней голубое кольцо, указывающее на щелочной, т. е. основной характер глинозема в таком растворе, и то особенно замечательно, что заменяя в диализаторе основную хлористоводородную соль такою же уксусною солью, получают гидрозоль глинозема, не действующий уже на лакмус. Гремовский гидрозоль дает притом соединения с красками, а потому предполагают даже два растворимых состояния глинозема. Эти интересные отношения гидрозоля глинозема заслуживают более подробного изучения и подтверждения.

Различные состояния, в которых находятся и получены водные соединения глинозема, сходны с таким же различным состоянием гидратов окисей железа и хрома, молибденовой и вольфрамовой кислот, а также и фосфорной кислоты. То, что сказано было при описании изменений этих веществ, относится и к глинозему; причину его изменения нет никакого повода приписать содержанию в них различных безводных окислов и скорее всего можно видеть в том, что эти окислы дают разные степени соединения с водою. Это желательно было бы подтвердить сличением состава высушенных при данной температуре растворимых и обыкновенных гидратов; мы еще не знаем с положительностью, представляют ли они иной состав или тот же. Различное содержание воды, как и различное содержание кислотных элементов, вошедших в соединение, должно влиять на всю природу соединения, на все его основные свойства, и если это не замечается, например, для разных гидратов серной кислоты, то это зависит от того, что мы производим испытание свойств этих разных степеней соединений, переводя их в раствор. Представим же себе, что некоторые вещества тотчас реагируют с избытком воды, тотчас дают с нею одно, избытку воды отвечающее, соединение, а другие или не производят этого, или производят это медленно, и нам будет явственно, что есть возможность различным содержанием воды в разных гидратах объяснить многие различия, замечаемые в таких гидратах. Такое мнение подтверждается тем, что столь аналогические кислоты, как мышьяковая и фосфорная относятся в этом отношении различно; одна легко дает орто-, мета- и пиро-кислоты, а другая при избытке воды дает только одну орто-кислоту; первая в виде ангидрида при накаливании гидрата не получается, тогда как вторая легко вступает в такое разложение. Следовательно, безводные окиси уже сами к воде относятся иначе, и эта разность отношений, проявляющаяся даже в первом соединении с водою, конечно для разных окислов может возрастать еще в большей мере при соединении с новыми количествами воды. Одни окислы дают определенные постоянные соединения, всегда одни и те же, другие при разном количестве встречающейся воды дают разные гидраты; но последние будут постоянны вследствие того именно, что если образование их медленно, то и распадение или разрушение их от тех же причин замедляется. Несомненно также, что способность давать коллоидальные изменения принадлежит исключительно веществам, имеющим большой частичный вес; непроницаемость перепонок зависит, вероятно, от большого объема частиц таких веществ, не могущих проникать чрез молекулярные небольшие отверстия, чрез которые способны протискиваться вещества, имеющие маленькие частичные объемы. Это доказывается тем, что из органических веществ коллоидальным характером обладают именно те, состав которых чрезвычайно сложен и в которых вес частиц наверное велик. Поэтому можно думать, что и гидраты глинозема, а также, вероятно, его соли, имеют больший вес частицы, чем мы им приписываем. Это увеличение веса частицы может зависеть от двух причин, или от полимерных изменений, так как нет никакой уверенности, что гидрат $Al^2H^4O^5$ не имеет состава $Al^{2n}H^{4n}O^{5n}$. Может быть однако, что увеличение частичного объема зависит от соединения с большим количеством воды. Мы знаем соли, которые способны соединяться с значительным количеством кристаллизационной воды. Представим же себе,

что образовался гидрат, удерживающий воду с большею силою, теряющий ее медленно и удерживающий ее даже в растворах. Вес и объем частицы такого гидрата, содержащего много воды, будут велики, и потому получится частица, не могущая диффундировать, т. е. проникать чрез перепонки. Такое предположение дает по крайней мере ту выгоду, что при нем некоторые из необъяснимых явлений становятся понятными. Так прибавление маленького количества серной кислоты или сернокислых солей переводит гидрозоль глинозема в гидрогель оттого, может быть, что и самая серная кислота и сернокислые соли обладают известным уже нам свойством соединяться с значительным количеством воды; соли соляной и азотной кислот обладают менее развитою способностью в этом отношении, и оттого, может быть, действие медленнее. Такое объяснение делает также весьма вероятным и возможность различия между студенистыми нерастворимыми формами гидрогеля глинозема, как замечено выше, при различных содержаниях воды. В противоречии с этим стоит однако то обстоятельство, что гидрозоль при высушивании оставляет гидрат с меньшим содержание воды $Al^2O^3 2H^2O$, чем студенистый гидрат $Al^2O^3 3H^2O$. Важнее всего было бы, для решения весьма интересных вопросов этого рода, исследовать именно дальнейшие отношения к воде и различным другим деятелям именно таких высушенных при определенной температуре веществ. То обстоятельство, что в присутствии щелочи или кислоты гидраты разного рода дают одни и те же соли или вообще те же продукты, имеет во всяком случае второстепенное значение, потому что, если прибавление и убавление воды совершается во многих случаях столь легко и для нас часто мало заметно, то и очевидно, что и переход под влиянием кислот и щелочей в новые формы соединений может совершаться также, не сопровождаясь каким-либо особенно заметным явлением.

Эти интереснейшие факты в истории глинозема мы привели с некоторою подробностью, чтобы вновь обратить внимание на такие соединения, каковы гидраты и разные слабые соединения с водою. Затем мы с краткостью пройдем другие обыкновеннейшие соединения глинозема, хотя в них вероятно проявляются различия, основанные на подобных же степенях соединений, но гораздо менее резких и менее изученных. Не будем останавливаться подробно на них, потому что замеченные до сих пор явления сходны с теми, которые известны нам уже при знакомстве с соединениями окисей хрома и железа.

Глава XVII

Кремний или силиций

Стр. 761—763

Приведем еще одно соображение, ведущее к тому же заключению о кремнеземистых соединениях, как и все предыдущие. Мы видели ранее, что самый кремнезем должно представлять, как вещество, имеющее значительный вес частицы, т. е. как $Si^n O^{2n}$, т. е. в группировке SiO^2 должно предполагать способность соединяться в более сложные частицы, а если SiO^2 может соединяться сам с собою, то он, конечно, может соединяться и с разными окислами, подобно тому, как это мы видели для хлористого алюминия $AlCl^3$, который соединяется сам с собою, образуя Al^2Cl^6, а также соединяется и с различными другими хлорангидридами, или подобно тому, как в синеродистых соединениях мы видим способность соединения с H^2O, с HCl, с H^4, а также и самих с собою; другими словами, можно думать, что те силы, которые определяют явления полимерности, совершенно одинаковы с теми силами, которые определяют способность соединения с различными другими веществами, т. е. что химические соединения также легко приписать сходству в характере связывающихся веществ, как и их противоположности, как то утверждают обыкновенно. Оттого-то нам и кажется самое слово сродство верно и ясно выражающим сущность химических явлений соединений, т. е. представления, соединенные с ним, не хуже, если не лучше, чем те искусственные представления о полярном различии соединяющихся тел, которые господствовали когда-то в науке и которые столь трудно из нее вытесняются. Оттого-то для нас и нет противоречия

во всех вышеприведенных способах объяснения состава кремнеземистых соединений, точно так, как для нас нет резкой противоположности между металлом, металлоидом, между кислотою и основанием.

Тела соединяются между собою в определенные химические соединения даже и при чрезвычайно большом сходстве, даже при материальном тождестве соединяющихся частей (это и есть полимерия) и даже в том случае, когда они могут образовать разнообразные, неопределенные химические соединения, подобные растворам и изоморфным смесям. Полагать границы между определенными и неопределенными химическими соединениями—значит совершенно произвольно стеснять круг химических сведений и закрывать глаза на те соотношения, которые без того окажутся чрезвычайно ясными. Определенное химическое соединение, как мы уже повторяли несколько раз и что согласно с всею совокупностью химических сведений, суть не что иное, как только предельные формы неопределенных химических соединений. Из расплавленной массы стекла, заключающей несомненно род раствора и ни в каком случае не какое-либо определенное химическое соединение, из такой массы при очень медленном охлаждении выделяются кристаллические, определенные химические соединения тех самых веществ, которые при более скором охлаждении могут образовать аморфную массу застывшего стекла. Это знакомо каждому, кому приходилось работать с стеклом, например, пред паяльным столом для выдувания различных химических приборов. Некоторые виды стекла расстекловываются (как говорится), т. е. после размягчения, совершающегося при нагревании, становятся нетягучими, матовыми, непрозрачными и содержат тогда в себе кристаллические образования. При медленном охлаждении некоторых видов стекла Реомюр получил фарфоровидную массу, которая содержит в себе мелкие кристаллы определенных химических соединений, не находящихся в обыкновенном стекле. Так и подобно этому образуются и из лавы и из некогда затвердевшей коры земной природные, кристаллические кремнеземистые образования. Мы не станем описывать эти последние во всей их общности, потому что это составляет предмет минералогии, а упомянем только о некоторых кремнеземистых соединениях, как о примерах подобного рода соединений, а потом укажем на не кристаллические кремнеземистые сплавы, имеющие практическое значение.

Судя по всему вышесказанному, для кремнеземистых соединений удобнее всего употреблять такие формулы, в которых ясно можно было бы узнавать прибавления и убавления кремнезема, на данное количество других окислов; следовательно, если окисел мы обозначим через MO, то состав различных кремнеземистых соединений его будет $m\mathrm{MO}n\mathrm{SiO^2}$. Если бы мы знали действительно частичный состав кремнеземистых соединений, то, конечно, такие формулы были бы неподходящи к действительности и было бы вернее изобразить кремнеземистые соединения так, как мы представляем другие соли, т. е. кислород оснований и кислотного ангидрида нужно было бы соединить вместе. Тогда бы получилась формула $\mathrm{M}^m\mathrm{Si}^n\ \mathrm{O}^{2n+m}$. Однако эта последняя форма весьма мало пригодна для выражения действительно известных кремнеземистых соединений не только потому, что мы не знаем действительных частичных весов кремнеземистых соединений, но в особенности потому, что в них, как было упомянуто выше, встречаются очень часто случаи изоморфного замещения, а эти последние уже сами по себе представляют случаи неопределенных химических соединений. Сверх того в природных кремнеземистых соединениях очень часто встречаются весьма многие окислы единовременно, а потому было бы очень удобно и согласно с природою дела употреблять формулы, в которых все элементы были бы сложены в одно целое, так, например, минералы, подобные роговым обманкам, могут содержать $\mathrm{CaOSiO^2}$ или $\mathrm{MgOSiO^2}$ или их изоморфную смесь, и в этой смеси нередко замечаются все свойства, сходные с теми, какие принадлежат отдельным, вышенаписанным минералам и если, например, явится смесь, которая состоит из 2 ($\mathrm{MgOSiO^2}$) 3 ($\mathrm{CaOSiO^2}$), если бы мы изобразили цельными формулами такую изоморфную смесь, то получили бы $\mathrm{Mg^2Ca^3Si^5O^{15}}$, и тогда сходство этого вещества с $\mathrm{MgSiO^3}$ по составу и свойствам не проявлялось бы в формуле. Может быть, что современем мы получим какие-либо данные для суждения о частичном весе кремнеземистых соединений и тогда получим возможность изображать формулами их частичные количества, но ныне, не имея на то никакого повода, по всей справедливости мы можем пользоваться такими формулами, в которых условным образом обозначены сходства, а это легче всего и достигается

при употреблении таких формул кремнеземистых соединений, где кремнезем ясно отделен от окислов. Что касается до окислов, которые входят в соединение с кремнеземом в минералах, то чаще всего с ним соединяются окислы, явственно основные, а именно, имеющие состав R^2O, т. е. такие, как K^2O, Na^2O, затем окислы магнезиального ряда MgO, CaO, MnO, FeO и тому подобные и, наконец, окислы глиноземистого ряда Al^2O^3, Fe^2O^3 и тому подобные. Не редки также кремнеземистые соединения, в которых находятся галоиды, особенно фтор. Таков, например, топаз. Чтобы судить об их составе должно прежде всего припомнить, что F^2 эквивалентно O, следовательно SiO^2 эквивалентно SiF^4 или вообще MO^n эквивалентно MF^{2n}, а потому, предполагая эту замену, можно получить понятие о составе фтористых соединений, как и всяких других кремнеземистых. Так топаз представляет состав $Al^2O^3SiO^2$, в котором часть кислорода, а именно около $^1/_6$ заменено фтором, и потому состав его представит формулу, близкую к $Al^2SiO^4F^2$, точнее этот состав выразится формулою $Al^{12}Si^6O^{25}F^{10}$ или $5(Al^2O^3SiO^2)Al^2F^6SiF^4$, но дело в том, что мы не знаем, с чем соединен здесь фтор: с Al, с Si или с обоими вместе, а потому последняя формула будет заключать в себе уже гипотезу, тогда как ранее ее написанная формула только выражает анализ.

Стр. 771—772

Из сказанного о стекле понятно, что для него нельзя дать какой-либо определенной формулы, потому что оно есть некристаллизующийся или аморфный сплав кремнеземистых соединений; но подобный сплав может образоваться только при известных предельных отношениях между входящими окислами. При большом содержании кремнезема стекло весьма легко мутится при нагревании; при значительном содержании щелочей оно легко подвергается действию влажности и мутится со временем, оставаясь на воздухе; при большом содержании извести оно становится тугоплавким и непрозрачным, в нем образуются кристаллические соединения, словом практически достигают некоторого отношения между окислами, образующими стекло, в котором оно имеет подходящие для практики свойства. Тем не менее полезно заметить, что состав обыкновенного стекла подходит к формуле $Na^2OCaO4SiO^2$, $2K^2O3CaO15SiO^2$.

Стр. 772—773

Считаем необходимым упомянуть вкратце еще об одном виде практического применения кремнеземистых соединений, а именно: о так называемых **цементах.** Обыкновенная известь и приготовленная из нее смесь с песком, практически называемая раствором или известкой, размывается водою, по крайней мере в свежем состоянии, и по истечении некоторого времени вода разрушает цемент, образуемый обыкновенной известью. Но некоторые сорта извести дают массу, не размывающуюся водою и под нею затвердевающую, что вовсе несвойственно смеси извести с песком. Очевидно, что такое затвердение под водою зависит от иного состава смеси и такие сорта извести, которые затвердевают под водою, называются гидравлическими известками или гидравлическими цементами. Впрочем в техническом отношении отличают собственно гидравлическую известь, т. е. такую, которая в смешении с песком дает массу, затвердевающую под водою, и цементы или цемянки, т. е. такие вещества, которые, будучи подмешаны к извести, обыкновенно придают ей способность не разрушаться водою. Эти гидравлические свойства извести определяются тем, что в ней находится примесь кремнеземных и глиноземных соеди-

нений. Лучшим доказательством тому служит тот способ, которым ныне искусственно приготовляют цементы. Для этого берут известь, смешанную с глиной, а именно: последней прибавляется около 25%; такую смесь подвергают некоторому накаливанию до того, чтобы масса не сплавилась, однако потеряла угольную кислоту и воду, содержащуюся в глине. Такая масса, будучи измельчена, если она предварительно была совершенно однородна, и составляет цемент, который под водою твердеет. Процесс затвердевания вероятно основывается при этом на образовании химических соединений между известью, кремнеземом, глиноземом и водою. Эти элементы и в природе соединяются в различные каменистые вещества; подобные соединения встречаются, например, в цеолитах, как мы видели выше. Во всяком случае в затвердевшем цементе содержится значительное количество воды, и затвердевание цемента основывается конечно, по крайней мере отчасти, на гидратации, т. е. на образовании водного соединения. [1]

---

[1] В отношении (особенно к объяснению свойств) гидравлической извести существует целая литература. Для ознакомления с выводами и новыми данными, интересна статья Шуляченко, помещенная в русском «Химическом журнале» за 1869 год.

Журнал Русского Химического Общества,
т. I, вып. 1, 1868 г., стр. 9

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

заседания Русского Химического Общества

6 ноября 1868 г.

З. Д. **Менделеев** сообщил предварительную заметку *об определенности состава предельных насыщенных растворов,* особенно легко замечаемую для солей натрия. Пайное отношение между количеством воды и соли существует для температуры плавления солей. Так, поваренная соль дает при —23° раствор $NaCl \cdot 10H^2O$, глауберова соль и сода образуют при 34° растворы $Na^2SO^4 \cdot 10H^2O$ и $Na^2CO^3 \cdot 10H^2O$. Перегретый раствор этих последних солей выделяет соль с меньшим количеством воды или безводную, а в растворе остается, как кажется, пайное отношение соли к воде. Г. Менделеев считает, что при растворении солей должно отличать два случая, что при растворении газов: образование определенных растворов, т. е. химических, пайных соединений и растворов, подобных поглощению таких газов, как кислород, азот и т. п.

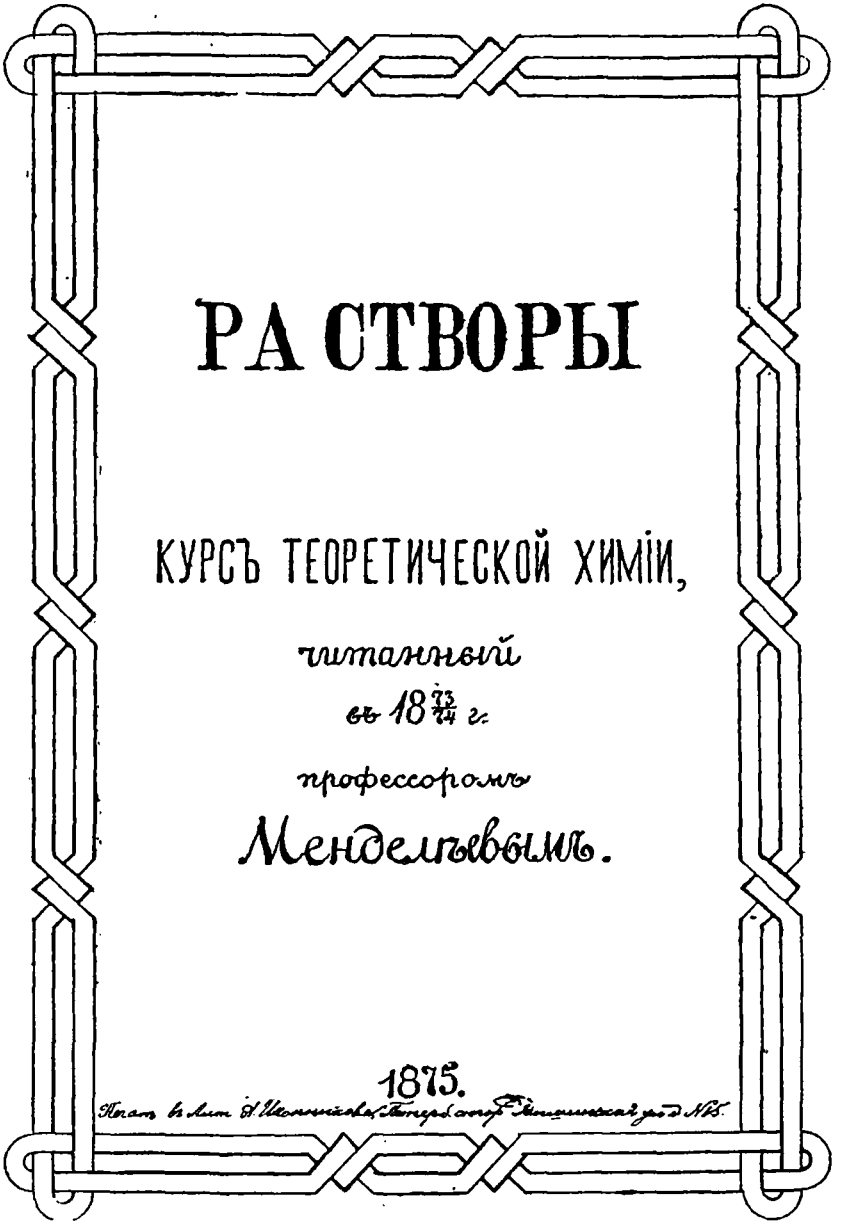
Журнал Русского Химического Общества,
1871 г. Вып. 7, стр. 249

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

3-го заседания 3-го съезда Русских Естествоиспытателей

24 августа 1871 г.

1. Д. И. Менделеев сообщил о том, что кристаллизационная вода не может быть резко различена от гидратной, и присоединение первой, как и второй, подчиняется закону предела и стоит в зависимости с содержанием воды в истинных гидратах. Так, например, соответственно гидратам $NaH^3(OH)^4$ и $S(OH)^6$, в сернонатровой соли содержится $10H^2O$, т. е. $Na^2SO^4 \cdot 10H^2O = S(OH)^6 + 2NaH^3(OH)^4$.


РАСТВОРЫ
КУРСЪ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ХИМІИ,
читанный
въ 18 73/74 г.
профессоромъ
Менделѣевымъ.
1875.

Прежде чем приступить к изложению какого-либо отдела из теоретической химии, необходимо сделать краткий очерк ее подразделений. Цель этого разделения чисто практическая, какого-либо научного основания здесь нет.

Теоретическую химию можно разделить на два обширные отдела: химическую статику и химическую динамику. В химической статике рассматривается не самый процесс химических реакций, а его результаты; другими словами, рассматриваются тела в состоянии покоя, понимая последний в том условном значении, какое допускается современными воззрениями, то есть в смысле подвижного равновесия или, по выражению Томсона, в смысле гармонического движения.

Наши теоретические сведения преимущественно сосредоточены в этом отделе химии; второй же отдел динамика, вследствие чрезвычайно малого количества сведений, почти не существует как самостоятельная часть.

В отделе химической динамики рассматривается самый процесс реакций; в этот отдел, например, входит измерение силы химического сродства между различными телами, исследование физических явлений, сопровождающих химические реакции; так предметом изучения особой части термохимии являются термические явления при химических процессах, например, выделение или поглощение тепла. В динамике мы имеем, следовательно, переход или связующее звено между химиею и физикой.

Познакомившись таким образом с характерами двух главных отделов теоретической химии, перейдем к рассмотрению их дальнейших подразделений.

В основание различия движений физического и химического кладут то понятие, что движение физическое есть гармоническое движение, повторяющееся; химические же процессы напротив обусловливаются неповторяющимся движением. Представим себе два тела, различие которых основывается по нынешним понятиям на различии движений частиц, их составляющих; если представим далее, что эти два тела проникают одно в другое, то здесь могут быть два случая: или различные движения этих двух тел уничтожатся в отдельности, соединясь в одно движение, которым обусловится характер нового происшедшего тела, так что, следовательно, здесь не будет повторяющегося проникновения частиц одного тела в другое; или, второй случай, различные движения сохранят свою самостоятельность, так что тела останутся способными к разъединению и новому соединению и т. д. Первый случай показывает на существование химического процесса,

второй — на физическое явление. Основываясь на этом различии, статику делят еще на: статику в собственном смысле и диссоциацию. Статика в собственном смысле рассматривает только результаты химических процессов, то есть результаты первого случая взаимного проникновения частиц двух тел, предполагая однако в этих телах существование движения частиц.

Диссоциация же рассматривает тела в том их состоянии, когда в них можно предположить существование химического непостоянства или присутствие физического движения, хотя тело остается одно и то же. Суть-то здесь в том, что в некоторых телах при возвышенной температуре является стремление частиц к разъединению; но в них также остается еще, если температура не слишком высока, и стремление к новому соединению; при равновесии напряженности этих стремлений у нас получится тело с определенным составом, в котором будет происходить движение выделяющихся и соединяющихся снова частиц, следовательно род физического движения.

Результаты химических процессов можно изучать с двух сторон, именно, или рассматривать весовое отношение составных частей полученного тела или физические свойства, характерные для него. Поэтому статику в собственном смысле подразделяют еще на стехиометрию, или статику весовых отношений, и на физическую химию, или отдел об отношении между составом тела и его физическими свойствами.

Стехиометрия имеет дело с двумя родами химических соединений: a) определенными и b) неопределенными. Последнее разделение при нынешнем состоянии науки можно считать вполне искусственным. Об определенных химических соединениях мы распространяться не будем, так как этот отдел предполагается известным, упомянем только, что он разработан лучше всех других, не исключая и учения о неопределенных химических соединениях. Между ними различают теперь три класса: a) сплавы, b) изоморфные смеси и c) растворы; о других сведений почти нет. Растворы, наиболее исследованные из неопределенных соединений, дают некоторый повод думать, что нет резкой границы между определенными и неопределенными соединениями. Изоморфные смеси проявляют тоже какие-то сложные отношения между составными частями, а не состоят из смешения последних во всевозможных пропорциях. Но все-таки данные не позволяют выяснить взаимное отношение между определенными и неопределенными соединениями.

Физическая химия представляет весьма интересные и важные в научном отношении данные. Надо только припомнить, какое важное значение имело изучение плотностей паров и газов по отношению к их физическим свойствам при установке понятия о частице; известна также та существенная помощь, какую приносит изучение теплоемкости элементов для определения их атомных весов; этих примеров достаточно для желания наибольшего развития этой части химии. В ней рассматриваются тела по отношению ко всем физическим явлениям: магнетизму, свету и т. д.

Этим кратким перечислением подразделений, вводимых в статику, мы и окончим ее рассмотрение и перейдем к динамике.

Второй главный отдел химии, динамика, занимается, как уже сказано выше, изучением самого процесса химических реакций. Как и статика в собственном смысле, динамика изучает реакции с двух сторон: a) со стороны весовых отношений между телами во время реакции и b) со стороны физических явлений, сопровождающих реакцию и берущих в ней свое начало.

К первой части динамики можно отнести, например, учение о скорости реакции. Исследования этого рода начались с наблюдения Бертело над образованием эфиров. Точных данных для решения этого вопроса однако не получено. Сюда же относятся и исследования английского ученого Гладстона о химической деятельности. Опыты его состояли в следующем. Он брал растворы $AgNO^3$ в воде различной концентрации и опускал в них медную пластинку определенной поверхности и веса; медь растворялась, вытесняя из соединения Ag, которое и осаждалось на пластинке; после реакции измерялось количество растворившейся меди. Из своих опытов Гладстон вывел, что это количество меди, или химическая деятельность, нисколько не зависело от времени, от продолжительности реакции, но зависит от концентрации раствора, и отношение это таково, что с увеличением концентрации вдвое, химическая деятельность увеличивается втрое, это видно из прилагаемой таблицы.

Креп. раств. $AgNO^3$	Колич. раств. Cu
0,35 % · 1 »	0,00475
0,35 % · 2 »	0,01375
0,35 % · 3 »	0,0245
0,35 % · 4 »	0,0420
0,35 % · 5 »	0,0600
0,35 % · 6 »	0,0785
0,35 % · 7 »	0,0975
0,35 % · 8 »	0,1230
0,35 % · 9 »	0,1440
0,35 % · 10 »	0,1675
0,35 % · 11 »	0,1955
0,35 % · 12 »	0,2244

Здесь крепость в 0,35% $AgNO^3$ принята за единицу; медная пластинка при каждом опыте находилась в растворе 10 минут. Это, если можно выразиться, дву-тройное правило имеет место и для других комбинаций, например, Pb и Sn. Но это отношение между концентрацией и химической деятельностью сохраняется только до известной степени концентрации; при высших же степенях это отношение переходит в простую пропорциональность, и это изменение надо, вероятно, приписать влиянию воды.

Впоследствии эта часть динамики займет такое же важное место, как и стехиометрия, но пока она еще очень мало разработана.

Вторая часть динамики занимается изучением физических явлений, имеющих место при ходе реакции. Первое место занимает здесь тер-

мохимия. Развитие ее началось с сравнительно недавнего времени. До 1810 или 12 года считали выделение тепла результатом только физических процессов. На теплоту тогда смотрели, как на какую-то невесомую материю, жидкость, которая в разных количествах заключалась во всех телах; при этом телам с бо́льшим количеством этой теплотной жидкости приписывалась способность переливать ее при соприкосновении с телами, содержащими меньшее ее количество, в эти последние. Таким же образом объясняли теплотные явления и при химических реакциях: только как результат простого соприкосновения реагирующих тел. Но, благодаря исследованиям Гей-Люссака, эта гипотеза начала падать, и с 30-х годов начали смотреть на химические процессы как на единственный источник теплоты в реакциях. Это воззрение было однако невполне верно; так при химических процессах часто происходит поглощение тепла. Основателями термохимии надо считать Фавра и Зильбермана, которые дали целые ряды чисел. Точность этих чисел отвергалась некоторыми учеными, например, Томсеном, но была доказана Бертело. Из данных Фавра и Зильбермана сделано мало выводов и обобщений; но некоторые из сделанных очень просты и ясны; между прочим эти данные позволяют заключить, что обратная реакция требует то же количество теплоты, что и прямая, только с обратным знаком.

Некоторые ученые старались приложить термические данные к определению силы химического сродства. Химические процессы рассматриваются ими как падение частиц одного тела на частицы другого; при ударе частиц друг о друга отделяется теплота. Дальнейшие их соображения заключаются в том, что чем сильнее сродство между телами, тем сильнее стремление частиц друг к другу, сильнее столкновение, тем больше, следовательно, выделяется теплоты. Это, конечно, не более, как гипотеза.

Вопрос о количестве теплоты, выделяемой или поглощаемой при химических реакциях, очень сложен, так как рядом с химическим процессом имеют место и физические явления, также могущие влиять на термическую сторону дела. Мы не знаем, какую часть, например, выделившейся теплоты надо приписать химическому процессу, какую физическому. Несомненно однако, что химические процессы способны сами по себе к выделению или поглощению тепла; числовые данные только нам неизвестны, потому что они маскируются единовременными физическими явлениями.

Растворы

Изучение растворов начинается с алхимиков; у них мы встречаем первые сведения о растворах и даже разделение последних на насыщенные и ненасыщенные. Но тогда, да и после еще, во время Лавуазье, не различали еще определенных химических соединений от неопределенных, и вообще на химические соединения тогда смотрели с двух различных точек. Одни смотрели на химические соединения, следовательно, и на растворы, как на соединения определенные, представителем этого

взгляда был Прут. Совершенно противоположного воззрения держался сначала Бертолэт, который не признавал вовсе соединений в определенных пропорциях и считал все соединения за неопределенные. Впоследствии он убедился в ложности своего воззрения, и с этих-то пор началось разделение соединений на определенные и неопределенные.

Наиболее строго проводили это различие во времена Дальтона и Берцелиуса, когда последним был открыт закон эквивалентов. Развитие этого взгляда пошло так далеко, что на растворы и химические соединения стали смотреть как на результаты двух совершенно различных сил: химического сродства и сродства растворения, как тогда называли их, и причиной последнего считали сцепление. Тогда же думали, что химические определенные соединения происходят между телами разнородными, то есть обладающими противоположными электричествами, а растворы — между телами однородными. В это время добыто много фактических данных относительно растворов, так как тогда ими много занимались, хотя чаще и не с научною целью; к этому времени относятся исследования Гей-Люссака над пределами растворимости различных солей; тогда же был открыт Дальтоном закон для растворимости газов под разными давлениями. Но более глубоких вопросов о сущности растворов не затрагивалось.

Такой взгляд на растворы существовал между учеными до 40-вых годов, когда началась перемена в этом взгляде, благодаря некоторым наблюдениям над сплавами. Именно для некоторых сплавов были найдены пайные отношения между составными частями, что заставило смотреть на сплавы, которые также относились к неопределенным соединениям, как на соединения, аналогичные определенным.

Впоследствии это воззрение перенесли и на другие неопределенные соединения, в том числе и на растворы, и изучение последних с тех пор пошло в этом направлении. Этот взгляд подтверждался и другими фактами; найдено было, что HCl и HNO^3 дают с водой, при своем растворении, вполне определенные химические соединения. Наблюдения над физическими свойствами растворов, их теплоемкостью, замерзанием и т. д. приводили к тому же заключению.

Первые исследования над термическими явлениями принадлежат Персону. Он исследовал теплоемкость растворов и скрытую теплоту при их образовании. Относительно последнего вопроса он пришел к заключению, что поглощение или выделение тепла обусловливается следующими тремя актами, имеющими место при растворении соли: 1) химическим соединением соли с определенным количеством воды, вследствие чего выделяется теплота, 2) переменой физического состояния соли с таянием, при этом тепло поглощается, и 3) распределением частиц полученного химического соединения с водою между частицами остальной массы воды. Здесь также происходит поглощение тепла. Поглощение или отделение тепла обусловливается, значит, только большим преобладанием одного из этих явлений.

Теперь для объяснения явления растворения прилагают к нему понятие о диссоциации. Аналогия между этими двумя явлениями сле-

дующая: как к раствору какого-либо тела при определенной температуре можно прибавить только одной из составных частей, именно воды, так и к телу, подвергшемуся диссоциации, можно прибавить только одну из составных частей, а не само тело.

С другой стороны, стараются доказать, что в растворах данное тело подвергается разложению, степень которого зависит от различных условий. Лёвель, открывший в 40 году пересыщенные растворы, показал, что в растворе имеется определенное соединение, способное существовать в изомерных состояниях при определенных условиях.

Взгляд на растворы, как на диссоциацию, еще не выработался, так что вопрос о сущности растворов еще не решен и представление о них не ясно. Главная трудность вопроса в том, что растворы противоречат атомистической гипотезе, служащей основанием всей нынешней химии.

Теперь растворы определяются как соединения в неопределенных отношениях двух тел, при чем образуется одно однородное тело, имеющее физические свойства — точнее, физическое состояние (Aggregatzustand) — одной из составных частей. Под словом растворы понимают обыкновенно только растворы газов, жидкостей и твердых тел в жидкостях. Но это понятие узкое и потому неверное. Может происходить также растворение газа в твердом теле, жидкости в газах и т. д. На существование последнего явления есть некоторые указания Реньо. Он заметил, что упругость пара в воздухе не равна упругости в безвоздушном пространстве, хотя, принимая во внимание свойства газов, надо было ожидать противного. Из этого факта можно вывести заключение, что между парами и воздухом существует более тесная связь, чем простое смешение, такая же связь, какая — между растворителем и растворенным телом; здесь, значит, мы имеем указание на существование раствора жидкости в газах. Этими вопросами мы заниматься не будем, а рассмотрим только растворы газов, жидкостей и твердых тел в жидкостях.

Растворы газов

Бóльшая или меньшая растворимость газов в жидкостях зависит от нескольких причин: от природы газа и жидкости, от температуры, от давления. Относительно первого условия различают растворимость газов постоянных и газов, сгущающихся в жидкость, газов, не имеющих химического сродства к растворителю и имеющих его. Найденные для растворения газов законы (Генри-Дальтона) справедливы только для первого рода газов, и притом замечена такая зависимость, что чем более газ отступает от законов Гей-Люссака и Мариотта, тем более отступает он от закона Генри-Дальтона. Газы, дающие с растворителем прочные химические соединения, также не следуют последнему закону.

Для газов несовершенных никаких законов не найдено. Замечено только, что чем легче сгущается газ, тем большею растворимостью он обладает; относительно же химической стороны дела найдено, что

газ более растворяется в жидкости, сходной с ним по своей природе, то есть, например, какой-либо углеводород более растворится в жидких углеродистых соединениях, чем хотя в воде или т. п.

CO^2	в 100 об.	H^2O	при	0°	и	760 мм	давл.	раств. в колич.	179,7	объемов
»	» 100 »	спирта	»	0°	»	760 »	»	» » »	432,9	»
CH^4	» 100 об.	H^2O	»	0°	»	760 »	»	» » »	5,5	»
»	» 100 »	спирта	»	0°	»	760 »	»	» » »	52,0	»
C^2H^4	» 100 об.	H^2O	»	0°	»	760 »	»	» » »	25,6	»
»	» 100 »	спирта	»	0°	»	760 »	»	» » »	359,5	»

Хотя эти наблюдения и очень малочисленны, но все-таки из них можно вывести приведенное выше правило.

К подобному же роду явлений принадлежит зависимость растворимости газа в жидкости от тех веществ, которые находятся в последней уже растворенными. При этом растворимость газа может или увеличиться, или уменьшиться. Чистая вода поглощает вообще больше газа, чем водные растворы солей и других жидкостей. Прибавляя к раствору газа какой-либо соли или H^2SO^4, можно большую часть его выделить.

В других случаях замечается совершенно противное: растворимость газа увеличивается. Здесь, кажется, надо предполагать образование определенного химического соединения, хотя и очень слабого. Так, например, вода, в присутствии сернокислой закиси Fe, поглощает больше NO, чем чистая. В пользу образования здесь химического соединения говорит, например, окрашивание в темный бурый цвет раствора $FeSO^4$, происходящее при пропускании в него NO, тогда как отдельно растворы в воде NO и $FeSO^4$ бесцветны. Хотя газы в этих случаях все-таки легко выделяются, даже только при уменьшении давления, но это не исключает сделанного предположения: соединение газа с растворенным телом, вероятно, очень слабо.

Относительно влияния температуры на растворимость можно сделать заключение, что с повышением температуры растворимость газа уменьшается; зависимость эта для различных газов различна. Для кислорода растворимость от 0° до 23° изменяется очень мало, но притом так, что растворимость, по наблюдению Кариуса, с повышением температуры увеличивается.

Температура	по Ц.		Коэф. раств.		0°	в алкоголе		
1,0	»	»	»	»	0,28389	»	»	
4,5	»	»	»	»	0,28588	»	»	
23,1	»	»	»	»	0,28469	»	»	

Для других газов изменение в растворимости гораздо заметнее; для CO^2 в воде найдено

Температура	Коэф. раств.
4°,4	1,4698
13°,8	1,0654
22°,4	0,8642

Растворимость газов в зависимости от температуры выражают обыкновенно графически, нанося на оси абсцисс температуры, а на оси ординат — коэффициенты растворимости.

Для зависимости растворимости газа от давления существует известный закон Генри-Дальтона, гласящий, что количество (весовое или объемное) растворенного газа пропорционально давлению. Закон этот, как сказано, прилагается только к совершенным газам; исследован он только в ограниченных пределах (самое большое давление не превосходило 6 атмосфер), и можно думать, что он не вполне точен, как например, закон Мариотта. Проверкой его занимались Соссюр, Бунзен и др. Из более новых исследований надо упомянуть исследования Ханыкова и Лугинина над растворимостью CO^2 в воде под разными давлениями. Выбор такого газа, как CO^2, для поверки закона Дальтона не удачен, так как этот газ сгущается в жидкость. Как абсорбциометр Ханыков и Лугинин употребляли калиброванный стеклянный колокол, вышиною в 304 мм и внутреннего диаметра 20 мм, который мог герметически запираться посредством крана. Чистая CO^2 и освобожденная от воздуха вода вводились в колокол над ртутью, и определялся объем, температура и давление. Потом колокол помещался в ванну с водой, температура которой удерживалась по возможности постоянной, обыкновенно около 15°; содержимое колокола подвергалось определенному давлению посредством ртутного манометра, кран запирался, и, при помощи особого снаряда, колокол постоянно встряхивается. После этого колокол опять соединяли с манометром, устанавливали первоначальное давление через прилитие ртути и определили объем и температуру; запирали кран, встряхивали прибор и т. д. до тех пор, пока объем газа не переставал изменяться. Этот способ позволяет определять для одного и того же количества газа и воды соответствующие различным давлениям количества поглощенного газа. При новом наполнении газом и водою старались, чтобы объемы их по возможности были прежние. Объемы CO^2, как всегда, приводились к 760 мм давления и 0°. Ханыков и Лугинин получили следующие числа (P — означает давление, α — коэффициент поглощения):

P . . .	697,7	809,0	1289,4	1469,9	2002,6
α . . .	0,994	1,162	1,865	2,162	2,907
P . . .	2369,6	2554,0	2738,3	3109	
α . . .	3,486	3,775	4,000	4,500	

Если бы закон Дальтона был верен, то отношение $\frac{\alpha}{P}$ было бы величиной постоянной, данные же Ханыкова и Лугинина не дают такой постоянной величины: для первых чисел это отношение равно 0,135, для последних — 0,144, и увеличение это идет настолько правильно, что его нельзя приписать несовершенству опытов. С другой стороны, эти отступления нельзя приписать отступлениям от закона Мариотта, так как последние меньше. Из этого следует, что закон Дальтона не

абсолютно верен, однако между ограниченными пределами и при давлениях, близких к атмосферному, его можно считать верным.

Уже из этих опытов можно видеть, что определение растворимости газа сводится на определение объемов газа до и после растворения; в последнем определении надо принимать еще во внимание упругость паров воды, кроме давления и температуры, определение которых необходимо в обоих случаях. Для подобных исследований употребляется снаряд, называемый абсорбциометром. Описание его предполагается известным, а потому ограничимся только некоторыми замечаниями, касающимися до обращения с ним.

Важным условием для качества абсорбциометра является калибрование его внутренней трубки. Для калибрования берут равные, по весу, количества ртути, вливают в трубку и отмечают объемы, отвечающие этим весам, можно вливать и определенные равные объемы ртути, для получения их употребляют различной величины чашечки с притертыми краями; в них наливается ртуть, и излишек ее снимается пришлифованной к краям чашечки крышкой, но этот способ хуже первого. Влияние менисков уничтожается или вычислением, или уничтожением их самих, что достигается прилитием раствора сулемы; последний способ не употребляется при точных калиброваниях.

Опыт приводит к тому заключению, что самых лучших результатов мы достигаем тогда, когда будем калибровать трубку в том ее положении, при каком будут производиться самые опыты. Для этого наполняют трубку ртутью, поворачивают открытым концом к низу (снабдив его краном, конечно) и определяют объем взвешиванием вылитой ртути. При наполнении, в этом случае, надо избегать присутствия пузырьков воздуха между стенками трубки и ртутью. Этого достигают, опуская волосную трубочку, идущую от сосуда со Hg до самого дна трубки абсорбциометра и выкачивая из последней воздух.

Ширина внутренней трубки имеет огромное влияние на точность результатов: слишком широкая вредно повлияет на определения объемов, вследствие малого изменения в высоте жидкости; слишком же узкая — вследствие капиллярности. При завинчивании гайкою наполненной уже ртутью, водой и газом трубки, что производится под поверхностью ртути в ванне, гайку смачивают сулемой, чтобы в трубку не попали пузырьки воздуха, так как ртуть после такого смачивания лучше прилипает к гайке.

Для определения растворимости газа, при употреблении абсорбциометра, кроме температуры и высоты барометра, нужны еще четыре следующие наблюдения: 1) высоты ртути во внешнем цилиндре, 2) высоты ртути во внутренней трубке, 3) положения верхней поверхности воды во внутренней трубке, 4) и того же самого для внешнего цилиндра.

Полученные числа преобразуются известным образом, то есть высоты ртути и воды при температуре опыта приводятся к высотам при 0°, исправляется отчитанный объем газа и т. п., и полученные числа вставляются в формулу $\alpha = {}^1/h \left[\frac{VP}{760} - \frac{V_1P_1}{760}\right]$, где α — искомый коэффи-

циент растворимости, V— объем газа до опыта, приведенный к 0° и находящийся под давлением P, V_1 — объем газа после опыта при 0° и давлении P_1 и h — объем растворителя. Выводится эта формула так: объем поглощенного газа равен взятому объему, без объема, оставшегося после поглощения, то есть $\frac{PV}{760} - \frac{P_1V_1}{760}$; этот объем поглощается всем количеством h жидкости; для определения же коэффициента растворимости, то есть объема, поглощаемого одним объемом жидкости, надо предыдущее выражение помножить на $^1/h$; если известно α, то $V—V_1$ = объему поглощенного газа = $\frac{\alpha h P_1}{760}$, где буквы имеют прежнее значение.

Несмотря на общее употребление этого прибора, в нем имеются некоторые недостатки:

1) Вводится, как мы видели, раствор сулемы, который, очень возможно, участвует в абсорбции; последнего обстоятельства обыкновенно во внимание не принимают;

2) Неравенство температуры в разных слоях воды и ртути, это неудобство может быть устранено употреблением мешалки;

3) Влияние ширины внутренней трубки, о котором уже упоминалось;

4) Невозможно установить совершенно вертикально внутреннюю трубку, что мешает верному определению давления;

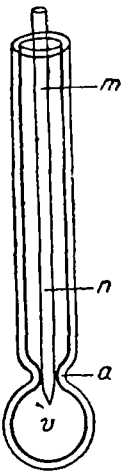
5) Газ обыкновенно меряется во влажном состоянии.

Для газов мало растворимых можно употреблять этот же прибор, придав только внутренней трубке такой вид — что способствует лучшему измерению объемов.

Для газов, обладающих большою растворимостью, употребляют химический способ, которым, например, воспользовался Кариус для определения растворимости аммиака. Сущность этого способа состоит в том, что пропускают предварительно промытый аммиак в воду до тех пор, когда последняя не насытится им, при этом замечают давление и температуру, при которых производится опыт; количество аммиака определяют титрованием серной кислотой. Этот способ требует многих условий. Если пропускать аммиак в воду в открытом сосуде, то он будет растворяться под малым парциальным давлением, которое может изменяться для различных опытов, и потому полученные числа не будут точны.

Надо, следовательно, чтобы вода была окружена только атмосферой аммиака, тогда сообразно с давлением будет изменяться и количество растворяющегося газа; но для выполнения этого условия необходимо вести насыщение в запертом пространстве. Для запирания употребляется какая нибудь жидкость. Газ пропускают через вульфову склянку и, когда можно предполагать воздух вытесненным из всего прибора, вводят сосуд с определенным количеством поглощающей жидкости; последний ставится в ванну с водой, температура которой определяет-

ся. Давление, под которым происходит растворение в этих условиях, будет величиной сложной, оно равно сумме давлений: атмосферного и столба жидкости в средней трубке вульфовой склянки; высота этого столба переводится на высоту ртутного столба, производящего то же давление, следовательно надо знать плотность запирающей жидкости. Температура, при которой происходит поглощение, определяется, как сказано, температурой ванны, где находится сосуд с поглощающей жидкостью. Этому последнему дают форму, изображенную на чертеже; когда насыщение кончено, шарик v определенного объема запирают в a пришлифованной палочкой mn; оставшийся наверху раствор сливают и вместо него наливают чистой воды, которая, по вынутии палочки, разбавляет раствор NH^3 и дает этим возможность держать его на открытом воздухе, при титровании, без потери аммиака. Этот способ не дает уверенности в точности полученных чисел.



Рассмотревши методы, употребляемые для определения растворимости газов, надо бы было перейти к описанию свойств газовых растворов. Но газовые растворы хорошо изучены относительно их свойств только для газов, хорошо растворяющихся, и притом они настолько сходны с растворами твердых и жидких тел, что описания их можно отнести к описанию последних. Свойства же растворов газов постоянных, мало растворяющихся, почти совсем неизвестны.

На растворении смесей газов останавливаться теперь не будем, так как явления, наблюдаемые при этом, яснее поймутся после знакомства с теориею газов. Сущность же закона парциального давления, управляющего этими явлениями, состоит в том, что какой-либо газ, в смеси с другими, растворяется только под давлением, ему одному свойственным, а не под давлением всей смеси; кислород воздуха растворяется только под давлением, равным $^1/_5$ атмосферного.

Этот закон позволяет пользоваться растворением, при определенном объеме жидкости, как средством определения количественного отношения газов в смеси, если последние известны и их коэффициенты определены, а при действии разных объемов жидкости на одинаковые объемы смеси газов можно определить их коэффициенты поглощения, их натуру и относительное количество. Все эти простые вычисления, дающие средства решать такие вопросы, основаны на законе парциального давления.

Современные воззрения на растворение газов легко понимаются при знакомстве с взглядами на природу газов, поэтому и познакомимся сначала с этими последними.

Теперь принимают, что газы состоят из упругих сферических частиц или атомов, которые двигаются по всем направлениям, с различной скоростью для различных газов. Будучи заперты в оболочку, атомы при своем движении ударяют в нее; явления, производимые этими уда-

рами, будут двоякого рода: от числа ударов, получаемых 1 поверхности в 1 времени, зависит давление, производимое газом на оболочку, от скорости движения атомов, от их живой силы зависит температура газа; с увеличением этой скорости, что имеет место при нагревании газа, повышается температура последнего, и наоборот. Относительно же давления найдено, что оно пропорционально числу ударов, получаемых оболочкой, если число ударов увеличится, все равно, от увеличения ли числа атомов и от увеличения скорости их движения, в n раз, то и давление увеличится в n раз. Этой гипотезой объясняются все явления при растворении газов и самая сущность растворения. Если газ соприкасается с жидкостью, то частицы его будут ударяться об эту жидкость и, вследствие этого, проникать в нее, располагаться между составляющими ее частицами. Но предполагают, что в жидкостях существует движение частиц, а потому частицы газа, попавшие в нее, примут в нем участие и, вследствие этого, могут опять приблизиться к поверхности жидкости и даже выйти из нее в пространство, уступив место другим частицам газа. Количество газа в жидкости будет увеличиваться до тех пор, пока числа входящих и выходящих частиц не будут равны.

Тогда, если только не изменятся некоторые условия, например, давление, количество растворяющегося газа не будет увеличиваться, и мы получим случай насыщения.

Если на 1 поверхности приходится n ударов частиц какого-либо газа, то известное количество последних войдет в жидкость, растворится определенное количество газа; если мы каким-нибудь образом увеличим число ударов в 2 раза, то в жидкость войдет вдвое больше частиц газа, растворится тоже вдвое больше. Увеличить число ударов можно, или уменьшая вдвое объем газа, или увеличивая вдвое число частиц, находящихся в нем, тот и другой способ сводится на увеличение давления на газ. Мы имеем закон Генри-Дальтона. Как известно, этот закон приложим только к мало растворимым газам, при растворении других газов действуют, вероятно, другие силы.

Насыщение, как мы видели, есть равновесие между входящими и выходящими частицами,—если уменьшится число первых, то увеличится число вторых, пока опять не наступит равновесие. Если мы насытим жидкость газом A и внесем ее в атмосферу газа B, то частицы газа A будут выходить до тех пор, пока не накопится в окружающем пространстве количество частиц A, необходимое для равновесия, то есть, пока не получится известное давление. Хотя частицы B тоже ударяют о жидкость, но количество газа A в жидкости не будет от этого зависеть. Так как числом ударяющих частиц обусловливается давление, то предыдущее рассуждение и служит объяснением закона парциального давления. Как видно, это тот же закон Дальтона, только несколько видоизмененный.

Подобными же рассуждениями объясняются легко и многие другие явления, например, испарение газа в безграничное пространство, так что мы не будем останавливаться на их объяснении и перейдем к растворам твердых и жидких тел.

Растворы твердых тел

Тела, дающие неопределенные соединения, соединяются или во всевозможных отношениях, или же только в известных пределах. Растворы твердых тел в жидкостях дают соединения последней категории: для них существует предел растворимости, то есть, нельзя растворить больше известного количества соли в данном объеме воды при данной температуре. Изучение пределов растворимости различных солей при данных условиях составляет одну из сторон в изучении растворов вообще.

Определение растворимости твердого тела в жидкости состоит в определении количества соли, могущего растворяться в известном количестве воды при определенной температуре или, другими словами, заключающегося в насыщенном растворе. Для получения последнего можно употребить два способа. Один из них, состоящий в простом обливании соли жидкостью, неудобен тем, что для некоторых солей растворение происходит очень медленно; при другом способе избыток соли с водою нагревают на несколько градусов выше той температуры, для которой хотят сделать определение, и затем охлаждают до этой температуры. Когда получен насыщенный раствор, берут известное количество его и определяют количество находящейся в нем соли. Для этого определения можно опять-таки пользоваться двумя способами: или простым выпариванием раствора и взвешиванием полученного остатка (для этого способа необходимы некоторые условия, например, неизменяемость самой соли при нагревании), или химическим определением, и притом или количества всей растворенной соли, или какой-либо из ее составных частей (например, при растворе NaCl можно определить только Cl посредством $AgNO^3$). Растворимость выражается или в процентах, или отношением эквивалентов жидкости и растворенного тела, или количеством растворенного тела на 100 частей жидкости.

Степень растворимости твердого тела зависит от природы его и жидкости, от температуры и давления.

Для первой зависимости не имеется, повидимому, никакой законности; по крайней мере до настоящего времени она не открыта, хотя эта часть вопроса и богата наблюдениями.

К изменениям температуры соли, относительно их растворимости, относятся различно. Вообще можно сказать, что растворимость их увеличивается с повышением температуры, хотя и есть соли, представляющие обратное явление. К числу таких солей принадлежат, например, сернокислые соли лантана, дидима и церия, известь, Na^2SO^4 (выше 33°); растворимость их при низких температурах более или менее значительна, чем при высоких. Для тех солей, растворимость которых увеличивается вместе с температурой, это увеличение очень различно. Для поваренной соли, например, увеличение растворимости так незначительно (при обыкновенной температуре 36 ч. на 100 ч. H^2O, а около 100°—39 ч. NaCl), что прежде ее считали одинаково растворимою при всех температурах. Для других солей растворимость

меняется значительно с температурой, и притом для одних (KCl) увеличение идет пропорционально повышению температуры, для других быстрее.

Такие изменения в растворимости стараются теперь объяснить присутствием в растворе различных соединений данной соли. Некоторые факты указывают на то, что соли находятся в растворе или в безводном состоянии, или в виде гидратов, притом одна и та же соль может менять свое состояние. Так серноцеровая соль (закиси) при разных температурах содержит 1, 2, 3, 7, 8 паев кристаллизационной воды; глауберова соль при 33° тоже меняет свое состояние. Эти изменения приписывают влиянию температуры и обусловливают ими различие в растворимости. Подобными же рассуждениями стараются объяснить явление насыщенных растворов, к которым мы теперь и переходим.

Возьмем соль, растворимость которой с температурой увеличивается, и растворим ее при несколько возвышенной температуре до насыщения. Если затем охладить ее и при этом каким-либо способом (запаиванием колбы или покрывши раствор слоем масла и т. п.) уничтожим сообщение этого раствора с атмосферным воздухом, то кристаллизация соли не последует, несмотря на уменьшение растворимости от охлаждения; в таком растворе значит содержание соли будет больше отвечающего этой более низкой температуре. Это-то явление и называется пересыщенностью раствора.

Все почти соли дают пересыщенные растворы, но достаточно познакомиться с явлениями, наблюдаемыми на растворах какой-либо одной соли, чтобы составить себе общее понятие о пересыщенности. Мы именно рассмотрим растворы глауберовой соли, как наилучше изученные.

Если охлаждать горячий насыщенный [раствор] глауберовой соли в запаянном сосуде, то кристаллы соли выделяются только при более низкой температуре (при 15° выделения еще нет); при нагревании выделившиеся кристаллы снова растворяются. Эти кристаллы представляют соединение $Na^2SO^4 \cdot 7H^2O$ (при охлаждении на воздухе выделяется соль с 10 паями H^2O). От прикосновения твердого тела они делаются непрозрачными, при чем отделяется большое количество тепла. Если открыть колбу, в которой находится пересыщенный раствор, то, при быстром токе воздуха, вся масса сейчас же застывает; при медленном же токе воздуха (при прохождении его через узкую трубочку) кристаллизация начинается только спустя некоторое время. Соль с $10H^2O$ выделяется из пересыщенного раствора от прикосновения к нему твердым телом, например, стеклянной или металлической палочкой, если только она предварительно не была нагрета. Вода, прилитая к раствору, не производит кристаллизации; холодный спирт выделяет соль с $7H^2O$; кристалл 10-типайной соли производит кристаллизацию 10-тиводной соли.

Некоторые ученые старались дать объяснение такому отношению различных тел к пересыщенным растворам. Томлинсон все тела делит на 2 класса: ядровые и не ядровые, которые различаются тем, что пер-

вые способны возбуждать кристаллизацию своим присутствием, чего вторые не производят. Кристалл 10-типайной соли будет, следовательно, принадлежать к ядровым телам, так же как и пыль, носящаяся в воздухе и производящая кристаллизацию. Но подобные гипотезы и объяснения (если только можно назвать объяснением простое констатирование факта) очень шатки и ни к чему не ведут. Как мы видели, кристалл глауберовой соли выделяет кристаллы из пересыщенного раствора; действие же воздуха можно объяснить присутствием в нем этой соли. Присутствие Na в воздухе несомненно. Это доказывается спектральным анализом, анализом раствора, полученного после выщелачивания ткани, чрез которую пропускался воздух, и даже вкусом воздуха (многие замечают, что воздух особенно в приморских местностях обладает солоноватым вкусом). Если, с другой стороны, вспомним, что в воздухе находится H^2SO^4, то присутствие в нем глауберовой соли делается совершенно ясным, и объясняется его влияние на кристаллизацию. При проходе воздуха чрез узкую трубку, кристаллы глауберовой соли легко могут пристать к ее стенкам, и потому в первое время не произойдет кристаллизации, что действительно и наблюдается. Причина же действия глауберовой соли на пересыщенный раствор чисто механическая.

Другой способ получения пересыщенного раствора состоит в плавлении глауберовой соли. При этом получаются кристаллы безводной соли и над ними пересыщенный раствор, который обладает значительной прочностью. Он не застывает ни от встряхивания, ни от прикосновения с кристаллом 10-типайной соли, но иногда кристаллизация происходит сама собою. Здесь, значит, находится соль как бы с другим молекулярным строением, чем в растворе, полученном по первому способу. Возможность такого различия в молекулярном строении одного и того же тела ясно видна на $CaSO^4$: природный безводный $CaSO^4$ (ангидрит) и прокаленный гипс ($CaSO^4 + H^2O$), потерявший воду, имеют один и тот же состав, но различаются по некоторым своим свойствам, например, по отношению к воде: прокаленный гипс жадно с нею соединяется, ангидрит вовсе не соединяется. В последнее время Мариньяк получил пересыщенный раствор гипса; количество его в этом растворе может в 5 раз превосходить количество его в обыкновенном растворе.

Таким образом мы рассмотрели два вопроса о пересыщенных растворах, их получение и способы перехода в обыкновенные. Теперь перейдем к вопросу самому интересному, к тому, какая соль находится в пересыщенном растворе? Та ли же, какая и в обыкновенном, или другая? Несмотря на многочисленные исследования над пересыщенными растворами, этот вопрос еще нельзя считать решенным с достаточною ясностью. Наиболее новые исследования принадлежат Лёвелю и Щербачеву. Лёвель поступал таким образом: брал пересыщенный раствор и наливал на него нагретый спирт. Сначала кристаллизации не происходило; она начиналась спустя некоторое время и обусловливалась тем, что спирт соединялся с водою, служившей растворителем. Анализируя выделившуюся соль, Лёвель нашел, что это есть

соединение Na^2SO^4 с $7H^2O$. Этот-то именно гидрат и находится, по Лёвелю, в пересыщенном растворе. Вообще Na^2SO^4 может находиться в растворе в 3-х видоизменениях: или, как безводное, или как гидрат с 10 паями воды, или как гидрат с 7 паями воды, и для каждого из этих соединений есть своя температура наибольшей растворимости: для безводной при —18°, для гидрата с $7H^2O$ — при 26—27° и с 10-ю H^2O при 34°, последние два гидрата выше этих температур переходят в безводную соль, труднее растворимую.

Для составления более верного понятия о природе растворов, о том, в каком виде содержится в них данная соль, прибегают обыкновенно к помощи физических приемов. При этом основываются на том соображении, что если раствор есть химическое соединение, то должны, следовательно, измениться и физические свойства тел, в нем находящихся. Самые простые исследования этого рода относятся к наблюдениям над переходом растворов в твердое или парообразное состояние.Рассмотрим сначала переход растворов в твердое состояние.

При охлаждении какого-либо раствора мы замечаем 4 фазы перехода в твердое состояние: 1) в начале охлаждения ничего не выделяется, понижается только температура раствора, 2) далее происходит выделение одного чистого льда, 3) выделение, кристаллизация соли и 4) застывание всей массы раствора, то есть, одновременное выделение кристаллов и льда и соли. Наибольшее число наблюдений относится к второй фазе замерзания. Для всех растворов, будет ли это раствор твердого, жидкого или газообразного тела, эти наблюдения приводят к одному выводу, что температура выделения льда из растворов всегда ниже температуры выделения его из чистой воды. Этот вывод приводит, в свою очередь, к двум следующим заключениям: явление изменения точки замерзания указывает на перемену в коренных свойствах воды, причина которой должна лежать в химических явлениях; следовательно, растворение есть род химической реакции; далее тот факт, что точка замерзания всегда понижается, указывает на то, что изменения в физических свойствах воды происходят всегда в одном направлении, а следовательно и химические реакции, производящие их, должны быть одного и того же рода.

Укажем теперь на те числовые данные, которые позволяют сделать такой вывод о растворах. Эти данные заключаются в очень точных и обширных исследованиях Рюдорфа (Pogg. Ann. т. 114 и 116) и де-Коппэ (An. de ch. et de ph. (4) 23) и более старых, хотя и не менее точных исследованиях (в 1788) Blagden'a.

Для растворов, как и для чистой воды известен тот факт, что их можно охлаждать ниже точки замерзания, не получая при этом выделения льда; брошенный в такой раствор кусочек льда производит выделение чистого льда, при чем температура повышается до известной степени и остается на ней постоянно, во все время замерзания. При помешивании раствора такого переохлаждения, конечно, не замечается; образование льда идет и здесь при постоянной температуре. Эту-то постоянную температуру Рюдорф и рассматривает как точку замерзания соляных растворов. Так как выделение большого коли-

чества чистого льда влияет на относительное содержание соли в оставшемся жидком растворе, а от последнего, как увидим дальше, зависит точка замерзания, то для более точного ее определения необходимо избегать выделения большого количества льда. Рюдорф достигал этого следующим образом. Охлаждал раствор до возможно низкой температуры и бросал туда кусочек льда, происходило выделение льда и замерзание, при чем температура повышалась до точки замерзания и оставалась некоторое время постоянною; эта температура замечалась. При действительном опыте, раствор охлаждался на 0,3—0,5° ниже этой замеченной температуры, при встряхивании его образовывалось только небольшое количество льда.

Для определения концентрации количество соли обыкновенно высчитывалось на 100 частей воды. Рюдорф делал наблюдения только над немногими солями, именно над теми, которые растворяются при низкой температуре в довольно значительном количестве и небольшое изменение количества которых производит заметные изменения в точке замерзания. Приведем некоторые из его данных. В этих таблицах M означает весовое количество соли, безводной, в 100 г. воды; T — точку замерзания.

M	NaCl	KCl	NH^4Cl	KNO^3
1	— 0°,6 C	— 0°,45 C	— 0°,65 C	— 0°,25 C
2	— 1,2	— 0,9	— 1,35	— 0,55
4 T	— 2,4	— 1,8	— 2,6	— 1,1
6	— 3,6	— 2,65	— 3,9	— 1,6
8	— 4,8	— 3,55	— 5,2	— 2,15
10	— 6,0	— 4,4	— 6,5	— 2,65

Из этих данных мы видим, что понижение прямо пропорционально содержанию соли в растворе, другими словами, понижение точки замерзания, отвечающее 1 г. взятой соли, всегда одно и то же (для различных солей оно может быть различно), или отношение $\frac{T}{M}$ для данной соли есть величина постоянная, для NaCl она = 0,600, для KCl = = 0,446, для NH^4Cl = 0,653, для KNO^3 $\frac{T}{M}$ = 0,267 и т. д. Дальше мы увидим, что это верно только до известной степени концентрации (для NaCl, например). На основании этих наблюдений, Рюдорф дает эмпирическую формулу для определения понижения температуры замерзания; если T — искомое понижение, а M — количество соли, то $T = -\beta M$, где β означает найденное из опытов постоянное, изменяющееся для каждой соли.

Исследуя другие соли, Рюдорф заметил, что отношение $\frac{T}{M}$ для них не является величиной постоянной; к таким солям относится, например, $CaCl^2$, если он был взят безводный; так для него при M = = 1, $\frac{T}{M}$ = 0,400, при M = 8, $\frac{T}{M}$ = 0,487, при M = 18, $\frac{T}{M}$ = 0,555. Но если предположить, что в растворе находится не безводный $CaCl^2$, а соединенный с 6 Aq, и высчитать количество растворенного тела на

это водное соединение, то отношение $\frac{T}{M}$ сделается постоянным. На получении-то в этом случае постоянной величины для $\frac{T}{M}$ Рюдорф и основывает свое заключение, что в растворе действительно и находится именно это соединение $CaCl^2 + 6H^2O$. То же и для $BaCl^2$: Рюдорф находит, что в растворе содержится $BaCl^2 + 2Aq$. Как мы уже упомянули, для NaCl наступает, при известной концентрации, именно при M = 14, подобный же случай: при высших концентрациях $\frac{T}{M}$ перестает быть величиной постоянной. Рюдорф и полагает, что при температуре — 9° C (отвечающей M = 14) происходит в растворенном NaCl некоторое видоизменение, именно соединение его с 2Aq.

Из наблюдений Ловица, Митчерлиха и др. видно, что NaCl, кристаллизующийся при низких температурах, выделяется именно в соединении с 2Aq. Принимая это за доказанное и вычисляя количество соли растворенной на NaCl + 2Aq, мы получаем постоянное отношение $\frac{T}{M}$, но уже другое, как для безводной соли:

Колич. безводной NaCl	$\frac{T}{M}$	M для NaCl + 2 Aq	$\frac{T}{M}$
12	0,600		
14	0,600		
15	0,613	27,04 г.	0,340
16	0,619	29,09	0,341
17	0,623	31,07	0,341

Это наблюдение побудило Рюдорфа произвести подобные же исследования и над другими растворами, из которых растворенное вещество выкристаллизовывается при низкой температуре в виде гидрата, а именно над растворами едкого кали и серной кислоты. Но полученные при этом числа не позволяли вывести никакого простого отношения. Из этого Рюдорф заключает, что образующийся в этих растворах гидрат, по мере понижения температуры, делается п о с т е п е н н о более и более водным, или что для этих солей такое изменение строения, какое мы имеем для NaCl при —9,0°, повторяется несколько раз. Первое заключение кажется вероятнее, тем более, что и некоторые другие явления подтверждают его. Так переход хромовых солей из зеленого в фиолетовое видоизменение, обусловливаемое изменением гидратации, совершается постепенно. Де-Коппэ дает этому явлению следующее объяснение. Он говорит, что в растворе находятся смеси непостоянного состава. Насчет происхождения этих смесей можно сделать два предположения: или что сама соль отчасти разлагается водою, как, например, соли Bi, или один из гидратов этой соли находится в растворе отчасти разложенным. [1]

Разложение гидрата происходит от двух причин: от температуры и от количества воды, и подобно диссоциации. Для подтверждения

[1] Де-Коппэ принимает второе предположение.

своего взгляда он проводит параллель между выветриванием соли в запертом и содержащем пары воды пространстве (диссоциацией) и указанным разложением гидрата. Пусть M будет вес безводной соли, в твердом виде способной соединяться с известным количеством кристаллизационной воды и помещенной в запертое пространство, заключающее весовое количество v паров воды, s — напряженность стремления к разложению данного гидрата (так называемая упругость диссоциации), S — упругость паров воды и t — температура в начале опыта. Величина S не зависит от количества гидрата соли. Но S зависит от v и прямо ему пропорционально. Если $s < S$ при температуре t°, то безводная соль поглотит все свойственное ей количество воды, если же количество v недостаточно для этого, то соль будет поглощать воду, пока s не сделается равным S; пускай это количество воды будет a.

s и S увеличиваются с температурой и, по исследованию Debray, таким образом, что s/S также возрастает с повышением температуры. Если мы в нашем опыте повысим температуру, мы будем иметь $s > S$, и, следовательно, соль отдаст часть поглощенной ею воды. Продолжая повышать температуру, мы достигнем до t'' ($t'' > t$), при которой соль выделит всю свою гидратную воду. Если же наоборот будем понижать температуру, соль будет более и более гидратироваться, и мы наконец дойдем до температуры t', при которой и ниже которой соль сохранит всю свою кристаллизационную воду. Таков должен быть ход диссоциации, если s/S увеличивается с увеличением температуры; но оставляя в стороне эту гипотезу, легко видеть, что если при какой-либо температуре возможно не полное разложение количества M + a гидратной соли, в присутствии количества v—a паров воды, то разложится тем большее количество соли, чем больше отношение $\frac{M}{v}$, то есть, чем меньше v. Это рассуждение де-Коппэ вполне прилагает и к диссоциации гидрата соли в растворе, приравнивая только действие паров воды к действию самой воды.

Таким образом, по этому рассуждению выходит, что в растворах, менее концентрированных, будет больше неразложенного гидрата, чем в концентрированных растворах той же соли, конечно. Пример этому можно видеть на концентрированном растворе $CuCl^2$, содержащем соединение $CuCl^24H^2O$, который, при простом прибавлении воды, меняет постепенно свой зеленый цвет на синий, [переходя] в раствор, содержащий уже $CuCl^212H^2O$.

Из своих наблюдений Рюдорф приходит к убеждению, что такие исследования могут служить средством для определения состояния какой-либо соли в растворе.

Особенно интересно его наблюдение над Na^2SO^4; он нашел, что глауберова соль существует в растворе в безводном состоянии, так что это наблюдение изменяет вопрос о пересыщенном растворе этой соли: 7-ми или 10-типайный гидрат Na^2SO^4 находится в растворе, в следующий: водная или безводная соль находится в пересыщенном растворе? Или надо предположить, что почти невозможно, что все наблюдения Рюдорфа неверны.

Он произвел подобные исследования и над другими растворами и нашел, что в растворе содержится: $HCl + 6H^2O$, $HJ + 4H^2O$, $SO^3 + 5H^2O$, или собственно $H^2SO^4 + 4H^2O$, $Na^2O + 2H^2O$, $NaJ + 4H^2O$, $NaBr + 4H^2O$ и т. д.

Таким образом мы видим, что подобные исследования дают нам средство узнать ближе состояние соли в растворе. Наблюдения над другими физическими свойствами подтверждают выводы из предшествовавших опытов. Дэпрэ, наблюдая понижение (от $+4°$) температуры наибольшей плотности растворов, нашел, что оно пропорционально количеству растворенной соли. Но де-Коппэ из данных Дэпрэ выводит, что отношение $\frac{D}{M}$ (D — понижение температуры maximum'a плотности) не есть всегда величина постоянная, и заключает отсюда, что и эти наблюдения могут дать средство судить о состоянии соли в растворе.

В начале описания этих исследований было упомянуто о той фазе замерзаний, когда в твердом виде выделяется вода и соль при понижении температуры, теперь же рассмотрим подробнее этот случай. Относительно этого имеются исследования Рюдорфа и Менделеева. Известно, что при некоторой определенной концентрации растворы застывают вполне, представляя однородное тело. Здесь мы как бы имеем определенное химическое соединение, способное менять свое химическое состояние, переходить из жидкого в твердое, неизменяясь химически. Последнее доказывается тем, что если мы расплавим часть такого застывшего раствора, то его состав оказывается тождественным с составом застывшей части и взятого для опыта раствора.

Исследования Менделеева относятся собственно к растворам NaCl, относительно которого он нашел, что в застывшей массе находится определенное химическое соединение: $NaCl + 10H^2O$, надо заметить, что это количество кристаллизационной воды характерно вообще для солей Na. Это явление полного застывания раствора аналогично явлению плавления соли, хотя в некоторых случаях есть и различие. Именно, плавя глауберову соль, никогда не удается перевести ее в жидкое состояние без изменения ее состава: она распадается на безводную соль и гидрат, который способен давать пересыщенные растворы. Но, с другой стороны, Na^2CO^3, плавится, не разлагаясь; так как эта соль есть определенное соединение, то, по аналогии, это служит доказательством определенного химического соединения соли с водою в застывшем растворе.

Есть некоторое основание думать, что при распадении глауберовой соли гидрат, образующий пересыщенный раствор, содержит больше 10 паев кристаллизационной воды; в твердом виде такого соединения не получено. Отсюда можно вывести, что образование растворов не основывается на образовании тех только гидратов, какие известны в твердом виде.

Близко к опытам над замерзанием растворов стоят наблюдения Рюдорфа над охлаждением, получаемым при смешении какой-либо соли с снегом. Рюдорф это охлаждение приписывает молекулярным

изменениям, сопровождающим переход составных частей смеси из твердого состояния в жидкое, при чем образуется раствор.

Поэтому Рюдорф a priori решает, что самая выгодная смесь соли с снегом будет тогда, когда последние взяты в такой пропорции, в какой они образуют насыщенный раствор (потому что понижение температуры пропорционально количеству растворенной соли, а количество соли в насыщенном растворе есть самое большое относительно воды) при какой-либо низкой температуре.

При этих исследованиях Рюдорф советует брать соль возможно мелко растолченную и смешивать возможно тщательно с сухим, мелким снегом, как это он делал в своих опытах. Соль бралась приблизительно одной температуры с снегом. Смешивание производилось в фарфоровой чашке, охлажденной прежде ниже 0°. При этих исследованиях Рюдорф получил следующие числа.

Название солей	Их количество по весу на 100 ч. снега	Температура смеси по С
K^2SO^4	10	— 1°,9
Na^2CO^3	20	— 2,0
KNO^3	13	— 2,85
KCl	30	— 10,9
NH^4Cl	25	— 15,4
NH^4NO^3	45	— 16,75
$NaNO^3$	50	— 17,75
NaCl	33	— 21,3

Числа последнего столбца как-раз совпадают с температурой замерзания насыщенных растворов соответствующих солей, как это показали особые опыты. Излишек соли или снега повышает температуру смеси, больше вредит излишек снега, особенно если он был взят сырой, так как вода отличается большею теплоемкостью и, следовательно, выделяет при замерзании большое количество тепла.

Рюдорф дает даже формулу, выведенную на основании теоретических соображений, для определения точки замерзания насыщенного раствора или, что то же, температуру, получаемую при смешении; формула эта $T = t - t'$ и $t' = \frac{t - bP}{1 - ab}$, где P — количество соли, растворяемое в 100 г. H^2O при t°, a — коэффициент растворимости, b — понижение точки замерзания, отвечающее растворению 1 г. соли, t' — число градусов между t° и T, а T — температура замерзания. Полученные по этой формуле числа довольно близки к наблюденным:

для $NaNO^3$ T наблюд. = — 17°,75, выч. = — 17°,6
» NaCl » — 21,3 » — 21,6

Исследования об упругости пара соляных растворов аналогичны предыдущим и могут служить для решения того же вопроса. Еще Дальтоном было замечено, что присутствие соли уменьшает упругость паров воды, и затем все исследования были направлены к решению

вопроса, как влияет количество соли в растворе на это уменьшение упругости пара. Упругость пара уменьшается, — значит точка кипения повышается; но если раствор кипит выше 100°, то и пар должен иметь ту же температуру, высшую, чем 100°. Но тут-то было замечено явление, разрешение которого поставило многих исследователей в затруднение, именно: раствор, положим, кипит при 120°, а пар показывает температуру 100°. Но дело в том, что термометр, внесенный в пары жидкости, кипящей выше 100°, показывает температуру 100° только при некоторых условиях. Если мы внесем термометр холодный, то он, действительно, показывает в парах только 100°; но следует его предварительно нагреть выше точки кипения данного раствора, то в парах последнего термометр, охлаждаясь, остановится на этой температуре кипения и будет показывать ее до тех пор, пока по какой-либо случайности не охладится ниже этой температуры; в последнем случае он понижается до 100°. Значит, этот пар есть перегретый; собственно же температура его равна температуре жидкости. Пар чистой воды обладает при температуре выше 100°, например при 120°, упругостью, равною нескольким атмосферам; пары же соляного раствора при этой температуре показывают упругость, равную только одной атмосфере (раствор кипит), ergo упругость пара раствора менее упругости пара чистой воды.

Отысканием зависимости уменьшения упругости пара раствора от содержания в нем соли занимался Вюльнер; первые его наблюдения относятся к 58 г. и произведены над растворами: ClNa, Na^2SO^4, $NaNO^3$, KCl, KNO^3, сахара. Следующая таблица относится к раствору NaCl.

Температура	Упругость пара чистой H^2O	Уменьш. упругости пара растворов NaCl, сод. на 100 ч. воды					
		5	10	15	20	25	30 NaCl
19,9	17 мм	1,0 мм	1,5 мм	—	—	—	4,0 мм
29,9	31 „	1,1	2,0 „	3,4	—	—	6,4 „
30,8	33 „	—	2,8 „	4,2	5,3	6,9	—
40,9	57 „	—	—	—	—	—	—
57,9	135 „	—	—	—	—	—	—
68,6	219 „	—	—	—	—	—	—
85,7	445 „	—	—	—	—	—	—
91,2	550 „	—	—	—	—	—	—
100,7	779 „	—	49,3 „	—	94,4	—	—

Эта таблица показывает уменьшение упругости, так что, например, давление пара раствора, заключающего на 100 ч. H^2O 10 ч. NaCl при 30°,8, равно 33 мм—2,8 мм = 30,2 мм.

Из своих исследований Вюльнер выводит, что уменьшение упругости пара раствора при той же температуре пропорционально содержанию соли. Для некоторых из солей, им исследованных, он находит эту пропорциональность для безводной соли, хотя некоторые из этих

солей содержат в твердом виде кристаллизационную воду; он заключает, что они принимают воду в самый момент выделения. Это относится и к глауберовой соли; в растворе находится безводный Na^2SO^4.

Для последней соли он нашел еще, что в уменьшении упругости пара при температурах, близких к 33°, не замечается никакой внезапной перемены, как это следовало бы ожидать, если бы немного выше и ниже этой температуры наибольшей растворимости (33°) происходила какая-нибудь перемена в составе соли (все равно водной или безводной), как это часто принимают.

Как и Рюдорф, Вюльнер замечает, что уменьшение упругости пара не всегда пропорционально содержанию безводной соли, и принимает, что в растворе тогда находится гидрат. Так для KHO он находит соединение с $2H^2O$, так как уменьшение упругости пара пропорционально содержанию именно этого соединения, как это видно из таблички —

% KHO	Уменьшение упругости пзра	% KHO+$2H^2O$
10	12,1 мм	17 мм
20	24,8 »	37,6
30	44,5 »	69,9
40	62,4 »	88,1

Опыты производились при 254,6 мм давления и 72° С. Если бы уменьшение было пропорционально количеству безводной соли, то для 30% и 40% должны бы были получиться соответствующие уменьшения на 36 мм и 48 мм, в действительности же получаются другие величины уменьшения, пропорциональные именно гидрату $KHO2H^2O$.

Анализируя соотношение между уменьшением упругости пара и температурами, Вюльнер не находит здесь той простой пропорциональности, какая существует между количеством соли и этим уменьшением, но зато, при сравнении с соответствующими упругостями паров чистой воды, пропорциональность эта опять заметна, хотя в некоторых случаях она и не так проста. Разделяя уменьшения упругости пара, производимые растворением одного г. соли в 100 г. воды, при разных температурах, на соответствующие упругости чистой воды, получаются для NaCl и Na^2SO^4 постоянные отношения, именно 0,601 и 0,236. Для других солей Вюльнер находит эти отношения или коэффициенты способом наименьших квадратов. Называя через V уменьшение упругости пара воды, производимое растворением 1 г. соли в 100 г. воды и соответствующее температуре T, он получает для разных солей следующие выражения

$$NaCl — V = 0{,}00601T,$$
$$Na^2SO^4 — V = 0{,}00236T,$$
$$NaNO^3 — V = 0{,}00315T + 0{,}000000907T^2,$$
$$KCl — V = 0{,}00390T + 0{,}000000538T^2$$

и т. д.

Выведенные по этой формуле числа очень близки к наблюденным; приведем их для Na^2SO^4.

Температура	Уменьшение упругости пара, произв. 1 г соли в 100 г воды	
	наблюден.	вычислен.
26,2	0,080	0,060
27,9	0,087	0,067
42,7	0,165	0,150
67,3	0,500	0,484
100,6	1,833	1,839

Кроме этих вопросов об отношении между уменьшением упругости пара раствора и количеством соли, с одной стороны, и упругостями паров чистой воды, с другой, Вюльнер задался еще вопросом о соотношениях между производимым солью уменьшением и растворимостью, однако никакой зависимости он не заметил.

Очень интересные обобщения сделал Гульберг из данных Вюльнера и Рюдорфа (о замерзании растворов). Из опытов Вюльнера он выводит формулу для отношения между упругостями паров раствора и чистой воды: (I) $\frac{p}{p_0} = 1 - \alpha \frac{y}{x}$, где p — упругость паров раствора, p_0 — упругость паров чистой H^2O, α — постоянная величина для данной соли, y — количество соли в растворе, x — количество воды. Из этой же формулы на основании механической теории теплоты и при некоторых допущениях выводят общую формулу для изменения температуры кипения в зависимости от количества растворенной соли. Формула эта $t = -105\ \alpha \frac{y}{x}$ (II). Гульдберг замечает при этом близкое сходство коэффициента, выведенного им α и найденного Рюдорфом прямо из опытов—β. Полагая в формуле (II) и в формуле Рюдорфа $t = -\beta \frac{y}{x}$, $x = 100$, получим, что $\beta = -1{,}05\ \alpha$; α и β, следовательно, почти равны.

Это же подтверждает и сличение данных, полученных прямо из опытов.

	α	β
NaCl	0,601	0,600
KCl	0,390	0,446
Na^2SO_4	0,236	0,297
$CaCl^2 + 6H^2O$	0,247	0,227
$K^2O + 5H^2O$	0,332	0,394

Подобное равенство коэффициентов указывает на то, что влияние соли на воду при растворении и при высоких и при низких температурах остается одно и то же, другими словами, природа раствора не меняется даже в этих широких пределах.

Имея возможность по формулам, выведенным им из предыдущих опытов, определять при какой-либо концентрации уменьшение упругости пара для отдельных солей, Вюльнер задался вопросом определить изменение упругости пара в растворе смеси солей. При этих исследованиях он пришел к следующему результату. Для растворов смесей существует та же пропорциональность между уменьшением упругости пара и количеством растворенной смеси, как и для простых растворов. Например,

Температура	Упр. пара чист. H^2O	Уменьшение, производимое раствором в 100 ч. воды	
		10 + 10 част.	20 + 20 част.
17°,4C	14,790 мм	1,20 мм	2,30 мм
23,0 »	20,888 »	1,99 »	4,08 »
26,7 »	26,045 »	2,69 »	5,07 »
27,8 »	27,778 »	2,68 »	5,27 »

Эта таблица относится к смеси NaCl и Na^2SO^4, взятые растворы содержали равные части обеих солей (10 и 10, 20 и 20) на 100 ч. воды.

Сравнивая уменьшения упругости пара, найденные прямо из опыта, с уменьшениями, вычисленными в том предположении, что влияние смеси солей на упругость пара равно сумме влияний отдельных солей, Вюльнер не находит, чтобы эти величины были равны, разность между ними выходит из пределов ошибок наблюдений. Значит, здесь происходят с растворенными солями какие-то видоизменения. Вюльнер брал смеси двух родов: смеси солей, действующих друг на друга химически, и смеси недействующих так солей; для тех и других наблюдалось то же самое. Для смесей первого рода объяснение этого явления заключается в том, что здесь в растворе находятся уже не две взятые соли, а четыре, полученные вследствие двойного разложения, и упругость пара зависит уже от этих четырех солей. Если бы это предположение оправдалось как-нибудь, то этим самым подтвердился бы закон Бертолэта. За решение-то этого вопроса и взялся Герланд. Исходя из предположения Вюльнера, он рассуждал так: если взять смесь солей, способных к двойным разложениям, Aa и Bb (B — металл, b — металлоид), то у нас получатся в растворе четыре соли Aa, Ab, Ba и Bb, и упругость пара уменьшится на определенную величину; если это действительно так, то взявши соли Ab и Ba, мы должны получить смесь тех же четырех солей и, следовательно, то же уменьшение упругости пара. Ответ получился утвердительный, подтверждающий, следовательно, верность закона Бертолэта.

Герланд брал комбинации следующих солей: на 100 г H^2O

1) 5 г. K^2SO^4 и 3,015 г. NaCl
2) 4,175 г. Na^2SO^4 и 3,84) г. KCl
3) 10 г. K^2SO^4 и 6,031 г. NaCl
4) 8,351 г. Na^2SO^4 и 6,686 г. KCl

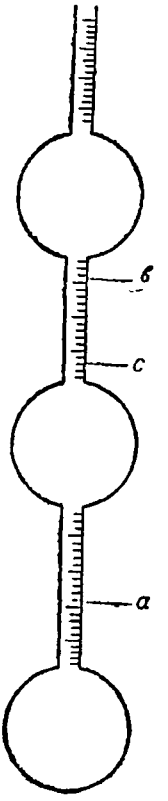
Хотя для солей, неспособных к двойным разложениям, например, $NaCl$ и Na^2SO^4, и не найдено подобного объяснения, однако несомненно, что и они, при совместном растворении, претерпевают какие-то изменения.

Вюльнер, как и Плюкер и Реньо, держится того мнения, что уменьшение упругости паров, производимое какою-либо солью, может служить мерою притягательных сил, действующих между этою солью и водою. Не находя, с другой стороны, никакой зависимости между растворимостью данной соли и производимым ею уменьшением, или, что то же, притягательной силой между ней и водою, он заключает, что растворение соли не есть единственное действие этой силы.

Рассмотренные свойства растворов твердых тел отвечают только на вопрос, какие изменения претерпевает тело при своем растворении. Мы видим из этих исследований, что соли могут находиться в растворе или в безводном состоянии, или в виде гидратов, и притом в различной степени гидратации; но все это должно считаться недостаточным для полного решения вопроса о сущности растворов. Здесь еще необходимо решить вопрос об отношении между количествами растворителя и растворенного тела. Предыдущие исследования над растворами твердых тел не могут дать ответа на это; этому мешает определенная растворимость соли, так что для нас остаются неизвестными те отношения, какие могли бы существовать за пределами этой растворимости. Для решения последнего вопроса может быть полезным изучение растворов тех тел, которые соединяются во всех пропорциях, а такими именно и является большинство жидкостей. Как и растворы твердых тел, растворы жидкостей в жидкостях представляют в своих физических свойствах некоторые уклонения от того, чего можно было бы ожидать a priori (так, например, теплоемкость смеси не равна средней из теплоемкостей составных частей) и где эти-то большие или меньшие уклонения находятся в зависимости от состава смеси. Поэтому-то изучение этих уклонений и этой зависимости и приобретает большой интерес. Обыкновенно зависимость между какими-либо двумя явлениями изображают графически. Если мы на ось абсцисс нанесем процентный состав смеси, а на ось ординат — упомянутые уклонения, отвечающие данному составу, то соединяя точки, определяемые этими координатами, мы получим линию, выражающую эту зависимость. Такие линии, как выражающие закон природы, являются всегда упругими линиями (вообще такой формы, какую представляет, например, изогнутая как-либо стальная пружина). На этом-то и основаны способы проведения таких линий. Если мы имеем несколько точек, выражающих какую-либо зависимость, то для полного познания последней мы должны определить положение точек в промежутках между найденными, и достигают этого, проводя или прямо от руки, или при помощи упругой пружины непрерывную линию чрез найденные точки, или по возможности близко (такое несовпадение полученных точек находит себе объяснение в погрешностях наблюдений); искомые точки и будут находиться на этой линии. Таким образом поступают, например, Реньо, Дюлонг и Пти. Другой способ нахождения промежуточных

точек состоит в вычислении их положений из полученных данных. Обращаясь к растворам, мы замечаем, что для твердых тел, по упомянутой причине, получится только часть этой кривой линии, для жидкостей же — полная линия.

Если зависимость между двумя какими-либо явлениями обусловливается одним законом, то она выражается правильною кривою линиею (как это вытекает из многих исследований), могущею быть выраженной уравнением; в случае же, когда зависимость подвержена многим влияниям, получается очень сложная кривая, так что для некоторых еще до сих пор не найдено аналитического выражения. Такие линии представляют много изгибов и выдающихся точек. Этот-то последний случай и встречается при растворах жидкостей. Так как в этом случае нет возможности познать зависимость во всей полноте, то весь вопрос и сводится на изучение отношения между составом и свойствами смеси, отвечающего выдающимся точкам кривой. Это изучение привело к очень важному выводу, что maximum уклонения в свойствах (выражаемый выдающеюся точкой) отвечает пайному отношению между составными частями смеси. Мы теперь и перейдем к рассмотрению исследований, из которых вытекает это заключение. Последнее важно тем, что влияет на принятие взгляда на растворы, как на соединения, обусловливаемые теми же силами, как и химические реакции.



Исследования, произведенные в этом направлении, относятся ко многим физическим свойствам растворов: теплоемкости, капиллярности и т. д.

Самыми первыми по времени являются исследования над сжатием при смешении двух жидкостей. Явление это состоит в том, что объем смеси меньше суммы взятых объемов жидкостей, и определение сжатия состоит в определении этой разности. Так как здесь все сводится на определение объемов, то в таких исследованиях возможны два пути: или непосредственное определение объемов или вычисление их из весов и плотностей жидкостей.

Непосредственное определение объемов производится в приборе, представленном на рисунке. Сначала наливают одной жидкости, положим, до черты *a*, потом осторожно другой до черты *b* так, чтобы при этом жидкости не смешивались. Потом производят это смешивание, наблюдают объем, занимаемый смесью (до черты *c*), и находят разность между ним и объемом до *b*. Это отношение разности или к объему смеси или к сумме взятых объемов (это все равно) и будет выражать сжатие. Так как объемы воообще определяются точно очень трудно и потому, что они значительно изменяются с переменой температуры, то этот способ не представляет ручательства в верности полученных чисел и потому ныне не употребим. Гораздо лучшие ре-

зультаты можно получить, определяя удельные веса жидкостей и смеси их и вычисляя отсюда объемы и сжатие. При этом способе, вследствие многих взвешиваний, тоже есть условия для погрешностей, но здесь на них легко ввести поправки.

Назовем чрез:

D — удельный вес одной из жидкостей

d — » » другой жидкости.

S — » » смеси их, содержащей P частей по весу первой жидкости и p частей по весу второй. Из этих данных сжатие определяется следующим образом.

Объем первой жидкости $\frac{P}{D}$, второй $\frac{p}{d}$, следовательно, объемы до смешения $\frac{P}{D}+\frac{p}{d}$; вес полученной смеси $= P + p$, объем ее $\frac{P+p}{S}$, сжатие равно разности этих величин, следовательно, $\frac{P}{D}+\frac{p}{d}-\frac{P+p}{S}$. Сжатие мы будем относить к 100 объемам происходящей смеси, то есть, если сжатие — C, то

$$C : \frac{P}{D}+\frac{p}{d}-\frac{P+p}{S} = 100 : \frac{P+p}{S}.$$

Так как состав смеси выражается обыкновенно в процентах ($P + p = 100$) то $P = 100 - p$; подставляя, получим:

$$C : \frac{100-p}{D}+\frac{p}{d}-\frac{100}{S} = 100 : \frac{100}{S},$$

$$C = 100\left(\frac{100-p}{D}+\frac{p}{d}-\frac{100}{S}\right)\cdot\frac{S}{100},$$

$$C = pS\left(\frac{1}{d}-\frac{1}{D}\right)+S\,\frac{100}{D}-100. \qquad (I)$$

Эта формула и может служить для вычисления сжатия. Но для получения верного вывода об отношении между составом смеси и сжатием, надо определить наибольшую погрешность различных определений, из которых слагается величина сжатия.

Назовем чрез $\partial(C)$, $\partial(Д)$, $\partial(d)$, $\partial(p)$ и $\partial(S)$ наибольшие погрешности в соответствующих определениях, надо значит $d(C)$ выразить посредством остальных.

Из уравнения (I) имеем:

$$C+\partial(c) = (p+\partial(p))\,(S+\partial(s))\left(\frac{1}{d-\partial(d)}-\frac{1}{D+\partial(D)}\right) =$$

$$= (S+\partial(S))\,\frac{100}{D+\partial(D)}-100. \qquad (II)$$

Выражение

$$\frac{1}{d-\partial(d)} = \frac{\frac{1}{d}}{1-\frac{\partial(d)}{d}} = \frac{1}{d}\left(\frac{1}{1-\frac{\partial(d)}{d}}\right) = \frac{1}{d}\left(1+\frac{\partial(d)}{d}\right) = \frac{1}{d}+\frac{\partial(d)}{d^2}.$$

Это выражение получилось через разделение 1 на $1 - \frac{\partial(d)}{d}$, при чем от частного отброшены все члены, начиная с $-\left(\frac{\partial(d)}{d}\right)^2$, потому что все они как степени чрезвычайно малой дроби $\frac{\partial(d)}{d}$ очень малы. На самом же деле это частное представляет бесконечную строку (сумму) бесконечно убывающих членов, подобную бесконечной десятичной дроби. Точно так же

$$\frac{1}{D+\partial(D)} = \frac{1}{D} - \frac{\partial(D)}{D^2} \text{ и } \frac{100}{D+\partial(D)} = \frac{100}{D} - \frac{100\partial(D)}{D^2}.$$

Подставляя эти величины в уравнение (II) и производя указанные действия, получим

$$C + \partial(C) = (pS + \partial(p)S + \partial(S)p)\left(\frac{1}{d} + \frac{\partial(d)}{d^2} - \frac{1}{D} + \frac{\partial(D)}{D^2}\right) +$$
$$+ (S + \partial(S))\left(\frac{100}{D} - \frac{100\,\partial(D)}{D^2}\right) - 100.$$

Раскрывая скобки, пренебрегая членами, заключающими d( ) во второй степени (по их малости) и вычтя из 1-й части уравнения C, а из 2-й его выражение [ур. (I)], получим (III ур.):

$$\partial(C) = \partial(S)\left[p\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D}\right) + \frac{100}{D}\right] +$$
$$+ \frac{\partial(d)}{d^2}Sp + \frac{\partial(D)S}{D^2}(p - 100) + \partial(p)S\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D}\right)$$

т. е., величину погрешности в определении сжатий, выраженную в погрешностях отдельных определений; зная последние, найдем первую.

Погрешность в определении процентного состава (P и p) слагается из погрешностей нескольких взвешиваний, по крайней мере, трех, то есть: 1) взвешивания пустого сосуда, 2) взвешивания с одною жидкостью и 3) с обеими. Главная причина этих погрешностей заключается в неверности гирек. При точных исследованиях разновески должны быть предварительно проверены самим наблюдателем, так как без этого невозможно положиться на их верность: даже в очень дорогих и хороших разновесках могут встретиться значительные неверности (вследствие того, что механиками обыкновенно не принимаются во внимание некоторые условия, влияющие на верность гирек и встречающиеся при их приготовлении).

Для определения погрешности в процентном составе мы имеем формулу $\partial(p) = \partial(P)\frac{200}{P_2 - P}$, где $\partial(p)$ искомая погрешность, $\partial(P)$ — погрешность взвешивания, P_2 и P — веса сосуда с обеими жидкостями и пустого. Так как $\partial(P)$ зависит от неверности гирек и от большей или меньшей чувствительности весов, то можно предыдущую формулу изменить в $\partial(p) = (A + B)\frac{200}{P_2 - P}$, где A — чувствительность весов, B — погрешность в гирьках.

Гораздо более, чем погрешности в взвешивании, влияют на величину $\partial(C)$ погрешности в определении удельных весов, так как сюда входят погрешности и взвешивания, и определения объемов.

Назовем: $\partial(P)$ — погрешность взвешивания,
$\partial(V)$ — » в объемах
$\partial(t)$ — » в температуре

K — изменение удельного веса на 1° C (для спирта K = 0,00084), S — уд. вес, то $\partial(S) = 2/v\ (S\partial(V) + \partial(P) + K\partial(t)$. Возможная погрешность здесь равна 0,0003.

Если одна из составных частей смеси вода, и p — процент другой жидкости, то принимая D = 1 и $\partial(D) = 0$, получим из уравнения (III)

$$\partial(C) = \partial(S)\left(p\left(\frac{1}{d} - 1\right) + 100\right) + \partial(d)\,\frac{Sp}{d^2} + \partial(p)\,S\left(\frac{1}{d} - 1\right).$$

Подставляя сюда выражения для $\partial(p)$ и $\partial(S)$, найдем

$$\partial(C) = \frac{200 + 2p}{V}\,(\partial(V) + \partial(P)) + (100 + p)\,K\partial(t).$$

Все формулы для $\partial(C)$, при рассматривании исследований, недостаточно полно описанных, не дают ее точного определения, а так как почти все предшествующие исследования страдают этим недостатком, то следовательно из них и нельзя узнать, совпадает ли maximum сжатия с пайным отношением между составными частями.

Рассмотрим кратко имеющиеся исследования по этому вопросу. Они начинаются с 20-х годов, когда Юр занимался наблюдением над сжатием смеси воды и серной кислоты. Он вывел из своих исследований заключение, что maximum сжатия отвечает отношению $H^2SO^4 + 2H^2O$ (или, по определению самого Юра, когда количества паев O в воде и безводной серной кислоте равны, то есть, при $SO^3 + 3H^2O$). По этой формуле приходится на 100 ч. смеси 73,136 ч. H^2SO^4. Исследования Юра не отличаются большою точностью, так же как и позднейшие исследования Бино, который пришел к противоположному выводу. Но рассматривая подробнее данные Бинò, видно, что такого вывода из них сделать нельзя. Величины удельного веса Бинò дает с 3 десятичными знаками, следовательно возможная наибольшая погрешность равна 0,0009, проценты даны у него с 1 десятичным знаком (71,3—71,7), из чего можно заключить, что погрешность $\partial(p) = 0{,}09$. Определяя по этим данным, величину $\partial(C)$ по выведенной формуле, находим, что она равна — 0,22. По наблюдениям Бинò, сжатие для промежутка от 70% до 80% изменяется от 10,20 до 10,38; следовательно разность = 0,18. Она лежит в пределах погрешностей наблюдений и потому по последним нельзя точно решить вопроса, какому составу отвечает maximum сжатия. Ясно только, что этот maximum лежит между 70% и 80%, и следовательно опыты Бинò не противоречат совпадению наибольшего сжатия с пайным отношением частей, так как последнее находится также между 70% и 80%.

Наконец все наблюдения над смесью серной кислоты сделаны для одной, много, двух температур, тогда как для полного доказательства химизма растворов следует показать, что maximum сжатия не меняется с переменою температуры, а зависит, следовательно, только от процентного состава раствора. Из последних наблюдений Кремерса можно, пожалуй, решить этот вопрос, но для этого требуются многочисленные вычисления. Одним словом, вопрос о maximum'е сжатия для смеси серной кислоты и воды остается открытым.

Этот вопрос лучше решен для смеси спирта с водою, несмотря на большую трудность этих опытов. Очень полные определения удельных весов смесей находим мы у Гильпина (произведены в 1792—94 г.); но они относятся не к безводному спирту, который тогда был неизвестен, а к спирту, имеющему при $\frac{60°}{60°}$ Ф. удельный вес 0,82514. Гильпин смешивал 100 ч. этого спирта с 5, 10, 20... частями воды и обратно 100 частей воды с 5, 10, 20... частями спирта и для каждой смеси определял удельный вес, так что у него имеется 40 определений. Удельные веса определялись для промежутка от 30°—100° Ф. Гильпин оставил такое подробное описание своих опытов, что легко вывести все погрешности наблюдений. Для удельных весов 0,83, 0,9 и 0,95 средняя погрешность равна 0,0003. Кроме погрешностей наблюдения надо было еще поправить веса на взвешивание в воздухе. Переводя спирт Гильпина на безводный, узнаем, что в нем было 88,55% безводного спирта. Можно предположить, что погрешность в определении процентного содержания безводного спирта в опытах Гильпина доходит до 0,5%; погрешность так велика, что невозможно сделать точных суждений о сжатии.

После Гильпина занимались определением удельных весов смесей спирта с водою Гей-Люссак и Траллес. Оба ряда исследований произведены с чисто практическою целью. Исследования Гей-Люссака не позволяют сделать никакого верного вывода, тем более, что описание его опытов так неполно, что невозможно определить величины погрешностей. Результаты его сходны с результатами Гильпина.

Другая работа Траллеса известна только по извлечению, сделанному Гильбертом. По этому отчету видно, что Траллес употреблял не безводный спирт, а имеющий удельный вес 0,79876 ($\frac{60°}{60°}$ Ф), приготовленный Розе. Траллес определял изменение удельного веса чрез разбавление его водою. На основании этих опытов он определил, что спирт Гильпина содержал 89,20% по весу безводного спирта.

Нашедши этот состав, Траллес взял остальные числа из таблиц Гильпина и определял удельные веса смесей безводного спирта с водою. Главная его работа заключалась в переведении весовых отношений между спиртом и водою в объемные, и все его таблицы вычислены таким образом; но отсюда опять легко перейти к весам.

Мы видим, что самостоятельными исследованиями являются только исследования Гильпина, остальные же наблюдатели пользовались данными последнего. Так как из чисел Гильпина, как мы видели,

нельзя сделать никакого точного вывода, то тем более этого невозможно сделать из чисел, данных другими исследователями; здесь к ошибкам Траллеса примешивались их собственные, погрешности перемешались, и сделалось невозможно их определить. Поэтому для решения вопроса о совпадении maximum'а сжатия с пайным отношением необходимы были новые исследования, которые и были предприняты Менделеевым.

Находя очень разноречивыми показания разных исследователей об удельном весе безводного спирта, Менделеев решил сам определить его.

Отнятие воды от спирта производилось посредством перегонок над разными высушивающими веществами; по определению Менделеева удельный вес безводного спирта равен 0,78945. Вода бралась дистиллированная, и ее удельный вес принимался за 1. Для определения сжатия определялись удельные веса смесей разного процентного состава безводного спирта и воды. Сначала в сосуд вливалась вода, и определялся ее вес; потом осторожно, чтобы не произошло смешения, вливался туда же спирт, и также определялся его вес. Так как удельные веса воды и спирта известны, то отсюда определялись объемы взятых жидкостей. Потом производилось смешение, и определялся удельный вес смеси. Вес ее был известен, следовательно известен и объем. Удельные веса одного и того же процентного состава определялись для нескольких температур, именно для 0°, 10°, 15°, 20° и 30°. Действительные температуры наблюдений несколько разнились от этих, но потом, посредством вычислений, все удельные веса были приведены к указанным температурам (для сравнения удельных весов между собой). Цель этих вычислений заключалась, значит, в том, чтобы по данной зависимости (найденной из опыта) удельного веса от температуры найти удельные веса для температур, не имевшихся при опытах. Подобного рода вычисления называются интерполированием. Из полученных таким образом удельных весов вычислялось сжатие по известной формуле, отвечающее для каждой из температур смеси известного процентного состава (различных смесей было 12).

Посредством вычислений из этих данных было найдено, что maximum сжатия отвечает содержанию в смеси 45,88% безводного спирта. Этому содержанию 45,88% соответствует сжатие 4,14733, а содержанию 46,60% соответствует сжатие 4,14730; разность 0,00003 находится в пределах погрешностей наблюдения, так что можно принять, что maximum сжатия отвечает 46% спирта. Смесь этого состава выражается формулой $C^2H^6O + 3H^2O$, следовательно, maximum отвечает пайному отношению между водой и спиртом, для всех указанных температур.

Обратимся теперь к исследованиям над изменением других физических свойств различных смесей. Первое место здесь занимают исследования над теплоемкостью, произведенные в 1871 году Шюллером в лаборатории Вюльнера, и Дюпрэ и Пэджем; все их исследования относятся к смеси спирта с водою.

Если действительная теплоемкость смеси отличается от средней теплоемкости составных частей, то здесь можно иметь 3 случая: дей-

ствительная теплоемкость ≷ средней теплоемкости; исследования Шюллера показывают, что действительная теплоемкость всегда больше средней. Последняя вычисляется по формуле $c = \frac{100+p.0,6134}{100+p}$, где p — количество спирта, смешанное с 100 ч. H^2O, принимая теплоемкость последней за 1, а теплоемкость спирта = 0,6134. Из исследований Шюллера мы имеем следующие данные:

Содержание спирта в 100 ч. смеси	Теплоемкость наблюд. c	Теплоемкость вычисл. c′	$\frac{c}{c'}$
14,90	1,0391	0,9424	1,1026
20,00	1,0456	0,9227	1,1331
22,56	1,0436	0,9128	1,1433
28,56	1,0354	0,8896	1,1639
35,22	1,0076	0,8638	1,1665
44,35	0,9610	0,8285	1,1599
49,46	0,9162	0,8103	1,1307

Из этой таблицы видно, что $c > c'$, отношение $\frac{c}{c'}$ изменяется с составом смеси и достигает своего maximum'а при 64,78 частях воды и 35,22 ч. спирта.

Далее Шюллер исследовал в этом отношении смеси спирта и сероуглерода, спирта и хлороформа, спирта и бензина; его данные помещены в следующих табличках

CS^2 и C^2H^6O.

Теплоемкость $CS^2 = 0,2442$

» $C^2H^6O = 0,6134$

% C^2H^6O	Теплоемкость смеси наблюд. c	Теплоемкость смеси вычисл. c′	$\frac{c}{c'}$
16,04	0,3371	0,3016	1,1177
20,06	0,3560	0,3160	1,1266
30,06	0,3989	0,3517	1,1342
35,00	0,4133	0,3693	1,1164
40,53	0,4237	0,3881	1,0917

C^2H^6O и $CHCl^3$

Теплоемкость $CHCl^3 = 0,2337$

% C^2H^6O	Теплоемкость смеси наблюд. c	Теплоемкость смеси вычисл. c′	$\frac{c}{c'}$
16,75	0,3348	0,2962	1,1303
28,77	0,3919	0,3410	1,1495
33,92	0,4130	0,4602	1,1466

Следовательно здесь maximum отношения $\frac{c}{c'}$ при 28,77% C^2H^6O C^2H^6O и C^6H^6; теплоемкость $C^6H^6 = 0{,}4184$.

% C^2H^6O	Теплоемкость		$\frac{c}{c'}$
	c	c′	
20,43	0,5022	0,4574	1,0979
24,45	0,5112	0,4646	1,1003
32,54	0,5268	0,4816	1,0939

Из этих данных видно, что для всех смешений спирта существует одно и то же отношение между действительною теплоемкостью смеси и среднею, вычисленною: первая всегда больше второй.

Наблюдая теплоемкости других смесей, $CHCl^3$ и CS^2, CS^2 и C^6H^6, Шюллер получил такие незначительные разности между c и c′, что приписал их погрешностям наблюдений. Для $CHCl^3$ и CS^2 разности были следующие: 0,0004, 0,0008, 0,0006 и т. д., так что Шюллер принимает, что $c = c'$.

Все это заставляет приписать изменения в теплоемкости смесей спирта влиянию только этого последнего. Эфир, по исследованиям Бюсса и Бинье, обладает таким же свойством.

На основании этих исследований Шюллер заключает, что при смешении могут встретиться 2 случая: или действительная теплоемкость больше средней, или равна ей; третий случай, именно c меньше c′ в предыдущих исследованиях, по крайней мере, не имеет места. Жидкости, следовательно, могут быть также разделены на 2 класса по влиянию их на теплоемкость.

Переходя к наблюдениям Дюпрэ и Пэджа, мы находим здесь данные для целого ряда физических свойств смесей спирта с водою.

Относительно теплоемкости вывод их сходен с выводом Шюллера: для C^2H^6O и H^2O — c всегда больше c′. Определения теплоемкости они производили двумя способами: при одном в исследуемую смесь опускалось нагретое до определенной температуры металлическое тело; возвышения температуры смеси, получавшиеся при этом, обратно пропорциональны теплоемкостям. Другой же способ, наичаще употреблявшийся, состоял в том, что нагретое до известной температуры определенное количество исследуемой жидкости вносилось в определенное количество воды; полученные при этом повышения температуры калориметра прямо пропорциональны теплоемкости нагретой жидкости.

Уже a priori можно сказать, что наблюдаемые изменения теплоемкости зависят от того количества тепла, которое выделяется или поглощается при смешении. Особые определения подтверждают эту зависимость и выясняют также отношение между этими двумя явлениями, показывая, что чем больше выделилось тепла при смешении, тем больше теплоемкость смеси. Дюпрэ и Пэдж, и ранее Фавр и Зильберман, сделали определение тепла, выделяющегося на каждые 5 г полученной смеси спирта с водою. Одна из смешиваемых жидкостей

вводилась в калориметр в запаянном шарике, который там и разбивался. Они получили следующие числа:

% содержание C^2H^6O	Количество единиц тепла, выделившегося на 5 г полученной смеси
90	7,7025
80	12,4775
70	18,82
60	27,26
50	35,58
45	38,80
40	44,86
30	47,98
20	43,95
10	26,68

Наибольшее количество калорий выделяется при 30% спирта; наибольшее изменение теплоемкости по Дюпрэ и Пэджу также настает при этом содержании:

% C^2H^6O	$c - c'$
20	12,276
30	14,473
40	12,633

Из предыдущей же таблички видно, что все изменения надо приписать влиянию спирта; при прибавлении к 90 ч. C^2H^6O 10 ч. воды выделяется только 7,7 единиц тепла; эффект не велик, при смешении же 10 ч. спирта с 90 ч. воды выделяется 26,6 единиц тепла.

Далее Дюпрэ и Пэдж определили точки кипения смесей C^2H^6O и H^2O различного процентного содержания. Наблюдения производились при 744,4 мм давления; наблюденные температуры они сравнивали с вычисленными в том предположении, что температура кипения смеси будет среднею между температурами кипения составных частей.

% C^2H^6O	Набл. точки кипения	Разности
0	99,4	6,27
10	90,98	8,60
20	86,50	8,94
30	84,01	8,38
40	82,52	7,73

Maximum разности при 30% (20%?) спирта.

При поднятии жидкости в волосных трубках участвует только, как это доказано многими опытами, сила сцепления между частицами жидкости, и высота поднятия может служить мерою этому сцеплению. Потому-то и интересно узнать зависимость изменения высоты поднятия от состава жидкости. Это также исследовано Дюпрэ и Пэджем

для смесей спирта с водою. Данные свои они рассчитывали следующим образом. Все высоты они относили к высоте поднятия чистой воды, принимая последнюю за 100; высота поднятия безводного спирта равняется при этом 39,21% (в действительности она равна 19,40 мм); они определили вес столбов поднятых смесей, при различном процентном содержании (высоты при этом брались отнесенные к 100) и вычисляли высоту столбов воды, одинаковых весов с предыдущими; далее вычисляли высоты поднятия смесей в том предположении, что они равны среднему из высот составных частей, и сравнивали два последние ряда чисел, определяя разности

% C^2H^6O	Высоты воды, равного веса с подн. столб. смеси	Вычисленная высота поднятия	Разность
0	100	100	
10	68,07	93,11	— 25,04
20	54,83	86,22	31,39
30	46,15	79,34	33,19
40	42,56	72,45	29,89
45	40,64	69,00	28,36

Maximum разности опять при 30% C^2H^6O.

Из исследований над поднятиями жидкостей в волосных трубках видно, что высота поднятия зависит от большей или меньшей выпуклости мениска, а эта последняя от диаметра трубки в том месте, где находится мениск. Так как в практике почти невозможно иметь волосную трубку с одинаковым по всей ее длине диаметром и так как вследствие этого погрешность в определении становится более чем вероятною, то для избежания последней стараются, чтобы мениск всегда находился в одном и том же месте трубочки, чего достигают ее поднятием или опусканием. Разности в поднятии тогда не будут зависеть от различия диаметров трубочки.

Здесь кстати упомянуть о зависимости, существующей между величиной капли и составом (жидкости) смеси. Прибор для этого состоит из колбочки, с впаянной в стенку капиллярной трубкой, из которой и падают капли; они собираются на часовое стеклышко и взвешиваются. Обыкновенно взвешивают сразу 10 капель и берут в вычислениях среднюю величину. Зависимость здесь та же, как и в предыдущих случаях.

Коэффициент расширения смесей Дюпрэ и Пэдж определяли из плотностей их, найденных для разных температур. Они сравнивали найденные из опыта расширения с вычисленными (с средним расширением) и находили разности этих величин.

% спирта	Объемы при 20° С найд.	вычисл.	Разности
0	100,154	100,154	0,0
10	100,212	100,272	—0,060
20	100,405	100,386	+0,019
30	100,632	100,489	+0,143
40	100,783	100,601	+0,182
45	100,827	100,652	+0,175

Принимая объемы при 10° С для всех смесей за 100, maximum—при 40% спирта.

Дюпрэ и Пэдж определили также сжимаемость смесей спирта с водою под различными давлениями и получили следующие результаты: сжимаемость они относили к 1 000 000 объемов жидкости.

%	Сжимаемость наблюд.	вычисл.	Разность
10	44 объем.	54 объем.	10
40	43 »	71 »	20,8
90	79 »	91 »	12

Maximum при 40% спирта.

Существует некоторая зависимость между сжимаемостью жидкости от давления и сжатием при смешении: эти величины обратно пропорциональны. Это становится совершенно ясно, если смотреть как на причину сжимаемости на бо́льшее или меньшее удаление частиц тела друг от друга, предполагая между ними как бы пустоты, которые при давлении наполняются частицами тела. Поэтому следует, что чем, так сказать, рыхлее тело, тем бо́льшею сжимаемостью оно будет обладать. Если при смешении происходит сжатие, то частицы становятся ближе друг к другу, не образуют пустот между собою, и потому смеси становятся менее сжимаемы.

Интересное явление отсутствия сжатия наблюдается при смешении глицерина с водою. Беря такой исключительный случай за общее правило, Гросган вывел неверную формулу для определения плотностей смесей.

Из всех своих исследований Дюпрэ и Пэдж делают следующие выводы.

Они замечают, что наблюденные величины никогда не равняются вычисленным (за одним исключением расширения при 17% спирта). Далее, что исследованные свойства можно разделить на два класса: 1) такие, для которых наибольшее отличие от вычисленных отвечает 30% C^2H^6O, и 2) такие, для которых это отличие отвечает 40%.

Относительно теплоемкости и количества теплоты они замечают, сравнивая кривые для изменения этих свойств, что смеси, представляющие одинаковые уклонения наблюденной теплоемкости от вычисленной, выделяют при смешении равные количества калорий. Далее, если число калорий, полученных на 5 г смеси, разделить на 3,411, то найдем отвечающее этой смеси различие между наблюденной и вычисленной теплоемкостями.

% C^2H^6O	Вычисл. теплоемкость	Колич. калорий, дел. на 3,411	Сумма получ. частн. и вычисл. теплоемк.	Наблюден. теплоемкость
10	96,0	7,8	103,8	103,6
20	92,1	12,9	105,0	104,4
30	88,1	14,0	102,2	102,6
40	84,2	13,1	97,3	96,8

Разницы между двумя последними столбцами не выходят из пределов погрешностей наблюдений.

Подобная же зависимость замечается и между точками кипения и высотами поднятия в волосных трубках. Если разделить полученные разности между найденными и вычисленными поднятиями на 3,41, то частные будут равны уклонениям в точках кипения. Хотя это отношение здесь и не так строго, как в предыдущем случае, но это Дюпрэ и Пэдж приписывают изменениям в точках кипения от давления, и в капиллярности — от температуры. Они считают возможным выбрать такое давление и такую температуру, при которой эта зависимость была бы постоянною для всех смесей.

Такая зависимость очень понятна из того, что в обоих этих явлениях главную роль играет одна и та же сила частичного сцепления.

Расширения представляют то, что найденные величины сначала, при малом содержании спирта, меньше вычисленных, около 17% эти величины равны, а дальше найденные величины больше вычисленных.

Их предыдущие исследования над плотностями приводят к тому, что maximum различия между вычисленными и наблюденными величинами отвечает 45% содержания спирта. Следовательно, все maximum'ы находятся в пределах 30% и 45% спирта. Первому содержанию отвечает приблизительно отношение $C^2H^6O + 6H^2O$ и второму $C^2H^6O + 3H^2O$.

Что maximum'ы лежат ближе к 0% спирта можно объяснить тем, что вначале влияние спирта на физические свойства сильнее, чем при бо́льшем содержании спирта, когда оно постепенно ослабевает.

Последующие исследования над смесью метильного спирта с водою привели Дюпрэ и Пэджа к подобным же отношениям между различными физическими свойствами смесей, какие существуют и для смеси C^2H^6O и H^2O; только некоторые числа здесь другие. Так, для определения разниц в теплоемкостях, надо разделить количество калорий, полученное на 5 г смеси, на 7,9; для уклонений в точках кипения надо разделить высоты поднятия на 1,9. Вообще же результаты одни и те же.

Теория растворов

С давних пор можно заметить два направления в объяснениях явления растворов: одни ученые считают растворы за простые механические смеси двух или больше тел, другие же говорят, что растворение обусловливается химическим взаимодействием между этими телами.

Рассмотрим оба взгляда.

Современным представителем первого является афинский профессор Доссиос; статья, в которой развита им эта теория, помещена в «Отчетах Общества Естествоиспытателей в Цюрихе». Мы постараемся вкратце передать ее.

Доссиос вполне принимает тот взгляд на причину различия в состояниях тел (твердых, жидких и газообразных), которого держится

Клаузиус. Последний полагает эту причину в относительных величинах живой силы молекул (их движения) и их взаимного притяжения. В твердых телах притяжение больше живой силы, так что молекулы не меняют своих относительных мест; в жидких телах живая сила настолько велика, что может преодолевать только притяжение между двумя соседними частицами, но не притяжение между одной какой-либо частицей и всеми другими, лежащими около; в газообразных телах живая сила вообще больше притяжения.

Основываясь на этом, Доссиос и старается объяснить все явления растворения.

Его объяснение для растворения газов в жидкостях было уже нами изложено; здесь упомянем только, что Доссиос различие в растворимости газов, имеющих и не имеющих химического сродства к жидкости, объясняет большим или меньшим притяжением между частицами газа и жидкости, сравнительно с их живой силой.

Рассмотрим растворы жидкостей в жидкостях.

Представим две жидкости А и В. Если притяжение частиц А к В больше притяжения частиц А между собою и В между собою, то разнородные частицы А и В притянутся и перемешаются при этом условии во всех пропорциях. Если существует обратное условие для притяжения частиц, то тогда жидкости не будут растворяться друг в друге. Третий случай (растворение в известных пропорциях) наступит тогда, когда одно притяжение А к В не в силах преодолеть притяжения А к А и В к В, но преодолевает их, если ему случайно содействует самостоятельное движение частицы А или В. Представим себе, например, частицу А в плоскости соприкосновения двух жидкостей А и В; может случиться, что ее движение (живая сила) примет направление от А к В; если притяжения А к В, вместе с живой силой частицы А, могут пересилить притяжение частиц А к А и В к В, то рассматриваемая частица войдет в В. При своем движении там она может опять подойти к А и тогда входит в нее. То же и с другими частицами. Когда наступит равновесие между числом входящих в В и выходящих оттуда частиц А, тогда наступит и насыщение.

Такое же объяснение прилагает Доссиос и к растворению твердых тел. Но так как притяжение между частицами этих тел очень велико, то и не может здесь быть растворения во всех пропорциях. Этим же объясняется и то, что с повышением температуры растворимость твердых тел вообще увеличивается; для исключений же из этого правила Доссиос допускает присутствие в растворе различных соединений для разных температур.

При образовании растворов происходят перемены в объемах и температуре, которые приписываются обыкновенно химическому сродству между телами (понимая его не как притяжение между частицами); Доссиос же говорит, что подобные явления могут произойти от перемены интенсивности какой бы то ни было силы, в данном же случае — живой силы молекул.

На основании предыдущих рассуждений, по Доссиосу выходит, что при смешении тел, растворяющихся во всех пропорциях, должна

выделяться теплота (например, при H^2O и C^2H^6O) и наоборот; при растворении твердых тел он принимает во внимание также и теплоту (таяния) разжижения соли.

Подобными же рассуждениями объясняет Доссиос и другие явления при растворении, например, перемену в упругости пара, образование при разных температурах гидратов и т. п.

В заключение он определяет силу химического сродства, как силу, действующую только между атомами и соединяющую их в частицы. Сила же частичного притяжения (Molekularanziehung) есть результат химической силы и изменяется, смотря по атомам, составляющим частицу. Таким образом эти две силы взаимно связываются, но не отождествляются. Доссиос, например, говорит, что если мы примем, что при растворении действует сила частичного притяжения, то мы так же мало можем рассматривать раствор как химическое соединение между телами, солью и водой, например, как мало можем рассматривать воду как химическое соединение частиц воды между собою.

Из этого краткого изложения теории Доссиоса мы видим, что растворение он считает результатом физических сил и вообще все силы разделяет на физические и химические. В последнем-то воззрении и заключается причина неверности всей его теории. Нет никакого основания делать такое различие между физическими и химическими явлениями, какое делает Доссиос. Напротив, факты указывают, что между этими явлениями нет никакой границы, так что даже теперь в некоторых случаях неизвестно, которая из этих двух сил производит известное явление. Такое затруднение встречается между прочим в объяснении причины гальванического тока. В самом деле, в настоящее время химическими явлениями считаются такие, при которых внутри частицы происходит перемещение атомов. Это бывает при соединении двух тел, когда в частицы одного входят атомы другого тела. Но последнее не есть необходимое условие для изменения частиц тела; иногда вещество изменяет свое строение, не принимая в себя атомов другого тела (например, в изомерных телах). Последние процессы тоже называются химическими. Обращаясь теперь к гальваническому току, получающемуся при соприкосновении меди с цинком, мы знаем, что единственная причина его суть молекулярные изменения, совершающиеся в металлах. Какой же это будет процесс: химический или физический? Его обыкновенно называют физическим, но с полным правом его можно назвать и химическим. Та же самая неясность существует и для объяснения перехода воды в лед; обыкновенно принимают, что это — процесс физический, но частицы льда построены иначе, чем частицы воды; следовательно, мы точно так же можем назвать этот переход химическим процессом. Переход серы из твердого кристаллического состояния в аморфное представляет такую же трудность для решения предыдущего вопроса.

Да, наконец, и самое понятие о физических процессах исключает их существование. Теперь называют физическими процессами такие, которые сопровождаются перемещением самих частиц, а не изменением их строения. Но в таком случае не будет вовсе физических процессов,

так как все явления нагревания, плавления и т. д. обусловливаются изменением частиц, следовательно, являются процессами химическими. [1]

Что действительно физические процессы влияют на самую частицу, в этом можно убедиться из факта разложения тел посредством высокой температуры. Одним словом, деление всех процессов на физические и химические — несостоятельно. Доссиос говорит о подвижном равновесии, но последнее прилагается и к диссоциации, процессу химическому. Мы теперь и рассмотрим приложение понятия диссоциации к объяснению явления растворения.

Теперь всеми принимается тот взгляд, что, кроме движения самих частиц, существует еще в теле и движение атомов, составляющих частицу. Ученые расходятся только в мнениях относительно формы этого движения: одни говорят, что оно происходит по прямым линиям, другие придают ему форму планетарного движения. По последнему предположению, атомы двигаются по эллиптическим орбитам вокруг одного какого-либо атома, составляя таким образом систему; последние в свою очередь могут также кружиться около своего центра движения и т. д. С переменою физического состояния тела формы этих эклиптик изменяются. Такое движение существует во всяком теле и притом даже в состоянии покоя этого тела. Последнее доказывается выделением тепла при химических реакциях. Теплота, по современным воззрениям, происходит от более или менее быстрого движения частиц. Если при химическом процессе выделяется теплота, то значит частицы тел начинают двигаться быстрее, и причиной-то последнего считают атомное движение; другой причины и нет. Следовательно, при выделении тепла происходит переход атомного движения в частичное, при поглощении же — обратное.

Атомное движение считают также причиной так называемой химической энергии тел. Мерила для абсолютной величины этой энергии у нас теперь не имеется; мы измеряем только ее убыль или прибыль по тем физическим процессам, которые сопровождают химические реакции. Но такое положение дела не говорит, что мы никогда и не достигнем до измерения абсолютного количества движения в частице; для теплоты прежде было то же самое; но теперь, однако, с введением понятия об абсолютном нуле, мы измеряем абсолютные количества теплоты. Такого же мерила нужно ждать для химической энергии от изучения простых тел, как отвечающих по простоте строения газам, которые дали нам понятие об абсолютном нуле.

Принимая эту гипотезу, различные изменения в телах можно объяснить переменой или в форме эклиптик, или в их относительном наклонении и т. под. Так объясняются, например, явления изомерии, диссоциации и т. под. Рассмотрим последнее явление. При нагревании какого-либо тела мы замечаем три случая. Ниже известной температуры тело вполне сохраняет свое строение и состав, при этой известной тем-

[1] Наконец, это сходство между двумя родами процессов доказывается, кажется, и тем, что оба они производят одно и то же явление. Гальванический ток происходит и от химического действия между частями батареи, и от простого нагревания места спая пластинок из Bi и Sb. (Замечание составителя лекций).

пературе тело диссоциирует, то есть, разлагается отчасти, и выше другой температуры — взятое тело уже не существует, распадается на составные части. Обращаясь к гипотезе атомного движения, мы предполагаем, что движение атомов в первой фазе нагревания вообще не изменяется; может быть, происходит ускорение движения, но все-таки форма его не меняется. При достижении температуры диссоциации, вследствие приобретения атомами большой скорости, некоторые эллипсы превращаются в параболы, и атомы, двигающиеся по ним, выходят из сферы своей частицы, прежнее гармоническое движение нарушается. Атомы, вышедшие из частицы, при дальнейшем движении, попадут или в сферу притяжения другой частицы и останутся в ней, или выйдут в атмосферу и совсем распрощаются с телом. В этом последнем случае у нас будет явление испарения жидкостей или газов из раствора в жидкости и т. под. В первом случае, хотя и изменяется движение, но разложения может и не быть. Выше температуры диссоциации, когда все тело разложится, у нас получится простая смесь атомов составных частей, не связанных какой-либо общей формой движения.

В пределах температуры диссоциации, то есть, во второй фазе, при некоторых условиях можно достичь того, что атомы, раз вышедшие из тела, снова взойдут в него; при дальнейшем движении внутри тела опять выйдут и т. д. Когда числа входящих и выходящих атомов будут равны, то у нас наступит подвижное равновесие; тело будет разложено только отчасти; такое состояние последнего и называется диссоциацией. Но последняя происходит не в одном только случае нагревания тела. Пропуская через тело гальванический ток, от которого это тело разлагается, мы получим то же явление диссоциации. Атомы, составляющие частицу тела, при прохождении тока получат различные электричества и примут потому определенные положения относительно полюсов батареи; так, например, в воде при этих условиях весь O соберется на той стороне частицы, которая обращена к положительному полюсу, а весь H — на противоположной. Под влиянием тока также усиливается движение атомов; потому частицы будут разрушаться, и отдельные атомы переходить из одной частицы в другую. Вода при этом все-таки будет существовать, хотя уже и не будет гармонического движения атомов, получится, следовательно, явление диссоциации.

Рассмотрим теперь приложение диссоциации к объяснению молекулярных соединений. Молекулярными соединениями называются соединения двух вполне насыщенных частиц в одну; например, соединение частицы соли с частицей воды (кристаллизационной).

Как при диссоциации какого-либо определенного химического соединения, это последнее состоит из отдельных, как бы независимых друг от друга атомов, так и в молекулярных соединениях мы встречаем одновременное присутствие двух отдельных частиц; следовательно есть и аналогия между телом в состоянии диссоциации и молекулярными соединениями. Более легкая распадаемость последних также указывает на это сходство.

Мы видим таким образом, что ко многим состояниям тел удовлетво-

рительно прилагается понятие диссоциации. Посмотрим теперь, нельзя ли приложить его и к объяснению растворения. Последние в сущности сходны с молекулярными соединениями, и переходом между ними могут служить соединения с кристаллизационной водой. Сходство их заключается в том, что в обоих видах соединений происходит соединение уже вполне образованных частиц; здесь две системы атомов соединяются в одно общее движение. Между молекулярными и определенными химическими соединениями нет резкой границы. Обыкновенно различие между ними полагают в различной способности к разложению под влиянием высокой температуры.

Это есть главное основание, но оно не состоятельно. Мы знаем многие молекулярные соединения, переходящие в пар без разложения (HCl и H^2O) и многие химические соединения, разлагающиеся при нагревании. По аналогии, это заключение можно вывести по отношению к растворам. Молекулярные соединения не представляют всегда соединения только двух частиц, — оно может происходить и между многими, чему пример мы видим в соединении некоторых солей с несколькими паями воды. При таких соединениях, повидимому, играет важную роль положение присоединенных частиц к частице присоединившей. Смотря по тому, будет ли число первых частиц четное или нечетное, расположение последних относительно главной частицы будет или симметричное, или не симметричное. Но в последнем случае одна из частиц должна отличаться от других, что действительно и замечается. При нечетном числе присоединенных частиц, одна из них очень трудно расстается с телом, труднее, чем другие, вступает в двойные разложения, то есть может быть замещена другим телом (солью, например), что все указывает на ее особенное положение. Следовательно, в этом случае у нас получается не простое смешение частиц, а образованное тело приобретает особый вид движения частиц, чем обусловливаются его различные свойства. При смешении газов, например, частицы которых имеют поступательное движение, последние не влияют друг на друга, и получается простая смесь, не имеющая особых свойств. При растворении мы также имеем соединение двух частиц; следовательно это есть тоже молекулярное соединение, и между весами растворенного тела и растворителя должно существовать то же отношение, как и между их частичными весами. Но так как мы этого не замечаем в некоторых случаях, то причину этого надо искать в легкой разлагаемости соединений некоторых тел. Рассмотрим хотя раствор аммиака в воде. Можно предположить, что может существовать гидрат NH^3, именно $NH^3 + H^2O$; такое предположение оправдывается существованием тела $N(CH^3)^4HO$. Последнее при нагревании распадается на $N(CH^3)^3$ и CH^3HO; точно так же и NH^5O распадается на NH^3 и H^2O. Это распадение происходит уже при обыкновенной температуре, и существования гидрата можно ожидать только при достаточно низких температурах. При 0° и получается такой гидрат; при этой температуре вода растворяет равное по весу количество NH^3, и формула NH^3 (17) $+ H^2O$(18) требует такого же отношения между этими телами.

При более же высоких температурах начинается разложение этого соединения, частицы NH^3 и H^2O разъединяются, начинают двигаться отдельно, и частицы NH^3 выходят из жидкости, все — если раствор окружен безграничной атмосферой другого газа, и только некоторые — в атмосфере аммиака (получается диссоциация). Этим-то разложением и объясняется то, что NH^3 растворяется в воде в пропорциях, не имеющих отношения к атомным весам их.

Для других тел замечается другое.

Рассмотрим раствор HCl. При нагревании раствора, насыщенного при низкой температуре, происходит точно так же разделение частиц HCl и H^2O, при чем частицы HCl легче выходят из раствора, чем H^2O. Но это только до известной температуры; при последней частицы H^2O и HCl улетучиваются с одинаковою легкостью, так что у нас не получится чистой воды вместо раствора, как для NH^3, даже если мы произведем нагревание в незапертом пространстве. При этой температуре отношение между HCl и H^2O такое: $HCl + 8H^2O$; предыдущее хорошо объясняет прочность этого соединения.

Таким образом мы рассмотрели явление растворения газов. Что касается до растворов жидких и твердых тел, то объяснение в сущности остается то же самое. Так как оно одинаково для жидких и твердых тел, то обратим внимание только на эти последние.

Вообще можно сказать, что твердые тела имеют на своей поверхности другое распределение или другой вид движения частиц, чем внутри. Это доказывается многими фактами. Так, при разрыве проволок ясно заметно влияние поверхности. Груз, разрывающий проволоку, зависит, конечно, от толщины последней; но если бы влияло только это, то грузы должны бы были быть пропорциональны площадям сечения. На деле же этого не замечается: грузы уменьшаются медленнее, чем диаметры проволоки; если положим, что груз в 50 г разрывает проволоку в 2 мм в диаметре, то груз в 25 г не будет в состоянии разорвать проволоку в 1 мм диаметра; нужен груз несколько больший; здесь ясно выражается влияние того состояния частиц, в каком они находятся на поверхности проволоки.

Другой пример представляют стеклянные трубки. Разрывая их увеличением давления внутри их (нагнетая, например, воздух) оказывается, что толщина стенок имеет здесь не то влияние, какое можно бы было ожидать. Именно, наиболее трудно поддаются разрыву те трубки, толщина стенок которых близка к $^1/_3$ наружного радиуса, то есть, например, при 12 мм наружного диаметра толщина стенок должна быть равна 2 мм. Трубки со стенками более тонкими и более толстыми рвутся легче.

Странное обстоятельство, что трубки с толстыми стенками разрываются легче, объясняется легко именно тем, что расположение частиц внутри и снаружи трубки различно, а это последнее, в свою очередь, зависит от того, что трубки, при их приготовлении, сначала охлаждаются с наружной стороны и, сжимаясь, выдавливают несколько внутренние, более мягкие слои. Последние поэтому, застыв, очутятся в более, так сказать, разреженном состоянии. Этим же объясняется и то,

что трубки с толстыми стенками легко раскалываются от небольшой царапины внутри трубки, тогда как царапина на наружной стенке не производит этого. Все это подтверждает указанное различие в распределении частиц. Олово представляет нам то же явление: снаружи оно аморфно, внутри — кристаллично. Последнее доказывается небольшим хрустением, слышным при гнутии оловянной палочки; первое — отсутствием кристаллического строения в тонких оловянных листах. Такое различие в строении тел объясняет явления растворения.

В жидкостях мы замечаем то же самое, и объясняется это тем, что каждая частица на поверхности подвержена влиянию других частиц только с некоторых сторон, а частица внутри тела — со всех. Теперь нам остается показать на существование движения частиц твердых тел. Это доказывается опытами Г. Густавсона. Если мы смешаем, например, CCl^4 с BBr^3, то при известных условиях у нас получится реакция двойного разложения, следовательно, здесь при простом смешении двух тел происходит перемена мест между атомами: Cl переходит к B, а Br к C. Если мы смешаем CCl^4 и CBr^4, то и в этом случае наверно происходит перемещение атомов из одной частицы в другую, только мы не можем заметить этого, как в первом случае, потому что количества составных частей остаются одни и те же. Поэтому можно считать доказанным движение атомов в твердых телах. В последнем примере у нас получается подвижное равновесие, которое также имеет место и при растворении. Насыщенный раствор есть такой, который оставляет нерастворенным излишек соли; тогда у нас получается подвижное равновесие между этим остатком соли и раствором; одни частицы твердого тела проникают в жидкость, другие — выходят из нее. Здесь происходит диссоциация двойного разложения, как и в опытах Гаврила Гавриловича.

В ненасыщенном растворе совершается переход частиц твердого тела от одной частицы жидкости к другой. Что такое движение существует, доказывается диффузиею растворов, которая обусловливается именно движением частиц тела. Но кроме этого движения целых частиц, происходит и перемещение атомов, эта сложность явлений мешала до сих пор найти точные законы для растворов твердых и жидких тел.

Д. Менделеев

Журнал Русского Физико-Химического Общества т, XVI, отдел первый 1884 г., стр. 93

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

заседания Отделения Химии Р. Ф.-Хим. Общества

5 января 1884 г.

6. Д. Менделеев сообщает заметку о растворах. Так как, перечисляя данные Герлаха, Мариньяка, Кремерса и Шиффа, можно легко подтвердить с несомненностью, что объем, соответствующий данному количеству (напр., частице) соли, в разных условиях температуры и концентрации изменяется, а именно растет с содержанием соли, подобно тому как растет с температурою, то можно было бы думать, что сила, определяющая растворение, меняется с концентрацией. Есть, однако, возможность притти к иному заключению, пользуясь определениями Грасси над сжимаемостью растворов NaCl и $CaCl^2$. Интерполированием найдена сжимаемость от давления этих растворов при различном содержании солей, а затем по сжатию, сопровождающему образование раствора, разочтено то давление, которое соответствует переходу соли в раствор. Оказалось, что каждой частице NaCl растворяющейся в 100 частицах воды, отвечает при всех концентрациях почти постоянное давление, близкое к 120 атмосферам. Для $CaCl^2$ давление также постоянно и почти в три раза больше этого. А потому, если измерять стремление к образованию растворов давлением, то оказывается, что первые количества соли, растворяющейся в воде в двух указанных примерах (Менделеев не думает, что это будет также и в других случаях), оказывают то же давление, как и последние, т. е. близкие к насыщению. Менделеев высказывает, что исследования, направленные в сторону, затрагиваемую в предшествующем сопоставлении, могут доставить новое дополнение к материалам для суждения о внутренних силах, действующих при образовании растворов и других химических соединений.

Журнал Русского Физико-Химического Общества т. XVI, 1884 г. в. 2, стр. 184—187

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

заседания Отделения Химии Р. Ф.-Хим. Общества

2 февраля 1884 г.

12. Д. Менделеев сообщает об отношении плотности соляных растворов к частичным весам растворенных солей. В 50-х годах Кремерс показал, что растворы пайных количеств сходственных солей в данном количестве воды (особенно Li, Na и K или Ca, Sr, Ba, или Mg, Zn и Cd) обладают плотностями, возрастающими по мере увеличения эквивалента того металла, который содержится в соли. Герлах, Фавр и Вальсон, Бендер, Гросганс и др. распространили вывод Кремерса в особых направлениях, но не обращали внимания на то, что явление возрастания плотности определяется частичным весом солей, а не эквивалентом их металла, а потому повторяется над растворами солей, содержащих металлы разных групп. Это видно, например, из ряда хлористых металлов, для которых удельные веса растворов наилучше исследованы.

$HCl + 100 H^2O$	уд. вес	при	15° — 20°	1,010	Вес частицы		36,5
$LiCl + 100 H^2O$	» »	»	15° — 20°	1,014	»	»	42,5
$NaCl + 100 H^2O$	» »	»	15° — 20°	1,023	»	»	58,5
$KCl + 100 H^2O$	» »	»	15° — 20°	1,025	»	»	74,5
$MgCl^2 + 100 H^2O$	» »	»	15° — 20°	1,043	»	»	95
$CaCl^2 + 100 H^2O$	» »	»	15° — 20°	1,049	»	»	111
$MnCl^2 + 100 H^2O$	» »	»	15° — 20°	1,061[1]	»	»	126
$ZnCl^2 + 100 H^2O$	» »	»	15° — 20°	1,063	»	»	136
$SrCl^2 + 100 H^2O$	» »	»	15° — 20°	1,074	»	»	158
$CdCl^2 + 100 H^2O$	» »	»	15° — 20°	1,083	»	»	183
$BaCl^2 + 100 H^2O$	» »	»	15° — 20°	1,098	»	»	208
$SnCl^4 + 100 H^2O$	» »	»	15° — 20°	1,106	»	»	259
$HgCl^2 + 100 H^2O$	» »	»	15° — 20°	1,128[2]	»	»	271
$Fe^2Cl^6 + 100 H^2O$	» »	»	15° — 20°	1,134	»	»	325

[1] Плотность вновь определена приблизительно Менделеевым, большинство же чисел взято из работ Кремерса, Герлаха, Мариньяка, Шульда, Томсена, Фавра, Вальсона и др.

[2] Сулема недостаточно растворима в воде, чтобы образовать $HgCl^2\ 100H^2O$; вывод сделан по плотности раствора, содержащего почти вдвое менее соли, на основании предварительного наблюдения и предполагая известным закон изменения плотности с составом, о чем Менделеев сообщит впоследствии.

Плотности растворов явно возрастают вместе с частичными весами.

Вместо частичных весов нельзя взять ни веса эквивалентов солей, ни веса эквивалентов металлов — порядок соотношения разрушится тогда. Так, например, эквивалент хлористого кальция есть 55,5, и раствор этого количества соли в 100 H^2O или 1800 г. воды имеет плотность 1,026, то-есть большую, чем раствор KCl + 100 H^2O, хотя вес эквивалента KCl = 74,5, гораздо больше, чем вес эквивалента $CaCl^2$ или 55,5. Кремерс не мог заметить указываемой правильности потому, что в его время между весами эквивалента и частицы не делалось должного различия.

Указанное выше соотношение не ограничивается растворами хлористых металлов, а идет почти так же и далее, потому, что HBr(D = = 1,030, M = 81),[1] LiBr(D = 1,032, M = 87), NaBr(D = 1,043, M = 103), KBr(D = 1,047, M = 119), $MgBr^2$(D = 1,081, M = 184), $CaBr^2$(D = 1,088, M = 200), $ZnBr^2$(D = 1,106, M = 225), $SrBr^2$(D = = 1,115, M = 247), $CdBr^2$(D = 1,120, M = 272), $BaBr^2$(D = 1,133, M = 297), а также иодистые металлы от JH(D = 1,049, M = 128) до BaJ^2, даже иодноватая кислота HJO^3(D = 1,081, M = 176), $AgNO^3$ (D = 1,076, M = 170) и многие другие вещества в растворах представляют такую же степень зависимости плотности от частичного веса, какая замечается для хлористых металлов.

Вообще замечается для всех тел особый вид правильности соотношения между весом частицы и плотностью растворов, что Менделеев предполагает обследовать более подробно не только сводом имеющихся данных о плотностях растворов, но и при помощи новых опытов, уже начатых в его лаборатории. Особый интерес представляет при этом связь рассматриваемых отношений с природою элементов и периодическою их системою. Для сличений наиболее пригодны трудно определяемые очень разбавленные растворы, о плотности которых однако есть возможность судить весьма точно, по закону изменения плотности с содержанием числа частиц растворенного тела на 100 H^2O. Если раствор вещества, которого вес частицы = M, выразить составом n M + 100 H^2O, где n есть число частиц, то, судя по сделанным уже сличениям многих растворов, плотность D раствора выражается такою зависимостью:

$$\left(\frac{n}{D-D_0}\right)^k = A + Bn,^2$$

где D_0 есть плотность воды, k = 1 (или к ней очень близкой величине — что нельзя решить без новых точных опытов) и где A есть главное постоянное, определяющее плотность, а B есть другая постоянная

[1] D—удельный вес раствора одной частицы вещества в 100 частицах воды при 15°—20°, а M — частичный вес растворенного вещества. Сообщаемые числа часто требуют еще проверки.

[2] Эту формулу Менделеев считает лишь предварительною, надеясь на то, что новые более точные опыты с применением различных растворителей приведут к более общей формуле для всяких растворов данного вещества, в зависимости от его массы nM и плотности D_0 растворителей.

величина. A и B меняются с температурою. Например, на основании измерений Кремерса и Мариньяка для соляной кислоты при 0° [1] A = = 94,5, B = 1,725, при 20° A = 102,2, B = 1,80, при 40° A = 106,2, B = 1,85, при 60° A = 105,2, B = 2,05, при 80° A = 100,6, B = = 2,25, при 100° A = 94,5, B = 2,55, принимая во всех случаях k = = 1. Главная причина, заставляющая Менделеева исследовать случай крайне разбавленных растворов, состоит в том, что именно тогда замечается наибольшее изменение свойств (например, плотности, что выражается тем, что тогда определенная масса вещества занимает наименьший объем) и тогда растворенное вещество является в столь же рассеянном или разъединенном состоянии, произведенном работою химических сил — *ассоциацию* частиц, как и в состоянии пара, производимом работою сил физических. Если для паров, в силу разъединенности частиц, замечаются простые отношения свойств к весу частицы, то можно надеяться, что и для растворов, особенно для сильно разжиженных, будет существовать подобная же простота отношений. На эту мысль и наводит вышеуказанное отношение между плотностями растворов и частичными весами растворенных тел. Таким образом для нелетучих, но растворимых тел можно надеяться, при изучении плотности растворов, найти метод определения частичного веса. Эти соображения и данные заставляют Менделеева обратиться вновь к возможно точному изучению плотностей растворов при разных растворителях и различных концентрациях, руководясь теми началами для определения степени точности выводов, которые применены им при исследовании «О соединении спирта с водою» в 1865 году.

[1] Считая уд. вес воды при 4° = 1.

Журнал Русского Физико-Химического Общества, т. XVI, в. 5, 1884 г. стр. 455–458.

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

Заседания Отделения Химии Р. Ф.-Х. Общества

3 мая 1884 г.

2. Д. Менделеев сообщает о плотности нормального гидрата H^2SO^4 серной кислоты. Мариньяк в 1853 показал, что этот гидрат плавится при +10°,5, выделяет SO^3 при слабом нагревании и имеет плотность при $\frac{0°}{0°} = 1{,}854$, при $\frac{12°}{12°} = 1{,}842$, при $\frac{24°}{24°} = 1{,}834$, что дает со всеми поправками (относя к воде при 4° и приводя взвешивания к пустоте) при 0° плотность 1,8527. В 1870 он дал (Archive de sc. ph. et nat. 1870 Dec.) 0° = 1,8529, 15° = = 1,8372, 30° = 1,8221. Позднейшие определения Шертеля (1882 г. 0° = 1,8528) г. Ф. Кольрауша (1876 и 1878; приводя к 0° на основании расширения по Мариньяку, 0° = 1,8530) подтвердили числа Мариньяка и показали, что при смешении нормального гидрата с водою (до того пока получится тот постоянный гидрат Мариньяка, который образуется при нагревании H^2SO^4 и содержит около $1^1/_2$% воды) и с серным ангидридом получаются растворы, имеющие больший удельный вес, так что нормальному гидрату отвечает наименьшая плотность (и наименьшая электропроводность) между ближайшими к нему по составу растворами SO^3 в H^2O, что, между прочим, имеет свой важный химический интерес и показывает, что при избытке H^2O или SO^3 получаются бóльшие удельные веса. Уверенность в точности и полноте предшествующих наблюдений сперва пошатнулась наблюдениями В. Кольрауша (Wiedeman's Annalen 1882 г., т. 17, стр. 82), потому что он дает при $\frac{18°}{18°}$ для H^2SO^4 уд. вес 1,8422 и коэф. расширения при этой температуре [1] 0,00057, что приводит к величине изменения удельного веса = = — 0,00105, согласному с предшествующими определениями. Поэтому при 15° по отношению к воде при 18° число В. Кольрауша $\frac{15°}{18°} = 1{,}84535$, а перевод на отношение к воде при наибольшей плотности и к пустоте дает для $\frac{15°}{4°}$ уд. в. 1,8419, что гораздо более, чем у Мариньяка

[1] Лунге и Нэф в упоминаемой далее статье напрасно считают это наблюдение В. Кольрауша ошибочным. Это потому им так кажется, что они приняли $\frac{dD}{Ddt}$ за $\frac{dD}{dt}$, где D — удельный вес.

яка. Но так как числа В. Кольрауша вообще мало надежны, и, по его определению, наименьшая плотность (1,8348 $\frac{1^\circ}{18^\circ}$) отвечает не H^2SO^4, а раствору, содержащему 99,43% H^2SO^4, что мало вероятно, то вообще можно было думать, что его разноречие с другими показаниями произошло от неполной верности анализа или от погрешности в удельных весах. Однако вскоре затем явилось обширное исследование Лунге и Нэфа (Lunge und P. Naef, Die chemische Industrie. Febr. 1883, VI Jahrg., стр. 37) об удельном весе крепкой серной кислоты, которое также дало для H^2SO^4 высший удельный вес, чем у Мариньяка, а в этой работе были приняты все предосторожности для того, чтобы анализ дал несомненные числа. Полученный ими нормальный гидрат H^2SO^4 (по анализу 99,90; 100,13 и 99,99%) имел при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ (в пустоте) уд. вес 1,8384, то-есть опять больший, чем у Мариньяка $\left(1{,}8372\ \frac{15^\circ}{4^\circ}\right)$. Оказалось однако как и у других исследователей, что с прибавкою SO^3 и H^2O в малых количествах удельный вес увеличивается. Так при 100,49% H^2SO^4 (то-есть с прибавкою SO^3) уд. вес=1,8414 $\frac{15^\circ}{4^\circ}$, а при 96,66% H^2SO^4 уд. вес=1,8409 $\frac{15^\circ}{4^\circ}$. Поэтому, подтвердив часть наблюдений, Л. и Н. дали для H^2SO^4 новое число для плотности. Сомнение в его верности возбуждалось, во-первых, тем, что число Мариньяка, наблюдателя весьма тщательного, утвердилось его двукратным наблюдением, Ф. Кольраушем, а также Шертелем, но и во-вторых, особенно тем, что определения Л. и Н. уд. веса возбуждали некоторое сомнение, а ответственность за них взял на себя один Лунге. А потому Менделеев просил В. Е. Павлова приготовить вновь из чистой серной кислоты и ее ангидрида нормальный гидрат. Он был четырехкратно выкристаллизован, с отделением каждый раз большой части жидкого вещества, при чем все операции велись в сухой атмосфере тщательно высушенного углекислого газа. Таким образом из начальной массы в шесть кило осталось лишь 300 граммов. Полученный гидрат плавился от +10°,1 до +10°,6 и по титрованию, произведенному со всеми предосторожностями, дал содержание ангидрида: 1) 81,71; 2) 81,52 и 3) 81,58, в среднем 81,6% SO^3; формула же H^2SO^4 требует, при H = 1, O = = 15,96 и S = 31,98, именно 81,64% SO^3. [1] Для этого гидрата и было произведено определение удельного веса. Наполнение сосуда и установка температуры были сделаны сперва в атмосфере постоянно возобновлявшегося сухого углекислого газа при температуре (с поправкою на 0° и на калибрацию, но без приведения к воздушному термометру) 19°,14, а потом в водяной ванне при 18°,90. Отверстие сосуда для удельного веса было не шлифовано, а полировано и закрыто стеклянною полированною пластинкою. Такой способ запирания, обязательно выполненный С. П. Петуховым, оказался не только во всех отношениях очень удобным, но и совершенно надежным, потому что получасовое

[1] Считая H = 1, O = 16, S = 32, в H^2SO^4 содержится 81,63% SO^3.

помещение в водяной ванне сосуда с серной кислотою не дало следов поглощения влажности. Средний результат, исправленный во всех отношениях (то-есть отнесенный к воде при наибольшей плотности и исправленный на вес воздуха, вытесненного серной кислотой, водою, сосудом и гирями), оказался следующий: H^2SO^4 при 19°,02 имеет уд. вес 1,83295. А потому, пользуясь для расширения данными Мариньяка, при $\frac{15°}{4°} = 1{,}8371$, что и согласно с определением Мариньяка (1,8372) и значительно отличается от определений Лунге и Нэфа. Чтобы получить число этих наблюдателей, вместо 129,9207 г. серной кислоты должно бы вместиться в сосуд 130,0125 г.

Таким образом оказывается: 1) что В. Кольрауш, равно как Лунге и Нэф, дают для H^2SO^4 число, неверное для удельного веса, 2) что начальное данное Мариньяка для этого тела совершенно верно до 0,0001, 3) что гидрат H^2SO^4, плавящийся при + 10°,5, при 15° по отношению к воде 4° имеет в пустоте уд. вес 1,8371, 4) прибавка к нему небольшого количества воды или серного ангидрида увеличивает его плотность и уменьшает электропроводность и 5) он при слабом нагревании выделяет серный ангидрид. Эти признаки ясно характеризуют гидрат H^2SO^4, как совершенно определенное химическое соединение.

№ 9

ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОГО ВЕСА РАСТВОРОВ ОТ СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ

Исследование Д. Менделеева

ИЗДАНИЕ ЖУРНАЛА
„ВЕСТНИК ПРОМЫШЛЕННОСТИ“

Типография А. А. Карцева
Комиссионера Императорского Общества Любителей Естествознания,
Антропологии и Этнографии
Москва, Покровка, д. Егорова.
1884

Приложение к журналу „Вестник Промышленности" за 1884 г. сентябрь, октябрь и 1885 г. февраль, март, май, сентябрь с отдельной нумерацией страниц (стр. 1—16, 17—32, 33—48, 49—64, 65—80, 81—112).

ГЛАВА I

ПОНЯТИЯ, ПОЛОЖЕННЫЕ В ОСНОВУ ИССЛЕДОВАНИЯ

Под именем растворов подразумеваются только жидкости, притом, во-первых, однородные во всех своих частях — хотя содержат разнородные вещества, проникшие друг друга, а во-вторых такие, в которые можно прибавить беспредельно много или чрезвычайно мало по крайней мере одной из жидкостей, в растворе находящейся — без нарушения однородности, естественно наступающей после прибавки, в силу того рода химического взаимодействия, которое определяет образование растворов.

Так 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 в 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 $NaCl10H^2O$, 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

[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 этот 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. Журнал Русского Физико-Химического Общества 1881—1883 г.).

эмульсия или 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 две пары тел, 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 собою, 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 самостоятельное движение ослабло и ограничилось, так как и запас живой силы 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 в первых действуют силы, целым частицам свойственные, — воде, например, и соли, а во вторых взаимнодействие 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, взаимнодействие 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 типическими соединениями, например, перекисью водорода, содержащей кислород и воду, и настоящими типическими растворами, например, раствором кислорода в воде — нельзя вообще означить резкой границы, хотя в типических примерах разность очевидна. Соединения с кристаллизационною водою, например, $Na^2SO^4\,10H^2O$, 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, то-есть так или иначе выражая качество, меру силы действующей, но не абсолютно, как долго и давно напрасно пытались.

Полагая сказанное достаточным для того, чтобы ясно показать ту точку зрения, с которой смотрю я на растворы, 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 зависимости, мое исследование не ограничивается одною покорною доверчивостью к так называемым фактам, [1] а стремится, во-первых, 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 быть может 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» наблюдения — те, с которыми стоит считаться, то есть оно относится к ним с требованиями о 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. [2] Что без достаточного фактического материала невозможна правильная научная обработка предмета — тому доказательство видно даже в том знаменитом труде Ньютона «Philosophiae naturalis principa mathematica», который есть одно из основ всего современного положительного знания. В этом труде, давшем вечные начала всемирного тяготения, согласные как с запасом до того бывших знаний о движении небесных светил и о падении тел, так и со всеми последующими наблюдениями, открытиями и опытами, сюда относящимися, в этом самом труде Ньютон обрабатывает начала

[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 стоит. Вращается только ежедневно человек около оси своей земли.

[2] 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.

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, то есть ее законам, гипотезам и теориям, нужно тело, материальное содержание, чтобы вышел организм науки. Одни мертвые факты, как и одни свободные 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 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, то есть методы и результаты измерений — должна еще преобладать в изложении, чему я и старался следовать.

Удельный вес или вес кубической меры раствора, говоря вообще, меняется с составом раствора, то есть при различном количественном содержании тел, раствор образующих, и с переменою качества раствора, то есть тел, из которых раствор получен. Удельный же вес растворов, как и всяких жидкостей, определяется с простотою 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

[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 и личному опыту весы Вестфаля. На заводах и в лабораториях они необходимы и при правильном пользовании дают легко уд. вес с точностью до $\pm 0{,}0002$. 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 уд. 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:

$$\frac{P}{S_1} + \frac{Q}{S_2} = \frac{P+Q}{x},$$

влияют 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 взаимнодействие 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, например, 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, например, для 10-типроцентных водяных растворов при 15° плотности близки: для 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 их 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 плотнейшее ее соединение с водою, 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 водою, хотя последняя легче, удельный вес раствора растет, а не падает, и притом это продолжается до тех пор, пока (при 20°) получится раствор уд. веса около

откуда

$$x = \frac{P+Q}{P/S_1 + Q/S_2},$$

потому что частное из веса на удельный вес выражает объем. В действительности уд. вес раствора обыкновенно более x, потому что есть сжатие.

1,068, содержащий $C^2H^4O^2H^2O$, то есть 76,9% $C^2H^4O^2$ и 23,1 воды. И здесь, если не с такою же уверенностью, то по крайней мере с большою 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 остатком OH. Оба они эквивалентны водороду и с ним соединенные дают хлористый водород HCl и воду HOH. Исходя из этана C^2H^6, чрез 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 не что иное, как вышеуказанное соединение воды с уксусною кислотою, 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 водою: $C^2H^2O^4 + 2H^2O = C^2(OH)^6$. 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 водою, например, 10% раствор, дает ему бóльшую 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. Анзделля), а между тем 10% раствор нашатыря имеет при 15° плотность 1,031, меньшую чем 10% раствор хлористого водорода, которого плотность = 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, то есть химическое сродство к воде выказывают явное, а плотностью обладают $CaCl^2 = 2,2$ и $ZnCl^2 = 2,7$ меньшею, чем, например, 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-типроцентные растворы первых двух солей имеют не меньшую, а даже большую 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. Приводя же доказательства, касающиеся уд. веса растворов, мы имеем в виду дать читателю в руки материал, который ему необходим для понимания целей и приемов всего нашего исследования.

Мишель и Крафт в 1854 году в Annales de chimie et de physique, 3 serie, 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. приняв ее плотность = 1, и 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 занимают 1000 весовых частей воды, как это и принято у Мишеля и Крафта. Назовем чрез q это количество соли в 1000 объемах. Вывод авторов можно выразить так: [2] $D = D_0 + k\,q$, где D есть плотность раствора, D_0 плотность воды, принятая равною при 15° единице, следовательно $D = 1 + kq$. Так, по наблюдению авторов, для поваренной соли, когда $q = 263{,}157$, то есть, 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, например, 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

---

[1] Как это и делают авторы. Этот способ означения состава растворов мы называем в 5-м примечании (см. дальше) объемно-весовым.

[2] Это так вот почему. Собственно закон Мишеля и Крафта, если он согласен с природою дела, должно формулировать не так, как они его выражают (La densité de dissolution est proportionnelle 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 таблицею фактов, что «приращение плотности» пропорционально приращению содержания соли, то есть $dD = kdq$, откуда чрез интегрирование $D = D_0 + kq$, потому что, при $q = 0$, $D = D_0$ или плотности воды.

содержание соли. [1] В этом легко убедиться, сличая наблюдения их, например, 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 помнить, что 1000 D есть вес того объема, в котором содержится q частей соли в данных Мишеля и Крафта. Следовательно $q : 1000\ D = p : 100$, откуда $q = 10\ pD$. Подставляя это значение q в предшествующее выражение, имеем $D = 1 + 10\ kDp$, откуда $D = \frac{1}{1-10\ kp}$ 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 Мишеля и Крафта не есть результат опыта, а только расчета, основанного на определении плотности насыщенного раствора NaCl. В этом можно убедиться, 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 (например, спирт или серную кислоту), то по правилу авторов очевидно, что для ее водяных растворов k можно было бы определить из равенства $D = 1 + 1000\ k\ D_1$, потому что q для отдельно взятой жидкости $= 1000 D_1$, а потому $1000\ k = 1 - 1/D_1$ 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 был бы $\frac{100}{D}$, то есть $= 100 - p + \frac{p}{D_1}$ 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 водою креп-

[1] 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.

кого 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, т. 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 водою 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 самою слабою серною кислотою, всегда при смешении с водою происходит сокращение, что даже слабейшие растворы нельзя рассматривать, как механическую смесь некоторой более крепкой серной кислоты с водою. Очевидно, что Мишель и Крафт даже не подозревали, что вопрос, ими поднятый, уже ранее их был решен ясно и иначе, чем они считали возможным решить. Но их исследование имеет свое историческое значение, хотя отрицательное. Они возбудили 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

[1] В доказательство приведу тот ряд опытов, который в 1883 году сделан был Николем (Philosophical Magazine, 1883, February, p. 97 и Berichte d. deutschen Chem. Gesellschaft 1883, p. 2165). Николь, приготовив «приблизительно» такие растворы, которые содержали на частицу соли сто частиц воды, определил их плотность (при 20°, вода 20°—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, например, у KCl после двукратного разбавления. Первоначальный раствор имел плотность 1,02542, после первого разбавления 1,01283, после второго 1,00641, то есть 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 2.1,01301 — (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 водою, 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 ясностью воззрений и отличными качествами наблюдений.

воду до черты. Затем смесь взбалтывалась, доводилась до начальной температуры, и объем всегда оказывался меньшим, чем до взбалтывания. Таким образом, при разбавлении водою, всякие растворы изменяют объем. Следовательно зависимость ни D, ни $\frac{1}{D}$, то есть объемов от состава, не выражается прямою, а образует кривые линии, определенного изгиба. Кремерс затем (Pog. 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, то-есть от химизма растворов. Изучая удельные веса, он постоянно от них переходит к объемам, а объемы выражает обыкновенно так: если на 10 000 весовых частей воды содержится эквивалентный вес соли (считая $H = 1$), или некоторое число n' эквивалентов соли, то 10 000 объемов [1] воды при 19°,5 дают такой-то объем раствора. Например, когда для поваренной соли $n' = 60$, то ее объем = 11 270 (см. Pogg. Ann. 1858, т. 104, стр. 136). Это значит, что в растворе на 10 000 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 10 000 объемов или 10 000 весовых частей воды содержат в растворе 3510 весовых частей соли, то-есть в сумме 13 510 весовых частей раствора занимают объем = 11 270, следовательно уд. вес раствора при 19°,5, относя к воде при 19°,5, будет 13 510 / 11 270 = 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 по 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' *эквивалентов* солей в растворе, величины же эквивалентов вытекают из формул каждой соли. [2] Таблица эта взята из указанной статьи 1858 г. т. 104, стр. 136 Анналов Поггендорфа.

---

[1] Кремерс делает расчет на 100 об. воды, но для избежания дробей и для согласования с весом я перевел объемы на 10 000.

[2] Кремерс принимал H = 1; Cl = 35,5; Br = 80; J = 127,1; Li = 6,5; Na = = 23; K = 39,2; $^1/_2$ Ca = 20; $^1/_2$ Sr = 43,8; $^1/_2$Ba = 68,5.

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

n'	LiCl	NaCl	KCl	LiBr	NaBr	KBr	LiJ	NaJ	KJ
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	
	$MgCl^2$	$ZnCl^2$	$CdCl^2$	$MgBr^2$	$ZnBr^2$	$CdBr^2$	MgJ^2	ZnJ^2	CdJ^2
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	
	$CaCl^2$	$SrCl^2$	$BaCl^2$	$CaBr^2$	$SrBr^2$	$BaBr^2$	CaJ^2	SrJ^2	BaJ^2
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					

Числа этой таблицы 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. Если этого нет в триаде Li, Na и K (например, 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. Потому-то я и остановился на его работах в самом начале исследования. Это тем справедливее, что Кремерсу наука обязана массою 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, например, Кремерс очень долго останавливается 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 присутствие твердой соли, а свойства расплавленной или жидкой в большинстве случаев вовсе неизвестны для температур наблюдения.

Важнейший шаг, сделанный Кремерсом в истории предмета, состоит, по моему мнению, в том, что он первый обработал явления раствора со стороны чисто химической и крепость растворов поэтому выразил не весовыми частями содержащейся соли, а относительными химическими количествами, то-есть 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 как Кремерс действовал, т. е. в 50-х годах, понятие о частице было еще смутно, и это было одною из причин того, что результаты работ Кремерса не отвечали массе усилий, примененных им к делу изучения химизма растворов. Многие из последователей Кремерса, зная или не зная иногда его работы, только повторяли иной раз его 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 и 1376) один, а потом (1873, C. R., т. 77—802 и 1874, C. R., т. 79—968, 1036) вместе с Фавром исследует эквивалентные растворы солей,

[1] Если на 10 000 ч. воды содержится n' экв. соли и объем $= v$ и если к этому раствору прибавить x 10 000 об. воды, то весь объем без сокращения был бы $v + 10\,000x$ и содержал бы 10 000 $(x+1)$ объемов воды, а потому без сжатия объем был бы на 10 000 воды $= \frac{v + 10\,000x}{x+1}$ 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 $v = 11\,270$, если $x = 1$, то есть, если к такому раствору прибавить столько воды, сколько в нем было, то вычисленный объем будет 21 270 : 2 = 10 635, а содержание соли будет r=30. В действительности, как видно из таблицы, при этом содержании объем = 10 590, то-есть менее вычисленного, следовательно, уд. вес более вычисленного. Это и есть сжатие, от химизма растворов зависящее.

то-есть такие, где на 1000 граммов 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 нащатыря (NH^4Cl) или 53,5 грамма, 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; $^1/_2SO^4$ = 20; NO^3 = 15; $^1/_2CO^3$ = 14. Вальсон считает, что при крепких растворах правило модулей оказывается не верным, а Бендер проводит ту мысль, что правило модулей и для крепких, то-есть 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 граммов воды, а Бендер считает **за** *r*-эквивалентный раствор такой, в котором на 1000 куб. сант. *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 чрез S_r означим уд. вес такого раствора нашатыря, который содержит в литре r эквивалентов, то по модулярному правилу Бендера раствор соли M_1G_1 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; $^1/_2SO^4$ = 20,6; а плотности нашатырного раствора при r эквивалентах в литре = 1,000594 + 0,015407 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 мо-

дулей есть не что иное, как вариант на тему Коппа, за которым шел и Кремерс. Копп укоренил в науке понятие равноостаточности. Он искал, например, как меняется температура 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 не что иное, как остаток от вычитания плотностей при одинаковых разностях состава, при замене, например, аммония — калием. Понятие равноостаточности оказалось далеко не точным ни в отношении к температурам кипения, ни в отношении к удельным объемам. Оно недостаточно и в смысле модулей, и в самом исследовании 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, например, 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 ее 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-х эквивалентах разности опыта и расчета не будет, а при $r = 2$ она будет в удельном весе 0,0008, то-есть 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 (см. примечание 5-е).

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 взаимнодействии 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. Regnault, L'Institut 1865—111 и Comptes Rendus, т. 63—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 (Poggendorffs Annalen 1876, Ergänzungsband VIII—154 и Journal f. praktische Chemie, 1877, т. 16—385, 1878, т. 18—328 и 1880, т. 22—305). Этот последний показал над массою 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. В сущности своей исследования эти прямо не касаются предмета нашего изложения, а потому над ними мы не станем 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, то-есть сжатия? Для разъяснения сперва 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 $NaOH + 50H^2O$ = = 896,4. Для реакции насыщения должно взять один раз указанный раствор серной кислоты и два раза приведенное количество раствора едкого натра, то-есть объем до реакции будет 1815,5 + 2.896,4 = = 3608,3. После реакции произойдет $Na^2SO^4 + 201H^2O$, а такому раствору свойствен объем 3633,4, а потому, когда происходит раствор соли, столь разбавленный водою — расширение, при насыщении едкого натра серною кислотою = 25,1 куб. сант. 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 крепкою серною кислотою H^2SO^4 (уд. вес = 1,8341 $\frac{18°}{4°}$ 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 + + $202H^2O$ = 3651,3. Оказывается опять расширение, но уже только равное 6,1 куб. сант., то-есть 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 2.18,7 + 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 $Na^2SO^4 + 66H^2O$ будет 1209,5, то-есть произойдет расширение, равное 14,5 куб. сант. 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 (объем = 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 ~~эд~~ную 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 $2H^2O + Na^2SO^4$) 2.18 + 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 явление насыщения есть причина замечаемого расширения, а вода и ее химические отношения. Оно и очевидным станет, 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 при 40°. Значит, в деле участвовала вода в ином химическом состоянии, чем получастся она после насыщения. При насыщении, так сказать, освободилась вода, бывшая связанною значительным химическим притяжением с серною кислотою и едким натром. А разложение сопровождается, как я давно уже показывал на примерах, увеличением объема, потому и 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 частностью развить знакомство с химизмом растворов. К тому же разряду

---

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

[2] Сущность объяснений, данных Мюллер-Эрцбахом (Lieb. Ann. 1883, т. 221—125) для расширения при нейтрализации, сходна с вышеизложенным, хотя ограничивается более тесным рядом данных.

понятий относятся добытые уже сведения о растворении водных и безводных солей.

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, то-есть сама соль объема не занимает. Персо в 1865 г. (Comptes Rendus LX — 1014, 1339) показывает, что при растворении безводных солей, способных соединяться с кристаллизационною водою, например, $SrCl^2$, Na^2CO^3, $CuSO^4$, Na^2SO^4 — происходит значительное сжатие, а при растворении тех же солей, соединенных уже с кристаллизационною водою, сжатия не замечается (почти). Однако Линдиг (Pogg. Ann. 1860, т. 128—157) показал, что образование каждого кристалла глауберовой соли сопровождается увеличением объема, то-есть растворение — сжатием. Предмет уяснился, можно сказать, окончательно, когда Фавр и Вальсон (C. R. 1874, т. 79, стр. 968 и 1036) исследовали растворы солей, содержащих кристаллизационную воду, и показали прямым опытом и удельными весами растворов и самых солей, что при растворении солей, уже содержащих кристаллизационную воду, происходит малое сжатие, сравнительно с растворением тех же солей безводных. Когда на литр воды взять (эквивалент) 98,2 куб. сант. кристаллической соды ($^1/_2Na^2CO^310H^2O$), то после растворения прибывает объем на 91 куб. сант., т. е. сжатие равно всего только 7 куб. сант. Если же растворить в литре воды 22 куб. сант. безводной соды ($^1/_2Na^2CO^3$), то объем воды прибывает всего на 1 куб. сант., т. е. сжатие — 21 куб. сант. 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 кристаллизационною водою, 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 кристаллизационною водою, 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 водою, 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. Но, однако, я не считаю в настоящее время уместным и правильно поставленным вопрос о состоянии тел в растворе, [1] а потому и не вхожу

[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

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 кристаллизационною водою, 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 раствор $Na^2CO^3 + 200H^2O$, получается 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

научила обходить такие вопросы, доходя до подробностей строения. Надо привыкать *унитарную мысль прилагать и к толкованию растворов*. Не всякий вопрос ребенка 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 водою), 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. 160 и след.): «chaque dissolution est réellement formée par le mélange d'une partie du dissolvant libre avec une partie du corps dissous, *combinée* dissolvant suivant la loi des proportions définies». Он, как и Томсен, потому и разыскивают, со сколькими *паями* воды HCl соединена, образуя раствор. Надо только продолжать рассуждение в ту же сторону, в которую пошли уже, 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 случаи 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, а расстояний меньших между соединяющимися атомами элементов*, силы которых определяют и силы частиц, ими образуемых.

дает всего 18,7 объемов NaHO. Если понятно — почему малое количество воды, прибавленное 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, прибавленное в воде, наиболее сильно ею притягивается, изменяется. Если этого не допустить, 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 азотносвинцовая соль — только на 0,008. Если же взять 35-типроцентный раствор первой соли, то увеличение содержания на 1% влечет возрастание плотности на 0,007, а у азотносвинцовой соли на 0,015, то-есть 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 водою или к образованию двойных солей и т. п.

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, действующие в природе и приготовляемые на заводах и в лабораториях, — суть водяные. А вода во всех отношениях — жидкость особых свойств в химическом и физическом смысле. Ее частица легка, то-есть 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 такою 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 ser. IV—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 объема; при других отношениях оно меньше, например, когда взят пай эфира и 2 пая спирта, сокращение = 0.74 об. на 100). [1] При растворении эфира в сернистом углероде

[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.

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. Так же точно, хотя вообще образование сложного тела из составных начал сопровождается выделением тепла, но есть ряд тел, образующихся с поглощением тепла, например, CS^2 из угля и серы. Все это оттого, 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, [1] 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 водою, происходит сжатие, но более слабые растворы, разбавляемые водою, дают, говорят, расширение. Томсен дает ($18^c/18^c$) 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 1 плотности, а частичный вес ее = 18), получим для $NH^4OH + 50H^2O$ объем 941,9 (уд. вес 0,9927), тогда как сумма объемов до смешения была 582,1 + + 360 = 942,1. Происходит, значит, малое сжатие, равное 0,2 куб. сант. на 942,1 куб. сант. или около 0,02% первоначального объема. При смешении $NH^4OH + 30H^2O$ с $70H^2O$ сжатие на 1842,1 об. равно 0,9, то есть около 0,05%, потому что объем происходящего раствора $NH^4OH + 100H^2O = 1841,2$. Расширение, значит, если есть, — невелико, но судя по многим определениям (Юра, Мейснера, Герлаха и др.), оно заметно. Утверждают также, что слабый спирт, смешиваясь с водою, дает расширение (Рудберг). Для растворов иодной кислоты Томсен (Thermochem. Unters. II—429, Berl. Ber. 1874—71) принимает отсутствие и сжатия, и расширения; [2] начиная от раствора $JHO^4 + 22H^2O$, с которого начаты им определения, прибавление воды не

[1] 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.

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

сопровождается изменением объема в пределах точности наблюдения, так что растворы, содержащие сверх того еще nH²O, увеличиваются в объеме ровно на n18, то-есть настолько, сколько прибавляется воды.

Считаю не излишним упомянуть здесь, 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 Sn²Pb (46,8% свинца) имеет уд. вес 8,774, а если бы образовался без расширения, то должен был бы иметь уд. вес 9,232.

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 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 (например, 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 предугадывать 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 скопившегося в науке материала, разбросанного в летописях науки, составляет одну из целей предлагаемого труда. Цель эта, однако, так отдаленна и настолько отвлечена, что не могла бы одна дать силы на затрату массы труда и времени, которые потребны

[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 + 6H²O. Растворы более крепкие, кроме того, способны выделять NaCl из раствора, а слабейшие не имеют этого свойства (Comptes Rendus 1873, т. 76—744).

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, которая видна уже из того, что это мое исследование назначено для технического журнала. 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 орудия 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 требовалось знать и крепость раствора, и его плотность— исследователям (например, 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, например, при определении содержания спирта или глицерина в их смесях с водою, 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, переведя отделенное вещество в раствор и определяя количество раствора, а его состав удельным весом. Это может дать вес отделенного вещества с большою 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 ве-

щества 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 разбавления, 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 разжижении гораздо более. Подобные приемы, вместе с выработкою 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 чрез 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 чрез 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 моего исследования в сочинении «*О соединении спирта с водою*» (Спб. 1865 г.). Предлагаемое исследование, в сущности, есть продолжение упомянутой моей работы. Она, будучи мотивирована задачами чисто теоретического свойства (розысканием состава спирта, представляющего наибольшее сжатие), как оказывается в результате протекших почти 20-ти лет, послужила и прямой практике дела, потому что сперва в Голландии, а потом в Германии [1]

[1] По отношении к Германии я узнал об этом только недавно из Physikalisch-chemische Tabellen von Landolt und Börnstein (Berlin 1883), где на стр. 150 прямо

и отчасти в Австрии результаты этой моей работы приняты в основание алкоголометрии, 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. Солидарность интересов обеих частей людской деятельности выражается ясно не только в том, что данные и силы заводов постоянно служат для пользы в достижении научных истин, а они ежеминутно применяются в практике, но и в том еще, что требования точности, определенности и полноты сведений о многих частностях изучения природы весьма часто единовременно возникают как со стороны абстрактной, научной или теоретической, так и со стороны чисто заводской, торговой или вообще практической, в обычном смысле слова. Так и по отношению к зависимости удельного веса от состава растворов: насколько ради заводско-лабораторного применения требуется свод и разбор запаса данных об этой зависимости, настолько же требование это возбуждается ныне и со стороны чисто химического интереса. Уже выше в немногих словах, а в конце исследования подробнее, над совокупностью данных, я постараюсь 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 чисто опытного, наивозможного точного и общего изучения предмета рассматриваемой зависимости не может быть достигнута без обобщения собранных сведений, потому уже одному — с самого начала, что надо иметь весы для определения степени доверия к наблюдениям данного ряда — иначе, то есть 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, например, для кислоты, содержащей 17,88 процентов 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 более всего требуется в заводском деле и в торговле, разноречия показаний составляют целые проценты и даже

сказано, что Проверочная Германская Комиссия (Kaiserliche Normal—Eichung—Kommission) принятые в основание 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.

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 процентов иодноватого ангидрида, а по данным Томсена только 5,8 процента. Конечно, нередко можно сделать выбор между данными, судя по описанию приемов исследования или прямо по известности — заведомо точного — имени наблюдателя. Но такой выбор иногда далеко не ответит действительности. При близости данных, то есть 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 сплошною кривою линиею, постепенно меняющею свой изгиб или побег, то есть 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 ломаная линия, ясно указывающая на существование погрешностей в определении той или другой переменной — состава или удельного веса — или в обеих. Для примера можно привести сравнение наблюдений Кеммерера (Poggendorff's Annalen 1869, т. 138, стр. 402) и Томсена (Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 1874, стр. 71) над раствором иодноватого ангидрида J^2O^5 в воде. Наблюдения этого последнего выражаются равномерно идущею кривою, а у первого ломаною кривою, почему уже можно заключать, с некоторою вероятностью, о том, что данные Томсена собраны тщательнее, что согласно и с тою заслуженною научною славою, которою пользуется имя этого датского химика. Но графическое изображение данных, весьма пригодное для кабинета, где нет надобности ограничи-

ваться размерами сетки для нанесения точек наблюдения, тогда только и может служить на пользу точности сравнений, когда производится в больших размерах. Это однако неудобно для печати. А затем, каковы бы ни были размеры сетки, графическое изображение данных не может превзойти известной степени отчетливости и представляет многие другие затруднения, которые я 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 алгебраически, 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.

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 до 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 располагаю данные, относящиеся примерно к 200 различным телам по их металлам, начиная с соединений водородных, то есть с кислот, щелочей и аммиачных солей. Органические соединения, по обычаю, рассматриваются отдельно, после металлических солей.

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 засим в пяти примечаниях. Их назначение состоит однако не в том одном, чтобы облегчить дальнейшее изложение, но также в том, чтобы будущим исследователям, 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 свои труды этой части химии. Абашев, Алексеев, Коновалов и некоторые другие русские ученые уже внесли свои труды в эту часть химии, ныне занимающую умы многих ученых Европы. Считаю между русскими работами, касающимися растворов, особенно важными для понимания природы растворов—труды Коновалова над упругостью пара растворов. Они, как все опытные и теоретические русские химические исследования, находятся в журнале «Русского Физико-Химического Общества» за последнее время.

Примечание 1-е. *Поправка удельного веса на взвешивание в воздухе.* Если плотность d раствора определена взвешиванием сосуда с раствором и с водою, без указания давления и температуры 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 чрез P вес данного объема раствора, а чрез 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 не исправленный уд. вес раствора $= P/p$, то вместо p можно поставить P/d, а потому вес раствора в пустоте равен P. $(0{,}99986 + \frac{0{,}0012}{d})$.

Точно так же 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, то есть исправленный на взвешивание в воздухе, равен весу раствора в пустоте, деленному на вес воды в пустоте. Это частное будет содержать лишь d, то есть уд. вес без поправки, [3] а потому, зная его, найдем истинный вес, а именно он равен:

[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 водою», «Об упругости газов», «О барометрическом 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 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

$$d \cdot \frac{0{,}99986 + \frac{0{,}0012}{d}}{1{,}00106} = d.\,0{,}99880 + 0{,}00120 = d + 0{,}0012\,(1 - d).$$

На основании этого выражения составлена прилагаемая таблица (*A*), в которой 3 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, то есть отнесенный к пустоте.

Таблица A

Уд. вес в воздухе	Поправка его	Уд. вес в пустоте	Уд. вес в воздухе	Поправка его	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	2,9976
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 [1] рассматриваемую поправку, но когда довольствуются тремя десятичными знаками и имеют дело с растворами, мало отличающимися от воды, тогда можно ею пренебречь.

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

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

поправкою 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, то есть будет таким, как дано в нижеприводимой таблице. Отсюда вытекает два очевидных вывода. Во-первых, при определении удельных весов следует вес воды и раствора наблюдать друг за другом непосредственно, то есть 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), то есть 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.

[1] Чтобы иметь право сличать данные опыта с числами, добытыми другими наблюдателями, производившими поправку.

Истинный же уд. вес, отнесенный к пустоте, будет так же отличаться от d, как и в вышерассмотренном случае. Упоминаю об этом обстоятельстве потому, что иногда предмет этот, по существу чрезвычайно простой, неверно рассматривается. Так Б. Франц в 1872 г. (Journal für praktische Chemie, herausg. 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.

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, [1] 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 (например, при давлении 765 мм и при температуре +14°), а вес раствора 16 г. (например, 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 весе воздуха), когда при тарировании сосуд (флакон), долженствующий вмещать жидкость, был абсолютно пуст, то есть 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 они 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 выработ-

---

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

тана; [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 растворов 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 здесь очень условны и разнообразны, и тем более всякие температурные поправки, а потому для каких бы то ни было нормальных и 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 не пригодный. 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 водою. При проверке надо иметь при нормальной температуре нормальные же растворы, которых удельный вес должен быть определен точным способом флаконов.

Примечание 2-е. *Поправка удельного веса на температуру воды.* В науке общепринято относить удельные веса всяких тел при всяких температурах к воде, имеющей наибольшую плотность, то есть к воде при температуре 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 десятич-

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

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

ной метрической системе измерений, потому что по ней кубический метр воды при 4° означает вес тонны (в пустоте) или 1000 килограммов или миллиона граммов, а кубический дециметр (дециметр $= {}^1/_{10}$ метра) или литр такой воды весит в пустоте 1 кило или 1000 г.; куб. сант.—1 грамм; куб. мм — 1 миллиграмм. Эта система веса из Франции распространилась уже всюду и постоянно применяется в науке, особенно потому, что она десятичная и при ней легко перейти от линейных размеров к весу. Пусть дан, например, железный ящик, длиною 2,7 метра, шириною 1,3 метра, и пусть высота стояния в нем раствора, например, содового, имеющего удельный вес 1,0308, равна 0,6783 метра. Легко узнать вес всего заключающегося в ящике раствора, произведя умножение: $2{,}7 \times 1{,}3 \times 0{,}6783 \times 1{,}0308$. Произведение, равное 2,4541, [1] прямо показывает, что в ящике содержится 2,4541 тонны раствора или 2454,1 килограмма. Если знать, сколько по весу процентов содержится в данном растворе соды, то можно столь же легко определить и вес соды, содержащейся в ящике. Так все заводско-промышленные, равно и научные расчеты облегчаются десятичною метрическою системою. Облегчение же всякого рода равно сбережению времени, а следовательно и денег, почему не излишне выразить здесь желание, чтобы рациональная система мер, весов и удельных весов распространялась в заводах, а чрез них и чрез науку прививалась в народе, содействуя сбережению времени. Если бы в предыдущем примере были даны меры футами, дюймами и линиями, а требовался бы вес в пудах, фунтах и золотниках, удельный же вес дан был бы по отношению к воде при некоторой условной температуре (например по ареометру нормальной), то весь расчет потребовал бы не менее листа исписанных цифр, да справки о весе фута воды при условной температуре, на что при навыке к подобным расчетам пошло бы все же не мало времени, не говоря о том, что всякий сложный расчет сопряжен с неизбежными ошибками, а потому потребовалась бы еще и проверка.

По общепринятому и во многих отношениях удобному обычаю, в дальнейшем исследовании все уд. веса приводятся именно по отношению к воде, взвешанной при 4° в пустоте. Именно они означаются буквою 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 для температуры 17°,5 по отношению к воде при той же температуре. По отношению к воде при 4° этот самый уд. вес будет $1{,}3818.17°{,}5/4°$. Из этого примера очевидно, что надо всегда ясно указывать, какая вода принята за единицу удельного веса, — если желательно иметь сравнимые друг с другом и точные результаты для отношения между составом рас-

[1] Дальнейшие десятичные бесполезно приводить, потому что уд. вес и высота определены с точностью только четырех десятичных знаков.

творов и их удельным весом. 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 исследования, нами предпринятого. То же должно сказать об очень многих прежних и новейших исследованиях, касающихся растворов, так что масса собранных данных пропадает для дальнейшего ими пользования.

Хотя многие исследователи, например, Мариньяк, Ф. Кольрауш и др., держатся систематически обычая относить уд. веса к воде при 4°, но все же большинство исследователей растворов относят уд. вес 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 нормальною, как в алкоголометрии температура воды при 60° Ф. = 15°,55, благодаря тому, что Гильпин свои определения смесей спирта с водою относит к этой температуре и т. д. Это разнообразие норм не позволяет делать тех легких сличений и сопоставлений, которые часто необходимы, и не раз приводило к недоразумениям. Поэтому-то далее приводится способ перехода к нормальной температуре воды в 4° от всех других систем выражения удельного веса, и первое, что выполняется при разборе каждого ряда исследований, относящихся к растворам данного тела, состоит именно в приведении полученных наблюдателями данных к взвешиванию в пустоте и к воде при 4°.

Для того, чтобы иметь возможность перейти к искомому S от удельного веса d, отнесенного к воде при $t°$, необходимо знать изменение удельного веса самой воды с переменою ее температуры. Руководясь лучшими из имеющихся наблюдений, приводим таблицу ($Б$), в которой t означает температуру, s — уд. вес воды (вес куб. сант. в граммах, или литра в килограммах, или куб. м. в тоннах), а $\frac{ds}{dt}$ выражает приращение удельного веса на 1°.[1]

[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-ой строке даны t, а во второй — частные от деления производной $\frac{ds}{dt}$ 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°
$\Delta =$	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

Степень правильности в ходе расширения воды и степень точности отдельных

Таблица Б

t = —	5°	$s = 0{,}99929$	$\frac{ds}{dt} = +0{,}000161$
	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	— 0,00034
	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	— 0,00062
	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, то есть его плотность по отношению к воде при 4°, найдется очевидно из пропорции: $d : 1 = S : s$; отсюда $S = d \cdot s$. Так как расчеты этого рода приходится далее делать на каждом шагу и так как в дальнейшем

наблюдений при помощи подобного приема становятся очевидными. Найдя зависимость Δ от t, чрез интегрирование ее выражения, легко получить значения s при разных t. Но и по 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. 1, стр. 60), преимущественно от того, что температуры определяются не воздушными, а ртутными термометрами; различие же первых от вторых (при совершенной калибрации) достигать может, как известно, до 0°,2, а это и должно влиять на точность пятой десятичной. Особенно сомнительны кажутся мне данные от 35° до 60°, но конечно лишь в пятой десятичной.

изложении эта сторона предмета должна оставаться совершенно ясною, чтобы видеть, как из чисел d, приводимых авторами, мы выводим для исследованных ими растворов удельный вес S, отнесенный к воде в 4°, то засим даются две таблицы поправок, служащих для перехода от d к S. Эти же таблицы очевидно могут служить и для обратного перехода. Одна (табл. B) составлена для тех целых десятков градусов, для которых в дальнейшем исследовании ведется вес расчет удельных весов растворов, а другая (табл. $Г$) для температур, заключающихся между 10° и 20°, в среде которых даются обыкновенно плотности растворов. 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, то есть единицы их отвечают 4-ой десятичной в d, а пятая отделена запятою. 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 1,30000—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.

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

$$S = d + \frac{П}{10\,000}\ ^{1}$$

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

Таблица B

	$t=0°$	$t=10°$	$t=20°$	$t=30°$	$t=40°$	$t=60°$	$t=80°$	$t=100$
d=0,7; $П$ =	—0,9	—1,8	—12,2	—29,6	— 53,5	—116,6	—196,6	—290,2
d=0,8	—1,0	—2,1	—13,9	—33,8	— 61,1	—133,3	—224,6	—331,7
d=0,9	—1,2	—2,3	—15,7	—38,1	— 68,8	—149,9	—252,7	—373,1
d=1,0	—1,3	—2,6	—17,4	—42,3	— 76,4	—166,6	—280,8	—414,6
d=1,1; $П$ =	—1,4	—2,9	—19,1	—46,5	— 84,0	—183,3	—308,9	—456,1
d=1,2	—1,6	—3,1	—20,9	—50,8	— 91,7	—199,9	—337,0	—497,5
d=1,3	—1,7	—3,4	—22,6	—55,0	— 99,3	—216,6	—365,0	—539,0
d=1,4	—1,8	—3,6	—24,4	—59,2	—107,0	—233,2	—393,1	—580,4
d=1,5	—2,0	—3,9	—26,1	—63,5	—114,6	—249,9	—421,2	—621,9

[1] Так как $S = d \cdot s$ и так как $S = d +$ поправка, то поправка $П = d.\,10\,000.\,(s - 1) = -d\,10\,000\,(1 - s)$, где s находится из таблицы $Б$.

d=1,6; П =	—2,1	—4,2	—27,8	—67,7	—122,2	—266,6	—449,3	—663,4
d=1,7	—2,2	—4,4	—29,6	—71,9	—129,9	—283,2	—477,4	—704,8
d=1,8	—2,3	—4,7	—31,3	—76,1	—137,5	—299,9	—505,4	—746,3
d=1,9	—2,5	—4,9	—33,1	—80,4	—145,2	—316,5	—533,5	—787,7
d=2,0	—2,6	—5,2	—34,8	—84,6	—152,8	—333,2	—561,6	—829,2

Таблица Г

	t=12°	t=14°	t=15°[1]	t=15°,55 = 60° Ф.[2]	t=16°	t=17°,5 = 14° Р.[3]	t=18°	t=19°,5[4]
d=0,7; П=	—3,2	— 5,0	— 6,0	— 6,6	— 7,0	— 8,8	— 9,5	—11,5
d=0,8	—3,7	— 5,7	— 6,8	— 7,5	— 8,0	—10,1	—10,8	—13,1
d=0,9	—4,1	— 6,4	— 7,7	— 8,5	— 9,0	—11,3	—12,2	—14,8
d=1,0	—4,6	— 7,1	— 8,5	— 9,4	—10,0	—12,6	—13,5	—16,4
d=1,1; П=	—5,1	— 7,8	— 9,4	—10,3	—11,0	—13,9	—14,9	—18,0
d=1,2	—5,5	— 8,5	—10,2	—11,3	—12,0	—15,1	—16,2	—19,7
d=1,3	—6,0	— 9,2	—11,1	—12,2	—13,0	—16,4	—17,6	—21,3
d=1,4	—6,4	— 9,9	—11,9	—13,2	—14,0	—17,6	—18,9	—23,0
d=1,5	—6,9	—10,7	—12,8	—14,1	—15,0	—18,9	—20,3	—24,6
d=1,6; П=	—7,4	—11,4	—13,6	—15,0	—16,0	—20,2	—21,6	—26,2
d=1,7	—7,8	—12,1	—14,5	—16,0	—17,0	—21,4	—23,0	—27,9
d=1,8	—8,3	—12,8	—15,3	—16,9	—18,0	—22,7	—24,3	—29,5
d=1,9	—8,7	—13,5	—16,2	—17,9	—19,0	—23,9	—25,7	—31,2
d=2,0	—9,2	—14,2	—17,0	—18,8	—20,0	—25,2	—27,0	—32,8

Для уяснения таблиц *А*, *Г* и *В*, привожу примеры:

1) Для 10%-ного раствора поваренной соли, при температуре 20°, Шифф (Liebig's Ann., т. 110, стр. 76, 1859) дает $d = 1{,}0705$. Для такого же раствора Герлах (Spezifische 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 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% $S \cdot 20°/4° = 1{,}06856$. Герлах на взвешивание в воздухе поправку сделал, но принимал воду при 15° за 1, а потому его исправленное данное будет 10% $NaCl \cdot S \cdot 20°/4° = 1{,}07084$. Следовательно, показания этих исследователей разнятся на 0,00228. Мы увидим далее, какую степень доверия должно дать каждому из этих показаний.

2) 1000 куб. сант. воды при 15° какой дадут объем раствора едкого натра, содержащего 10,879% окиси натрия, если Тюннерман

[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. = 15°,55 Ц. за единицу.

[3] В сахарометрии, вслед за Баллингом, считают часто воду при 17°,5 Ц. = 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.

для раствора едкого натра, содержащего 10,879% окиси натрия, дает d 15°/15° = 1,1630? Поправка на взвешивание в воздухе = — 0,00019, а на отношение к воде 4° = — 0,00099, а потому S · 15°/4° = 1,16180. Тысяча куб. сант. воды при 15° весит 999,15 г., а 1000 куб. сант. вышеуказанного раствора едкого натра весит 1161,8 г., заключая 100—10,879 или 89,121% воды, то есть в 1000 куб. сант. раствора воды содержится по весу 1161,8 · 89,121/100, что равно 1035,41 г. Следовательно, если 1035,41 г. воды дают 1000 куб. сант. раствора, то 999,15 г. (или 1000 куб. сант.) воды дадут по пропорции 964,98 куб. сант. 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-типроцентного 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 $Г$ находим сперва удельные веса в отношении к воде при 4°. Они будут: 0°/4° = 1,10979; 60°/4° = 1,08315 и 100°/4° = 1,05816. Затем по таблице B, только с переменою 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.

Примечание 3-е. *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 изменяются. Достаточно того примера, который приведен пред 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, ныне отдельно издающемся «Thermochemische Untersuchungen», т. 1, 1882, 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 малых изменений объемов, а между тем относительно влияния температуры всего только и есть одно общее показание, что уд. веса даны при температуре около

(«von etwa») 18° (стр. 46 вышеуказанного сочинения Томсена). Между тем для серной кислоты, уд. веса около 1,4, с которой и начинается таблица Томсена, содержащая почти сто данных для уд. веса растворов,— 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, давно уже произведенными, но еще недостаточно распространенными и обобщенными, а потому одну из целей предлагаемого труда составляет свод данных, сюда относящихся. Собрание их и служило ближайшим поводом ко всему этому моему труду, а они интересовали меня особенно потому, что чрез обсуждение расширяемости растворов, я думаю, может уясниться давний и важный вопрос всего естествознания, касающийся расширения воды, столь исключительного во многих отношениях. Те мысли и приемы, которые применены были мною к обсуждению расширения жидкостей (Журн. Русск. Физико-Хим. Общества 1884 г., стр. 1 и протокол майского заседания Химического отделения Общества), 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 $\frac{dv}{dt}$, я считаю наиболее удобным и полезным рассматривать изменения удельных весов с температурою (которые означаю 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 при 0°. Величины K и k для множества определенных жидкостей, как показывает наблюдение, почти постоянны с переменою температур, но меняются от одной жидкости к другой. Для воды же и растворов K и k не только меняются с составом, но и с температурою. Интегрирование дает:

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

А так как уд. веса обратно пропорциональны объемам, т. е. $S : S_0 = V_0 : V$, где S и V суть переменные, уд. вес и объем при t, а S_0 и V_0 постоянные, уд. вес и объем при 0°, то —

$$V = \frac{1}{1-kt} \text{ или } \frac{1}{V} = 1 - kt,$$

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 то обстоятельство, что 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, основываясь при том еще на выводах Ван-дер-Ваальса, и нашли полное и неожиданное (по причине далекого эксполирования из предела температур наблюдения) согласие выводов с опытами.

Отнюдь не считая выражения

$$S = S_0(1 - kt) \text{ или } V = \frac{1}{1-kt} = (1-kt)^{-1}$$

за абсолютно точные, подобно тому, как законы Гей-Люссака и Мариотта для газов не абсолютно точны, я желал подойти, при помощи растворов, к пониманию причины изменения величины k для воды с переменою 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 постоянно, то удельные веса S_1 и S_2 при t_1 и t_2 дают прямо значение определителя k, потому что из двух равенств

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

чрез деление получаем $\frac{S_1}{S_2} = \frac{1-kt_1}{1-kt_2}$, а отсюда находим k.

Точно так же, если даны при t_1 и t_2 объемы v_1 и v_2, найдется k из равенств $\frac{1}{v_1} = 1 - kt_1$ и $\frac{1}{v_2} = 1 - kt_2$.

$$k = \frac{S_1 - S_2}{S_1t_2 - S_2t_1} = \frac{V_1 - V_2}{V_1t_1 - V_2t_2} \quad \ldots\ldots\ldots \text{ I}$$

Очевидно, что такое решение в конечных разностях, наиболее удобное для прямых единичных опытов, теряет свою общность, когда, как для воды и водных растворов, k оказывается переменным с температурою. Тогда 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°
$S =$	1,7550	1,7337	1,7133	1,6934	1,6742	1,6550	1,6358	1,6165

Из этих данных по I определяются значения k, относя их к средним температурам:

$t =$	10°	30°	50°	70°	90°	110°	130°
$10000k =$	6,2	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. Если мы прямо возьмем разности удельных весов и разделим их на разности температур, то получим в данных пределах температур изменения удельных весов K. Они суть для 7 промежуточных температур:

$$\frac{S_1 - S_2}{t_1 - t_2} = -0{,}00106; -0{,}00102; -0{,}00100; -0{,}00096; -0{,}00096; -$$
$$-0{,}00096; -0{,}00096.$$

Другими словами: если k постоянно, то очевидно и $K = S_0 k = \frac{S_1 - S_2}{t_1 - t_2}$ постоянно; если же k изменяется с температурою, то и дробь $\frac{S_1 - S_2}{t_1 - t_2}$ меняется в ту же сторону, хотя и не строго пропорционально (вследствие значительности интервалов $t_1 - t_2$), с изменением k.

Дробь же $S_0\ k$ или K дает не что иное, как изменение удельного веса на один градус, при температуре средней между t_1 и t_2, то есть показывает изменение (в конечных разностях) удельного веса при повышении температуры на 1° для средней температуры. А эта величина практически нужна для того, чтобы перейти от удельного веса при данной температуре к удельному весу при другой температуре. Для сличения же 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° Цельсия, 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 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 температурою, то поправка изменяется по роду стекла. Судя по наблюдениям Грунмаха (1881) для тюрингенского стекла, в новейшее время 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 температурные шкалы и т. п., — чтобы их показания имели истинное значение в десятых и сотых градуса; а главное, ванна, температуру которой показывает термометр, должна достаточно долго сохранять постоянную температуру, чтобы сосуд с раствором имел температуру,

указываемую термометром. Все это не всегда в надлежащей мере соблюдается исследователями растворов, и 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. Все эти замечания относятся, конечно, к тем только нормальным определениям, которые нужны для изучения исследуемых отношений. В обычных, скорых, заводских и лабораторных определениях обыкновенно достаточна точность трех десятичных, а они находятся очень легко. Очевидно, что нормальные определения должны быть точнее ходячих.

Итак, для приведения в систему сведений об удельных весах растворов, необходимо прежде всего изучить их температурные изменения. Их мы станем выражать, определяя для данной t изменение удельного веса $\frac{dS}{dt}$, если есть ряд определений или если известны немногие наблюдения, по формуле

$$\frac{S_1 - S_2}{t_1 - t_2} = K^1 \quad \text{II}$$

то есть прямо в конечных разностях станем определять величину изменения удельного веса $\frac{dS}{dt}$, относя получаемый коэффициент K к средней температуре $\frac{t_1 + t_2}{2}$. Последнее тем возможнее и законнее, чем ближе t_1 к t_2 и чем постояннее определитель расширения k к формуле $S = S_0(1 - kt)$. В этом отношении надо заметить, во-первых, что при нашем обозначении $\frac{dS}{dt}$ и K отвечают kS_0, а, во-вторых, что во всех известных мне случаях растворы, начиная от воды и доходя

[1] Обыкновенно K есть величина отрицательная, потому что, если t_1 меньше t_2, то S_1 больше S_2.

до насыщения, дают тем более постоянный коэффициент $\frac{dS}{dt}$ 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):

$10000\,K = -2 \quad -3{,}5 \quad -4{,}5 \quad -5{,}7 \quad -6{,}0 \quad -6{,}8.$

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

$10000\,K = -3{,}5 \quad -4{,}5 \quad -5{,}2 \quad -5{,}7 \quad -5{,}8 \quad -6{,}0.$

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. Для практической задачи изложения они, как увидим, совершенно необходимы. В главе о растворах поваренной соли я подробнее остановлюсь над способами определения из опытных данных численных величин: $\frac{dS}{dt}$ или K (коэффициент изменения уд. веса) и k (определитель расширения). Очевидно из предшествующего, что если K отрицательная величина (потому что удельный вес *с возрастанием* температуры *уменьшается*, как обыкновенно и бывает), то k есть величина положительная.

Примечание 4-е. *Выражение состава растворов* бывает весовое или объемное. Последнее, применяемое почти исключительно только в алкоголометрии, настолько условно, так зависит от принятой за норму температуры, столь мало пригодно к делу даже в практике, [2] 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 большой вес, 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

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

[2] Это особенно ясно из примера хотя бы серной кислоты, состав смесей которой никто не подумает 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.

воды, в нем содержащейся, и т. п. В этом отношении должно заметить, что всякие объемные величины легко получаются при знании удельного веса, потому что он есть не что иное, как вес одной кубической меры раствора, а именно S есть вес куб. сант. в граммах, или вес литра в килограммах, или куб. м. 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, например, при изучении электропроводности растворов, где по сущности дела надо знать количество растворенного вещества, содержащегося в данном объеме, и так как в некоторых родах техники, например 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. Так, например, 10-типроцентным раствором сахара называют такой, в 100 куб. сант. которого содержится при 17°,5 10 граммов 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 содержание 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, например, если в 100 куб. сант. при 17°,5 содержится $q = 22{,}0433$ грамма гидрата глюкозы (как, например, в исследованиях Толленса 1876), то он при 17°,5 имеет $S = 1{,}07482$, следовательно, в этом растворе по весу содержится $p = 20{,}509$ процента гидрата глюкозы. Так как q равно pS, а p не зависит от t, как S, то очевидно, что выражение состава объемно-весовыми процентами q усложняет дело. Применяя его, необходимо означать нормальную температуру, для которой принято выражать состав. Так, если определяется, что в 100 куб. сант. при 17°,5 содержится 10 граммов сахара, то мы это означим: 10 17°,5.

Одни чисто весовые способы выражения состава растворов представляют такие данные, независимые от S и t, для которых следует искать зависимости от плотности. Но и при весовой системе выражения состава имеется множество для того приемов.

Чаще всего употребляется выражение состава *процентами* по весу. Его мы станем означать чрез 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, $100 - П$ воды.

Следовательно, в p' частях будет безводного вещества $p'\Pi/100$ и p' $(100-\Pi)/100$ воды. В растворе же было $100-p'$ воды, теперь будет $p'(100-\Pi)/(100+100-p')$ воды на $p'\Pi/100$ безводного вещества; а так как их сумма $=100$, то процент безводного вещества $p=p'\Pi/100$. Обратно, $p'=100\ p/\Pi$.

Процентное выражение состава не только наиболее общеупотребительно, но имеет и ту выгоду, что одинаково хорошо прилагается к растворам, представляющим предел насыщения (например, к солям), как и к веществам, растворимым во всех пропорциях, например, к растворам серной кислоты и спирта. Конечно, было бы много удобнее для всяких расчетов, если бы вместо 100 частей раствора состав выражали в отношении к 1 части раствора, т. е. брали бы $p/100$, но это неупотребимо потому, что все выражения тогда получаются дробными числами, 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 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 концентрациею растворов и означим чрез c. Очевидно, что $c:100=p:100-p$, то есть $c=\frac{100p}{100-p}$ и обратно $p=\frac{100c}{100+c}$. Выгоды этого рода обозначения для сличения растворов очевидны, но 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 собою 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, например, 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 это c относится.

По этой причине мы избегаем выражения состава растворов их концентрациею. Эти же замечания относятся и к выражению *жидкости* 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 1 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 растворителями 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 свойственно другим (кроме процентного) 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 с разных сторон вышеуказанную уверенность в необходимости выражения состава растворов химическими формулами. Прежде всего здесь надо 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 др. свойства растворов, постоянно состав их выражают формулами, например, 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 и т. п. Еще раньше того Юр, Рудберг, Копп, Грем и др. показали, что неко-

торые характеристические явления в растворах отвечают определенному, химически простому их частичному составу. Таково, например, наибольшее сжатие, при образовании растворов происходящее. Так для спирта с водою 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, то есть 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 растворы, [2] затем сперва робко и с возражениями противников, а потом все чаще и чаще вы-

---

[1] Менделеев. О соединении спирта с водою, 1865 г., стр. 93—95. Считаю неизлишним обратить здесь внимание на то, что наибольшее сжатие для 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, например, $3H^2O = H^6O^3$. 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, подобным диссоциационным, каких легко и ждать для столь непрочных соединений, какие надо признать в растворах. Главное теоретическое затруднение при рассмотрении растворов представляется, по моему мнению, в том именно, что понятие о весе частицы твердых и жидких тел в настоящее время не выработано, основано преимущественно на знании парообразной частицы, а растворы именно не парообразные тела, а жидкости.

[2] Его хотят в новейшее время еще многие поддерживать, считая растворы особым родом механического сопоставления до того, что В. Ф. Алексеев даже думал утверждать, что твердое тело может оставаться в растворе твердым или же быть жидким, что и подтверждал своими наблюдениями над растворами салициловой

ступает применение чисто химических воззрений и на растворы этого рода. Так те растворы хлористо-, бромисто- и иодисто-водородного газов 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 водою, потому что и нормальная серная кислота не дает ни в дистиллате, ни в остатке определенного соединения — так как притом разлагается, как показал Мариньяк. Д. П. Коновалов, продолжая и развивая наблюдения Реньо над упругостью паров растворов, объясняет фактически причину разнообразия явлений, при перегоне растворов происходящих, тем изменением в упругости паров, которое наступает при растворении.

кислоты, которая может действительно выделяться из раствора или жидкою или твердою, смотря по условиям опыта. В. Ф. Алексеев думал видеть в этом указание на то, что в самом растворе содержатся или твердые или жидкие тела в твердом или жидком виде. Взгляд этот изложен им и проходит в ряде статей Журнала Русского Физ.-Хим. Общества с 1877 по 1883 г., когда Д. П. Коновалов показал ошибочность не только представлений, но и некоторых подробностей тех фактов, которые наблюдались в этом отношении В. Ф. Алексеевым. У меня в лаборатории делалась проверка разноречию, и показание В. Ф. Алексеева относительно доказательства возможности содержания в растворе твердой салициловой кислоты оказалось ошибочным, хотя в прочих отношениях, особенно численных, данные этого исследователя заслуживают полного внимания. Все подробности этого дела желающие найдут в указанном журнале. Механическое представление о природе растворов противуполагает их истинным химическим соединениям и ведет свое начало от общего принципа естествознания — все, от движения солнца и звезд, до строения организмов — выразить и подчинить механическим принципам, потому что со времен Галилея и Ньютона таково стало главное стремление изучателей природы. Но, будучи совершенно законным, механическое начало понимания растворов в том делает основную ошибку, что противуполагает растворы с настоящими (определенными) химическими соединениями, тогда как и эти последние должны подчиняться механическим же началам и, следовательно, должны быть вместе с растворами одинаково обсуждаемы, потому что там и здесь одинаково не видимы составные начала, как молекулярно малые. Я не хочу входить здесь в разбор того различия, которое делается еще и ныне некоторыми между атомными и молекулярными соединениями, потому что в своем сочинении «Основы Химии» разбираю этот предмет с разных сторон. Сам склонен думать, что, исходя из механической смеси, то есть из видимо неоднородного вещества, путем рассеяния, так сказать измельчения вещества, можно последовательно дойти до химического соединения в истинном смысле, если только представить, как это и есть на деле, что малые отдельности веществ разнородных движутся и оказывают друг на друга влияние, называемое химическим сродством. Растворы стоят по сю сторону грани, но химические силы, в них действующие, относительно слабы, подобно тому, как есть слабейшие и сильнейшие связи между металлами и галоидами, дающими соль. Стоят же они со стороны химической в цепи последовательных переходов от смеси к соединению, потому, во-первых, что составные начала здесь не видны, во-вторых, потому, что здесь влияние каждой составной части на другую очевидно и есть ясные степени большего или меньшего взаимодействия.

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. Убеждением же в том, что аммиачные растворы имеют пределом настоящее химическое соединение $NH^3H^2O = NH^4OH$, служит то обстоятельство, на которое я давно (Основы Химии, I-е издание), указываю, что при низких температурах аммиак растворяется в пропорции, требуемой формулой, т. е. примерно на 18 ч. воды 17 аммиака. Соединение это 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 сделать это, 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 водою — 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 не что 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 приме-

ним, и частичные количества веществ здесь будут поэтому входить не только целыми, но и дробными величинами.

Возьмем же наиболее общий случай: P весовых частей одного твердого или жидкого тела (например, 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 формулою, что либо еще обусловить: [1] или узнать, например, сколько n частиц растворенного тела приходится на 1 или на 100, или на какое-либо другое количество растворяющей жидкости, например, 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 $n = \frac{100 M_1}{M} \cdot \frac{p}{100 - p}$ и наоборот, по формуле легко расчесть процент $p = \frac{100 nM}{100 M_1 + nM}$. Если же требуется узнать m, или число частиц растворителя (воды) на 1 частицу соли, то по пропорции $M : mM_1 = P : Q$ находим $m = \frac{MQ}{M_1 P}$, а также $m = \frac{M}{M_1} \frac{100-p}{p}$ и 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, например, 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 чрез 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 $r = \frac{100 M_1 P}{M_1 P + MQ}$, а исходя из процентного веса p, получим

$$r = \frac{100 M_1 P}{100 M + p (M_1 - M)}.$$

---

[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.

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 10 000 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 $100\,M_1$ берется постоянно 10 000, следовательно, так как для воды вес частицы

$$M_1 = 18,\ n' = n \cdot \frac{10\,000}{1\,800} = \frac{n}{0{,}18} \text{ или } 100\,n = 18n'.$$

Фавр и Вальсон употребляют такой же способ выражения, но не на 10 000 частей воды, а на 1 000 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 служит одною 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 применил 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, например, 1 куб. сант. раствора весит S (уд. вес) граммов, то v объемов весят vS г., и в этом весовом количестве раствора содержится q' частиц растворенного тела, то есть по весу $q'M$ граммов, а потому состав раствора будет $q'M$ вещества в $vS - Mq'$ граммах воды. Очевидно, что $q'M : vS - Mq' = P : Q = p : 100 - p$, а потому если v, как общепринято, принимаем за 1 000 куб. сант., то $q' = \frac{100SP}{QM + MP} = \frac{10Sp}{M}$.

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 неудобным, сложным, 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 собою приращение удельного веса и приращение числа частиц, то есть $\frac{dS}{dn}$ при различных веществах, взятых как растворители, и при разных концен-

трациях. Я оттого так долго и остановился на способах выражения состава растворов, оттого и 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, которые и в этом сомневаются. Делая же свод добытых сведений, не один простой сбор их в общую кучу, а их разбор по общему плану, с желанием чрез 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, например, объемно-молекулярный способ выражения, должно подчинить его усложняющим условиям температуры и постоянного объема, к которому он отнесен, чего нет при выражении состава формулами. Но пусть будет ясно, что мой выбор не окончательный, условный и быть может такой же временной и условный, как выражение состава процентами.

Примечание 5-е. *Об определении состава.* Для узнания зависимости состава растворов от их удельного веса необходимы первоначальные определения, в которых состав раствора был бы хорошо известен—так же хорошо, как и удельный вес. Если последний сравнительно легко определять с точностью до четвертой десятичной, то есть с погрешностью в десятитысячных долях, то очевидно в норме надо иметь и определение состава 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 и 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 нет этого соответствия между возможными погрешностями в определении процентного состава и удельного веса, хотя бы в приближенном виде (дающем возможность из совокупности данных найти вероятнейший вывод), то либо процент, либо удельный вес напрасно определяются с точностью, к делу вовсе не подходящею. Очень легко в данной мере точности определять удельные веса (например, до $\pm 0,0003$), а потому установка состава должна с нею сообразоваться.

Если принять, что в уд. весе погрешность может достигать при обычных приемах до ± 0,0002, то процентное содержание следует определять с точностью в сотых долях процента, потому что dS/dp 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, так сказать, нормальных определений для удельных весов растворов — поныне еще почти нет: либо в удельном весе, либо в составе — встречаются обыкновенно несравненно бо́льшие погрешности не только у прежних, но и современных исследователей.

Определение состава растворов производится исследователями [1] по двумя 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 таких веществ, как глицерин, сахар, спирты и т. п. веществ, которых 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 способ этот требует сверх известности состава исходного тела непременно и чистоты прибавляемой воды, потому что даже растворение в воде воздуха увеличивает ее плотность. Сверх того надо при нем принять особые предосторожности для полного смешения и позабо-

---

[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 (например, воды) найдется по разности.

титься о том, чтобы при этом не утратилась [1] или не избегла бы от смешения [2] 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 граммов соли, имеющей удельный вес S_1, и Q граммов воды. Без поправки

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

С поправкою на взвешивание в воздухе (см. примечание 1) 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 незначительно мала для обычного случая, но ощутима для точнейших определений. Вообще синтетический способ должно считать надежнейшим и при правильном пользовании весами (при взвешивании на одном плече, по способу Борда и при выверенных разновесах) — точнейшим, когда исходные вещества чисты. Сравнительно грубые весы, во всякой исправной лаборатории 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 $+$, 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 бо́льшую погрешность. Выпаривание, осаждение, промывание, сушение, установка титра, отсчет объемов, самый расчет анализов по пайным отношениям влекут за собою несравненно большие ошибки. А потому из аналитических способов должно избирать такие, которые сопряжены с наименьшей ошибкою. За такие должно считать прежде всего те, при которых избегается всякий расчет по паям. Так, для анализа растворов серной кислоты можно взять взвешенное количество окиси свинца в избытке, а затем взвешивать полученную смесь PbO и $PbSO^4$ (прокаливать до постоянного веса следует слабо, без доступа восстановительных газов горелки); прибыль веса дает прямо количество серного ангидрида, бывшего в растворе. Если же приходится вести определение титрованием, то

[1] Например, чрез испарение.

[2] Например, оттого, что при взбалтывании часть жидкости попадет между пробкою и стенками горлышка того сосуда, в котором производится смешение.

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 большею, 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 пригодным к взвешиванию. Таковы, например, случаи определения состава водяных растворов азотной и соляной кислоты, аммиака, многих солей, при полном высушивании изменяющихся, легко окисляемых 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.

Все эти правила не соблюдались всеми исследователями, а потому часто в определении состава должно ждать больших погрешностей. Ими да температурными разностями, а также нечистотою исходных веществ — определяются те, иногда значительные разноречия, которые встречаются в данных разных исследователей. В некоторых случаях нам придется впоследствии останавливаться над частностями, сюда относящимися. А если я пред сим останавливался несколько долее, чем следует по плану изложения, над приемами, которые считаю наиболее надежными, то это определяется тем, что кроме прямой цели — собрать и разобрать добытый материал о зависимости удельного веса растворов от их состава, в моем исследовании есть другая косвенная цель — возбудив внимание к этому предмету, теоретически и практически важному — дать посильные указания для надежности дальнейшего материала, настоятельно необходимого для решения массы предстоящих вопросов. Силы одного — здесь малы, а потому на свои собственные дальнейшие исследования я не считаю возможным опираться, другим же сообщаю по возможности все, что считаю нужным для успеха дела.

Июль 1884 г.
Боблово, Моск. губ., Клинского уезда.

---

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

ГЛАВА II

РАСТВОРЫ ПОВАРЕННОЙ СОЛИ

В природе и множестве практических деятельностей растворы хлористого натрия столь часто встречаются, что немудрено, если они были почти первыми, над которыми определялась зависимость плотности от состава. Но ни для этого, ни для других растворов нет пользы приводить первые сведения, потому что они обыкновенно обставлены неясно и во многих отношениях сомнительны. Особенно это касается приемов определения состава, чистоты исходного материала, влияния температуры (часто она вовсе не дается) и вообще средств для выражения плотности. Поэтому стоит разбирать только те данные, где все влияния описаны или несомненно приняты во внимание. Чтобы их сличить между собою, необходимо отнести удельные веса к одним и тем же температурам, исправив в других отношениях, а потому прежде всего рассмотрим сведения, имеющиеся о расширении разных растворов поваренной соли, руководясь началами, изложенными в 3-м примечании.

Первые, во всех отношениях обстоятельные и систематические 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 г., 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] а потом покажем, как на сей раз из них мы извлекаем величины k и K (см. 3 примечание), выражающие расширение от теплоты.

	t = 0°	t = 40°	t = 60°	t = 80°	t = 100°
c = 4,7	V = 0,99639	1,00710	1,01646	1,02809	1,04179
10,0	V = 0,99475	1,00790	1,01748	1,02889	1,04209
15,4	V = 0,99371	1,00840	1,01817	1,02945	1,04217
20,5	V = —	1,00878	1,01860	1,02971	1,04214
26,3	V = —	1,00910	1,01898	1,02993	1,04201
30,4	V = 0,99211	—	—	—	—
31,4	V = —	1,00928	1,01919	1,03006	1,04190

[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.

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

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

Например, для $c = 30{,}4$, полагая $V_2 = 1$, $t = 19°{,}5$, $V_1 = 0{,}99211$, $t_1 = 0$, 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, а также и потому, что расширение неравномерно, а следовательно значения k при большом интервале температур лишь приближенно отвечают средней температуре. Для $c = 15{,}4$ получим при 9°,75 $k = 0{,}000323$, а при $\frac{40 + 19{,}5}{2}$ или при 29°,75 $k = 0{,}000403$, для 50° $k = 0{,}000471$, для 70° находим $k = 0{,}000530$ и для 90° $k = 0{,}000582$. Следовательно, определитель расширения здесь быстро растет с температурою, а для параллелизма результатов нам следует знать его для 20, 40 и т. д. градусов, следовательно, полученные значения k интерполировать, и можно думать, что оттого получатся новые ошибки. Поэтому для достоверности выводов из наблюдений Кремерса надо избрать иной более точный путь и 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 собою в отношениях S_t/S_0 и, следовательно, дадут возможность узнать изменения удельных весов с температурою, 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, рассчитывая по остальным четырем данным для 0° и пользуясь тем, что для $c = 0$, т. е. для воды, объем при 0° $= 0{,}99849$, считая объем при 19°,5 $= 1$ (судя по числам, данным во 2-м примечании). Данные опыта мы выразим, вычитая из объема воды 0,99849 объем раствора V_0 и деля полученную разность на соответственное значение c. Числа эти, ради их малости, умножаем на 10000 и означаем для краткости через A_c. Оно очевидно по условию $= \frac{10\,000}{c}(0{,}99849 - V_0)$

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

Пользуясь первым и двумя последними числами, находим, что

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

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 уравнение 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 $V_0 = 0{,}99849 - \frac{cA_c}{10\,000} = 0{,}99308$, 0,99252 и 0,99199. Прежде чем итти 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 (см. примеч. 4). Это потому, что почти все другие данные выражены именно в процентах.

		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	0,98544	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

Для ясности дальнейших выводов сюда необходимо присовокупить данные для воды (см. прим. 2), когда $p = 0$.

$p =$ **0**	$\frac{S_t}{S_0} =$	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:

$$Y = \frac{1 - \frac{S_t}{S_0}}{\frac{t}{20}}\,10\,000.$$

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 (см. примеч. 3), по равенству:

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

то Y было бы равно постоянному числу 200 000 k, то есть оно было бы независимо от температуры. Но у воды Y весьма сильно возрастает с температурою, а потому влияние воды оказывается 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 $S_0\ k$ 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 и обхожу его тем, что для воды и слабых растворов нахожу функцию изменения уд. веса по частям. А 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:

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

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

$$1a \ldots\ldots\ldots \frac{dS}{dt} = \frac{S_0}{10\,000}(0{,}6458 - 0{,}164t + 0{,}001419t^2).$$

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:

$$1б \ldots\ldots\ldots \frac{dS}{dt} = \frac{S_0}{10\,000}(0{,}049 - 0{,}10815t + 0{,}0003675t^2).$$

Легко удостовериться в том, что при высших температурах вода расширяется уже довольно правильно, 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°:

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

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:

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

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 $\frac{dS}{dt} \cdot \frac{10\,000}{S_0}$.

Для 9,1% от 0° до 60° выводится:

$$3a \ldots\ldots\ldots \frac{dS}{dt} \cdot \frac{10\,000}{S_0} = -2{,}044 - 0{,}0746t + 0{,}00036t^2.$$

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

$$3б \ldots\ldots\ldots \frac{dS}{dt} \cdot \frac{10\,000}{S_0} = -2{,}305 - 0{,}0509 + 0{,}000092\,t^2.$$

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

$$4a \ldots\ldots\ldots \frac{dS}{dt} \cdot \frac{10\,000}{S_0} = -2{,}788 - 0{,}04674t + 0{,}000156t^2.$$

Так как $\frac{dS}{dt} = -S_0 k$, то величины k, определяемые из объемов, как это мы делали в начале этой главы, должны быть после умноже-

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

ния 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 точнейшим определениям расширений, много раз проверенным, оказывается, что обычные способы дают погрешность по крайней мере $\pm 0{,}0001$, если объем при 0° = 1; а если так, то в разности объемов, какая в сущности имеется в k, можно ждать погрешности $\pm$ 0,0002. Для получения 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 даже 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° = 0,0005355, а потому для средней температуры 60°, 10000 $k = 5{,}04$, а формула для $\frac{dS}{dt}$ дает его 5,03. Из всего этого рассмотрения 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 $\frac{dS}{dt}$ от t. В самом деле, в пределе возможной точности опыта, для раствора 23,9% значения Y могут быть вполне хорошо выражены равенством:

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

	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:

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

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

$$\left(\frac{S}{S_0} - 1\right) 10000 = (at + {}^1/_2 bt^2).$$

Взяв отсюда значения S_1 и S_2 при t_1 и t_2, для $\frac{t_1 + t_2}{2}$, получаем:

$$k = \frac{S_1 - S_2}{t_1 - t_2} = -\frac{S_0}{10\,000}\left(a + b\frac{t_1 + t_2}{2}\right),$$

то-есть вычисленное так значение k совершенно тождественно с $-\frac{dS}{dt}\frac{1}{S_0}$ и относится к средней температуре.

Из всего сказанного следует, что для воды и очень слабых растворов значение k, так как оно сильно меняется с температурою, следует определять, при значительных расстояниях данных в опыте температур t_1 и t_2, при помощи уравнения

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

или ему подобного.

Производная $\frac{dS}{dt}$, деленная на S_0, с противным знаком дает k:

$$k = -\frac{dS}{dt} \cdot \frac{1}{S_0}.$$

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°:

$$k = \frac{V_2 - V_1}{t_1 V_2 - t_1 V_1}, \text{ или } k = \frac{S_1 - S_2}{S_1 t_2 - S_2 t_1}, \text{ или даже } k = \frac{S_1 - S_2}{t_2 - t_1}\frac{1}{S_0}.$$

Во всяком случае знак у k и у $\frac{dS}{dt}$ иной: если у первого, как обыкновенно +, то у производной $\frac{dS}{dt}$ будет минус.

На основании предшествующего рассмотрения опытных данных Кремерса теперь мы можем дать таблицу значений k, переменных и по p, и по t. Приводятся именно k 10 000, потому что в удельных весах обыкновенно с некоторою уверенностью можно говорить только о десятитысячных долях, а в k есть уже 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	6,71
9,1		2,04	3,39	4,45	5,12	5,79	6,47
13,3		2,79	4,66	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 1-й,* где линиями соединены точки, отвечающие определенной одной температу-

* Рисунки к этой статье, как и к другим Вестник Промышленности обещал дать в следующем томе, но не дал их. *Прим. ред.*

ре, *k* отложены по ординатам, а проценты по абсциссам. [1] Одного взгляда на числа таблицы и на чертеж достаточно, чтобы видеть: 1) что определитель расширения у растворов менее, чем у воды, изменчив с температурою 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° (смотря по крепости раствора), для $SrCl^2$ 50°, для $BaCl^2$ 55°, для LiBr 37°, для NaBr 64°, для KBr 57°—54°, для $CaBr^2$ 52°, $SrBr^2$ 50°—55°, $BaBr^2$ 59°, для LiJ 54°—52°, для NaJ 80°—74°, KJ 70°—64°, CaJ^2 62°—57°, SrJ^2 66°—59°, BaJ^2 70°—65°, Na^2SO^4 60°, K^2SO^4 50°, $LiNO^3$ 65°, $NaNO^3$ 84°—79°, KNO^3 78°, для H^2SO^4 60°—70°.

Указав факт, Кремерс не входит однако 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 последнем труде: Essai de physique comparée par M. P. de Heen, Bruxelles, 1883, p. 76, де Геен цитирует только Герлаха и себя (Mémoires couronnées de l'Academie de Belgique, v. XXXI), а о Кремерсе не упоминает, хотя Кремерс работал и публиковал раньше Герлаха. Де Геен поставил два положения: 1) хотя растворение тел в воде повышает коэффициент расширения воды, но это наблюдается только до известной температуры, после которой наступает обратное явление; 2) температура, при которой коэффициент расширения раствора приравнивается коэффициенту расширения воды, не зависит от концентрации, а только от природы растворенного вещества. [2] Де Геен таким образом сводит дело на сравнение расширяемости воды и растворов. Это яснее выражает факт, но смысл его все же остается темным. Мне кажется, что вышеприведенная таблица и чертеж дают естественный смысл явлению. Линии чертежа очевидно должны где-то сойтись, именно вне области наблюдений Кремерса и даже вне возможности наблюдения, далеко за насыщением, то есть при содержании более 30%. В воображаемой точке схождения линий, очевидно, *k* будет постоянною, перестанет изменяться с температурою. Легко видеть, что тогда 10000 *k* будет у такового раствора близко к 5,0. Представим себе, что расширение раствора есть сумма расширений воды и этого вообра-

[1] Такой способ выражения делает возможными и наглядными все дальнейшие выводы. Явление в сущности выражается поверхностию, потому что три переменных: *p*, *k* и *t*. Наши линии суть изотермы. Все чертежи или диаграммы помещены особо в конце книге, что облегчает сличение свойств различных растворов.

[2] Де Геен дает для раствора NaCl характерную температуру 55—50°, как такую, при которой коэффициент расширения растворов сравнивается с водою. 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.

жаемого 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. Оба положения де Геена и факты Кремерса таким образом становятся понятными, и наше объяснение дает следующий смысл температуре t_1, при которой относительный объем раствора достигает наибольшей величины и расширение растворов приравнивается водяному, а именно: определитель расширения воды, отвечающий этой t_1, есть тот, к которому при всяких температурах стремится приблизиться определитель расширения раствора по мере возрастания концентрации. Так, например, 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_1 было постоянным и равным 0,0003, потому что таков k при 30° для воды.

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

Герлах, бывши химиком в Кельне при заводе минеральных вод, в 1859 г., то есть спустя несколько лет после Кремерса, публиковал большую работу свою над соляными растворами: Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen (Freiberg 1859) и в ней дал следующие наблюдения над расширением растворов поваренной соли, считая объем при 0° = 10000:

p = 5%		p = 10%		p = 15%		p = 20%		p = 25%	
t	V	t	V	t	V	t	V	t	V
18°,1	10 035	15°,6	10 042	15°,3	10 050,5	15°,0	10 052	17°,8	10 071
30,4	10 071	23,7	10 068,6	23,5	10 075,2	25,7	10 098,5	22,8	10 088,2
33,7	10 078,5	28,1	10 082	34,2	10 020 [1]	35,6	10 139,5	29,6	10 122
43,5	10 120	55,2	10 201,5	43,1	10 162,5	53,5	10 226,5	34,0	10 140
50,0	10 150,2	58,4	10 221,6	52,6	10 208,2	82,6	10 386,5	50,5	10 220
55,8	10 181,5	99,4	10 465	56,9	10 233	95,0	10 450	71,5	10 333
81,4	10 340,5	100,0	10 467	84,0	10 390,5	99,1	10 476,2	99,1	10 483,7
83,0	10 348,2			87,0	10 402,2	100,0	10 482		
84,3	10 356			99,4	10 472				
100,0	10 451			100,0	10 481				

[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.

Отсюда находим по известным уже нам способам:

		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

Данные Герлаха, не имея за собою достоинства новизны, не представляют и признаков особо большой точности. Для убеждения в этом достаточно выразить кривыми полученные им объемы или выведенные из них определители расширения, — неправильности определений выступают ясно. Они особенно ясны для значений k. Однако в общих чертах и здесь характер расширения с изменением процентного состава выходит тот же, как у Кремерса. Не будь его определений, — данные Герлаха могли бы служить тому же выводу, какой дают исследования Кремерса. Далее мы не станем пользоваться данными Герлаха для расширения растворов NaCl именно потому, что в них нет ни новизны, ни особых условий большой точности.

Сорби в том же 1859 г. (Philosophical Magazine, т. 18—21) 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 $10000\,k = 8{,}2$, то есть и за пределом 100° определитель расширения воды все еще растет, что согласно и с данными, полученными мною, Гирном, Ватерстоном и пр. Для раствора поваренной соли, содержащего 25%, Сорби получил расширение также до 200° и выразил его 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 $k = -\frac{1}{V^2}\frac{dV}{dt}$, имеем:

		0°	20°	40°	60°	80°	100°
p = 25	$10000\,k =$	3,97	4,37	4,76	5,11	5,45	5,70

Если нанести эти данные на чертеж 1-й, то станет очевидным, что определения Сорби очень близки к данным Кремерса. А сравнение

с выводом из определений Герлаха показывает, что у этого наблюдателя действительно встречаются отступления от вероятного вывода других наблюдений.

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 (числа же Неймана, касающиеся объемов, возбуждают разного рода сомнения и вопросы, в рассмотрение которых я здесь не считаю нужным входить):

$p = 1{,}032$	$t_m = +2{,}11$	$S_0\,0°/4° = 1{,}0095$ [1]
$p = 2{,}010$	$+0{,}27$	$1{,}0135$
$p = 3{,}001$	$-2{,}10$	$1{,}0228$

Принимая во внимание, что при $p = 0$ значение $t_m = 4°{,}0$, можно приближенно вывести для этих данных, 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 по тому же предмету. Он дает температуру t_m наибольшей плотности при содержании:

12,36 г.	соли	на	997,45 г.	воды,	$t_m = +1°{,}19$;	$p = 1{,}224$
24,69 »	»	»	—	»	»	$-1{,}69$	2,415
37,04 »	»	»	—	»	»	$-4{,}75$	3,581
74,08 »	»	»	—	»	»	$-16{,}00$	6,913

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° (черт. 1), должна пересекать линию $k = 0$ при $p = 2{,}1$, если верны данные Неймана. Судя же по данным Кремерса, можно думать, что пересечение происходит при p, близком именно к 1,7%, как видно по чертежу. Однако, так как линия, отвечающая 0°, как крайнему пункту наблюдений, по данным Кремерса, не может быть определена с положительностью, то мы считаем необходимым так или иначе 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 явле-

[1] 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°. И эти наблюдения Неймана мало согласны с другими, как увидим далее.

ниями, происходящими при охлаждении растворов поваренной соли.[1] Рюдорф (1861 — 1871 гг.) показал, что когда на 100 г. воды в растворе содержится c г. NaCl, тогда образование льда происходит при температуре —0,6 c градусов, а де Коппе вывел, что понижение температуры наибольшей плотности почти в 4 раза превосходит понижение в температуре образования льда, т. е. близко к —2,4 c. Отсюда наибольшая плотность отвечает 0° для раствора, у которого $c = \frac{4}{2,4}$ или $p = 1,64\%$. Отсюда же следует, 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

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.

Мариньяк, единовременно с исследованием теплоемкости растворов, изучал также и их удельный вес при разных температурах. Его данные (Archive de 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, отвечающих формулам:

$$NaCl + m\,H^2O\,.$$

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 $10\,000\,k$ могут быть даны с 3-мя десятичными, хотя во второй может быть ошибка. Самые формулы отвечают наблюдениям в среднем до $\pm$ 0,00002.

$m =$ **12,5**	$S = 1,16188$	$-0,0004223t$	$-0,000001272\,t^2$
25	1,08867	$-0,0002818t$	$-0,000002418\,t^2$
50	1,04688	$-0,0001535t$	$-0,000003842\,t^2$
100	1,02389	$-0,0000635t$	$-0,000004868\,t^2$
200	1,01211	$-0,0000254t$	$-0,000005139\,t^2$

[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, даже частичным весом растворенного вещества и растворителя. Во-вторых, поучительна очевидная здесь возможность разложения раствора с выделением воды — 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. Журн. Ф.-Хим. Общ. 1884 г. 1-й и 2-й выпуски). Вообще явления, происходящие при охлаждении и нагревании растворов — наиболее ныне разработанные в смысле теории растворов — должны сделаться главным исходным пунктом всей предстоящей разработки сложного вопроса о растворах.

Если $S = S_0 - at - bt^2$, то очевидно, что коэффициент изменения уд. веса при $t°$:

$$K = \frac{dS}{dt} = -a - 2bt,$$

а определитель расширения при t:

$$k = -\frac{dS}{S_0 dt} = \frac{a}{S_0} + 2\frac{b}{S_0}t.$$

Отсюда находим по данным Мариньяка:

				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		2,588	3,032	3,476	3,921
6,10	50	2		1,466	2,200	2,934	3,668
3,15	100	1		0,610	1,561	2,512	3,462
[1] 1,11	200	0,5		[2]	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, судя по способам вывода, можно ждать еще меньшую погрешность, чем у Кремерса. Конечно, уверенность эта не относится до 0°.

Николь в статье «The Nature of Solution» (Phil. Magaz. 1883 Febr. p. 99; Berl. Berichte XVI — 2166) и в статье «The Molecular Volumes of Salt Solution» (Phil. Magaz. 1883 August, p. 109) дает несколько определений плотностей растворов NaCl при 20° и 40°, и в последней статье (стр. 128) ясно сказано, что вода при этих температурах взята за 1. Поэтому беру данные только из этой последней. Состав растворов выражает Николь 100 $H^2O + n$NaCl,

при	$n = 5$,	$d\frac{20°}{20°} = 1{,}10292$;	$d\frac{40°}{40°} = 1{,}10032$
»	$n = 2{,}5$	1,05426	1,05270
»	$n = 2$	1,04396	1,04266
»	$n = 1$	1,02259	1,02190

Чтобы получить k, приведем эти данные к воде при 4°, [3] и тогда определение ведем по формуле, данной в примеч. 3.

$n = 5$	$S\frac{20°}{4°} = 1{,}10100$	$S\frac{40°}{4°} = 1{,}09192$;	$10\,000\,k$	4,09
2,5	1,05228	1,04467	при 30° =	3,59
2	1,04215	1,03465		3,57
1	1,02082	1,01392.		3,36

[1] Так как вес NaCl = 58,5 и $H^2O = 18$, то (прим. 4-е) $p = \frac{325}{3{,}25 + m}$, а n в формуле 100 $H^2O + n$NaCl по данному m определяется отношением $n = 100/m$.

[2] 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.

[3] Поправка на взвешивание в пустоте повидимому сделана уже автором, но этот пункт остается неясным,

Сравнение этих чисел с данными других наблюдателей показывает их уклонение, но незначительное. Так, например, судя по данным Мариньяка, 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 подтверждения других наблюдений, не вносят ничего нового, а потому нами далее и не применяются.

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

$$20° = 1{,}003136;\quad 40° = 1{,}009824;\quad 60° = 1{,}019208.$$

Отсюда по уравнению $k = \frac{V_1 - V_2}{V_1 t_1 - V_2 t_2}$, 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.

Для этой цели, в сущности, надо узнать поверхность, выражающую значение k, изменяющееся по двум переменным t и p. Если на горизонтальных осях координат отлагать p и t, а по вертикальной оси отлагать k, то вершины точек и составят искомую поверхность. Зная же k, затем интегрированием найдем или изменение объема, или изменение уд. веса с переменою t и p. Но этот путь, долженствующий быть принятым при полном решении вопроса, мы должны упростить не только ради того, что для нашей дальнейшей цели разработки вопроса о расширении растворов имеет только ограниченный интерес в среде обычных температур наблюдения, но особенно потому, что несмотря на довольно значительный запас данных расширение растворов поваренной соли все же нельзя считать равномерно хорошо изученным от 0° до 100 и особенно числа сомнительны близ 0° для слабых растворов, потому что здесь значения k близки к 0, то-есть температура наибольшего сжатия не далека от 0°.

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

$$NaCl + m\,H^2O,$$

именно потому, что он дает возможность видеть наглядно, куда стремится определитель расширения при малом m. Приводимая таблица выражает 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 приходилось брать средний результат. Только числам Мариньяка дан двойной вес, потому что они во всех отношениях заслуживают наибольшего доверия.

			0°	20°	40°	60°	80°	100°	
$m=$	**10**	$10\,000\,k=$	3,97	4,31	4,70	5,04	5,37	5,67	$p=$ **24,53**
	12,5		3,63	4,08	4,56	4,98	5,41	5,84	**20,64**
	25		2,56	3,48	4,40	5,08	5,70	6,30	**11,50**
	50		1,42	2,95	4,17	5,06	5,90	6,61	**6,10**
	100		+ 0,57	2,50	3,94	5,08	6,03	6,80	**3,15**
	∞		— 0,65	2,07	3,64	5,11	6,25	7,09	0

Эти средние данные прямых опытов нанесены на чертеж 2-й, при чем значения k суть ординаты, а m абсциссы, линии суть изотермические. Не вдаваясь в их ближайшее изучение, мы ограничиваемся только двумя указаниями, предполагая в другой раз возвратиться к предмету со стороны теоретической. Во-первых, определим характерную температуру t_1 растворов поваренной соли и ее постоянство при разных крепостях раствора. 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: $$10\,000\,k=-0{,}29+2{,}295\,\frac{t}{20}-0{,}165\left(\frac{t}{20}\right)$$

при $m=50$ $$10\,000\,k=+2{,}24+1{,}015\,\frac{t}{20}-0{,}025\left(\frac{t}{20}\right)^2$$

25 $$10\,000\,k=2{,}86+0{,}830\,\frac{t}{20}-0{,}030\left(\frac{t}{20}\right)^2$$

10 $$10\,000\,k=3{,}99+0{,}365\,\frac{t}{20}-0{,}005\left(\frac{t}{20}\right)^2$$

Из первого и второго уравнений: $t_1=57°{,}8$; $10\,000\,k=4{,}97$
Из первого и третьего » $t_1=59°{,}1$; $10\,000\,k=5{,}05$
Из первого и четвертого » $t_1=58°{,}6$; $10\,000\,k=5{,}02$.

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 не изменяющейся с температурою и близкой к 58°,5. При этой температуре вода и всякие растворы поваренной соли имеют один определитель расширения $k=0{,}000501$.

Второе обстоятельство, могущее также служить исходною точкою для обсуждения расширения растворов, состоит в том, 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

чрез h, при постоянной температуре t можно в первом приближении выразить изменение k по m равенством вида:

$$k - h = \frac{1}{A + Bm},$$

где A и B суть два постоянных. Отсюда:

$$\frac{1}{k-h} = A + Bm.$$

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	$10\,000\,k =$	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 гипотезою о гиперболической зависимости определителя расширения от числа m паев воды очевидно находятся в пределе погрешностей опыта. Для 100°, когда $h = 7{,}09$,

$$10\,000\,(k - h) = -\frac{1}{0{,}406 + 0{,}0342m}.$$

Отступления гипотезы от наблюдения и в этом случае менее возможных погрешностей опыта. Очевидно, что приближаясь к характерной температуре 58°,5, когда $k = h$, значения A и B должны быть бо́льшими, чем ближе к этой температуре. И действительно при 40° и 80° они гораздо более, чем при 0° и 20° или при 100°.

Известно, что количество тепла, выделяющегося при растворении, а также, как увидим далее, и отношение удельного веса растворов к составу, выражая его чрез m, очень близко отвечают гиперболической зависимости (Лангберг, Томсен, Бертело, Гросганс и др.), а потому я считал необходимым указать здесь, что и определитель расширения растворов NaCl также отвечает той же зависимости. Но далее сего я не желаю входить здесь в рассмотрение этого предмета, тем более, что о гиперболической зависимости удельного веса растворов от их состава придется говорить подробнее.

Для практического применения полученных выводов, относящихся к определителю расширения k, весьма полезно перейти от него прямо к объемам, помимо знания удельного веса. И это легко сделать, исходя или из того, что $kV^2 = \frac{dV}{dt}$ (при интегрировании V_0 надо принять за условное постоянное, обыкновенно принимаемое $= 1$) или, еще нагляднее, из того, что $kS_0 = -\frac{dS}{dt}$. 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:

$$\frac{S_0}{S_t} = V = \frac{V_0}{1 - at - bt^2 - ct^3},$$

конечно в том же пределе температур, в котором справедливо, что $k = a + 2bt + 3ct^2$. Так составлена нижеприведенная таблица, показывающая расширение растворов поваренной соли, принимая объем при 0° $V_0 = 10\,000$. Так как в данных выше 40° можно предполагать бо́льшую погрешность, чем при низших температурах, да и практически есть интерес преимущественно в этих последних, то изменение объема с температурою дано только до 40°. Но и в этих числах можно ждать погрешность, достигающую до десятитысячных долей объема, а потому и даются только эти последние.

	$m = \infty$	100	50	25	12,5	10
	$n = 0$	1	2	4	8	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	10033	10041
20°	10016,1	10032	10044	10061	10078	10084
40°	10075,6	10097	10117	10141	10167	10177

Нам, в сущности, важна лишь правильность зависимости k (или V) от t и m (или p или n и т. п.), потому что она даст возможность [1] затем по данному составу находить значение k, необходимое при изучении удельных весов растворов поваренной соли. К этому предмету теперь и перейдем, показав в достаточной мере, что правильность или явный закон очевиден в изменении определителя расширения. Узнав зависимость уд. веса от состава растворов, мы затем воспользуемся вышеуказанными правильностями для нахождения по уд. весу — состава, а теперь наша задача, очевидно, обратная: узнать, какой уд. вес отвечает определенным, по составу, растворам поваренной соли, по существующим исследованиям этого предмета. Для того, чтобы найти точный ответ, необходимо все данные разных наблюдателей отнести к определенным составам и к одной температуре. По отношению к составу мы будем относить все определения к составу

$$100\ H^2O + n\ NaCl,$$

потому что переход от него к $NaCl + m\ H^2O$ очень прост, $m = 100/n$, и получается выгода в выражении состава слабых растворов, потому что тогда m очень велики, а n малы. А так как мы вскоре покажем, что именно наибольший интерес для теории растворов представляют именно слабые растворы, и сверх того, так как NaCl в растворах соединяется только до $n = 11\ H^2O$, то избираемый нами способ выражения состава представляет многие удобства.

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 известно, у всех рас-

[1] Например, графически (графическою интерполяциею) по известным k при некоторых t и m всегда можно найти значение k^1 при данных t^1 и m^1. А это именно и надо в деле применения, к чему мы перейдем далее. Возможно также и обратное: по данным k и t найти соответственное p или m.

творов NaCl и у воды одно и то же, и плотность растворов, отнесенная к воде при той же температуре, меняется очень мало. Однако этого делать не следует, потому что большинство исследователей работало при обыкновенной температуре и пришлось бы далеко отходить от их данных, руководясь наблюдениями над расширением. По той же причине неудобно избрать за норму даже температуру 0°, а лучше всего взять температуру 20°Ц. = 16°Р., что мы и делаем во всем дальнейшем исследовании, приводя определения, сделанные при разных температурах, все к 20° и относя S к воде при 4°. Приведенные к этим условиям данные удельных весов обозначены далее чрез s и *напечатаны курсивом.*

Кремерс в Анналах Поггендорфа 1855 (т. 95, стр. 120) дает пять данных для 19°,5, относя к воде при той же температуре, выражая состав концентрациею c (грамм. на 100 г. воды) и в 1861 (т. 141, стр. 41, там же) 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
$d\frac{19°,5}{19°,5} =$	1,0459,$_4$	1,0894	1,1301,$_4$	1,1710	1,1759	1,2034

А относя к воде при наибольшей плотности (см. примеч. 2),

$S\frac{19°,5}{4°} =$	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]

$$\frac{dS}{dt}(20°-19°,5) = -0{,}0001-0{,}0002-0{,}0002-0{,}0002-0{,}0002-0{,}0003,$$

а потому при 20° уд. вес:

$s\frac{20°}{4°} =$	*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 $\pm$ 0,001, а потому все указанные поправки, как очень малые и основанные на точных данных, не могут влиять на степень точности данных наблюдателя, то есть последние исправленные данные наверное в среднем не дальше от истины, чем сами определения Кремерса. Вышеуказанные 6 концентраций отвечают (так как NaCl = 58,5, $H^2O = 18$, $n = c \cdot 0{,}3077$):

$$n = 2{,}105\ \ 4{,}302\ \ 6{,}541\ \ 9{,}000\ \ 9{,}354\ \ 11{,}111,$$

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

откуда приближенно к истине находим, допуская гиперболическую зависимость s от n и считая для воды, когда $n = 0$, $s = 0{,}9983$:

$$s = 0{,}9983 + \frac{n}{44{,}1 + 0{,}95\,n} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{I}$$

Это выражение нам нужно для того, чтобы по найденным s для некоторых n перейти к близким другим значениям 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, например, при $n = 2$, производная $= 0{,}02084$. Это значит, что удельный вес раствора 100 H^2O + 2 NaCl, 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 при:

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

Для удобства сравнений, на прилагаемом 3-м чертеже нанесены по одной оси n, а по другой $\frac{n}{s - s_0}$, 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 $\frac{n}{s - s_0} = 43{,}99 + 0{,}98\,n$, получим:

$$43{,}99 + 0{,}98\,n = 45{,}95 \quad 47{,}91 \quad 49{,}87 \quad 52{,}81 \quad 54{,}77$$

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

$$\frac{n}{43{,}99 + 0{,}98n} + s_0 = 1{,}0420 \quad 1{,}0818 \quad 1{,}1186 \quad 1{,}1687 \quad 1{,}1992$$

---

[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 это сокращение расчета не ведет к какой-либо 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 цифр в 4-й десятичной.

с наблюденными, потому что их разность не превосходит +0,0002, то-есть гораздо менее возможной погрешности, какую должно допустить в определениях Кремерса. Не останавливаясь пока подробнее на этой близости гиперболической формулы к действительности, мы воспользуемся ею для возможности перехода от наблюдений при некотором n к уд. весам при другом близком n. Для этого определим уже точнее, чем по формуле I, производную s по n, пользуясь найденным выражением:

$$s\,\frac{20°}{4°} = 0{,}9983 + \frac{n}{43{,}99 + 0{,}98\,n} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{II}$$

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

$n = 0$	$\frac{ds}{dn} = 0{,}0227$	$n = 6$	$\frac{ds}{dn} = 0{,}0177$
$n = 1$	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; она, равно как и аналитическое выражение

$$\frac{ds}{dn} = \frac{43{,}99}{(43{,}99 + 0{,}98\,n)^2} = \frac{1}{43{,}99}\,\frac{3}{(1 + 0{,}0223\,n)^2} = 0{,}02273 -$$

$$- 0{,}001014\,n + 0{,}0000339\,n^2 = \ldots,$$

показывают 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 к воде. Это общее явление, давно известное, хотя и не ясно еще всеми сознаваемое, принадлежит к числу тех, которые должны быть положены в основание при толковании растворов. Мы возвратимся к нему еще неоднократно.

В 1856 г. Ф. Ф. Бейльштейн (Liebig's Annalen, т. 99 — 188) по поводу определения диффузии растворов дает три данных для плотности растворов поваренной соли. Данные его выражены концентрациею 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:

$c = 1{,}8884$	$n = 0{,}5810$	$d\,\frac{6°}{6°} = 1{,}0132$	$s\,\frac{6°}{6°} = 1{,}0131$
2,6306	0,8094	1,0184	1,0183
4,0000	1,2308	1,0250	1,0250

Теперь, чтобы узнать уд. вес при 20°, воспользуемся вышеприведенною таблицею 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
Объем при 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 $S\frac{6°}{4°}$, получим уд. вес при 20°:

	$n = 0{,}581$	$n = 0{,}809$	$n = 1{,}231$
$s\frac{20°}{4°}$ =	1,0109	1,0159	1,0221
$\frac{n}{s - s_0}$ =	46,1	46,0	51,7

Отсюда, руководясь вышеданными $\frac{ds}{dt}$, получаем по данному $n = 0{,}809$, что при $n = 1$ $s = 1{,}0159 + 0{,}191 \cdot 0{,}0218 = 1{,}0201$, а по данному для $n = 1{,}231$ имеем для $n = 1$, $s = 1{,}0221 - 0{,}231 \cdot 0{,}0216 = 1{,}0171$, среднее $= 1{,}0186$, [1] а по данным Кремерса или формулы II 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 II к слабым растворам, или, наконец, усумниться в числах Кремерса. Подобные сомнения представляются на каждом шагу при исследовании зависимости уд. веса от состава, а потому, ради примера, мы возвратимся к упомянутому сомнению, тем более, что почтенные имена обоих наблюдателей, Кремерса и Бейльштейна, не дают возможности прямо предпочесть числа одного наблюдателя — другим. Но прежде чем решать сомнение по совокупности имеющихся доказательств, применим и здесь основной способ испытания достоинства наблюдений — их, так сказать, стройность, которая, как выше указано, у Кремерса оказалась ясною из сличения чисел между собою. Если взять неисправленные числа Бейльштейна, то для:

c =	1,8884	2,6306	4,0
получаем			
$\frac{d-1}{c}$ =	0,00699	0,00700	0,00625.

Начальное же число Кремерса для $c = 6{,}84$, $d = 1{,}0459$ дает

$$\frac{d-1}{c} = 0{,}00671,$$

и затем это частное при увеличении c уменьшается; это же уменьшение

[1] Для $n = 0$, из чисел Бейльштейна s 20°/4° 1,0091.

замечается и у чисел Бейльштейна, в которых, однако, не видно общей однообразной правильности, что уже возбуждает сомнение в их верности. Но так как у каждого наблюдателя может войти систематическая погрешность в ряд его чисел, например, от неточности разновеса, или термометра, или весов, или от анализа и т. п., то и одна правильность в изменении ряда цифр не может служить критерием в их верности, а потому и 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 обработкою 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 потому можно опираться в исследовании.

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, 349) 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, и проверить нельзя расчета с действительностью в большинстве случаев. Возможна проверка вывода разве для солей, которых соединения с кристаллизационною водою легкоплавки. И приемы исследования Шиффа не отвечают правильным требованиям. Он прямо данные опыта, выразив состав процентами, p, интерполирует по параболической формуле, считая уд. вес d воды $= 1$:

$$d = 1 + ap + bp^2 + cp^3,$$

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 с p^3, но даже седьмая степень от p в параболической формуле не выражают отношения состава к удельному весу во сколько-либо удовлетворительном для точности виде. Эти недостатки исследования Шиффа ясно видны из примера 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:

$$d = 1 + 0{,}00703\,p + 0{,}000018\,p^2 + 0{,}000000231\,p^3,$$

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

$$d = 1 + 0{,}006533\,p + 0{,}00005785\,p^2 - 0{,}0000006073\,p^3,$$

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 самом принципе очевидно имеется погрешность. Она состоит в том, что соль, например, NaCl, растворяется только до насыщения, например, до 30%, и если даже в достаточной, по роду погрешностей, точности параболическое уравнение удовлетворяет опытным данным, все-таки его нельзя употреблять вне пределов опыта или 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, забывая, что параболою некоторого порядка всегда можно выразить всякие ряды чисел при постепенном их изменении, в зависимости от некоторой переменной и с полным правом интерполирования, но без всякого права эксполирования. [1] Однако в самом требовании именно эксполирования лежит и своя заслуга Шиффа, потому что искать возможность эксполировать — значит искать естественный закон, твердое убеждение в правде которого может составиться лишь чрез эксполирование, то-есть чрез вывод такого следствия, которое в прямом опыте не имеется, а проверить все-таки можно. Но ничто не убеждает в том, что параболическая зависимость d от p отвечает природе дела, и если допустим гиперболическую зависимость d от n, как это сделано выше (форм. I и II), то можно показать, что параболическое выражение зависимости d от p будет не высокого порядка, в пределе точности удельного веса $\pm$ 0,001 (какой довольствуется Шифф в своем исследовании). В самом деле, пусть состав выражен формулою NaCl $+ m$ H^2O, а гиперболическая зависимость

$$\frac{1}{s - s_0} = Am + B \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{III}$$

так как, выражая состав формулою 100 $H^2O + n$ NaCl, имеем, что $m = 100/n$, то предшествующее выражение III получает вид:

$$\frac{n}{s - s_0} = 100A + Bn. \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{IV}$$

Этот вид, как показывает выражение II, отлично удовлетворяет определениям Кремерса, а потому они удовлетворят III при $A = 0{,}4399$ и $B = 0{,}18$. Если на место n будет поставлено его значение

[1] Гросган (см. далее), употребляя гиперболические формулы именно для «интерполирования», — однако их также эксполирует и делает, следовательно, ту же ошибку, как Шифф.

в процентах: $n = \frac{p}{100-p}\frac{1800}{M}$, где M есть частичный вес NaCl= =58,5, то получаем:

$$\frac{p}{s-s_0} = A\frac{M}{18}100 + \left(B - A\frac{M}{18}\right)p, \quad \ldots\ldots \text{V}$$

или $\frac{p}{s-s_0} = a + bp$, где $a = 142{,}97$ и $b = -0{,}45$ суть два новых постоянных, зависящих от постоянных в III и IV. Если мы определим отсюда s, то имеем

$$s = s_0 + \frac{p}{a+bp} = s_0 + \frac{p}{a}\frac{1}{1+\frac{b}{a}p},$$

а разлагая в строку последнюю дробь (что возможно, ибо $\frac{b}{a}p$ меньше единицы, например, для NaCl, при $p = 25$, $\frac{b}{a}p$ менее 0,08), получим:

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

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, то есть с 5-ю или 6-ю постоянными. Отсюда логически верно заключать, что гиперболическое выражение ближе к истине, чем параболическое, и первое скорее допускает эксполирование, чем второе. Но и гиперболическое интерполирование, как и параболическое, сами по себе не убеждают в применимости 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 математического анализа к делу изучения природы, не с одним расчетом, а с действительным законом природы, точным, хотя бы только и в первом приближении, каковы, например, законы Гей Люссака, Мариотта, Ома и др. Следовательно, неправильно ставя свою задачу, не мудрено, что Шифф не мог притти к убедительным выводам.

Но кроме теории вопроса, ради ее, Шифф предложил массу новых определений уд. веса растворов определенного состава. Этот последний 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 примеров, средний состав. Данные Шиффа (Liebig's Annalen, т. 108—341) приведены сперва (d) без всяких поправок (по отно-

шению к пустоте и к воде при 4°), как их дает автор, а потом исправленные (s) во всех отношениях, затем дан состав, выраженный в n, т. е. числом паев NaCl на 100 H^2O.

$p = 26{,}46$	$d\,\frac{20°}{20°} = 1{,}2021$	$n = \mathbf{11{,}071}$	$s\,\frac{20°}{4°} = 1{,}1998$	$\frac{n}{s - s_0} = 54{,}9$
17,64	1,1299	**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 чертеже 3-м 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. Вообще говоря, слабые растворы поваренной соли заслуживают наибольшего внимания уже потому, что в них разноречий гораздо более, чем в крепких. Для слабых растворов числа Шиффа близки к данным Бейльштейна.

В упоминавшемся не раз 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 исправлены на взвешивание в воздухе, но требуется их отнести к воде при 4°, что и сделано в столбце 4-м.

$p = 5$	$d\,\frac{15°}{15°} = 1{,}03624$	$n = \mathbf{1{,}619}$	$s\,\frac{15°}{4} = 1{,}03536$	$s\,\frac{20°}{4°} = 1{,}0341$
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-мя 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 чрез вычитание $5ks_0$, потому что разница температур = 5°, а на 1° удельный вес изменяется на ks_0. Так как вся поправка не велика, то вместо s_0 можно брать s, данное в столбце 4-м. Что же 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, 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 и k, отвечающее n Герлаха. Так, например, для $n = 1{,}6$, $10000\,k = 2{,}5$, следовательно поправка $= 5.0{,}00025 \cdot 1{,}03 = 0{,}00129$, 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**
$s\,\frac{20°}{4°} =$	*1,0421*	*1,0625*	*1,1007*	*1,1529*	*1,1846*
$\frac{n}{s - s_0} =$	45,66	46,73	48,83	51,75	53,67

Цифры последней строки, нанесенные на 3-й чертеж, 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, 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**
$s\,\frac{20°}{4°} =$	*1,15292*	*1,08207*	*1,04227*	*1,02069*	*1,00965*

Как и другие, данные эти нанесены на черт. 3 в виде:

$\frac{n}{s - s_0} =$	51,73	47,73	45,44	44,58	43,90

При крепких растворах 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 $n = 1$ по формуле II 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, однако менее точно описанных и обставленных, чем у этого последнего.

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 формулою $NaCl + m\,H^2O$. Сырые числа даны в 1-м и 2-м столбцах, в следующих мною исправлены по отношению к 20°/4°.

$m =$ 10	$d\,\frac{18°}{18°} = 1{,}1872$	$n =$ **10**	$s\,\frac{20°}{4°} = 1{,}1844$
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**
$s\,\frac{20°}{4°} =$	*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. Но так как наблюдения Томсена над удельными весами вообще не обставлены с достаточной точностью, то решающего значения они иметь и не должны. Чтобы не переполнять чертеж числами, сомнительные данные Томсена на него не нанесены.

Николь в 1881—83 г. 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	$d\,\frac{20°}{20°} = 1{,}15711$			$n = 8{,}15$	$s\,\frac{20°}{4°} = 1{,}1551$
„ = 14,44		1,10664		**5,19**	*1,1047*
„ = 7,40		1,05339		**2,46**	*1,0516*
$n =$ 1		1,02238	Взято среднее из них и получено:	$n = 0{,}5$	$s\,\frac{20°}{4°} = 1{,}0097$
„ = 5		1,10277		**1**	*1,0208*
„ = 0,5	(2)	1,01145		**2**	*1,0421*
„ = 1	(5)	1,02255		**2,5**	*1,0524*
„ = 2	(3)	1,04393		**4**	*1,0822*
„ = 4	(3)	1,08408		**5**	*1,1008*
„ = 5	(6)	1,10276			
„ = 5		1,10292			
„ = 2,5		1,05426			
„ = 2		1,04396			
„ = 1		1,02259			

В последнем столбце даны средние исправленные s, принимая во внимание число наблюдений, данное в скобках пред удельным весом, если он сам есть среднее из нескольких данных. В выводе удельные веса даны с 4-мя 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
$s\,\frac{20°}{4°} =$	*1,0097*	*1,0208*	*1,0421*	*1,0822*	*1,1008*	*1,1526*
$\frac{n}{s - s_0} =$	43,87	44,44	45,66	47,68	49,27	51,85

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

Бендер, руководясь в своем исследовании (Wiedemann's Annalen 1883 г., т. 20, стр. 560) теми же началами, которые применял Вальсон и Николь, дает для 15°/4° удельные веса растворов NaCl и выражает состав числом q' граммовых частиц, содержащихся в литре, т. е. в 1000 s граммах раствора. Бендер дает числа, исправленные во всех отношениях, для 15° (они приведены в двух первых столбцах), а от них выводит зависимость S от q', а именно:

$$S\,\frac{15°}{4°} = 1{,}001020 + 0{,}039651\,q' - 0{,}000429\,q'^2.$$

Это выражение очевидно неудовлетворительно во всех отношениях, потому что при $q' = 0$, т. е. для воды $S\,\frac{15°}{4°} = 0{,}99915$, а не 1,00102, как дает равенство

$q' =$	$S\,\frac{15°}{4°} =$	$n =$	$s\,\frac{20°}{4°} =$
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 служит пропорция:

$$q'\,58{,}5 : 1000 \;\; S = n\,58{,}5 : 1800 + n\,58{,}5,$$

откуда $n = q'\,30{,}77\,(17{,}094\,S - q')$. По данным Бендера имеем, пользуясь значениями ds/dn:

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

Для малых концентраций числа Бендера очень сходны с числами Мариньяка, и с числами Николя сходство разительно, а потому числа этого последнего 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 состав.[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.

$p =$	$t =$	$S\,\frac{t}{4^\circ} =$	$n =$	$s\,\frac{20^\circ}{4^\circ} =$
4,97;	17°,3;	1,0345;	**1,609**;	*1,0338*
9,81	16,2	1,0599	**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**
$s\,\frac{20^\circ}{4^\circ} =$	1,0419	1,0618	1,0901	1,1506	1,1835

Отступления от согласных между собою данных Кремерса, Мариньяка и Николя здесь так значительны, что надо подозревать какую-либо неверность в анализе, без чего нельзя объяснить, например, то, что здесь для $n = 8$ получено число 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 стали бы делать своих определений. Доныне разбор данных и выбор из них достоверных требуют столько труда и времени, что выгоднее было сделать новые наблюдения. Но, вводя новые числа, в сущности, не только не дают ничего нового, а лишь запутывают отыскание действительности. До тех пор, пока из массы наблюдений не будут исключены ясною критическою оценкою негодные 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.

[1] Анализирован один крепкий раствор, прочие из него и воды синтезированы.

Предшествующие данные показывают, что при средних концентрациях лучшие наблюдатели весьма согласны между собою, а именно редко разноречия превышают в удельном весе возможную погрешность ± 0,0002. 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 (Journal 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 поваренною 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° поваренною солью, то после охлаждения до 15°,6 получается раствор, содержащий 36,26 NaCl на 100 воды и имеющий плотность в среднем 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:

$c = 35{,}76;$	$d\,\frac{15°,6}{15.6} = 1{,}20411;$	$n = \mathbf{11{,}003};$	$s\,\frac{20°}{4°} = 1{,}20040$
36,26	1,20920	**11,157**	1,20548

Отсюда, пользуясь вышеприведенными значениями ds/dn, имеем для $n = 11$ из первого данного уд. веса 1,20036, из 2-го 1,20319. Но последнее, отвечая ненадежному и не выясненному 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 (см. гл. 1) дают для насыщенного раствора плотность при 15°/15° = 1,20715. Отсюда видно, что вопрос об удельном весе насыщенного раствора остается, до новых определений, не решенным, а потому данное для $n = 11$ должно считаться не установленным с достаточною прочностью.

Фавр и Вальсон (Comptes rendus 1873, т. 77, стр. 802 и 907) дают целый ряд данных 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 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 s 20°/4° = 1,0415. Число

[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 пересыщения раствора.

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 в Poggendorff's Annalen 1876, Ergänzungsband VIII—154, описывает, что имел раствор едкого натра состава $Na^2O + 102{,}5H^2O$. В 1000 объемах или 1040,51 граммах этого раствора содержалось, судя по формуле, столько металлического натрия, что из него получается 63,872 грамма 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 $NaCl + 101{,}4\,H^2O$, 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° = *1,01752*, при $n = 100/101{,}4 = 0{,}986$. Эти числа дают s 20°/4° = 1,0178 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 $NaCl + 102{,}5H^2O$, получим при $n = 1$ s 20°/4° = 1,0181 — все же чересчур низкий удельный вес.

Продолжая в 1877 году свои объемно-химические исследования, Оствальд в Journal für praktische 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 1000 г. раствора содержится полчастицы или 29,25 г. NaCl. Этот состав отвечает $n = 0{,}933$, а указанный уд. 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 году 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, то есть 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° = *1,01954*. 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
$d\frac{0°}{0°} =$	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
$S\frac{0°}{4°} =$	1,00380	1,00750	1,01524	1,02340	1,03054	1,04584
$\frac{n}{s-s_0} =$	39,4	40,7	40,9	40,4	41,8	42,7

Для удельных весов даем только 5 цифр, потому что и в 5-ой вероятно уже есть погрешность, а величины последней строки получены, считая $s_0 = 0{,}99987$. Они представляют некоторые, но еще сравнительно небольшие неправильности, которые сглаживаются, допустив, что

$$\frac{n}{s-s_0} = 39{,}5 + 1{,}6\,n \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (a)$$

Вычисляя по этой формуле удельные веса, получаем наибольшее уклонение для $n = 0{,}952$, потому что вычисленное по (a) значение $s = 1{,}02309$, а наблюденное 1,02340. Однако и здесь разность мало превосходит возможную обычную погрешность $\pm$ 0,0002. 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 $s = 1{,}00377$, то-есть отступает от наблюдения только на 0,00003. Следовательно, равенство (a) можно считать выражением данных Розетти для 0°. Из формулы (a) следует, что:

если $n =$	0,5	1	2
то $s_0\frac{0°}{4°} =$	1,01228	1,02422	1,04671

Теперь нам надо только узнать изменение удельного веса при переходе от 0° к 20° при данных значениях n. Но здесь значение и расстояние температур значительно (20°) для введения поправки, и значения k быстро меняются как с t, так и с n, а потому сделаем особый расчет. Для него воспользуемся данными самого Розетти, который показал, что для вышенаписанных концентраций, то-есть 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 отчета об его определениях, помещенного в Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chemie (1877), т. I, 1 Abt., S. 426. В то время, как я пишу эти строки, я не имею возможности достать оригинал, а потому его и не цитирую.

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

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

Эти числа достаточно хорошо выражаются равенством

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

Вычисленные значения очень близки к действительным, даже при $n = 0,155$, потому что (б) дает $t_0 = +2,92$ вместо $+3,0$, а при $n=1,964$ получается по (б) $t_1 = -11°,10$, а наблюдение дает $11°,07$. 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 это 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 $n=2$:

$t =$	$-11°,4$	0°	20°
$10\,000\,k =$	0	1,42	2,95

Откуда находим:

$$10\,000\,k = 1,42 + 0,1071\,t - 0,001532\,t^2.$$

А мы знаем, что $ds/dt = -ks_0$, а s_0 для $n=2$ равно 1,04671, следовательно, подставляя и интегрируя:

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

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°
$10\,000\,k =$	0	0,57	2,50

Откуда: $10000\ k = 0,57 + 0,162\ t - 0,00328\ t^2$.

$$s_t = 1,02422\left(1 - \frac{0,57t + 0,081t^2 - 0,00109t^3}{10\,000}\right).$$

А отсюда для $n=1$, при $t=20$, значение $s\ 20°/4° = 1,02064$. Теперь, если мы поставим такой ряд:

$n =$	0	1	2
$s_0 - s_{20} =$	0,00161	0,00358	0,00479,

то, во-первых, станет очевидным, что малое прибавление соли к воде весьма сильно изменяет значение k и ds/dt, а во-вторых, что для промежуточных или средних n нельзя, близ $n = 0$, принять среднее значение разности $s_0 - s_{20}$, как это можно сделать при более значительных n, а потому для $n = 0{,}5$ не следует выводить поправку из данных для $n = 0$ и $n = 1$. Но данные Мариньяка для $m = 200$ или $n = 0{,}5$ прямо дают эту поправку $= 0{,}00246$, а потому по данным Розетти при $n = 0{,}5$ $s\ 20°/4° = 1{,}01228 - 0{,}00246 = 1{,}00982$. Числа Николя 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*
$\frac{n}{s - s_0} =$	43,48	44,84	45,87

Теперь, когда мы познакомились с важнейшими данными для растворов поваренной соли и сделали возможными их сравнение, мы можем приступить к выводу среднего из собранного материала. Прежде всего сопоставим вместе рассмотренные наблюдения сколько-либо удовлетворительные,[1] относя уд. веса к 20°/4°, а состав выражая

$n\ NaCl + 100\ H^2O$

$n =$	0,5	1	2	4	6	8	10	11
Кремерс . .	—	—	1,0419	1,0816	1,1186	—	—	1,1994
Бейльштейн	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 вероятными,— отмечены здесь звездочкой 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 собою 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

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

предел возможных ошибок точных наблюдений (а нормальных — еще нет), но и потому, что в среднем сглаживаются особенности отдельных наблюдателей,[1] а также и потому, что цель вывода этих средних состоит в их дальнейшей обработке, которая должна окончательно сгладить индивидуальные неточности отдельных наблюдений. Эти средние суть:

Среднее вероятное для уд. веса растворов поваренной соли:

n. NaCl + 100 H^2O

$n = 0$; $s\frac{20°}{4°} = 0{,}9983$;	$\frac{1}{s} = 1{,}0017$;	$\frac{n}{s-s_0} =$ —
0,5	*1,0097*	0,9904	43,86
1	*1,0207*	0,9797	44,64
2	*1,0421*	0,9596	45,66
4	*1,0820*	0,9242	47,79
6	*1,1188*	0,8938	49,79
8	*1,1527*	0,8675	51,81
10	*1,1851*	0,8438	53,53
11	*1,1995*	0,8337	54,72

Этот средний результат лучших наблюдений, сделанный 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 вероятной точности наблюдений, то, конечно, чрез то можно было бы сгладить отступления от действительности, еще встречающиеся в удельных весах. 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 Δ_1 Δ_2... Если бы, например, вторые разности были одинаковы в пределе возможных ошибок ± 0,0002, то было бы достаточно 2-й степени n для зависимости s от n. А прилагаемое сопоставление показывает, что этого далеко 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
$10000\,\Delta_2 =$			—159	—31	—29	—15
$10000\,\Delta_3 =$				128	2	14

Следовательно, только парабола очень высокого порядка может удовлетворить всей области наблюденных уд. весов. Это самое явление уже замечено мною для спиртовых растворов. Если вместо s возь-

[1] Так числа Кремерса ниже чисел Мариньяка.

мем $1/s$, то есть объемы, отвечающие единице веса (напр., число кубических сантиметров, занятое одним граммом раствора), то получаем также:

$n =$	0	2	4	6	8	10
$1/s =$	1,0017	0,9596	0,9242	0,8938	0,8675	0,8438
$10\,000\,\Delta_1 =$		421	354	304	263	237
$10\,000\,\Delta_2 =$		67	50	41	26	
$10\,000\,\Delta_3 =$			17	9	15	

Если принять среднюю третью разность за постоянную = 0,0014, а также $1/s$ для воды принять за величину точно известную, то получаем выражение, все же недостаточное для точности, потому что разности превосходят $\pm$ 0,0002. То же относится до удельных объемов, то есть частных из веса, соответствующего формуле, на удельный вес: [1]

$n =$	0	2	4	6	8	10
уд. объем =	1803,1	1839,5	1879,6	1922,6	1967,4	2014,0
Δ_1 [2] =		36,4	40,2	42,9	44,8	46,6
Δ_2 =			3,8	2,7	1,9	1,8
Δ_3 =			— 1,1	— 0,8	— 0,1	

На основании всего этого очевидно, что параболические выражения изменений в плотностях растворов не могут представлять простоты, а потому ни здесь, ни в следующих главах я не стану применять параболических выражений для выражения совокупности данных.

---

[1] Удельный вес принят здесь тот, который, как будет видно далее, можно считать за вероятнейший. Разница от наблюдения не велика. Так поступил я потому, что к удельным объемам больше не возвращусь, а они облегчают всякие сравнения. Например, при их помощи легко видеть и определить сжатие.

[2] Эти первые разности отвечают объему частицы соли в растворе, если счесть объем воды неизменным. Весьма важен повторяющийся факт приближения объема частицы растворенной соли к объему частицы растворяющей воды. Данные первые разности нашей таблицы отвечают объему двух частиц соли, а потому при

$n =$	1	3	5	7	9
объем NaCl	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, возможно рискнуть на выработку 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 также рассеяно в растворителе, как газ в пространстве, и даже для понимания диффузии и насыщения — двух основных качеств растворения — нельзя уже избежать динамизма или допущения движения в массе, на вид покоящейся, необходимо признать подвижное равновесие, где там принимают лишь статическое.

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 $= s$. Очевидно, что другая асимптота, если A и B положительные, будет отвечать отрицательному m, а именно тому, при котором $Am + 100B = 0$, а при $m = 0$ значение $s = s + \frac{1}{B}$, то есть удельный вес растворенного вещества определяется величиною B. Если вместо m поставим $n = 100/m$, то гиперболическое выражение примет вид:

$$s = s_0 + \frac{n}{A + Bn}.$$

У этой гиперболы одна асимптота отвечает $n = \infty$ и имеет ординату $s = s_0 + \frac{1}{B}$, то есть 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 испытываем применимость гиперболического выражения и затем остановимся над его значением в истории и теории предмета.

Для испытания гиперболическое выражение по n удобнее всего представить в виде:

$$\frac{n}{s - s_0} = A + Bn,$$

потому что величины $n/(s - s_0)$ найдутся из опыта; они и даны в последнем столбце предшествующей таблицы; они должны, если справедливо гиперболическое выражение, представлять прямую линию. Для наглядности приложен чертеж 3-й, где 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. Но для нахождения постоянных A и B здесь опять не следует применять способ наименьших квадратов, потому что сами s определены не с одинаковою точностью, да и будь это, значения $n/(s - s_0)$, при разных n, будут не одинаково точно определены, а именно: при малых n с меньшею точностью, чем при больших. Если при $n = 1$ увеличим уд. вес на $+ 0{,}0003$, то 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, то-есть в первом случае изменение $= 0{,}59$, а во втором только 0,17. А потому для извлечения вероятнейших A и B я поступаю следующим образом. Два крайних, для $n = 0{,}5$ и $n = 11$, исключаю, как мало надежные; остальные шесть определений $n/(s - s_0)$ предшествующей таблицы делю на две части, по 3 в каждой, и для каждой части нахожу среднее значение n и средние $n/(s - s_0)$. Очевидно, что если справедливо

прямолинейное выражение, прием будет верен в принципе. Так получено:

Среднее $n = 2{,}333$ 8

„ $\frac{n}{s - s_0} = 46{,}03$ 51,71

Эти числа удовлетворяют равенству:

$$\frac{n}{s - s_0} = 43{,}69 + 1{,}002\,n. \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{III}$$

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

$n = 2{,}333$ 8

$\frac{n}{s - s_0} = 46{,}03$ 51,77

Откуда получается:

$$\frac{n}{s - s_0} = 43{,}666 + 1{,}013\,n. \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{IV}$$

Сличим же удельные веса по наблюдению с вычисленными по IV:

n	По опыту	По формуле	Разность / 10 000	n	По опыту	По формуле	Разность / 10 000
0,5	1,0097	1,0096	+ 1	6	1,1188	1,1188	0
1	1,0207	1,0207	0	8	1,1527	1,1523	— 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

Хотя данные $\frac{n}{s - s_0}$, взятые у лучших наблюдателей, дают ясный повод думать, что прямолинейное выражение не вполне отвечает действительности (так близ $n = 0$ лучшие наблюдения располагаются ниже прямой), тем не менее для всех данных, кроме двух последних, формула IV дает удельные веса, наилучшим образом согласные со средним выводом. Только опять 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 опреде-

лений Кремерса по II расчесть уд. вес для $n = 10$, то получается 1,1842, а потому нельзя из-за этого отрицать полную применимость равенства IV 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 настолько 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 [1] не установлены с положительностью, зависимость уд. веса от состава растворов NaCl, *в пределе точности существующих наблюдений*, может быть выражаема для 20°/4° гиперболическим равенством IV. 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 вида IV.

Прежде всего должно заметить, что гиперболическая зависимость может быть ясно открыта (если она отвечает действительности) при всяком способе выражения состава. Например, если выразить состав $NaCl + m\ H^2O$, то при справедливости IV будет справедливо:

$$\frac{1}{s - s_0} = 0{,}01\, Am + B,$$

где $A = 43{,}666$ и $B = 1{,}013$, как в IV, потому что $n = 100/m$. Значит — выразим ли мы состав при некотором постоянном количестве воды, или при некотором (пайном или каком ином, например, на 100 весовых частей) постоянном количестве растворенного вещества — все равно гиперболическое выражение будет прилагаться, и если за постоянное взята масса воды, как в $100\ H^2O + n$NaCl, то переменная масса n_i прибавляемого вещества будет в знаменателе:

$$\frac{1}{s - s_0} = \frac{A}{n_i} + B;$$

если же за постоянное взято количество растворенного вещества, как в формуле $NaCl + m\ H^2O$, то переменная масса воды m_i будет в числителе:

$$\frac{1}{s - s_0} = A' m_i + B.$$

[1] Так как классический пример растворов поваренной соли, судя по вышеизложенному, страдает недостатком точных данных, именно для слабейших и крепчайших растворов, и так как в них именно лежит много интереса, то я считаю весьма важным восполнение этого пробела для всей теории растворов.

Такое же гиперболическое выражение получается и для процентного выражения состава. Так, если для растворов поваренной соли выразить состав процентами, то из IV следует:

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

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

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

Это дает прямо процент по удельному весу:

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

что и надо знать в практике. Если выразить состав содержанием числа граммовых частиц в литре, то

$$\frac{1}{s-s_0} = \frac{A}{1{,}8}\frac{s}{q} + B - \frac{AM}{1800} = 24{,}26\frac{s}{q} - 0{,}406.$$

Словом, как ни выразить состав, все же гиперболическая зависимость выступает ясно, не происходит ни упрощений, ни усложнений, какие, например, получались бы, если бы зависимость выразить параболически. Это геометрическое преимущество гиперболического выражения имеет свое значение в выгоде его применения.

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

$$\frac{1}{s-s_0} = 0{,}43666m + 1{,}013.$$

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:

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

Следовательно, если гиперболическое выражение прилагается к водному соединению, оно прилагается и к безводному и наоборот. Это дает легкую возможность испытывать применимость гиперболического выражения в том случае, когда исходом для исследования растворов служит не безводное, а некоторое уже водное соединение, некоторый определенный раствор, смешиваемый затем с водою. Это свойство гиперболического выражения дает возможность испытывать

его общую применимость над другими примерами. Возьмем для того знаменитые исследования Гильпина и Благдена над смесью крепкого спирта с водою. [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:

$$\frac{1}{1-d} = 5{,}721 \quad 7{,}653 \quad 9{,}727 \quad 11{,}950 \quad 14{,}306.$$

Соответственные разности суть:

1,932 2,172 2,223 2,456

Они были бы постоянны, если бы $1/(1-d)$ выражалось и здесь линейною функциею. Но здесь смеси с водою легче воды, а потому $s - s_0$ или $d - 1$ отрицательны, возьмем поэтому другой случай из тех же работ 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
$\frac{1}{1-d} =$	—	33,64	23,86	17,56	14,31
Разности:		—14,78	—6,30	—3,25	
$\frac{n'}{25(1-d)} =$	—	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 достаточною точностью. [2] Мы увидим в следующей главе, что такое же заклю-

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

[2] Это известно было мне в 1865 году, когда я описывал свои исследования «О соединении спирта с водою». Если чрез a означить процентное содержание воды и чрез s_0 уд. вес безводного спирта, то применимость гиперболического выражения можно испытать выражением:

$$\frac{a}{s - s_0} = A + Bq$$

чение должно сделать и по отношению к соединениям серной кислоты с водою. А потому общего смысла или точного закона для растворов в гиперболическом выражении искать и не надобно. Это не более как приближенное эмпирическое выражение частностей, удобно выражающее отчетливость опытов.

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, то есть можно отступления от наблюдений объяснять неточностью самих наблюдений. *Таким образом, хотя я и применяю гиперболическую формулу для выражения зависимости состава растворов NaCl и многих других тел к их удельному весу, но не придавая 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. [1]

Сущность явлений изменения уд. веса, замечаемых при растворении, сводится на влияние трех аргументов: плотности растворителя s_0 (воды), плотности растворенного тела s_1 (соли) и 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 100 $H^2O + n\,M$:

$$s = s_0 + \frac{n}{A + Bn}$$

и содержит это наименьшее возможное число постоянных. Первое есть s_0 — плотность растворителя. Второе найдется, считая n бесконеч-

---

Зная, что при 15° (отнеся 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.

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

ностью, потому что тогда состав выразит растворенное тело. Тогда

$$s_1 = s_0 + \frac{1}{B},$$

то-есть по B определяется s_1. Так, судя по IV, для растворов поваренной соли при 20° $B = 1{,}013$, 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 вероятно иметь меньший уд. вес, чем в твердом. Итак второе постоянное B находится в зависимости от s_1. Третье же постоянное A и должно служить выразителем химизма, существующего между водою и солью, в ней растворенною. 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 100 H^2O и NaCl, выступит в чистом виде.

$$\frac{ds}{dn} = \frac{A}{(A + Bn)^2}.$$

При $n = 0$ эта производная $\frac{1}{A}$. Следовательно, между $\frac{1}{A}$ и выражением химизма 100 H^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 растворов, то-есть все паи NaCl одинаково химически относятся к 100 H^2O. Этот предположительный вывод находит по отношению к растворам поваренной соли одно особое подтверждение. Грасси (Annales de chimie et phys. 3 Serie, т. 31, 1851 г., стр.

---

[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:

$n =$	2	4	6	8	10
сжатие	1,2	2,2	2,9	3,6	4,1%

то есть сжатие 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 малые разности плотностей находятся, вероятно, в зависимости от тех молекулярных давлений, под которыми 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 повышении температуры, а для Na^2SO^4 — увеличение, и думает, что эти отношения имеют связь с температурным изменением растворимости, потому что у первых двух солей она растет с температурою, а у последней, начиная с 35°, уменьшается. Эти факты заслуживают внимания и проверки, но мы здесь касаемся их только вскользь.

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 $n = 5$ ($p = 13{,}98$) $\mu = 0{,}000033$, а при $n = 10$ ($p = 24{,}5$) $\mu = 0{,}000026$. 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 воды = 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 почти равенство сил, действующих между водою и солью при растворении на данную массу воды различного количества соли. Это же почти постоянство химической силы растворения выводится из применимости гиперболической формулы к выражению плотности растворов. Но как и гиперболическая формула не может применяться ко всяким растворам, так и сжимаемость не дает одинакового давления при переменном n для всяких растворов. Такова, например, серная кислота. И можно думать, что там, где применимо одно — справедливо и другое, то-есть, что оба свойства состоят во взаимной связи. Не оттого ли применима гиперболическая формула к растворам NaCl, что сила химизма здесь пропорциональна массе соли?

Чтобы сколько-либо еще далее разобраться в этих отношениях, рассмотрим, как изменяются A и B с переменою температуры, потому что тогда и химизм и плотности должны изменяться, что и выразится изменениями s_0, A и B. Для этой цели нам надо знать удельные веса при разных температурах, а мы уже знаем изменение k и v (считая при 0° = 1, стр. 348, 350) с температурою, а потому находим по удельному весу при 20°/4°, выражаемому IV, 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.

$n=$	0°	20°	40°	60°	80°	100°
0	0,9999	0,9983	0,9924	0,9833	0,9719	0,9585
2	0,0467	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	1,1938	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, если принять гиперболическую зависимость, — оно падает, а та величина $s_1 = s_0 + 1/B$, которая отвечает плотности растворенного вещества, напротив, с температурою растет. Если первый вывод еще допустим, то второй весьма мало вероятен.

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. 3) первый употребил гиперболическую формулу для выражения сжатия растворов серной кислоты, а затем Томсен, Бертело, Гросганс и др. ее применяли неоднократно, а Гросганс, повидимому, считает ее общеприменимою 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 сомне-

[1] Дальнейшая история взглядов на зависимость уд. веса от состава изложена в следующей главе, потому что над серною кислотою 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 Über wässerige Lösungen. ... Leipzig 1884, а также в отдельных статьях (в Berichte d. deutschen Chem. Gesell. 1873, т. VI — 1079, Archives neerlandaises Bd. VI и VIII, Wiedeman's Ann. 1883, т. XX—492). Гросганс начинает с выражения плотности формулою $d = 1 + 1/(Ax + B)$, 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.

нию, что абсолютной точности гиперболические формулы не представляют (что мы видели уже и выше и что яснее всего выступает при их применении к термохимическим исследованиям у Томсена, Бертело), тем не менее, все же они составляют уже некоторое приближение к истине. Особенно ясен их смысл в виде производной ds/dn, потому что она, будучи равна $A/(A + Bn)^2$, показывает — во-первых сколь быстро уменьшается приращение удельного веса с возрастанием количества растворенного вещества, а, во-вторых, она делает очевидным, что наибольшее приращение отвечает началу растворения, когда $n = 0$; эти же два свойства растворения и должно считать за коренные из известных до сих пор. С своей стороны я считаю наиболее важным, как в теоретическом, так и в практическом смысле, именно определение и изучение приращений уд. веса и объема, по мере изменения состава, потому что это есть элементарные или дифференциальные данные растворов, исходя из них можно уже дойти до самих удельных весов. А потому рассмотрим же изменение удельных весов растворов поваренной соли по мере изменения состава и температуры. Но при этом ограничимся температурами от 0° до 40°, потому что при высших температурах удельные веса недостаточно изучены (обстоятельнее всего одним Кремерсом), да и в практике нет особенной надобности в их знании. Для получения чисел ds/dn и ds/dt, берем не прямые выводы опыта, а уже урегулированные гиперболическими формулами удельные веса:

	0°/4°	20°/4°	40°/4°
$n = 0$	0,9999	*0,9983*	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
$\frac{n}{s - s_0} =$	$40{,}56 + 1{,}105n;$	$43{,}67 + 1{,}013\,n;$	$45{,}58 + 0{,}940\,n.$ [1]

[1] Для того, чтобы найти общие выражения зависимости s от t, можно воспользоваться тем, что нам известно по отношению к характерной температуре, постоянной для всех концентраций и равной 58°. При ней частное (при постоянном n) s/s_0, то есть из уд. веса раствора на уд. вес воды при той же температуре, достигает наименьшей величины, растворы затем расширяются менее, чем вода. Например, для $n = 4$: 0° = 1,0887; 20° = 1,0840; 40° = 1,0817; 60° = 1,0812; 80° = 1,0816; 100° = =1,0832. А потому, если при данном n выразить, например, зависимость s/s_0 от t параболическим равенством:

$$\frac{s}{s_0} = a + bt + ct^2,$$

то производная при $t = 58°$ будет $= 0$, то есть:

$$0 = b + 2c \cdot 58.$$

Отсюда $b = -c \cdot 116$, а потому:

$$\frac{s}{s_0} = a - ct(116 - t).$$

Следствия, вытекающие из подобных соображений и расчетов, я не считаю однако еще возможным излагать здесь, потому что не получил убеждения в общности вытекающих заключений.

Теперь мы уже можем для дополнения предшествующей таблицы дать изменения удельных весов, как с возрастанием n содержания соли, то есть ds/dn, так и с возрастанием температуры на 1°, то есть ds/dt.

	$t = 0°$		$t = 20°$		$t = 40°$		
	$10000\frac{ds}{dn}$	$10000\frac{ds}{dt}$	$10000\frac{ds}{dn}$	$10000\frac{ds}{dt}$	$10000\frac{ds}{dn}$	$10000\frac{ds}{\partial t}$	
$n =$ **0**	247	+ 0,65	229	— 2,07	219	— 3,64	$p =$ **0**
$n =$ **2**	222	— 1,5	209	— 3,1	202	— 4,4	$p =$ **6,10**
$n =$ **4**	200	— 2,8	192	— 3,8	187	— 4,8	$p =$ **11,50**
$n =$ **6**	182	— 3,6	176	— 4,3	174	— 5,1	$p =$ **16,32**
$n =$ **8**	166	— 4,2	163	— 4,7	162	— 5,2	$p =$ **20,64**
$n =$ **10**	152	— 4,6	151[1]	— 4,9	151	— 5,2	$p =$ **24,53**

Эти числа в соединении с числами предшествующей таблицы дают возможность узнать плотность и уд. вес при данном составе и температуре. Например, найдем, какой уд. вес и какая плотность отвечает тому нормальному раствору, содержащему 10% поваренной соли, который служит для установки ареометра Боме, при 14° Р. = 17°,5Ц. Состав $p = 10$ дает $n = 3{,}419$ (пропорция $1800 : n\ 58{,}5 = 90 : 10$). Ближайшее n таблицы есть $n = 4$, ему отвечают при 20° $s = 1{,}0821$ и $\frac{ds}{dn} = 0{,}0192$, 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%-го раствора будет $1{,}0821 - 0{,}581 \cdot 0{,}0195 = 1{,}0708$. Для перехода к 17°,5 следует знать ds/dt при средней промежуточной температуре 18°,75. Для этой температуры при $n = 2{,}10000$ $ds/dt = 3{,}0$, а при $n = 4{,}10000$ $ds/dt = -3{,}7$, следовательно при $n = 3{,}7$ $ds/dt = -0{,}00036$, а потому для 10%-го раствора уд. вес при 17°,5 $= 1{,}0708 + 2{,}5 \cdot 0{,}00036 = 1{,}0717$. Это есть уд. вес при 17°,5, относя к воде при 4°. Если же отнести к воде при той же температуре, считая, как по Боме, и принимают ее при 17°,5 за 1, то при помощи таблицы Б (во 2-м примечании) находим, что надо прибавить 0,00140 (точнее 0,00135), что и даст при 17°,5/17°,5 плотность 10%-го раствора — 1,0731.[2]

Надо думать, 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. Но на большую точность полагаться нельзя, судя по качеству данных, служащих для вывода. Впрочем, в среднем 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 точностью — а такова же обычная точность и лучших анализов. Однако в практике требуется чаще обратное выше-

[1] Числа эти очень близки к тем, которые выведены из данных Кремерса на стр. 353. Для малых n эти немного выше, а для больших ниже кремеровских.

[2] Именно это самое число нашел и Герлах в Dingler's Journal. 1870, стр. 313, Т. 198.

данному в примере, а именно по удельному весу надо судить о процентном составе, а не наоборот. Для этой цели и составлена следующая за сим таблица, где исходом служит уд. вес. (Если дана плотность, то с поправкою по таблице Б найдем уд. вес.) Он дан здесь от 1 до 1,2 чрез каждые 0,01, чтобы облегчить пользование и уменьшить расчеты. Для 0°, 20° и 40° даны проценты, отвечающие удельному весу. По этим данным легко найти процент и при каждом промежуточном уд. весе и при каждой промежуточной температуре. Остается только указать, как получены проценты по уд. весу. Для примера возьму данные для 20°. Они отвечают равенству:

$$\frac{n}{s-0{,}9983} = 43{,}667 + 1{,}013\,n.$$

По формуле же $100\ H^2O + n\mathrm{NaCl}$ следует, что

$$n = \frac{p}{100-p}\,30{,}769.$$

Подставляя это значение n в предшествующее равенство и решая его по отношению к p, находим для 20°/4:

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

Соответственные уравнения: для 0°/4°:

$$p = \frac{618{,}30\,(s-1) + 0{,}047}{4{,}6905 + (s-1)}$$

и для 40°/4°

$$p = \frac{273{,}62\,(s-1) + 2{,}087}{1{,}8546 + (s-1)}.$$

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 находимую в опыте, т. е. такую, которая отнесена к воде при той же температуре и не исправлена по отношению к взвешиванию в воздухе. [1]

Например, пусть будет дано, что 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 $s = d - \frac{39}{10000} = 1{,}1365 - 0{,}0039 = 1{,}1326$ при 26°,3/4°. Этому удельному

[1] Эти поправки я привожу потому, что знаю, как утомительно производство подобных поправок опыта.

весу соответствует, судя по таблице, при 20° 17,74 + 0,26 · 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 18,46% NaCl.

Удельный вес раствора при t°, считая воду 4° = 1, в пустоте	Процентное содержание поваренной соли в растворе			Чтобы получить по уд. в. s плотность d, то-есть 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	17	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	12,5	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%	20,25%	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

Так как наш вывод отвечает среднему результату, полученному из наблюдений многих исследователей, то, доверяя одному из них более, чем всем остальным, получим несколько иные числа, но все же разность не превзойдет сотых процента содержания соли, если будут руководствоваться достовернейшими исследованиями.

1884 г.
Сентябрь

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

Прибавление. С того времени, когда эта глава была написана, явилось в Journal für prakt. Chemie 1884. Bd. 30, p. 305 — исследование Андре (Andreae) над плотностями насыщенных растворов NaCl при разных температурах. Средний вывод его наблюдений приводится вслед за сим, но я не считаю необходимым над ним останавливаться.

Температура насыщения	Уд. вес при t Вода 4°=1	Содержание воды на 58,51 ч. соли
t = 15°	1,20251	163,62
20	1,20034	163,32
30	1,19602	162,39
40	1,19176	161,09
50°	1,18753	159,56
60	1,18333	157,88
70	1,17918	155,98
80	1,17506	153,98

Журнал Русского Физико-Химического Общества, т. XVI, вып. 7, 1884 г. Стр. 643—644.

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

заседания Отделения Химии Р. Ф.-Хим. Общества

4-го октября 1884 г.

6. Д. Менделеев сообщает о том, что обычное явление сжатия, наблюдаемое при образовании растворов и при разжижении, представляет большое сходство с тем, что происходит при смешении в разной пропорции шаровидных тел различных диаметров, например, дроби разных номеров или семян, таких как горох и просо. Когда шарообразные тела двух диаметров смешиваются, тогда, как показывает опыт и геометрические соображения, вес кубической меры, заключающей большое количество тех и других шаров, превосходит средний вычисленный вес такой же меры отдельно взятых шаров, как при растворах удельный вес раствора превосходит тот, который рассчитывается по плотности и количеству составляющих жидкостей. Подобие в изменении объемов, происходящем в обоих случаях, достигает до того, что первая прибавка легких шаров малого диаметра к шарам более тяжелым и бо́льшего диаметра может увеличивать вес кубической меры последних, подобно тому, как первая прибавка воды к нормальной серной кислоте увеличивает ее удельный вес. К сожалению, задача о наименьшем объеме пространства, занятого равномерною смесью шаров двух различных диаметров, пока еще не поддается полному геометрическому анализу, а для точного решения задачи опытным путем является затруднение в полной правильности многих для опыта необходимых шаров и в равномерности их диаметров. Но и опыты со смесями гороха и проса убеждают в сущности явления, представляющего, конечно, только статический образ динамического явления, имеющего место при растворении, как простейшем акте химической ассоциации разнородных частиц.

Журнал Русского Физико-Химического Общества т. XVIII, вып. 1. 1886 г. Стр. 4—7.

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

заседания Отделения Химии Р. Ф.-Хим. Общества

5-го декабря 1885 г.

8. Д. И. Менделеев сообщает о выводах своего исследования над удельными весами растворов серной кислоты. Основанием служит совокупность достовернейших наблюдений (Бино, Кремерса, Мариньяка, Оствальда, Винклера и самого Менделеева с Павловым и Тищенко), по которым, если состав выразить $H^2SO^4 mH^2O$, то при 0°, относя к пустоте и воде в 4°, уд. веса суть:

$m = 400$	$s = 1{,}0099$;	$m = 10$	$s = 1{,}2760$;	$m = 1^1/_9$	$s = 1{,}7802$
200	1,0192	5	1,4314	1	1,7943
100	1,0372	$3^1/_3$	1,5370	0,5	1,8435
50	1,0716	$2^1/_2$	1,6102	0	1,8528
25	1,1336	2	1,6655	—0,2	1,9075
12,5	1,2345	$1^3/_7$	1,7382	—0,4	1,9793

с наибольшею погрешностью до 0,03 процента по составу и до ± 0,0002 в удельном весе. Изменение уд. веса с нагреванием выражено модулем или определителем расширения k (в формуле $s_t = s_0 (1 - kt)$ (см. статью Менделеева Ж. Р. Х. Общ. 1884 г., стр. 1). Известно, что у воды он быстро растет с температурою. У крепкой же серной кислоты (как у ртути) он медленно уменьшается с повышением температуры. Для раствора, содержащего около $H^2SO^4 + 12{,}5H^2O$ или 30% H^2SO^4, определитель постоянен и равен тому (0,00057), который имеет вода и все слабейшие растворы около 69°, подобно тому, как растворы NaCl стремятся достичь постоянного определителя 0,000501, отвечающего 58°,5 при воде, как заметил впервые Кремерс. Первый слабо выраженный минимум значения k отвечает 50—60%, второй — очень резко выраженный (как бы переломом кривой) отвечает H^2SO^4. Столь же ясно выражен максимум, отвечающий составу $H^2SO^4H^2O$. Указанные изменения кривой определителя соответствуют по точкам перемен

тем, которые указаны Ф. и В. Кольраушем при изучении сопротивления прохождению гальванического тока растворов H^2SO^4.

		10°	30°	50°	70°	90°
Вода	10000 k=	0,85	2,9	4,4	5,8	6,6
$m = 12,5$		5,7	5,7	5,6	5,6	5,7
$m = 4$		5,6	5,3	5,3	5,2	5,1
$H^2SO^4H^2O$; $m = 1$		6,2	6,0	5,8	5,7	5,5
H^2SO^4 $m = 0$		5,6	5,3	—	—	—
$m = -0,2$		5,8	5,6	—	—	—

Изменение удельного веса с составом оказалось невозможным выразить ни простыми параболическими или гиперболическими равенствами, ни формулою Юра (Ure; $p = a \log \frac{s}{s_0}$), ни гипотезою Томсена (Thermochemische Untersuchungen II—437) и др. Для интерполирования возможно, в пределе точности $\pm$ 0,05%, выразить прямою линиею эмпирическую зависимость частного $\frac{p}{s-s_0}$ (p—процент, s—уд. вес при 0° раствора, s_0—уд. вес воды) от удельного веса на всем пространстве от $p = 9\%$ до $p = 72\%$, тогда как вышеупомянутые предположения не выражают зависимости s от p с достаточною степенью точности даже для указанной средней части растворов. А именно при 0° можно принять эмпирически: $\frac{p}{s-s_0} = 140,013 - 45,26\ (s-s_0)$ (от $s = 1,07$ до $s = 1,66$). Значение $\frac{p}{s-s_0}$, при $m = 400$ ($p = 1,34$), близкое к 134,3, сперва быстро растет, достигая (ранее) около $m = 100$ или $p = 5,19\%$ первого maximum 138,4, [1] потом, как видно из приведенного равенства, уменьшается и достигает при $m = 1$ ($p = 84,48$) наименьшего значения (106,35), затем быстро возрастает, достигая второго, очень резко (изломом кривой) выраженного наибольшего значения (117,25), отвечающего в точности нормальному гидрату H^2SO^4, а затем, при переходе к дымящейся кислоте, опять значение $\frac{p}{s-s_0}$ уменьшается (при $m = -0,4$ $\frac{p}{s-s_0} = 110,2$).

Таким образом выделяются три состава, отвечающие двум maximum $\frac{p}{s-s_0}$ и одному minimum. В дымящейся серной кислотой ранее SO^3 вероятно есть свой minimum, но здесь нет еще достоверных данных.

Приращение уд. веса, отвечающее приращению процентного содержания H^2SO^4 или величина $\frac{ds}{dp}$, изменяясь с переменою p, представляет кривую, которой изгибы не менее характерны. Близ

[1] Многие свойства и даже термохимические данные Томсена (Thermochemische Untersuchungen III, стр. 49) также указывают на образование особого состояния раствора вблизи состава $H^2SO^4 + 100H^2O$.

1% значение $\frac{ds}{dp} = 0{,}0075$, но уже около 3% оно близко к 0,0072, а после $H^2SO^4 + 100\ H^2O$ оно постепенно возрастает так, что около 10% опять 0,0075, около 30% близко к общей средней величине 0,0085, около 40% к 0,0090 и затем все растет вплоть до 73%, когда $\frac{ds}{dp}$ близко к 0,0125. Около этой точки лежит наибольшее значение, при том выраженное резко (переломом, а не последовательным изгибом кривой); при 80% $\frac{ds}{dp}$ уже около 0,0110, при 90% менее 0,0055, при 95% лишь 0,0016, а около 99% значение $\frac{ds}{dp}$ отрицательное $= -0{,}0011$, потому что H^2SO^4 представляет меньшую плотность, чем ее первые соединения с H^2O и с SO^3. В области дымящейся серной кислоты опять $\frac{ds}{dp}$ становятся положительными (от 0,0140 до 0,0180 при p от 100% до 108%). При переходе к SO^3 вероятно существует второй разрыв кривой. Таким образом значения $\frac{ds}{dp}$ показывают, кроме одного не ясно выраженного minimum, лежащего в слабых растворах, богатых водою, две резко означенные точки: maximum, отвечающий составу $H^2SO^4\ 2H^2O$ ($p = 73{,}13$), и minimum, соответствующий H^2SO^4. Гидрат $H^2SO^4\ H^2O$, столь ясно означающийся в изменении k и в $\frac{ds}{dt}$, в изменении $\frac{ds}{dp}$ вовсе не выражен.

Наибольшее сжатие, отвечающее 100 объемам происходящего раствора, как указано было впервые (1822 г.) Юром (Бино в 1848 г. отрицал, но на основании ошибочного допущения $s = a + bp$ для части кривой), лежит действительно около состава $H^2SO^4 2H^2O$. Положение этого maximum выражено ясно и не изменяется с температурою от 0° до 100°, хотя численное значение maximum сперва от 0° к 60° падает, а потом от 60° к 100° растет, как можно судить по числам, основанным на наблюдениях Кремерса (1861 и 1863 г.).

		$m = 10$	5	$3^1/_3$	2,5	2	$1^3/_7$	$1^1/_9$
сжатие	при 0°	6,91	8,80	9,83	10,24	10,50	10,44	9,97
»	» 60°	5,37	7,64	8,79	9,33	9,70	9,62	9,09
»	» 100°	5,62	7,89	9,00	9,53	9,80	9,60	8,99

Соответствие наибольшего сжатия с определенным составом $H^2SO^4\ 2H^2O$ здесь, следовательно, столь же допустимо, как и при спирте (см. Менделеев «О соединении спирта с водою» 1865) и также не меняется с температурою, что более всего говорит за возможность индукции. Притом для серной кислоты составу, соответствующему наибольшему сжатию, ясно отвечает наибольшее значение $\frac{ds}{dp}$, чего нет у спирта. Сверх того достойно примечания, что наибольшее сжатие в спирте соответствует присоединению $3H^2O$ к C^2H^6O, здесь также $3H^2O$ присоединены к SO^3.

Итак, подробное изучение лишь одного изменения удельного веса растворов серной кислоты указывает по крайней мере на пять гидратов, из которых два содержат много воды (m около 100 и около 12,5), а три другие мало и суть одно-, дву- и тригидрат H^2SO^4, H^4SO^5 и H^6SO^6. Так как многие физические свойства—способность к кристаллизации, определенность состава и, при крайней простоте, его соответствие с составом кристаллических солей—несомненно характеризуют два последние гидрата, а в некоторых свойствах они не выражаются (например, бигидрат не выражен ясно ни в сжатии, ни в $\frac{ds}{dp}$), то появления характерных особенностей нельзя ждать для определенных гидратов во всех свойствах растворов. Поэтому понятно, отчего Томсен, изучая отделение теплоты растворами H^2SO^4 в H^2O, мог не найти особо выдающихся точек, отвечающих определенным гидратам (Thermochemische Untersuchungen v. Thomsen III—9), а потому мог выразить для всей шкалы раствора количество тепла одною простою общей кривою (гиперболою 2-го измерения). Существование указанных определенных гидратов, по мнению Менделеева, составляет причину того, что удельные веса и их изменение нельзя выразить для растворов $H^2SO^4 + mH^2O$ общею простою кривою, потому что около определенных гидратов наступают перемены свойств, иногда отвечающие явному перелому кривой.

Изложение сопровождалось демонстрациею упоминаемых в нем кривых, которые будут помещены в 3-й главе * исследования Менделеева «Зависимость удельного веса растворов от состава и температуры». Две главы этого сочинения уже напечатаны (Вестник промышленности 1884 и 1885 г.).

Третья глава в журнале «Вестник Промышленности» напечатана не была. *Прим. ред.*

Журнал Русского Физико-Химического Общества т. XVIII, в. 1, 1886 г. Стр. 64—65.

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

заседания Отделения Химии Р. Ф.-Хим. Общества

9-го января 1886 г.

З. Д. И. Менделеев сообщает о том, что, судя по термическим данным Томсена, в растворах серной кислоты $H^2SO^4 + mH^2O$ должно признать образование двух из тех особых соединений, о существовании которых можно судить по изучению плотностей растворов (см. протокол прошлого заседания), хотя сам Томсен категорически отрицает такую возможность (Thermochemische Untersuchungen III — 9).

Разбавляя раствор количеством воды. равным в нем уже содержавшемуся (2-ой ряд определений), Томсен получил явный minimum, отвечающий образованию гидрата с m близким к 100, а изменение $\frac{ds}{dp}$ и $\frac{p}{s-s_0}$ показывает образование такого же гидрата. Рассчитывая по гиперболической формуле $R = \frac{am}{m+c}$ Томсена его опыты двойного разжижения, получаем отступления от прямого опыта, достигающие 100% близ образования гидратов с m от 40 до 100, так что при известной большой точности наблюдений знаменитого термохимика не подлежит сомнению, что растворы, содержащие около $H^2SO^4 100\ H^2O$, представляют иное термохимическое отношение, чем более и менее концентрированные растворы. Однако, ни здесь, ни в изменении плотностей упомянутому гидрату не отвечают достаточно ясные признаки, позволяющие судить с уверенностью о его составе, а в плотностях (по наибольшему сжатию и наибольшему значению $\frac{ds}{dp}$) резко выделяется гидрат, содержащий от 70 до 75% H^2SO^4, т. е. близкий к H^6SO^6, вследствие чего Менделеев обратился к определению из данных Томсена того состава, которому отвечает наибольший термический эффект. Для этого опытные данные Томсена перечислены по отношению к количеству тепла, развивающегося при смешении H^2SO^4 с H^2O, считая постоянную массу происходящего раствора. Оказалось, что наибольшее количество тепла (около 7330 калорий) на 100 весовых частей раствора развивается при содержании от 65 до 70% H^2SO^4, но и наибольшее сжатие 0° на 100 весовых частей раствора отвечают этому же составу. А потому, если на 100 объ-

емов происходящего раствора наибольшее сжатие при 0° — 100° соответствует 70—75%, то точно так же и *наибольшее количество тепла* (около 12000 калорий), *отделяющееся на 100 объемов происходящего раствора*, отвечает составу, близкому к тригидрату $H^6SO^6 = S(HO)^6$.

Наибольшее повышение температуры (около 150°), достигаемое при смешении H^2SO^4 с водою, также, судя по данным для теплоемкостей и количеству тепла, соответствует тому же составу. Этим показывается, во-первых, что термические данные для серной кислоты указывают на образование определенных гидратов точно так же, как плотности, а во-вторых, что явление сжатия и выделения тепла определяется в крупных чертах одними и теми же причинами. Кривые, выражающие явления — в объемах, калориях и температурах, весьма сходственны (кривые эти демонстрированы), но однако, по сложности явлений, в них нет полной пропорциональности ординат, отвечающих данному составу. Приложение указанных начал рассмотрения предмета к другим растворам и определенным соединениям Менделеев отлагает до другого раза.

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, XIX, Berlin, 1886, стр. 379—389. Перевод с русского Л. Явейн, перевод с немецкого на русский В. Я. Курбатова.

О ХИМИЧЕСКОЙ АССОЦИАЦИИ

серной кислоты с водой на основании изменений удельного веса

84. D. Mendelejeff. Ueber die nach den Veränderungen des specifischen Gewichtes beurtheilte chemische Association der Schwefelsäure mit Wasser (Uebersetzt von L. Jawein). (Eingegangen am 8 Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

В виду того, что удельный вес среди всех свойств растворов особенно интересен и в практическом и в теоретическом отношении, я собрал и сравнил весь материал, относящийся к растворам серной кислоты, [1] классическому образцу растворов, и пополнил его двумя новыми определениями (для H^2SO^4 и H^4SO^5) при содействии В. Павлова и Тишенко. Полученная при этом (сокращенная) таблица указывает средний удельный вес при 0°, сравненный с водою при 4°, приведенный к пустоте, при чем составы растворов выражены формулою $H^2SO^4\ m\ H^2O$

$m = 400$	$s = 1{,}0099$	$m = 12{,}5$	$s = 1{,}2345$	$m = 1$	$s = 1{,}7943$
200	1,0192	10	1,2760	0,5	1,8435
100	1,0372	5	1,4314	0,0	1,8528
50	1,0716	2,5	1,6102	—0,2	1,9075
25	1,1336	2	1,6655	—0,4	1,9793

Изменение удельного веса с температурою определяется модулем расширения k в формуле $s = s_0\ (1 - kt)$, которую я уже применял для выражения расширения (см. Berichte XVII, 129 R.). Однако, так как для воды k сильно повышается с температурою, а для крепкой серной кислоты с температурою понижается, то в узких границах (20°) величину k можно вычислить по формуле $k = \frac{ds}{s_0\,dt}$, что следует из понятия модуль. Совокупность собранных данных (преимущественно Кремерса и Мариньяка) видна из приведенных в рисунке

[1] Более ранние исследования (Дальтона, Вокелена, Дорсе, Паркеса, Юра и Мейснер), как и некоторые новые, приходится исключить. Остаются результаты Бино, Мариньяка, Кремерса, Кольба, Шеттеля, Лунге и Нефа, Оствальда, Винклера и мои, при чем выяснилось, что следует выделить данные Мариньяка, Кремерса и Оствальда.

(рис. 1) кривых при 10° и 90°, в которых на ординате даны k, а на абсциссе — проценты H^2SO^4. В следующей таблице приведена часть результатов:

	$z = 10°$	30°	50°	70°	90°
H^2O	$-10\,000\,k = 0{,}85$	3,0	4,5	5,8	6,6
$m = 100$	2,25	3,8	4,7	5,7	6,3
25	4,76	5,0	5,3	5,6	6,0
12,5	5,7	5,7	5,6	5,6	5,7
6	5,6	5,6	5,4	5,3	5,2
2	5,8	5,6	5,4	5,3	5,2
1	6,2	6,0	5,8	5,7	6,5
0.	5,61	5,3	—	—	—

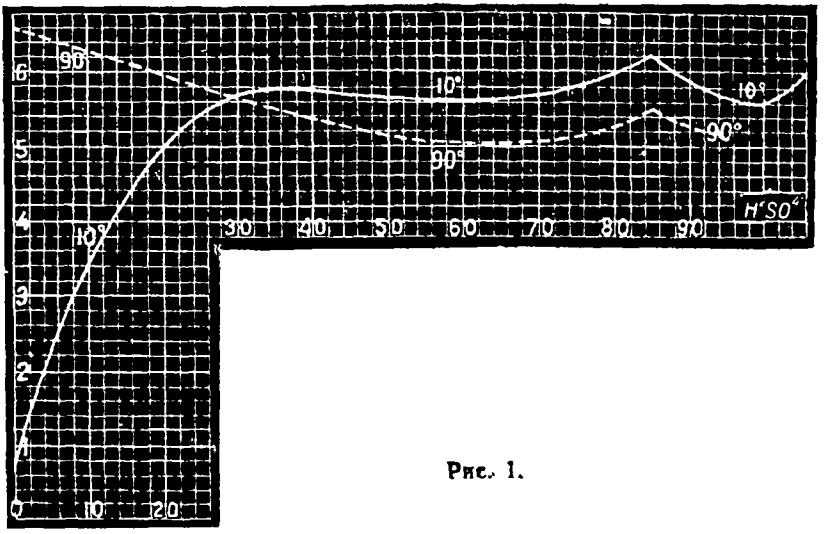


Рис. 1.

Из этих данных получается таблица удельных весов растворов серной кислоты для температур от 0° до 100°, которая будет приведена в следующей статье. Вышеуказанная совокупность наблюдений предоставляет кроме того возможность исследовать приложимость различных формул, которыми стремились выразить соотношение данных об изменении плотностей и состава растворов. Прежде чем перейду к этому, замечу, что в приведенных опытных данных ошибки не превосходят 0,0003 в удельных весах и 0,05 в процентном составе, поэтому исследуемые формулы, если они соответствуют действительности, не должны давать больших отклонений.

Юр (Schweigers Journ. f. Chem. u. Physik 1822, Bd. 35, 444) первый применил формулу, которую можно написать

$$\frac{s}{s_0} = e^{ap}$$

или

$$p = A \log \frac{s}{s_0},$$

где p и s — проценты H^2SO^4 и удельный вес раствора, s_0 — удельный вес воды, a и A — постоянные. При 60° Ф. Юр принимает $A = 350$, в действительности при 15°

$p =$	20	40	60	80	100% вес. H^2SO^4
$\frac{s}{s_0} =$	1,1425	1,3082	1,5024	1,7325	1,8387
$A =$	345,7	342,8	339,4	335,2	378,1

На столь малую приложимость параболической формулы $s = s_0 + bp + cp^2 + dp^3$ или $p = a\ (s - s_0) + b\ (s - s_0)^2 + c\ (s - s_0)^3$ уже давно указал Лангберг (Pogg. Annal. 1843, Bd. 60, 56 и Fortschr. d. Phys. 1849, 774). Совершенно также и гиперболическая формула, которую многие исследователи, в том числе и Гросганс, считали простейшим выражением для изменений плотности в зависимости от состава, весьма мало отвечает действительности.

Проще всего подобную зависимость можно выразить уравнением $s = s_0 + \frac{1}{A + Bm}$, где A и B — постоянные, s_0 и s — удельные веса воды и раствора H^2SO^4 m H^2O. Так как при 0° $s = 0{,}99987$ и для $m = 0$ $s = 1{,}8528$, то $A = 1{,}1725$, и я определил для растворов различных концентраций величины B, чтобы показать ограниченную приложимость гиперболической зависимости. Данные относятся к 0°/4°.

$m =$	400	100	25	5	2	1
$\frac{1}{s - s_0} =$	100	26,8	7,480	2,3175	1,5024	1,2588
$B =$	0,247	0,256	0,252	0,229	0,165	0,086

Томсен (Pogg. Ann. 1853, Bd. 90, 274 и Thermochemische Untersuchungen 1882, 11, 436) применил для растворов серной кислоты следующую формулу

$$y = \left(\frac{98 + 18m}{s(m+1)} \frac{s_0}{18}\right)^{\frac{2}{3}} = \frac{m + A}{m + B},$$

в которой A и B — постоянные. [1]

В виду того, что при 0° $m = 0$, $s = 1{,}8528$, то $A = 2{,}0514\ B$. Тогда из отдельных опытных данных можно вычислить остальные постоянные

$m =$	200	100	12,5	5	2	1
$B =$	0,342	0,410	0,629	0,764	0,815	0,831

[1] При 15° по Томсену $A = 1{,}692$ и $B = 0{,}870$ (l. c.).

Таким образом и формула Томсена, подобно остальным, не может выразить достаточно точно совокупность фактов об изменениях плотностей растворов в зависимости от состава. Столь же отрицательный результат я получил и при исследовании растворов спирта в воде и для многих других хорошо растворимых веществ.

Естественно появляется вопрос, почему до сих пор не удалось получить ни одного обобщения для столь простого по виду явления, как изменение плотности с составом?

Мне кажется, что причина в том обстоятельстве, что образование растворов из молекул тел M и N происходит не в виде простого сопоставления (взаимного расположения), но обусловлена тем, что из последних не только образуются одно или несколько определенных соединений M_mN_n, но и сказывается всестороннее влияние молекул друг на друга. Между последними может происходить не только образование соединений, но взаимный обмен и даже разложение. Примеры случаев первого типа всем хорошо известны, тогда как для последних достаточно привести пример нашатыря, молекулы которого при растворении хотя бы отчасти разлагаются на NH^3 и HCl, при чем может наблюдаться заметная аналогия между процессами растворения и испарения.

Когда между M и N, дающими друг с другом раствор, возможно химическое взаимодействие, что полностью никто не может отрицать, то очевидны два следствия: 1) что нельзя ожидать простого механического процесса, легко допускающего алгебраическое обобщение, для растворов, оказывающихся средою, в которой самопроизвольно происходит много химических процессов, 2) что при определенных соотношениях между числами молекул M и N, явления, самопроизвольно ясно происходящие в растворах, достигают наибольшего развития; здесь, как и для большинства случаев хорошо изученных взаимодействий, и следует ожидать максимума развития при целых кратных отношениях между числами взаимодействующих молекул, то-есть при составе раствора, который выражается химической формулой M_mN_n, где M и N целые числа. Однако, эти молекулы должны представлять не статические, но динамические единицы.

Чтобы доказать правильность этого положения, я предпринял переработку и подготовку к печати особого труда (на русском языке) о соотношении между удельным весом растворов и их составом, но здесь как пример привожу растворы серной кислоты. Выше была показана справедливость первого положения, а здесь дальше хотим подтвердить второе положение. Признавая вопрос о растворах одним из самых существенных в химии и в виду того, что мне известны весьма многие противоречия во взглядах на этот предмет, — считаю полезным наиболее подробно остановиться на классическом примере серной кислоты. Я ожидал, что здесь наиболее ясно проявится наличие той химической ассоциации молекул, подчиненной закону кратных отношений, уже давно молчаливо признававшейся для растворов многими учеными и проявляющейся в ряде одновременно самопроизвольно протекающих химических процессов или заключающейся в химическом состоянии подвижного равновесия, аналогичного равновесию массы газа,

для которого Клаузиус блестяще нашел соответствующее выражение, переработанное затем Масквеллем. Подобно тому, как ассоциация людей есть не только все время возобновляющийся агломерат отдельных частей, но характеризуется тем, что между возникшими группами и отдельными членами происходит непрерывный обмен, при чем происходит распад отдельных групп и образование новых, так же ассоциированы и молекулы в растворах. Однако в виду того, что молекулы одного и того же вида при их образовании и взаимодействиях подчинены закону кратных отношений, то при известных соотношениях состава M_mN_n [1] развитие определенных взаимодействий между M и N достигло бы максимума или минимума в равенстве противоположных влияний. Если это так, то на кривых, выражающих свойства растворов в зависимости от состава, должны при этих соот-

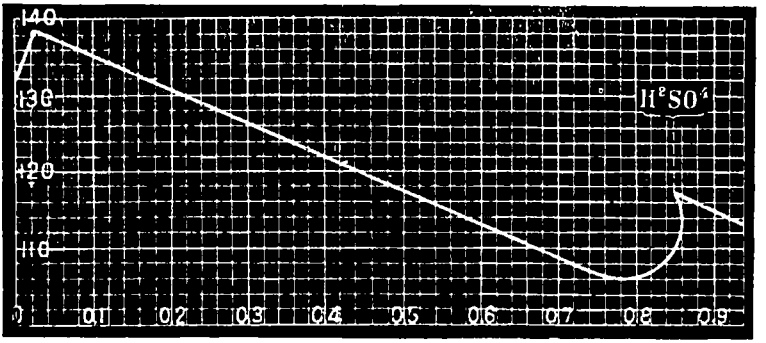


Рис. 2.

ношениях быть «особые точки» в смысле геометрическом, т.-е. максимумы, минимумы, разрывы, переломы и т. п. Эти особые точки должны проявляться для многих, но не для всех свойств растворов. Допустим, что для одного свойства, например, для показателя преломления, максимум отклонения от механической смеси происходит при составе M_aN_b, то для другого свойства, например, сцепления (или капиллярности), это отклонение может отвечать составу M_cN_d, так как оба эти свойства определяются неодинаковым взаимодействием молекул друг с другом. Показатель преломления определяется поведением так называемого светового эфира, а сцепление—особенностями свежей поверхности. Состав M_cN_d может вовсе не сказываться по отношению к сцеплению, а M_aN_b по отношению к показателю преломления, и оба могут и не проявляться в твердом состоянии. Однако, так как различные свойства могут быть взаимосвязаны, [2] то при исследовании особые точки могут совпасть, хотя для одного свойства окажется минимум там, где для другого — максимум. Из свойств растворов сер-

[1] Если бы даже в дальнейшем такие молекулы не могли образоваться и их отдельное существование (например, определенных гидратов) оказалось бы невозможным.

[2] Исследование растворов обнаружит это соотношение свойств.

ной кислоты здесь будут рассмотрены лишь некоторые, непосредственно связанные с удельным весом.

I. При определениях модуля расширения k выступают три особых состава (см. рис. 1): 1) раствор, примерно содержащий 30 весовых %, для которого k одинаково при всех температурах, 2) приблизительно 85% раствор, для которого k достигает максимума, 3) 100% раствор, дающий максимум. Первый раствор отвечает составу, для которого Кольрауш (Pogg. Ann. 1876, 159, 269 и 1885, 26, 207) нашел максимум электропроводности (около 6900), и близок к составу $2H^2SO^4$ $25H^2O$ ($m = 12{,}5$). Второй раствор отвечает существующему в свободном состоянии бигидрату H^4SO^5 ($m = 2$), а его гальваническая проводимость отвечает относительному минимуму (около 900). Третий раствор — моногидрат, которому по Кольраушу отвечает заметный минимум (электропроводность почти = 0).

II. Величины $\frac{p}{\frac{s-s_0}{dp}}$, где p — весовые проценты, s — уд. вес раствора, s_0 — уд. вес воды, в случае солей при изменении p обычно изменяются по прямолинейной формуле, т.-е. при ограниченной растворимости $d\frac{p}{\frac{s-s_0}{dp}}$ примерно постоянная, но в случае серной кислоты, как и обычно у всех хорошо растворимых веществ, закономерности не сохраняется. Здесь замечаются особые точки, в которых замечается изменение направления кривой. Для растворов серной кислоты особые точки проявляются еще яснее, если $\frac{p}{s-s_0}$ выразить в зависимости от $s-s_0$, как это видно из прилагаемого рисунка (рис. 2). При этом особо выделяются три раствора:

1) Сначала величина $\frac{p}{s-s_0}$ по ординате быстро растет, но для раствора уд. веса 1,02 (приблизительно) происходит резкое изменение в направлении или излом кривой, т.-е. после возрастания идет быстрый спуск. Этот состав близок к H^2SO^4 $100H^2O\left(\frac{p}{s-s_0} = 138{,}4\right)$.

2) От этого места начинается почти прямая линия, и раствор, для которого $m = 12{,}5$, не обнаруживает ничего особенного, однако, при составе, для которого m равно приблизительно $2\left(\frac{p}{s-s_0} = 109{,}88\right)$, начинается изгиб и примерно при $m = 1$, т.-е. при бигидрате H^4SO^5 получается заметный минимум $\left(\frac{p}{s-s_0} = 106{,}35\right)$, но так как кривая здесь вогнута, то минимум не резок.

3) Продолжающееся повышение величины $\frac{p}{s-s_0}$ проявляется характерным изгибом, кончающимся резким изломом при составе моногидрата H^2SO^4, [1] где возникает местный максимум $\left(\frac{p}{s-s_0} = 117{,}25\right)$, т.-е. где уд. вес достигает минимума.

[1] И притом не только вблизи, но точно при H^2SO^4.

III. Величина производной $\frac{ds}{dp}$, которая практически указывает величину возрастания удельного веса при возрастании содержания (p) серной кислоты, весьма важна для понимания хода явлений, происходящих при растворении. На рис. 3 даны изменения $\frac{ds}{dp}$ при нанесении состава в процентах на абсциссы. И здесь выделяются три состава: 1) начиная от 0 весовых %, где $\frac{ds}{dp}$ примерно 0,0075, эта величина падает до p между 3% и 5%. Здесь наблюдается минимум (приблизительно 0,0072). Этот состав снова близок к H^2SO^4 100 H^2O; 2) от 4 весовых % величина $\frac{ds}{dp}$ возрастает (при 20 весовых % достигает 0,0079, при 40% — 0,0090, при 60% — 0,0107),

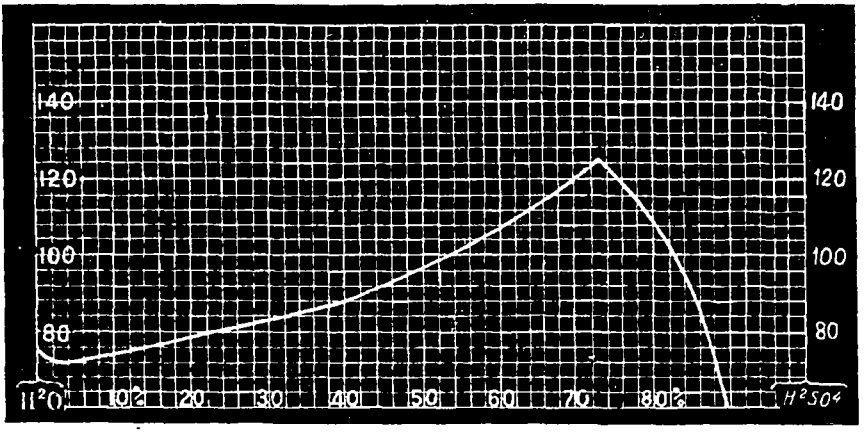


Рис. 3

пока не достигнет заметного максимума (около 0,0120), лежащего между 72% и 74%, т.-е. отвечающего тригидрату H^6SO^6, который не проявлялся в предыдущих кривых; 3) отсюда величина $\frac{ds}{dp}$ быстро падает (при 80% она равна 0,0113, при 90% — 0,0054, при почти 97,5% почти равна 0, после чего делается отрицательной); там кривая пересекает ось абсцисс и разрывается точно при 100% = H^2SO^4, так как дымящаяся кислота имеет бóльшую плотность $\left(\frac{ds}{dp}\right.$ тогда больше $\left.0{,}0140\right)$, чем моногидрат.

IV. Еще со времени Юра (1822) известно, что наблюдаемое при образовании растворов H^2SO^4 в воде сжатие достигает максимума примерно при образовании тригидрата H^6SO^6. Лангберг, Копп, Кольб и многие другие, исследовавшие тот же вопрос, пришли к одинаковому заключению. Однако, Бино из своих прекрасных исследований (Ann. de chim. et

de phys. 1848, **24**, 337) удельных весов растворов [1] серной кислоты пришел к заключению, что наибольшее сжатие (при 0°) отвечает не тригидрату (73,13%), но кислоте, содержащей 75,5%. Вместо с тем многие считают, что положение точки наибольшего сжатия смещается при изменении температуры. Обозначим чрез q сжатие на 100 весовых частей $\left(q = \frac{p}{s_1} + \frac{100-p}{s_0} - \frac{100}{s}\right)$, где s — удельный вес раствора, p—весовые проценты H^2SO^4 уд. веса s_1 и 100—p—проценты воды, которой уд. вес s_0, а чрез C —сжатие на 100 объемов ($C = qs$) образовавшегося раствора; получим величины последнего. [2]

$m = 5$	$3\frac{1}{3}$	$2\frac{1}{2}$	3	$1\frac{3}{7}$	$1\frac{1}{9}$	
$p =$ 52,13	62,02	68,53	73,13	79,22	83,05	
$s =$ 1,4314	1,5370	1,6102	1,6655	1,7382	1,7802	
$C =$ 8,80	9,83	10,24	10,50	10,44	9,97	

При 100° получим для тех же m и p ($s_0 = 0{,}95854$ и $s_1 = 1{,}7557$)

$C =$ 7,89	9,00	9,53	9,80	9,60	8,99

Здесь следует обратить в первую очередь внимание, что в пределах возможных ошибок наибольшее сжатие действительно отвечает тригидрату H^6SO^6 и что, во-вторых, положение этой точки при изменении температуры от 0° до 400° не изменяется, хотя абсолютная величина [3] сжатия испытывает заметное изменение и наибольшее расширение при нагревании отвечает другому раствору (бигидрату). Это соответствует наблюденному мною в 1865 г. для спирта. [4]

Точное исследование изменений плотности растворов [5] серной кислоты приводит нас к необходимости, совершенно независимо от всех остальных химических знаний (о способности взаимодействовать или кристаллизоваться или образовывать соответствующие соли) и независимо от исследования других физических свойств этих растворов, признать следующие «особые точки»:

---

[1] При этом он принимает, что от 67% до 80% $s = a + bp$. В действительности в этом месте имеется изгиб кривой s по p, следовательно нужно рассчитывать зависимость по меньшей мере по параболе $s = a + bp + bp^2 + cp^3$.

[2] Наибольшее сжатие q на 100 весовых частей при 0° отвечает примерно $m = 3$, но при изменении температуры заметно отклоняется и при 100° приближается к $m = 2$.

[3] При 60° наибольшее сжатие (= 9,70) меньше, чем при 0° и 100°.

[4] Кроме того хочу еще отметить следующее: 1) что при приводимом мною представлении сущность вещей не изменится, даже если со временем будет установлено, что наибольшее сжатие не точно, но лишь приблизительно отвечает тригидрату, подобно тому как максимум плотности растворов H^2SO^4 отвечает не точно 100%, но лежит при $97\frac{1}{2}$%, 2) что для спирта максимум отвечает соединению $3H^2O$ с C^2H^6O, а здесь $3H^2O$ и SO^3, 3) что и для спирта, и для серной кислоты изменения сжатия вблизи максимума происходят лишь очень медленно.

[5] От H^2SO^4 до SO^3, т.-е. в области дымящейся кислоты, имеются совершенно особые характерные точки, но малое число и трудности необходимых для этого исследований не позволяют сделать определенного заключения.

1) H^2SO^4: k достигает минимума и падает с температурою, т.-е. $\frac{dk}{dt} < 0$, $\frac{p}{s - s_0}$ = максимум; $\frac{ds}{dp}$ — прерывность кривой.

2) H^4SO^5: k достигает максимума и падает при повышении температуры, $\frac{dk}{dt} < 0$, $\frac{p}{s - s_0}$ = минимум.

3) H^6SO^6: $\frac{ds}{dp}$ = максимум, C = максимум.

4) Приблизительно при H^2SO^4 25 H^2O: (p=30,34%) k—постоянно.

5) Приблизительно при H^2SO^4 100 H^2O: ($p = 5,16$) (тогда $\frac{dk}{dt} > 0$, как в случае воды): $\frac{p}{s - s_0}$ = максимум, $\frac{ds}{dp}$ = минимум.

Два первых соединения кристаллизуются как чистые вещества, но три последних до сих пор еще не получены в твердом состоянии и в виду отсутствия средств для их выделения до сих пор не могли быть исследованы как таковые. Вероятно они не обладают способностью кристаллизоваться.

Нет оснований принимать в промежуточных растворах молекулы лишь одного из этих соединений, но следует признать, что в каждом растворе проявляется ассоциация различных молекул, все равно как в H^2SO^4 можно признать наличие некоторого числа свободных молекул SO^3, так как Мариньяк показал, а следующие опыты подтвердили, что происходит выделение SO^3 из H^2SO^4. Диссоциация части H^2SO^4 на SO^3 и H^2O разъясняет проще всего то, что ее удельный вес меньше, чем удельный вес ее растворов в воде, которые содержат малое количество (до 37%) воды. Также должно принимать в растворе, имеющем например, состав H^2SO^4 $2H^2O$, наличие как молекул H^6SO^6, так и молекул H^2SO^4, H^2O и других гидратов.

К вопросу об ассоциации молекул в растворах я надеюсь вернуться при изучении других веществ.

С. Петербург. Январь 1886 г.

Etudes des dissolutions aqueuses, fondées sur les changements de leurs poids specifiques. СПБ. 1887 г. Тип. Демакова, Новый пер. д. № 7.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПО ИЗМЕНЕНИЮ ИХ УДЕЛЬНЫХ ВЕСОВ [1]

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие IX

Глава I. Предварительные замечания 1

§ 1—3. Понятия, положенные в основу исследования.
§ 4—10. Исторические заметки. Исследования Мишеля и Крафта, Кремерса. Модуль растворов: объемно-химические исследования, сжатие и расширение, необходимость допустить химическую природу растворов.
§ 11—15. Поправки уд. веса на взвешивание, на температуру воды и на температуру раствора, выражение и определение состава растворов.

Глава II. Растворы поваренной соли NaCl 63

§ 16—20. Расширение по данным М. М. Кремерса, Герлаха, Сорби, Неймана, Мариньяка, Николя и Оствальда. Вывод.
§ 21—26. Удельные веса по данным Кремерса, Бейльштейна, Г. Шиффа, Герлаха, Мариньяка, Томсена, Николя, Бендера, Кольрауша и Гротриана, Педжа и Кейтлея, Андре, Оствальда и Розетти. Вывод.
§ 27—30. Параболическое и гиперболическое выражение уд. веса при 20% по молярному составу. [2] Таблица результатов.

Глава III. Растворы серной кислоты H^2SO^4 113

§ 31—38. Сведения о расширении растворов H^2SO^4.
§ 39—51. Сведения об удельном весе.

[1] Д. И. видимо предполагал выпустить по-французски свое большое исследование растворов, но выполнение этой задачи не удалось, вероятно, из-за недостатка средств. Здесь печатается оглавление, единственное, что осталось от этого начинания. Хотя оно и сходно с оглавлением русского издания (см. Избранные сочинения, т. III), но, однако имеются некоторые различия, например, не так подробно сказано о термохимии растворов H^2SO^4 и NaCl. Разница и в формулировке прямолинейной зависимости производной (§§ 62—66) и особенно в утверждении «разрывы сплошности парабол отвечают определенным соединениям»].

[2] Параболическая зависимость при 15°/4° по %-ному составу дана в §§ 66 и 116.

Стр.

§ 52—61. Логарифмическое выражение Юра: максимум сжатия. Объем 100 частиц раствора. Гиперболическая зависимость. Гипотеза Томсена. Соотношение между термохимическими данными и удельными весами. Сравнение растворов хлористого натра и серной кислоты.

§ 62—66. Регулирование опытных данных по методу М. Шиапарелли. Метод расчета производной ds/dp. Этот дифференциальный коэффициент представляет прямолинейную функцию от p (%-ного состава). Параболы уд. веса при $0°/4°$ $s = C + Ap + Bp^2$. Изменения парабол соответствуют определенным соединениям.

§ 67—70. Разрыв сплошности производной ds/dp. Гипотеза о природе растворов. Таблица удельных весов.

Глава IV. Растворы этилового спирта C^2H^6O 248

§ 71—77. Данные М. М. Гильпина, Гей-Люссака, Дринкуотера, Фаянса, Баумхауера, Менделеева, Рекнагеля, Дюпре и Педжа, Розетти и Сквибба.

§ 78—87. Результаты наблюдений, исследование парабол, изменений коэффициентов ds/dp и разрывов сплошности производных ds/dp. Степень точности коэффициентов парабол.

§ 88—90. Влияние температуры на коэффициенты парабол $S_t = S_0 - Dt - Et^2$. Изменения ds/dt соответствуют изменениям ds/dp. Предварительные опыты над кристаллизацией состава $C^2H^6O + 3H^2O$. Таблица удельных весов при —15°, 0°, + 15°, +30°, а также значения ds/dp и ds/dt.

Глава V. Растворы щелочей 311

§ 91—93. Аммиак NH^3.

§ 93—97. Растворы NaOH, KOH, LiOH, BaH^2O^2. Объемные изменения.

Глава VI. Растворы минеральных кислот 334

§ 98—102. Растворы HCl, HBr и HJ.

§ 103—107. Азотная кислота HNO^3 и аналогичные кислоты H^3PO^4, H^3AsO^3, HJO^3 и HJO^4.

§ 108—109. Растворы сернистого ангидрида SO^2 и хромового ангидрида CrO^3. Метавольфрамовая кислота.

§ 110—112. Растворы газов CO^2, H^2, O^2, N^2, CO и воздуха.

Глава VII. Растворы галоидных солей 384

§ 113—116. LiCl, $BeCl^2$, NH^4Cl, NaCl.

Стр.

§ 117—122. $MgCl^2$, $AlCl^3$, KCl, $CaCl^2$, $SrCl^2$, $BaCl^2$.
§ 123—127. $ZnCl^2$, $CdCl^2$, $HgCl^2$, $SnCl^2$, $SnCl^4$, $MnCl^2$, Fe^2Cl^6, $CoCl^2$, $NiCl^2$, $CuCl^2$.
§ 128. Отношение между удельным весом и частичным весом растворов, содержащих одну молекулу соли на 200 и 300 молекул воды.
§ 129—138. Бромистые, иодистые, фтористые и синеродистые металлы.

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. Спирт метиловый CH^4O и другие одноатомные спирты.
§ 161. Глицерин $C^3H^8O^3$.
§ 162—164. Тростниковый сахар $C^{12}H^{22}O^{11}$, глюкоза $C^6H^{12}O^6$, камедь $C^6H^{10}O^5$ и их аналоги.
§ 165—166. Уксусная кислота $C^2H^4O^2$ и другие органические кислоты.
§ 167. Азотистые соединения. Белок.

Указатель 519

Журнал Русского Физико-Химического Общества, т. XIX, вып. 4, 1887 г. Стр. 242—243.

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

заседания Отделения Химии Р. Ф.-Хим. О-ва

26-го марта 1887 г.

2. Д. И. Менделеев сообщает о том, что для растворов серной кислоты оказывается, что производная $\frac{ds}{dp}$ (s уд. вес при 0°, считая воду при 4° = 10000, p — процентное содержание моногидрата H^2SO^4) изменяется с составом по закону прямых линий: $\frac{ds}{dp} = A + 2Bp$, разорванных при некоторых определенных соединениях $H^2SO^4 mH^2O$. Наибольший разрыв отвечает моногидрату H^2SO^4 ($p = 100$), потому что со стороны растворов в воде здесь $\frac{ds}{dp} = 728{,}755 - 7{,}492\ p$, а со стороны дымящей серной кислоты $\frac{ds}{dp} = -651 + 7{,}8\ p$, то есть при $p = 100$ производная в одну сторону отрицательна = —20,4, а в другую положительна и = +129. Другие разрывы сплошности меньше величиною и находятся при m = 1, 2, 6 и 150. Вследствие допущения вышеуказанного в пределе двух разрывов $s = C + Ap + Bp^2$ и это следствие оправдалось согласием с наблюдениями в пределе погрешностей наблюдения. Так например, для p от 3,5% до 47,57% $s = 9998{,}7 + 71{,}16\ p + 0{,}2035\ p^2$, что дает уд. веса, согласные с наблюденными Мариньяком до точности именно той, до которой простирается отчетливость определений по мнению самого Мариньяка, например, для m=25 (p=17,88) по его наблюдениям s=11337, а по формуле 11336. Подобные же параболические формулы, между определенными пределами прилагаемые, оказываются справедливыми для других температур и для других тел, сколько до сих пор успел испытать Д. Менделеев, удерживающий за собою право дальнейшей разработки поднятого вопроса.

Журнал Русского Физико-Химического Общества, т. XIX, вып. 5, 1887 г. Стр. 335—336.

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

заседания Отделения Химии Р. Ф.-Хим. О-ва

7-го мая 1887 г.

20. Д. И. Менделеев сообщает, что, произведя сличение всех достовернейших наблюдения (Гильпина, Гей-Люссака, Фоунса, Дринкуотера, Баумхауэра, Менделеева, Рекнагеля, Дюпре и Педжи и Сквиббов) над уд. весами растворов спирта как при 15°/4°, так и при температурах от — 20° до +40°, он получил вероятнейшие уд. веса, которые оказались вполне удовлетворяющими его гипотезе о прямолинейности производных между пределами определенных соединений, в растворах образующихся. Таких соединений для спирта должно принять три: $C^2H^6O + 12H^2O$; $C^2H^6O + 3H^2O$ и $3C^2H^6O + H^2O$. Между ними $S = C + Ap + Bp^2$, где S есть уд. вес и p = % безводного спирта по весу. Например, от 46% до 88% $S = 10\,166 - 17{,}545\,p - 0{,}0443\,p^2$ при 15°, если вода при 4° = 10 000. Формула дает отступления от среднего вероятного вывода наблюдений не более как ± 2 десятитысячных уд. веса, а средняя разность еще раза в три менее, так что уклонения формулы впадают несомненно в пределы погрешностей опыта. Если же указанные соединения спирта с водою должно признать, то становится вероятным предположение о том, что растворы суть не что иное, как продукты диссоциации таких определенных соединений. Если же это допустить, то должно ждать, что при низких температурах указанные определенные соединения будут обособляться (индивидуализироваться) или кристаллизациею, или тем, что станут оставаться жидкими при кристаллизации подмеси. До сих пор предварительное испытание, произведенное вместе с г. Тищенко, показало, что $C^2H^6O + 3H^2O$ кристаллизуется в смеси твердого угольного ангидрида и эфира, а раствор $C^2H^6O + 12H^2O$, застывая в этой смеси, не отвердевает при — 17°. Исследования этого рода, могущие уяснить природу криогидратов и стоящие в связи с первыми (Журн. Р. Ф.-Х. О. 1869, т. I, стр. 9) опытами Менделеева в этом направлении, сделанными в 1868 г. (Гутри работал с криогидратами в 1875 г.), Менделеев станет продолжать и, делая это заявление, тем желает сохранить за собою право дальнейшей разработки.

Zeitschrift für physikalische Chemie. Bd. I, 1887. S. 273—284. Das spezifische Gewicht der Schwefelsäure—Lösungen. С русской рукописи перевод Raich'a и Ostwald'a. Перевод с немецкого В. Я. Курбатова.

УДЕЛЬНЫЙ ВЕС РАСТВОРОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Изучив обширнейшую литературу, собранную для моего печатаемого ныне труда «О зависимости удельного веса растворов от их температуры и состава»,[1] я сопоставил особо надежные результаты, которые явились основою для дальнейшего изучения. Все удельные веса приведены к п у с т о т е и 0° по отношению к воде при 4°. Составы выражены формулами $H^2SO^4 + mH^2O$. Процентное содержание отнесено к H^2SO^4 и вычислено, принимая S = 32, O = 16. Удельный вес воды при 4° принят равным 10 000. Ошибки в удельном весе не превосходят вероятно для слабых растворов ($m > 13$), для H^2SO^4 и $H^2SO^4H^2O$ величину ± 2, которую Мариньяк принимает для своих наблюдений (Archives des sc. ph. et nat., Genève, декабрь 1870). По отношению к растворам, содержащим $m = 1$ до $m = 13$ H^2O, — для них нужно ожидать ошибки не меньше ± 5, вероятно она достигает в отдельных случаях до ±15 и даже больше, если пользоваться числами Бино, который ограничивается лишь тысячными для удельного веса

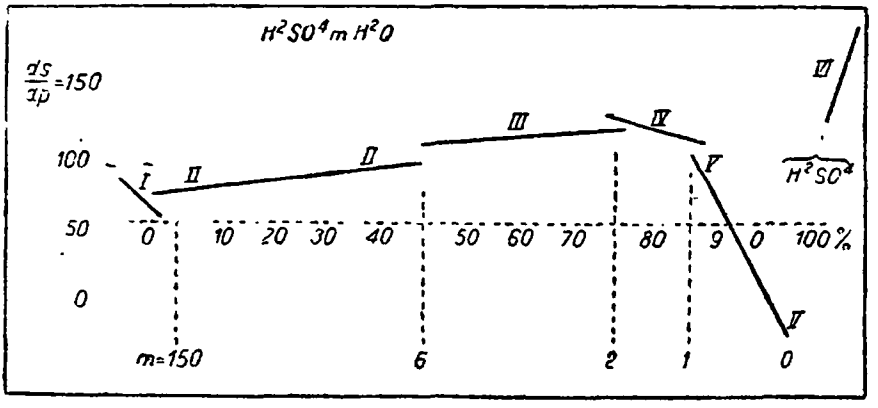
m	p_0						$S_{0°/4°}$	
∞	0	H^2O		$S_{0°} = 9998{,}7$			Среднее	Вычисл.
400	1,34	10 100	М	10 098	Ос		10 099	10093,8
200	2,65	10 192	М	10 191	Ос		10 192	10192,4
100	5,16	10 371	К	10 372	М	10 374 Ос	10 372	10371.3
50	9,82	10 716	К	10 716	М	10 717 Ос	10 716	10717,1
25	17,88	11 334	К	11 337	М		11 336	11336,1
12,5	30,34	12 345	К	12 345	М		12 345	12345,0
10	35,25	12 763	К	12 758	М		12 760	12759,7
5	52,13	14 303	К	14 316	Б	14 299 М	14 306	14307,5
$\frac{100}{30}$	62,02	15 370	К	15 370	Б		15 370	15369,1
$\frac{100}{40}$	68,53	16 103	К	16 100	Б		16 102	16110,3
2	73,13	16 660	К	16 650	Б		16 655	16654,5

[1] Десять листов уже напечатаны и надеюсь в скором времени выпустить первую главу отдельными выпусками.

m	p						$S_{v°/4°}$ Среднее	Вычисл.
$\frac{100}{70}$	79,22	17 384	К	17 380	Б		17 382	17 389,2
$\frac{100}{90}$	83,05	17 803	К	17 800	Б		17 802	17 799,7
1	84,48	17 945	К	17 940	Б	17 944 Мд	17 943	17 943
+0,5	91,29	18 433	К	18 435	Ш	18 436 Л	18 435	18 435
0	100	18 529	М	18 528	Мд		18 528	18 528
—0,2	103,8[1]	19 075	Винклер	(SO^3 $4H^2SO^4$)			19 075	19 075
—0,4	107,93	19 793	Винклер	($2SO^3$ $3H^2SO^4$)			19 793	19 793

(Б — Бино, К — Кремерс, Л — Луиге и Неф, М — Мариньяк, Мд — Менделеев, Ос — Оствальд, Ш — Шертель)

Исходя из представления о растворах, которое отчасти изложено мною в «Berichte d. D. Chem. Gesellschaft (1886, стр. 379), я вычислил из этих данных с проверкою их всеми остальными имеющимися в литературе данными величины производной ds/dp, т.-е. возрастания удельного веса при возрастании процентного содержания моногидрата. Зависимость изменения этой производной ds/dp от состава составляет предмет данной статьи. Знание этой производной имеет столь очевидное и важное значение для практики, т.-е. для определения состава по удельному весу и для теории растворов, что я не считаю необходимым снова говорить об этом. Я хочу лишь сообщить, что в моем вышеупомянутом труде (начиная с III главы) этот вопрос будет подробно исследован главным образом потому, что, насколько мне известно, это еще до сих пор никем не было выполнено [2].



Производная $\frac{ds}{dp}$ оказывается для растворов серной кислоты прямолинейной при изменении содержания p моногидрата, но на всем протяжении она выражается не *одной* прямой, но *многими* прямыми,

[1] То-есть 100 частей этой дымящейся кислоты дают 103,81 части H^2SO^4.

[2] Благодаря этому сообщению я имею право несколько отложить дальнейшую переработку исследования «О зависимости производной от состава растворов».

разрывы между которыми отвечают *определенным* гидратам, как это представлено на прилагаемой кривой, где на абсциссе нанесены проценты p моногидрата, а на ординате — производные ds/dp. В виду того, что высказанное мною положение оказывается несколько неожиданным и простым, что может быть имеет решающее значение для вопроса о *химизме* растворов, — я считаю совершенно необходимым не только поставить в следующей таблице вычисления удельного веса, но и разобрать весьма подробно некоторые частности.

Если от p_1 до p_2 производная $\frac{ds}{dp}$ выражается прямою

$$\frac{ds}{dp} = A + 2Bp,$$

то для этой области удельный вес выражается как интеграл кривою второго порядка

$$s = C + Ap + Bp^2,$$

где C — постоянная интегрирования. Если производная действительно выражается линейною функциею, то постоянная C имеет действительное значение. Поэтому прямолинейности $\frac{ds}{dp}$ в данной области должна соответствовать формула второго порядка для зависимости s от p. Как пример выберу из приведенных выше наблюдений Мариньяка область растворов, содержащих от 5% до 35% серной кислоты.

Удельные веса в этой области растворов по совокупности имеющихся данных выражаются кривою второго порядка (отнеся к 0°/4°)

II $$s = 9998{,}7 + 71{,}16p + 0{,}2035p^2$$

$m =$	100	50	25	15	10
Мариньяк	10372,1	10716,3	11337,0	12038,1	12757,5
Формула II	10371,3	10717,1	11336,1	12038,0	12759,7
$p =$	5,16	9,82	17,88	26,63	35,25

Вычисленные удельные веса здесь, как и во всех остальных областях, в пределах ошибок наблюдений совпадают с наблюденными. Следовательно в данной области

$$\frac{ds}{dp} = 71{,}16 + 0{,}407\ p.$$

При других температурах параболическая зависимость также приложима к данной области, конечно, с изменением постоянных, но изменение таково, что C равняется удельному весу воды, как и при 0°, где 9998,7 удельный вес воды при 0°/4°. Например, при 30°

$$s = 9957{,}7 + 62{,}669\ p + 0{,}2971\ p^2.$$

Для пяти приведенных концентраций наблюдения Мариньяка дают удельные веса при 30°, и они совпадают с вычисленными по формуле:

$m =$	100	50	25	15	10
Наблюдения М	10289,1	10601,6	11173,2	11836,4	12537,5
Вычислено	10289,0	10601,8	11173,2	11837,2	12535,8
Разница	+ 0,1	— 0,2	0	— 0,8	+ 1,7

Другой пример приведу из области наиболее крепких растворов серной кислоты, а именно от $m = 1$ до $m = 0$, то-есть от моногидрата H^2SO^4 до бигидрата H^4SO^5. Хотя в этой области немного надежных определений, однако в последние годы, благодаря работам Кольрауша, Шертеля и Лунге, несомненно установлено, что максимум плотности лежит примерно около 97% и что по обе стороны этого максимума наблюдаются одинаковые удельные веса. Эти особенности целиком выражаются кривою второго порядка (для 0°/4°):

$$\text{V} \quad s = 18528 + 20{,}445\,(100 - p) - 3{,}746\,(100 - p)^2,$$

дающей максимум при 97,27% и $s = 18556$, что совпадает с наблюдениями Шертеля и Лунге, если принять за удельный вес моногидрата 18 520, как это следует из наблюдений Мариньяка и моих. Для подтверждения формулы V служат наблюдения Лунге, из которых, например, следует, что удельный вес при 96% относится к удельному весу H^2SO^4 как 1,0012 : 1, как это вычисляется из формулы, что дает $s = 18550$.

Приложимость кривой V ограничена с одной стороны бигидратом $H^2SO^4H^2O$ ($p = 84{,}48$); это ясно из того, что для 80% формула дает $s = 17438{,}5$, тогда как по определению Кремерса найдено 17 497, Бино 17 477, Кольба 17 466. С другой стороны, приложимость кривой V ограничена H^2SO^4 или 100%, так как из определений Винклера, Кольрауша, Герлаха и других известно, что дымящаяся серная кислота имеет бо́льшую плотность, чем моногидрат, формула же V дает меньшую плотность, например, при 102% 18472 вместо 18802. Таким же образом определены пределы приложимости каждой отдельной кривой. Что касается разрывов сплошности производной ds/dp, то наличие их особенно ясно для моногидрата H^2SO^4. Кривая V показывает, что в области от $m = 1$ до $m = 0$:

$$ds/dp = 728{,}755 - 7{,}492\ p$$

и потому для моногидрата, где $p = 100$, производная равна — 20,4. В то же время от H^2SO^4 до дымящейся серной кислоты

$$\text{VI} \quad s = 18528 + 129\ (p - 100) + 3{,}9\ (p - 100)^2,$$

и следовательно в этой области

$$ds/dp = 129 + 7{,}8\ (p - 100),$$

откуда при $p = 100$ производная равна + 129. Вместе с тем при H^2SO^4 со стороны водной кислоты производная — отрицательна и $=$ $= -20$ и со стороны дымящейся кислоты положительна: $= 129$, т.-е. здесь имеется заметный скачок или разрыв сплошности.

При всех остальных пределах применимости данных кривых скачки или разрывы сплошности производной имеют значительно более низкую численную величину, чем при моногидрате, и тем не менее их нельзя оспаривать, например, кривая III ($C = 9998{,}7$, $A = 61{,}908$, $B = +0{,}3980$), которая удовлетворительно дает удельные веса при всех концентрациях от $m = 6$ до $m = 2$ и однако не приложима при $m = 10$ или вообще при $m > 6$, так как при $m > 6$ ($p = 47{,}57$) производная = 99,77. Согласно кривой II, приложимость которой ограничена $m = 6$, производная при этой концентрации = 90,52. Здесь скачок производной не выше 9,5, тогда как при $H^2SO^4 = 149$.

После того как было доказано наличие разрывов сплошности производной $\frac{ds}{dp}$, нужно было установить число разрывов и их места. Первый и наибольший разрыв $\frac{ds}{dp}$, как выше указано, отвечает без сомнения моногидрату, т.-е. форме соединения, которая должна рассматриваться, как наиболее несомненно определяемая всей совокупностью чисто химических данных. Но и по многим другим физико-механическим соотношениям ясно выделялся моногидрат, например, по величине электропроводности (Кольрауш), по тепловому коэффициенту расширения, способности к кристаллизации и еще по многим свойствам, на которых в этой статье не могу останавливаться.

Второй разрыв сплошности $\frac{ds}{dp}$, который столь мал, что его почти можно признать простым перегибом, отвечает без сомнения бигидрату $H^2SO^4H^2O$, который с химической точки зрения является вторым из возможных гидратов, [1] и лежит в основе многих моногидратированных чрезвычайно устойчивых солей RSO^4H^2O и таким образом имеет вполне определенное и очевидное химическое значение. Вместе с тем он очень легко кристаллизуется и дает прекрасные кристаллы, а в физико-механическом отношении характеризуется, например, высоким модулем расширения, относительным минимумом электропроводности и т. д.

Третий разрыв сплошности дифференциальной производной $\frac{ds}{dp}$ значительно больше предыдущего и отвечает тригидрату $S(OH)^6$. В химическом отношении это наивысший нормальный гидрат в том же смысле, как $C^2(OH)^6$ наивысший гидрат, отвечающий этану C^2H^6 и представляющий собою кристаллическую щавелевую кислоту $C^2H^2O^4 + 2H^2O$. Тем не менее, если его рассматривать самого по себе, то тригидрат $S(OH)^6 = H^2SO^4 + 2H^2O$, поскольку известно, не выделяется способностью к образованию кристаллов, но он характерен тем, что отвечает таким солям, как гипс ($CaSO^4\ 2H^2O$). Он отличается при всех температурах от 0° до 100° наибольшим сжатием при расчете на 100 объемов происходящего раствора, далее наибольшим коли-

[1] Моногидрат SO^3, в котором один кислород заменен двумя гидроксилами $SO^2(OH)^2$, в бигидрате это замещение повторено $SO(OH)^4$, в тригидрате оно доведено до конца $S(OH)^6 = SO^3 + 3H^2O$.

чеством тепла, развиваемым на 100 объемов раствора (Berl. Berichte 1886, стр. 400), наибольшим повышением температуры, которое достижимо при смешении H^2SO^4 с водою, и, наконец, образованием при электролизе (Bourgoin в Fremy «Encyclopédie chimique» II, 193), так что нельзя сомневаться в химической самостоятельности тригидрата. Кроме того дифференциальный коэффициент $\frac{ds}{dp}$ достигает наибольшей абсолютной величины для всех растворов от H^2O до H^2SO^4, а при H^2SO^4 достигает минимума.

Четвертый разрыв сплошности производной $\frac{ds}{dp}$, хотя ее величина не меньше предыдущей, в силу его положения установлен менее твердо, чем все предшествующие, так как наклон прямой $\frac{ds}{dp}$ к осям весьма мало изменяется до и после перегиба, как это видно из знака и из того, что вторая производная до разрыва $= +0{,}3982$, а после него $= 0{,}2035$. Поэтому возможно, что дальнейшее изучение вопроса приведет к изменению положения разрыва. [1] В соответствии с имеющимися наблюдениями вероятнейшее место разрыва отвечает составу $SH^2O^4 \cdot 6H^2O$, который чаще всего встречается в виде солей типа $MSO^4 \cdot 6H^2O$. Ему отвечает содержание 47,57% и удельный вес $0°/4°$ 1,3844. [2]

Пятый разрыв наиболее близок к воде и несомненно существует, так как у воды, т. е. у слабейших растворов $\frac{ds}{dp}$ при возрастании p по всем известным (хорошо совпадающим друг с другом) наблюдениям меньше, а при содержании 5% и выше, как показывает кривая II, производная ds/dp растет параллельно с ростом p. Несомненно, что изменение направления производной $\frac{ds}{dp}$ происходит между $m = 200$ и $m = 100$, и потому я принимаю, что перерыв отвечает $m = 150$ или $p = 3{,}50\%$, и надеюсь в дальнейшем, когда буду достаточно свободен, определить с возможною точностью место разрыва. Вообще я уже давно считал, что слабые растворы наиболее интересны, и уподоблял последние распределенному (по большому пространству) или разъединенному состоянию вещества в парах. Замечательные исследования Вант-Гоффа (Konig. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar B, 21, № 17) сейчас вполне это подтвердили. Таким образом для серной кислоты имеется 6 прямых, дающих величину ds/dp.

От H^2O до $m = 150$; $\frac{ds}{dp} = 76{,}51 - 2{,}650\,p$

„ $m = 150$ до $m = 6$; $\frac{ds}{dp} = 71{,}16 + 0{,}407\,p$

---

[1] То же можно сказать и о следующем пятом разрыве.

[2] Можно с уверенностью утверждать, что рассматриваемый перерыв не отвечает $m = 5$, так как кривая II для этой точки дает уд. вес 1,4261 вместо 1,430, полученного из опыта.

От $m = 6$	до $m = 2$;	$\frac{ds}{dp} = 61{,}90 + 0{,}796\ p$
„ $m = 2$	до $m = 1$;	$\frac{ds}{dp} = 326{,}65 - 2{,}705\ p$
„ $m = 1$	до $m = 0$;	$\frac{ds}{dp} = 728{,}755 - 7{,}942\ p$
H^2SO^4 для дымящейся серной кислоты, содержащей до 110% H^2SO^4,		$\frac{ds}{dp} = -651 + 7{,}8\ p$

Имеющиеся сейчас наблюдения в области дымящейся серной кислоты достаточно обширны и точны, чтобы определить границы приложимости последней прямой, но вероятно, что должен быть перерыв сплошности при пиросерной кислоте $H^2SO^4SO^3$ или $H^2S^2O^7$ ($p = 110{,}11\%$) и что между ним и SO^3 ($p = 122{,}5\%$) должна применяться другая прямая для выражения $\frac{ds}{dp}$.

Три из приведенных производных соответствуют падающим прямым, остальные — восходящим, так как в формуле $\frac{ds}{dp} = A + 2\ Bp$ у трех величин B положительны и у трех остальных отрицательны. В случае соляных растворов имеем например, для NaCl $\frac{ds}{dp}$ в виде восходящей кривой, а для NH^4Cl — в виде нисходящей.

Несмотря на значение, заключающееся в понятии прямолинейности производной $\frac{ds}{dp}$, еще не переходя к исследованию возможного приложения этого понятия к другим растворам, я удовольствуюсь здесь указанием на то, что я давно признавал прямолинейность производной ds/dp только как первое приближение к действительному выражению явлений, происходящих при растворении серной кислоты. Однако я сам уверился в полной приложимости установленного положения, когда от производной $\frac{ds}{dp} = A + 2\ Bp$ перешел к самой кривой второго порядка, $s = C + Ap + Bp^2$, так как оказалось, что величина постоянной C во всех случаях имеет вполне определенные и простые значения. Так для всех растворов с содержанием от 0 до 73,13 процентов ($m = 2$) серной кислоты постоянная C отвечает воде, хотя в этих границах имеются 2 разрыва сплошности $\frac{ds}{dp}$ и применяются три кривых второго порядка, а именно:

I $s = 9998{,}7 + 76{,}51\ p - 1{,}325\ p^2$ (от H^2O до $m = 150$)

II $s = 9998{,}7 + 71{,}16\ p + 0{,}2035\ p^2$ (от $m = 150$ до $m = 6$)

III $s = 9998{,}7 + 61{,}908\ p + 0{,}3980\ p^2$ (от $m = 6$ до $m = 2$).

Следовательно, кривая I пересекается со II и II с III в двух точках при $p = 0$ и при p, определяющем предел приложимости кривой, например, II и III при $p = 0$ и при $p = 47{,}57\%$ ($m = 6$). В виду того,

что этим условием определяются 2 точки кривой, достаточно одного наблюдения для полного определения кривой II порядка. Из того, что например, кривая III пересекает II при $m = 6$, $p = 47{,}57$, где $s = 13844{,}3$ и при $p = 0$, где $s = 9998{,}7$, следует, что для любого p_i, если ему отвечает удельный вес s_i, должно соответствовать

$$\frac{\dfrac{s_i - 9998{,}7}{p_i} - 80{,}84}{p_i - 47{,}57} = B.$$

Если параболическая формула в заданных пределах была бы не точна, но приближенна, то вместо постоянства B получилось бы закономерное возрастание или уменьшение ее при возрастании p. На самом деле изменения B зависят только от ошибок опыта, так как отклонения от средних по величине и знаку изменяются беспорядочно по отношению к средним, например, при сравнении вычисленных и наблюденных величин удельных весов растворов, соответствующих кривой III (см. таблицу вначале). Обозначив чрез Δ разность между наблюденными и полученными s, имеем

$$m = 5 \qquad \frac{100}{30} \qquad \frac{100}{40} \qquad {}^{1}2$$

$$\Delta = -1{,}5 + 0{,}9 - 8{,}3 + 0{,}5$$

Для кривой IV получаем

$$m = 2 \qquad \frac{100}{70} \qquad \frac{100}{90} \qquad 1$$

$$\Delta = +0{,}5 - 7{,}2 + 2{,}3 \qquad 0$$

Этим приемом я убедился, что признание прямолинейности производной соответствует явлениям природы и не как первое приближение, но как закономерность, которая в общем строго соответствует имеющемуся в настоящее время материалу.

Кривые V и VI дают постоянную C, соответствующую удельным весам серной кислоты (18 528), и для кривой IV, являющейся переходной от первых кривых (I, II, III), где C определяется соответственно воде, к двум другим кривым (V и VI), где C определяется соответственно серной кислоте, получилась постоянная $C = 0$.

Таким образом эти три кривые второго порядка, представляющие удельные веса растворов от 73,13% до 110% H^2SO^4, получают следующий вид:

IV $s = 326{,}65\ p - 1{,}3525\ p^2$ (от $m = 2$ до $m = 1$)

V $s = 18528 + 20{,}445\,(100 - p) - 3{,}746\,(100 - p)^2$ (от $m = 1$ до $m = 0$)

VI $s = 18528 + 129\,(p - 100) + 3{,}9\,(p - 100)^2$ (для дымящейся кислоты).

---

[1] В наших таблицах для этого состава (68,53%) имеются только определения Кремерса 1,6103 и Бино 1,610, оба меньше, чем дает III (1,6110), но из данных Кольбе следует, для $p = 68{,}53$ при 0°, $s = 1{,}6121$, т.-е. больше, чем по III.

Если бы мы в основу вышеприведенных соображений и формул положили более точные данные, чем средние результаты опытов, то получили бы и более точные величины коэффициентов A и B, как я получил некоторые изменения величин A и B, использовав специальные данные Паркеса или Юра, Бино или Кольбе, Кремерса или Мариньяка, хотя в общем смысл вещей остался бы тем же, т.-е. производная ds/dp оказалась в границах точности наблюдений прямолинейной, но хотя и не сплошной, но разорванной или ломаной кривой.

Проведенные мною до сих пор исследования дали тот же результат как для серной кислоты, так и для растворов других тел с той лишь разницей, что в силу ограниченной растворимости повидимому на всю область простирается только одна кривая второго порядка или для выражения производной $\frac{ds}{dp}$ нужна лишь одна прямая; мне кажется, что с развитием вышеприведенных соображений вопрос о законе, выражающем зависимость плотности растворов от изменения их состава, станет значительно яснее. Понятно, что иногда для выражения всего явления недостаточны даже очень сложные функции, например, для растворов серной кислоты (Юр, Гросганс, Лангбег, Томсен), тогда как в других случаях достаточно весьма простого выражения для той же функции (Г. Шифф).

С другой стороны, можно по этому пути, предложенному здесь для серной кислоты, с несомненностью показать наличие химических[1] соотношений, которые приводят тела при их растворении к образованию определенных соединений, хотя многие и сейчас рассматривают их как особый физико-механический класс соединений молекул, и таким путем можно согласовать растворы с атомной теорией, если ввести понятия ассоциации и диссоциации, которые по-моему определяют природу растворов.

Добавление

Удельные веса растворов спирта подтвердили еще с большей точностью, чем удельные веса серной кислоты (вероятные ошибки меньше 0,0001), гипотезу, что производные—это функции первого порядка, и позволили установить следующие соединения: $C^2H^6O+12H^2O$, $C^2H^6O+3H^2O$, $3C^2H^6O+H^2O$. Кроме того зависимость второго порядка удельного веса от состава оказалась в пределах температурных границ от —20° (отчасти даже от —40°) до +30° столь же точной, как при 15°.

---

[1] Они характеризуются скачками или разрывами сплошности, что может быть показано и для растворов.

Journal of the Chemical Society, vol. LI, 1887, p. 778—782, Transactions. The Compounds of Ethyl Alcohol with Water. Перевод В. Курбатова.

СОЕДИНЕНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА С ВОДОЙ

Великое учение Дальтона об атомном строении вещества до сих пор еще не прилагалось к объяснению явлений растворения, и, несмотря на многие замечательные исследования в этой области, еще не определены представления химиков о соотношении между обычными случаями соединения и явлениями растворения. Однако роль растворов в явлениях природы, в лабораторных исследованиях и в производствах столь значительна, что полнота наших химических знаний страдает от отсутствия ясности в учении о растворах.

В сообщении о результатах части моих исследований я ограничусь специальным случаем растворов этилового спирта в воде, главным образом потому, что среди прочих растворов смеси спирта и воды наиболее полно изучены и особенно по отношению к зависимости изменения удельного веса от соотношения между спиртом (и водою). Требования практики привели к весьма точным исследованиям этого вопроса, и со времени Джильпина до нашей эпохи непрерывно возра-

Таблица I

Проценты по весу спирта p	Удельн. вес в пустоте при 15° Ц, принимая воду при 4° = 10 000 и при 15° = 9991,6 s	Проценты по весу спирта p	Удельный вес в пустоте при 15° Ц, принимая воду при 4° Ц = 10 000 и при 15° = 9991,6 s
5	9904,1	55	9067,4
10	9831,2	60	8953,8
15	9768,4	65	8838,6
20	9707,9	70	8719,5
25	9644,3	75	8601,4
30	9570,3	80	8479,8
35	9484,5	85	8354,8
40	9389,6	90	8225,0
45	9287,8	95	8086,9
50	9179,0	100	7936,6

стало количество точных данных, что позволило составить правильное представление. Собрав все доступные нам данные, я составил следующую таблицу (I) наиболее надежных результатов.

Интересно отметить, что по введении всех необходимых поправок данные, установленные разными наблюдателями, оказываются весьма близкими друг к другу, если принять во внимание лишь наиболее достоверные наблюдения. Например, для 50% раствора спирта получено:

Таблица II

Джильпин	1792	9187,0
Гей-Люссак	1824	9182,0
Фоунс	1847	9180,0
Дринкуотер	1848	9178,8
Баумхауер	1860	9180,0
Менделеев	1865	9179,7
Дюпрэ и Пэж	1869	9178,5
Сквибб	1884	9178,0

В вышеприведенной таблице удельных весов наибольшая ошибка не превосходит 0,0002 и только в немногих случаях достигает 0,0003.

Ни один из растворов, кроме спирта, и ни одно из других свойств не изучены с такой степенью точности, а сверх того можно получить растворы во всех пропорциях, и потому пример, приводимый мною, является типичным.

Не описывая методов, которые привели меня к моим воззрениям на природу растворов (часть предварительных исследований этого вопроса опубликована мною в Журнале Русского Химического Общества и Zeitschrift für physikalische Chemie профессора Оствальда), я снова хочу установить гипотезу, соответствующую природе растворов.

Растворы следует рассматривать, как точно определенные атомные химические соединения при температурах выше температуры их диссоциации. Определенные химические вещества могут образовываться или разлагаться при температуре выше начала их диссоциации; то же явление происходит в растворах; при обычной температуре они (соединения) могут и образовываться, и распадаться. Мало того, равновесие между количеством определенного соединения и продуктами его диссоциации определяется законами химического равновесия, которые требуют соотношений между одинаковыми объемами и зависимостью от массы составляющих активных частей. Однако, если вышевысказанная гипотеза о растворах справедлива, то сравнения нужно вести в равных объемах. Удельные веса — веса равных объемов, а тем более нужно ожидать, что удельные веса растворов зависят от соотношения, в котором находятся активные вещества. Поэтому выражение удельного веса s, как функции процентного состава p, должно быть параболой второго порядка:

$$s = N\ (p \pm a)\ (100 - p \mp a),$$

или может быть представлено общей формулой:

$$s = C + Ap + Bp^2.$$

Следует ожидать, что между двумя определенными соединениями, существующими в растворах, производная $\frac{ds}{dp}$ будет прямолинейной функцией p

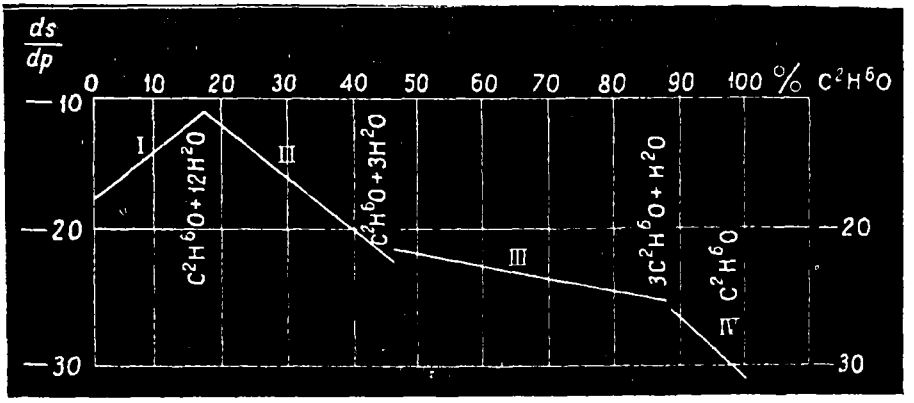
$$\frac{ds}{ap} = A + 2Bp.$$

Этот вывод следует, во-первых, проверить на опыте, и во-вторых, он может дать средства для доказательства, что в растворах имеются определенные соединения.

Прилагая этот прием к растворам H^2O и C^2H^6O, находим, что существует три определенных химических соединения:

$C^2H^6O + 12H^2O = 17{,}56\%$ спирта
$C^2H^6O + 3H^2O = 46{,}00\%$ „
$3C^2H^6O + H^2O = 88{,}46\%$ „

Прямолинейная зависимость производной $\frac{ds}{dp}$ ясна из следующей диаграммы:



Для парабол, представляющих удельные веса при 15° Ц., вычисляются формулы:

$$\text{I}\quad s = 9991{,}6 - 17{,}99p + 0{,}1958p^2 \quad \begin{cases} 9991{,}6 \\ 9736{,}1 \end{cases}$$

$$\text{II}\quad s = 9868{,}4 - 4{,}0975p - 0{,}1958p^2 \quad \begin{cases} 9736{,}1 \\ 9265{,}6 \end{cases}$$

$$\text{III}\quad s = 10166{,}6 - 17{,}545p - 0{,}0443p^2 \quad \begin{cases} 9265{,}6 \\ 8267{,}4 \end{cases}$$

$$\text{IV}\quad s = 9074{,}9 - 8{,}192p - 0{,}1958p^2 \quad \begin{cases} 8267{,}4 \\ 7936{,}1 \end{cases}$$

При изменении температуры изменяются постоянные (в формулах) парабол, но для температур между — 30° и + 40°, для которых имеются точные наблюдения, приложимость параболической формулы, как она есть, точна при 15°, и для этой температуры приведен

пример в табл. III, имеющей наибольшую протяженность. Разница между вычисленными и наблюденными величинами ни разу не превосходит возможной ошибки опыта, как показывает следующая таблица

Таблица III

Проценты спирта	Опытные данные Удельный вес	Вычисленные величины Удельный вес
50	9179,0	9178,11
55	9067,4	9067,3
60	8953,8	8954,1
65	8838,6	8838,6
70	8719,5	8721,0
75	8601,4	8601,1
80	8479,8	8479,0
85	8354,8	8358,7

Гипотеза, утверждающая прямолинейный характер производной $\frac{ds}{dp}$, таким образом доказана не только для растворов сотни различных солей, но и для растворов H^2SO^4, NH^3 и HCl и других подобных веществ, и до сих пор мне не пришлось встретить ни одного раствора, представляющего исключение.

В виду того, что основой моей гипотезы является идея о диссоциации определенных соединений, существующих в растворе, я намерен детально исследовать растворы при низких температурах и надеюсь получить определенные соединения в твердом состоянии и объяснить соотношение твердых соединений, наблюденных мною в 1868 г. и после Гутри, который назвал их криогидратами. Пока я произвел несколько опытов в этом направлении, при чем мне помогал Тищенко. Например, мы получили определенное соединение $C^2H^6O + 12H^2O$ в твердом состоянии при —17° и определенное соединение $C^2H^6O + 3H^2O$ в виде кристаллов при температуре, которая достигается при смешении твердой углекислоты и эфира.

Основные положения моих исследований, т.-е., во-первых, прямолинейный характер $\frac{ds}{dp}$, а во-вторых, существование в растворах определенных соединений я развил в монографии, в которой я стараюсь, поскольку возможно, ясно отделить часть теории, не вызывающей сомнений, от гипотетической части, которая еще требует проверки и дополнений.

Я не считаю мои исследования окончательно завершенными, но решаюсь представить их научному обществу, как этапы дороги, ведущей к выяснению теории растворения в свете представлений Дальтона вместе с современными представлениями, принимающими во внимание диссоциацию и динамическое равновесие молекул, к которым я прилагаю термин «ассоциация».

Основы Химии, 5-е издание, 1889 г. Главы I, VI, X, XI, XII, XIII, XIV, XVI, XX.

ВЫПИСКИ ИЗ 5-го ИЗДАНИЯ ОСНОВ ХИМИИ

Во втором, третьем и четвертом изданиях Д. И. мало изменял статьи, относящиеся к вопросу о растворах. Пятое издание явилось переломным, потому что Д. И. писал его после открытия галлия и особенно после открытия и подробного исследования кремния. Это издание получило новый формат с переносом мелкого шрифта в примечания.
Из этого издания сделаны выписки:

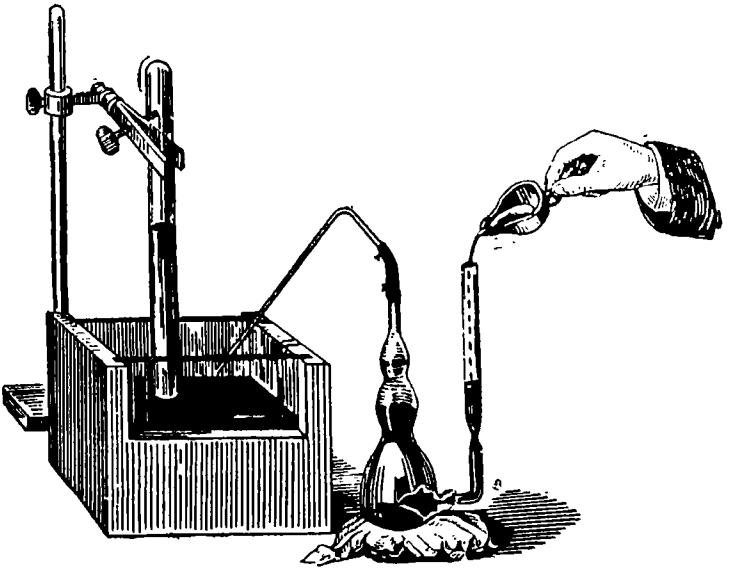
1)	Гл. I стр. 46— 85	О водных растворах, в виду введения нового материала.
2)	Гл. VI стр. 201—202	О составе постоянно кипящей смеси азотной к-ты и воды, где высказывается предположение, что состав соединения не равен составу наиболее низко кипящего раствора при давл. 1 атм.
3)	Гл. X стр. 312—313	О растворах NaCl.
4)	Гл. X стр. 330—332	О растворах хлористого водорода
5)	Гл. XI стр. 358	О кристаллогидратах HF.
6)	Гл. XI стр. 370	О кристаллогидратах HJO^3.
7)	Гл. XII стр. 374—375	Растворы и кристаллогидраты Na^2SO^4.
8)	Гл. XII стр. 383	О растворах NaOH.
9)	Гл. XIII стр. 402	Кристаллизация KNO^3 и его смесей с $NaNO^3$.
10)	Гл. XIV стр. 433 - 435	Двойные аммонийномагниевые соли и двойные натриевомагниевые соли.
11)	Гл. XIV стр. 441—442	Кристаллогидраты $CaCO^3$
12)	Гл. XIV стр. 443—444	Растворы и кристаллогидраты $CaCl^2$.
13)	Гл. XVI стр. 487—488	Амальгамы.
14)	Гл. XX стр. 620—625	Гидраты серной кислоты.

Глава I. О воде и ее соединениях

Стр. 46—85

Мы рассмотрим **водяные растворы** с некоторою подробностью, потому, между прочим, что в земле и в воде, в растениях и в животных, в химической практике и на заводах постоянно образуются растворы и эти растворы играют важную роль в химических превращениях, всюду происходящих не только потому, что вода всюду встречается,

но и потому, главное, что тело, перешедшее в раствор, представляет наилучшие условия для хода химических превращений. Для них нужна подвижность частей, полное прикосновение. Твердое тело приобретает в растворе подвижность частей, газ теряет упругость и оттого в растворах нередко совершаются такие реакции, какие в отдельном виде не идут. Притом, распределившись в воде, вещества очевидно разрыхляются (с ними совершается дисгрегация, как гово-



Способ перевода газа в цилиндр со ртутью, погруженный открытым концом в ртуть, налитую в ящик (ванну) с двумя стеклянными стенками. Направо виден прибор, содержащий газ. Верхний конец его снабжен трубочкой, идущей под колокол. Нижняя часть сосуда сообщается с восходящей трубкой. Если в нее наливать ртуть, то давление газа в приборе увеличится, и он, чрез газопроводную трубку, перейдет в цилиндр и займет место в верхней его части, где его можно измерить и привести в прикосновение с поглотителем, например, растворить в воде.

рят), то-есть уподобляются газам и приобретают подвижность частей. Все это заставляет обращать при описании свойств тел весьма большое внимание на отношение их к воде, как растворяющей жидкости.

Всякому известно, что вода растворяет многие вещества. Соль, сахар, спирт и множество других тел, растворяясь в воде, образуют с нею однородную жидкость. Чтобы ясно видеть (демонстрировать) растворимость газов в воде, должно взять газ, представляющий большой коэффициент растворимости, например, аммиачный, и ввести его в колокол (или цилиндр, как на прилож. рис.), сперва напол-

ненный ртутью и стоящий в ртутной ванне. Если затем впустить в цилиндр воды, то ртуть будет подниматься, потому что вода растворяет аммиачный газ. Если столб поднимаемой ртути ниже барометра и количество воды достаточно для растворения газа, то весь газ поглотится водою. Чтобы ввести в цилиндр воду, употребляют стеклянную пипетку, изображенную на стр. 161 [в выписках из 1 изд.] .Загнутый нижний конец ее вставляют в воду и всасывают воздух из верхнего конца. Когда вода наполнит пипетку, верхний конец ее запирают пальцем, а нижний вводят в ртуть ванны так, чтобы загнутый конец был в отверстии цилиндра. Тогда, от вдувания воздуха в пипетку, вода из нее будет выходить в цилиндр и поднимется по своей легкости на поверхность ртути. Для такого газа, как аммиак, можно демонстрировать растворимость, наполнив склянку аммиаком, заткнуть ее пробкой с трубкою и погрузив конец трубки в воду. Когда часть воды взойдет в склянку (чтобы это случилось скоро, склянку предварительно можно нагреть), вода будет бить внутри склянки фонтаном. В подъеме ртути, равно как и в образовании фонтана, видно ясное и значительное сродство воды к аммиачному газу, и становится очевидною сила, действующая при растворении. Подобно тому, как для однородного смешения (диффузии) газов между собою, так и для растворения требуется известное время, зависящее не только от поверхности соприкасающихся веществ, но и от их природы. Это видно из опыта. В высокие сосуды наливают приготовленные уже растворы разных веществ, более тяжелых чем вода, например, соли и сахара. Поверх раствора в каждый сосуд наливают чистую воду столь осторожно, чрез воронку, чтобы не возмутить нижнего слоя, и оставляют сосуды в покое. По различию в показателях преломления будет видна граница воды и влитого раствора. Несмотря на то, что взятые растворы тяжелее воды, спустя некоторое время произойдет в покое полное смешение. Гей-Люссак убедился в этом особым опытом, произведенным в подземельях, находящихся под парижскою астрономическою обсерваториею. Они известны, как место, где сделано много интересных исследований, потому что, находясь глубоко в земле, они имеют весьма равномерную температуру во весь год и не меняют ее в сутки, а это нужно было в опыте над диффузиею растворов для того, чтобы не могло родиться сомнения в их результате при дневной перемене температуры (опыт длится несколько месяцев), вследствие которой должны в жидкости происходить токи, могущие перемешивать слои жидкости. Несмотря на эту равномерность температуры, растворенное тело, современем, поднимается в воду и равномерно распределяется в ней, показывая, что между водою и растворенным телом есть свой специальный род притяжения или стремление к взаимному проникновению, в противность действию тяжести. Притом это стремление или скорость диффузии для соли и сахара, равно как и для разных других тел, весьма неодинаково. Следовательно, при растворении действует особая сила — как в настоящих химических соединениях, и растворение обусловливается особым родом движения (химическою энергиею вещества), свойственным растворяющемуся

телу и растворителю. Опыты, подобные вышеописанному, делал Грем с различными веществами и показал, **что скорость диффузии растворов** [17] в воде весьма неодинакова, то есть, что равномерное распределение (при полном покое и при таком распределении слоев, чтобы равномерность достигалась при борьбе с тяжестью) вещества в растворяющей воде достигается при различных растворах в различное время. Грем сравнивает способность диффузии с летучестью. Есть тела, легко диффундирующие и трудно, как есть более или менее летучие тела. В стакан вливается 700 куб. сант. воды и потом на дно осторожно, чрез сифон (пипетку), вливается 100 куб. сант. раствора, содержащего 10 граммов вещества. Получится два слоя. Спустя несколько дней, снимается последовательно, сверху вниз, по 50 куб. сант. раствора, и производится испытание количества растворенного вещества в разных слоях. Так поваренная соль, чрез 14 дней, дала следующие содержания (в миллиграммах) соли в разных слоях, начиная сверху: 104, 120, 126, 198, 267, 340, 429, 535, 654, 766, 881, 991, 1090, 1187, а в остатке 2266, тогда как белок в то же время в 7-ми верхних слоях дал лишь весьма малые содержания, а начиная с 8-го слоя: 10, 15, 47, 113, 343, 855, 1892, а в остатке 6725 миллиграммов. Таким образом, диффузия раствора зависит от времени и природы вещества, что и может служить не только для понимания явлений растворения, но и для отличия тел друг от друга. Грем показал, что тела, быстро диффундирующие чрез жидкости, способны скоро проникать чрез перепонки и кристаллизоваться, а тела, медленно диффундирующие, не кристаллизуются, суть **коллоиды**, то есть подобны клею, медленно проникают чрез перепонки [18] и способны давать свои студени, то есть являться в нерастворимых состояниях.

---

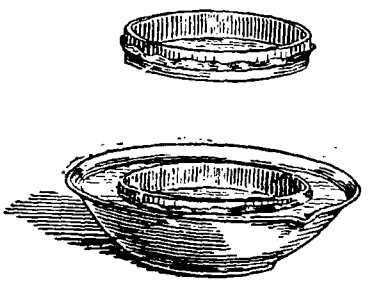
[17] Исследования Грема, Фикка, Нернста и друг. показали, что количество растворенного вещества, передающееся (восходящее) от слоя к слою в вертикальном цилиндрическом сосуде, пропорционально не только времени и величине поперечного сечения цилиндра, но и содержанию растворенного в слое вещества, так что каждому растворенному веществу отвечает свой коэффициент диффузии. Причину диффузии растворов должно считать, в сущности, прежде всего такою же, как и причину диффузии газов, то-есть зависящею от движения, свойственного частицам, но здесь, по всей вероятности, играют свою роль и те чисто химические, хотя и мало развитые силы, которые влекут растворенные вещества к образованию определенных соединений с водою.

[18] Скорость диффузии, равно как и скорость проникновения чрез перепонки или **диализа** (играющего большую роль в жизни организмов и в технике) изменяется, судя по исследованиям Грема, особенно резко при переходе от таких кристаллизующихся веществ, как большинство солей и кислот, к веществам способным давать студени, подобные тем, какие образует обыкновенный клей (colla, желатина). Первые диффундируют в растворах и чрез перепонки гораздо быстрее вторых, и Грем, поэтому, отличает **кристаллоиды**, скоро диффундирующие, от **коллоидов**, диффундирующих медленно. Разламывая (твердые) коллоиды на куски, мы замечаем в них отсутствие спайности, т. е. пластинчатого сложения. Излом таких тел подобен излому кусков клея и стекла. Он носит название раковистого излома. К коллоидам относятся все почти вещества, из которых состоят тела животных и растения; по этой-то причине, по крайней мере отчасти, растения и животные имеют столь разнообразные формы, не имеющие ничего сходного с кристаллическими формами большинства минеральных тел. В организмах, то-есть в животных и растениях, коллоидные твердые тела, обыкновенно пропитанные водою,

Когда растворение хотят ускорить, судя по опыту и вследствие вышесказанного, необходимо производить перемешивание, взбалтывание или тому подобное механическое движение, заставляющее образовавшийся около взятого тела раствор подниматься вверх, если раствор тяжелее воды. Но раз произошел раствор равномерный, сколько бы тяжело ни было растворенное тело, как бы долго ни сохранялся покой, — равномерность сохранится, если температура будет равно-

---

принимают формы совершенно особые: клеток, зернышек, волокон, слизистых бесформенных масс и тому подобные, отличные от форм, принимаемых кристаллическими телами. Когда коллоиды выделяются из растворов или из расплавленного состояния, то они представляют вид, однородный с тою жидкостью, из которой образовались. Лучшим примером этого может служить стекло. Коллоиды отличаются от кристаллоидов не только отсутствием кристаллических форм, но и многими другими свойствами, позволяющими ясно различать оба эти рода твердых тел, как это показал упомянутый английский ученый Грем (Graham). Все почти коллоиды способны, при тех или других условиях, переходить из состояния растворимого в нерастворимое в воде. Лучшим примером тому может служить яичный белок (альбумин или белковина) в сыром растворимом виде и в виде крутых яиц, то есть, так называемый свернувшийся белок, в воде нерастворимый. Большинство коллоидов при этом переходе в нерастворимый вид в присутствии воды дают вещества студенистого вида, который известен каждому по свойствам крахмального клейстера, застывшего клея, желе и студени. Действительно рыбий или простой столярный (шубный) клей, размоченный в холодной воде, разбухает в студень, нерастворимую в воде. Если ее нагреть, то она расплывается, растворяется тогда в воде, но после остывания снова делается студенью, нерастворимою в воде. Одно из свойств коллоидов, позволяющее отделять их от кристаллоидов, состоит в том, что первые очень медленно проникают чрез перепонки, тогда как вторые проникают быстро. Чтобы убедиться в этом, берут цилиндр, открытый с двух сторон, и нижнюю часть его обтягивают пузырем, родовой перепонкой (amnion), растительным пергаментом (неклееною бумагою, обработанною в течение 2—3 минут холодной смесью купоросного масла с $^1/_2$ объемом воды и потом промытою) или др. перепончатым телом. (Все такие тела представляют коллоиды в нерастворимом виде). Обвязать необходимо плотно и следить, чтобы никаких отверстий не осталось. Такой сосуд с перепончатой оболочкой называется **диализатором**, а самое разделение коллоидов от кристаллоидов помощью такой перегонки — **диализом**. В диализатор наливают водный раствор кристаллоида или коллоида или их смесь и опускают диализатор в сосуд с водою, так чтобы перепонка снизу была покрыта водою. Тогда, в течение некоторого времени, кристаллоиды переходят в воду, проникают перепонку, а коллоиды, если и совершают этот переход, то несравненно медленнее. Кристаллоид переходит в воду, конечно, до тех пор, пока содержание его в воде не будет одно и то же по обе стороны перепонки. Заменяя внешнюю воду новою, можно выделить из диализатора новое количество кристаллоида. В то время, когда тела этого рода совершенно пройдут перепонку, коллоиды почти совершенно остаются в диализаторе, а потому диализом можно разделить тела этих двух родов, находящиеся вместе в растворе. Изучение свойств коллоидальных тел и явлений проникновения их чрез перепонки должно многое уяснить в отношении к явлениям, происходящим в организмах.



Диализатор. Прибор для отделения тел, просачивающихся чрез перепонки, от тел непросачивающихся. Описание в тексте.

мерна, что вновь указывает на присутствие силы, удерживающей вместе частицы растворенного тела и растворителя [19].

---

[19] Образование растворов может рассматриваться с двух сторон: с физической и химической, и в растворах виднее, чем в каких-либо других частях химии, что эти стороны естествознания сближены между собою теснейшим образом. С одной стороны растворы составляют особый вид физико-механического проникновения разнородных тел и сопоставление частиц растворенного тела и растворителя, подобное тому сопоставлению, какое представляется в однородных телах. С этой стороны, диффузия растворов будет совершенно подобна диффузии газов, с тем только различием, что строение и запас энергии у газов иные, чем у жидкостей, и трение, сравнительно малое в газах, значительно в жидкостях. Проникновение растворенного тела в воду тогда уподобляется испарению и растворение—парообразованию. Еще Грем ясно выражал это подобие. В последние годы голландский ученый Вант-Гофф (I. H. Van't Hoff) развил этот взгляд на растворы с большою подробностью, показав (в мемуаре, помещенном в записках Шведской Академии Наук, часть 21, № 17: Lois de l'equilibre chimique dans l'etat dilué, gazeux ou dissous. 1886), что в разбавленных растворах *осмотическое давление* следует тем же законам (Бойль-Мариотта, Гей-Люссака и Авогадро-Жерара), как в газах. Осмотическое давление растворенных в воде веществ определяется при помощи перепонок, пропускающих воду, но не пропускающих растворенные в ней вещества. Таким свойством обладают животные протопласматические перепонки и скважистые тела, покрытые аморфными осадками, например, таким, который получается от действия медного купороса на железисто-синеродистый калий. (Пфеффер, Траубе). Если в таком сосуде поместить, например, однопроцентный раствор сахара и, закрыв его герметически, поместить в воду, то он при 6°, проникая чрез стенки, увеличит давление на 504 мм ртутного столба. Если же искусственно увеличить давление внутри сосуда, то вода из него будет выделяться чрез стенки. Таким образом определяемое осмотическое давление (наблюдение Пфеффера и Де Вриса) в слабых растворах оказалось следующим тем самым законам, каким следует давление газов, напр., при увеличении количества соли (в данном объеме) в два или *n* раз давление возрастает в 2 или *n* раз. Одно из крайних следствий подобия осмотического давления с газовым состоит в том, что концентрация равномерного раствора изменяется при местном его нагревании или охлаждении. Соре (1881) действительно наблюдал, что раствор медного купороса, содержащий при 20° 17 ч. соли, после долгого нагревания верхней части трубки до 80°, содержал в ней только 14 ч. соли. Рассматриваемую, очень подробно ныне разрабатываемую сторону растворения можно назвать *физическою*. Другая сторона растворения есть чисто *химическая*, потому что растворение происходит не со всякою парою тел, требует между ними специального, особого притяжения или сродства. Пар или газ проникает во всякий другой, а соль, растворяющаяся в воде, может не растворяться в спирте и не растворяется нисколько во ртути. Считая растворение проявлением химических сил (и химической энергии), должно признать, что они развиты здесь в столь слабой мере, что определенные соединения (то-есть составленные по законам кратных отношений), образующиеся между водою и растворенным телом, диссоциируют даже при обыкновенной температуре, образуя гомогенную систему, то-есть такую, в которой как соединение, так и продукты, на которые оно распадается (вода и водное соединение), находятся в жидком виде. Главная трудность понимания растворов зависит от того, что механической теории строения жидкостей поныне не существует в такой мере развития, какую имеет теория газов, растворы же суть жидкости. Представление о растворах, как о жидких диссоциированных определенных химических соединениях, опирается на то: 1) что существующие некоторые, несомненно определенные твердые кристаллические соединения (например, $H^2SO^4H^2O$. или NaCl $10H^2O$, или $CaCl^26H^2O$ и т. п.) плавятся при некотором повышении температуры и тогда образуют настоящие растворы, 2) что сплавы металлов в жидком виде суть настоящие растворы, а при охлаждении они дают часто совершенно явственные определенные кристаллические соединения, которые познаются и по свойствам сплавов, 3) что между растворителем и растворенным телом, во множестве случаев, образуются несомненно многие определенные соединения, чему примером служат

При обсуждении растворения, кроме понятия о диффузии, необходимо другое основное понятие, а именно **о насыщении растворов.**

Подобно тому, как влажный воздух можно разбавить каким угодно количеством сухого воздуха, — растворяющей жидкости можно взять неопределенно большое количество, и все-таки получится равномерный раствор. Но нельзя при известной температуре в известный объем воздуха ввести более определенного количества водяного пара. Избыток, превышающий насыщение, остается в жидком виде [20]. Та-

---

соединения с кристаллизационною водою, 4) что физические свойства растворов, а особенно удельный их вес (свойство очень точно наблюдаемое) изменяются с переменою состава именно так, как того требует образование между водою и растворенным в ней телом одного или нескольких определенных, но диссоциирующих соединений. Так, например, прибавляя к дымящей серной кислоте воды, замечается уменьшение плотности, пока не достигается определенный состав H^2SO^4 или $SO^3 + H^2O$, а затем уд. вес возрастает, хотя потом опять при дальнейшем разбавлении водою падает. Притом (Менделеев, Исследование водных растворов по удельному весу, 1887) приращение удельного веса (ds) с возрастанием (dp) процентного содержания растворенного вещества, во всех хорошо известных растворах, изменяется в зависимости от процентного содержания растворенного вещества так, что получается прямолинейная зависимость (т. е. производная $\frac{ds}{dp} = A + Bp$) между пределами определенных соединений, которые должно признать в растворах, как это и должно ожидать, допустив гипотезу диссоциации. Так, напр., от H^2SO^4 до $H^2SO^4 + H^2O$ (эти оба тела существуют как определенные соединения в отдельности) частное $ds/dp = 0{,}0729—0{,}000749\ p$ (где p есть процентное содержание H^2SO^4). Для спирта C^2H^6O, водные растворы которого исследованы точнее всех других, должно признать в растворах три определенные соединения: $C^2H^6O + 12H^2O$, $C^2H^6O + 3H^2O$ и $3C^2H^6O + H^2O$.

Две указанные стороны растворения и гипотезы, до сих пор приложенные к рассмотрению растворов, хотя имеют отчасти различные исходные точки, но без всякого сомнения современем, по всей вероятности, приведут к общей теории растворов, потому что одни общие законы управляют как физическими, так и химическими явлениями, потому что лишь от свойств и движений атомов, определяющих химические взаимодействия, зависят свойства и движения частиц, составленных из атомов и определяющих физические соотношения. Подробности вопросов, касающихся теории растворов, должно ныне искать в специальных исследованиях и сочинениях по теоретической (физической) химии, потому что этот предмет составляет один из интересов текущей эпохи развития нашей науки. Разрабатывая преимущественно химическую сторону растворов, с своей стороны, я считаю необходимым согласовать обе стороны дела, что кажется мне тем более возможным, что физическая сторона ограничивается лишь одними слабыми растворами, а химическая занимается преимущественно крепкими растворами.

[20] Сопоставление действующих друг на друга (физически или химически) тел, взятых в различных состояниях, например, одни в твердом, другие в жидком или газообразном виде, носит название гетерогенной системы. Системы этого рода до сих пор одни подлежат подробному разбору в смысле механической теории тепла. Сами же растворы (не насыщенные) представляют жидкие гомогенные системы, до сих пор трудно поддающиеся расследованию.

В примере ограниченного растворения жидкостей в жидкостях ясно видна **разность растворителя** от **растворенного тела**. Первого (то есть растворителя) можно прибавить беспредельно много, и все же раствор всегда получится равномерный, а растворенного тела можно взять только определенную насыщением пропорцию. Возьмем воду и обыкновенный (серный) эфир, входящий в состав гофманских капель. Взболтав эфир в воде, замечается, что часть прилитой жидкости растворяется в воде и образует раствор. Если эфира взято будет столько, что он насытит воду, а часть его останется нерастворенною, то в этой оставшейся части будет, как в растворителе, распределяться вода и образовать также насыщенный раствор воды

ково же отношение воды к растворенным в ней телам. В данном количестве воды, при известной температуре, нельзя растворить более определенного количества вещества; избыток не соединяется с водою. Как воздух или газ насыщается паром, так *вода насыщается* растворенным в ней веществом. Если к раствору, насыщенному данным веществом, прибавить его избыток, то оно сохранит свое первоначальное состояние, не распустится в воде. Количество вещества (объемное ли, как для газов, или весовое, как для твердых и жидких тел), способное насыщать 100 частей воды, называют **коэффициентом растворимости** или **растворимостью**. В 100 граммах воды при 15° может раствориться не более 35,86 грамма поваренной соли. Следовательно, ее растворимость при 15° равна 35,86 [21]. Весьма важно обратить внимание

во взятом эфире. Таким образом, получатся два насыщенных раствора. Один раствор будет содержать эфир, растворенный в воде, а другой будет содержать воду, растворенную в эфире. Эти два раствора расположатся в двух слоях, смотря по своей плотности; эфирный раствор воды будет наверху, как более легкий, чем вода, а водяной раствор эфира будет внизу. Если верхний эфирный раствор слить, то к нему можно прибавить любое количество эфира, значит в этом растворе растворяющим веществом служит эфир. Если к нему прибавить воды, вода больше не будет растворяться в нем, значит вода насыщает эфир: здесь вода растворенное тело. Если поступить точно так же с нижним слоем, то мы узнаем, что в нижнем слое вода служит растворителем, а эфир—растворенным телом. Употребляя различное количество эфира и воды, можно легко узнать степень растворимости эфира в воде и воды в эфире. Так, например, в этом частном случае оказывается, что, приблизительно, вода растворяет $^1/_{10}$ своего объема эфира, и эфир растворяет очень немного воды. Представим себе, что прилитая жидкость будет в значительной мере растворять воду, и вода в значительной мере растворять прилитую жидкость. Например, представим себе, что для насыщения потребовалось на 100 частей воды 80 частей жидкости и что для насыщения 100 частей жидкости потребовалось бы 125 частей воды. Что бы тогда произошло, если бы жидкость прилить к воде? Два слоя не существовали бы, потому что насыщенные растворы представляли бы сходство между собою, а потому они смешивались бы во всех пропорциях. Действительно: в насыщенном водяном растворе на 1 ч. воды было бы 0,8 взятой жидкости, а в растворе воды в этой жидкости было бы при насыщении на 0,8 частей жидкости 1 ч. воды. Раздельной черты между слоями не существовало бы, и жидкости, значит, смешались бы во всех пропорциях. Следовательно, этот последний случай представляет такое явление, в котором жидкости представляют значительные коэффициенты растворимости друг в друге, но какой коэффициент растворимости в этом случае существует, сказать нельзя, потому что нельзя иметь насыщенного раствора.

[21] Чтобы узнать растворимость или коэффициент ее, поступают различно. Или приготовляют заведомо (то-есть с явным избытком растворяемого тела) насыщенный при данной температуре раствор и в нем определяют количество воды (испарением, сушением или др. способами) и растворенного тела. Или, как это делается для газов, берут определенные количества воды и растворяющегося тела и определяют количество нерастворенного остатка.

Для определения растворимости газов в воде употребляется прибор, изображенный на прилагаемом рисунке, называемый **абсорбциометром** [см. рис. на стр. 164 в выписках из 1 изд.]. Он состоит из железной оправы или подставки *f*, наверху которой положено каучуковое кольцо. На это кольцо ставится широкая стеклянная трубка и прижимается сверху кольцом *h* и винтами *ii*. После этого привинчивания трубка плотно держится на подставке.

В нижнюю часть подставки проходит кран *r*, сообщающийся с воронкою *r*. Чрез эту воронку можно приливать внутрь широкой трубы ртуть, и потому краны этой воронки делаются стальные (медные изменяются от ртути). На верхнем кольце *h* находится крышка *p*, которая может быть плотно надавлена на широкую трубку

и чрез это может запирать последнюю совершенно герметически, при помощи резинового кольца. Трубку *rr* можно сделать произвольно большой величины и чрез это, приливая ртуть в воронку, можно увеличивать величину столба ртути, производящего давление внутрь прибора. Выпуская же чрез кран *r* ртуть, можно уменьшить по произволу давление. Весь этот снаряд служит для помещения измерительной трубки *e*, содержащей газ и жидкость, служащую для растворения. Эта трубка *e* снабжена делениями на миллиметры для определения давления, и притом она калибрирована по емкости, так что можно легко судить, по уровню жидкости в этой трубке, о числе объемов, занимаемых и газом, и жидкостью, служащею для растворения. Всю эту трубку легко вынимать из снаряда. Направо от фигуры обозначена нижняя часть этой трубки, когда она вынута из прибора. Здесь видно, что на нижнем конце этой трубки находится винтовой нарез *b*, входящий в гайку *a*. Нижняя поверхность гайки *a* покрыта каучуком так, что, навинчивая трубку, можно придавить нижний конец ее к каучуку и тем совершенно герметически закрыть всю трубку, верхний конец которой запаян. На гайке *a* находятся выдающиеся полосы *cc*, а в подножке прибора *f* имеются соответственные вырезки, так что когда завинченную трубку вставляют в ножку, выступы приходятся в вырезки, находящиеся в подножке *f*. Это приспособление делают для того, чтобы дать возможность завинченную трубку поставить в подножку. Поставив на подножку завинченный прибор, наставляют тогда внешнюю широкую трубку, наливают в пространство между внутреннею и внешнею трубками ртуть и воду и тогда сообщают внутреннюю часть трубки *e* с ртутью, помещающеюся между внутреннею и наружною трубками. Такое сообщение делается или посредством повертывания внутренней трубки *e*, или с помощью ключа, вращающего гайку *a* чрез дно части *f*. Наполнение газом и введение жидкости производят следующим образом: внутреннюю трубку *e* вынимают из прибора, наполняют ртутью и вводят газ, назначаемый для поглощения. Тогда измеряют объем впущенного газа, наблюдая температуру и давление, под которыми находится газ, и вычисляя, посредством этих данных, какой объем занимает газ при давлении 760 миллиметров и при 0°, затем впускают определенный объем воды. Для этого берут воду, прокипяченную и тем совершенно лишенную растворенного в ней воздуха. Тогда трубку затворяют, ввинчивая ее и нажимая на каучуковую пластинку нижний ее край. После этого трубку *e* вставляют в оправу *f*, наливают между стенками ртуть и воду, отворяют затем внутреннюю трубку чрез повертывание, запирают наружную трубку крышкою *p* и весь прибор оставляют на некоторое время, чтобы внутренний колокол и газ приняли температуру наружной воды, которую узнают по термометру *k*, привязанному к трубке и помещенному в воду. Затем вновь запирают внутреннюю трубку через повертывание в гайке, запирают крышку *p* и весь прибор взбалтывают для того, чтобы содержащийся в трубке *e* газ вполне насытил воду. После нескольких взбалтываний трубку опять открывают чрез повертывание, оставляют на некоторое время, запирают и снова взбалтывают, повторяя это до тех пор, пока, после нового взбалтывания, объем не будет уменьшаться, значит, насыщение произошло. Тогда наблюдают температуру, высоту ртути во внутренней трубке и верхнюю поверхность воды в ней же, а также и уровень ртути и воды в наружном сосуде. Все эти данные необходимы для того, чтобы вычислить то давление, под которым происходит растворение, и тот объем газа, который остался после растворения, а также и количество воды, служившей для растворения. Изменяя температуру наружной воды, можно узнать количество газа, растворяющегося при разных температурах в воде. В этом приборе Бунзен, Кариус и многие другие определяли растворение разнообразных газов в воде, спирте и некоторых других жидкостях. Если чрез определения подобного рода узнают, что *n* куб. сантиметров воды, при давлении *h*, растворяют *m* куб. сантиметров данного газа, измеренного при 0° и 760 миллиметрах, когда температура во время растворения была *t*, то из этого наблюдения следует, что при этой температуре ***t* коэффициент растворения газа** в 1 объеме жидкости будет равен $\frac{m}{n} \cdot \frac{760}{h}$. Эта формула очень ясно понимается из того, что коэффициентом растворения газов называется количество его, измеренное при 0° и 760 миллиметрах, поглощающееся, при давлении 760 миллиметров, одним объемом жидкости. Если *n* куб. сант. воды поглотили *m* куб. сант. газа, то 1 куб. сант. воды поглотит $m : n$. Если при давле-

на **существование твердых нерастворимых тел природы**, потому что они образуют формы тел земной поверхности, растений и животных. Воды так много на поверхности земли, что будь поверхность тел образована растворимыми веществами, она изменялась бы непрерывно и сколько-либо прочных форм у гор, у берегов рек и морей, у растений и животных, у жилищ и покровов людей не могло бы существовать [22].

нии h мм поглотилось $m : n$ куб. сант. газа, то при давлении 760 мм поглотится, по закону изменения растворимости от давления, такое количество, которое относится к $\frac{m}{n} = 760 : h$. При определении объема оставшегося газа необходимо принять во внимание его влажность (выноска 1).

Приводим для нескольких тел число граммов, насыщающее 100 граммов воды, то-есть весовые коэффициенты растворимости для трех температур:

		При 0°	При 20°	При 100°
Газы	Кислород O^2	$^6/_{1000}$	$^4/_{1000}$	—
	Углекислый газ CO^2	$^{35}/_{101}$	$^{18}/_{100}$	—
	Аммиак NH^3	90,0	51,8	7,3
Жидкости	Фенол C^6H^6O	4,9	5,2	∞
	Амил. спирт $C^5H^{12}O$	4,4	2,9	—
	Серная кислота H^2SO^4	∞	∞	∞
Тверд. тела	Гипс $CaSO^42H^2O$	$^1/_5$	$^1/_4$	$^1/_5$
	Квасцы $AlKS^2O^812H^2O$	3,3	15,4	357,5
	Глауберова соль безводн. Na^2SO^4	4,5	20	43
	Поваренная соль $NaCl$	35,7	36,0	39,7
	Селитра KNO^3	13,3	31.7	246.0

Иногда растворение столь ничтожно мало, что его можно принять за несуществующее. Таких тел много между твердыми и жидкими, а такой газ, как кислород, хотя и растворяется, но в столь малой весовой пропорции, что и ее можно было бы считать близкою к нулю, если бы растворимость даже столь малая кислорода не играла большой роли в природе (рыбы дышат этим в воде растворенным кислородом) и если бы малое весовое количество газа не измерялось бы столь легко по объему. Знак ∞, стоящий в предшествующей таблице около серной кислоты, показывает, что она смешивается с водою во всех пропорциях. Между жидкостями много таких, и всякий знает, например, что спирт (абсолютный, горючий, винный спирт или алкоголь) смешивается всячески с водою. Смесь, заключающая около 50 весовых частей чистого безводного спирта на 100 весовых частей воды, составляет обыкновенную водку.

[22] Подобно тому, как необходимо признать существование тел совершенно неразлагающихся (химически) при обыкновенной температуре, как есть при ней тела совершенно нелетучие (например, дерево, золото), хотя способные разлагаться (дерево) или испаряться (золото) при повышенной температуре, так должно признать существование тел, совершенно в воде не растворяющихся без той или другой меры изменения состояния. Так хотя ртуть отчасти летуча при обыкновенной температуре, но нет основания думать, что она, как и другие металлы, способна растворяться в воде, спирте и т. п. жидкостях. Однако ртуть дает растворы, сама растворяя металлы. С другой стороны, есть масса тел природы, которые растворяются столь ничтожно мало в воде, что в обыденной практике могут быть считаемы за нерастворимые (например, сернобаритовая соль). Для уразумения того общего плана, по которому происходит перемена состояния веществ (соединенных или растворенных— твердых, жидких или газообразных), весьма важно — на этой грани (при приближении к нулю — разложения, летучести и растворимости) делать различие очень малого от нулевого, но современные данные и приемы исследования еще не коснулись подобных вопросов. Должно заметить сверх того, что во множестве случаев вода не растворяет вещество, но действует на него химически и дает растворимые вещества. Так стекло и многие горные породы, особенно взятые в порошке, химически изменяются водою, но в ней прямо не растворяются,

Вещества, легко растворяющиеся в воде, имеют некоторое с нею подобие. Так соль и сахар во многих внешних отношениях напоминают лед. Металлы, не растворяясь в воде, не имеют и общих с нею признаков, а за то они в расплавленном виде растворяют друг друга, образуя сплавы, подобно тому как горючие маслянистые вещества растворяют друг друга, например, сало растворяется в керосине и деревянном (оливковом) масле, хотя все они нерастворимы в воде. Из этого видно, что **сходство веществ, дающих раствор,** играет некоторую роль. А так как водяные и всякие растворы суть жидкости, то при растворении твердых и газообразных веществ должно с большою вероятностью принять, что они в физическом отношении меняются, переходя в жидкое состояние. Этим соображением объясняются многие стороны растворения, как, например, изменение растворимости с температурою, выделение и поглощение тепла при образовании растворов.

Растворимость, то-есть количество вещества, потребное для насыщения, **изменяется с температурою** и притом, при ее возрастании, для твердых тел растворимость обыкновенно возрастает, и для газов уменьшается, чего и должно ждать, потому что твердые тела при нагревании, а газы при охлаждении приближаются к жидкому или растворенному состоянию [23]. Для выражения изменения растворимости с температурою употребляется нередко графический способ. На оси абсцисс, или горизонтальной, откладывают температуры и, соответственно каждой температуре, восстановляют перпендикуляры (ординаты), определяющие своею величиною, условно, растворимость соли, выражая, например, одну весовую часть соли, приходящейся на 100 ч. воды, одним делением, например, миллиметром. Соединяя вершины перпендикуляров, получим кривую, выражающую растворимость. Для твердых тел кривые обыкновенно восходящие, т. е. удаляются от горизонтальной линии по мере возрастания температур. Эти кривые своим уклоном ясно показывают степень быстроты возрастания растворимости с температурою. Назначив несколько точек кривой, то-есть сделав определение растворимости при нескольких температурах, по изгибу и форме кривой прямо из ее вида можно знать растворимость при промежуточных температурах, то-есть знать эмпирический закон растворимости [24]. Наблюдения показали, что

---

[23] Beilby (1883) брал твердый парафин, для которого 1 куб. дециметр при 21° весил 874 г., а жидкий при температуре плавления 38° = 783 г., при 49° = 775 и при 60° = 767 г., откуда вес литра жидкого парафина был бы при 21° = 795,4 г., если бы вещество это оставить при 21° жидким. Растворяя в смазочном масле при 21° твердый парафин, Beilby нашел, что 795,6 г. его при 21° занимают объем литра, из чего и заключил, что в растворе содержится жидкий парафин.

[24] Гей-Люссак первый прибегал к такому графическому (кривыми) выражению растворимости и считал, согласно вообще распространенному мнению, что, соединяя стройною кривою вершины ординат, можно выразить все изменение растворимости с переменою температуры. В настоящее время есть много поводов сомневаться в справедливости такого допущения, потому что несомненно существование точек перелома кривых (пример Na^2SO^4 указан далее) и быть может, разлагаясь в известных пределах температур, определенные соединения растворенных тел с водою чаще, чем думают, дают такие переломы кривых, даже, быть может, в действительности вместо сплошной кривой, если не всегда, то нередко растворимость должно

растворимость некоторых солей, как, например, поваренной, изменяется с температурою сравнительно весьма мало, что для других веществ, при одинаковых увеличениях температуры, растворимость увеличивается одинаково, так, например, для хлористого калия при 0° для насыщения требуется на 100 частей воды 29,2, при 20° — 34,7, при 40° — 40,2, при 60° — 45,7, т. е. на каждые 10° растворимость увеличивается на 2,75 весовых части соли. Поэтому растворимость хлористого калия в воде можно выразить уравнением прямой $a = 29{,}2 + 0{,}275\ t$, где a означает растворимость при t°. Для других солей нужны формулы более сложные. Например, для селитры: $a = 13{,}3 + 0{,}574\ t + 0{,}01717\ t^2 + 0{,}0000036\ t^3$, которая показывает, что при $t = 0$ $a = 13{,}3$, при $t = 10°$ $a = 20{,}8$, при $100° = 246{,}0$.

Знание кривых растворимости дает возможность судить о том, *сколько соли выделяется* при известном охлаждении раствора, насыщенного при данной температуре. Так, например, если бы взяли 200 частей раствора хлористого калия в воде, насыщенного при температуре 60°, спрашивается, сколько выделилось бы соли из раствора, когда бы его охладили до 0°, если растворимость при 60° = 45,7,

---

выражать рядом прямых или ломаною линиею. Растворимость азотнонатровой соли $NaNO^3$, по определениям Дитта, выражается следующими числами на 100 ч. воды:

0°	4°	10°	15°	21°	29°	36°	51°	68°
66,7	71,0	76,3	80,6	85,7	92,9	99,4	113,6	125,1

По моему мнению можно выразить эти данные с точностью, совершенно удовлетворяющею опытам, прямою $67{,}5 + 0{,}87t$. Число, выражающее поэтому растворимость соли при 0°, как-раз отвечает составу определенного химического соединения $NaNO^3 7H^2O$. По опытам Дитта видно, что такой же состав представляют насыщенные растворы от 0° до —15°,7 и что при этой последней температуре раствор вполне застывает, как однородное целое. Раствор $NaNO^3 7H^2O$ между 0° и —15°,7 не выделяет ни соли, ни льда. Таким образом данные Дитта показывают, во первых, что растворимость $NaNO^3$ выражается ломаною прямою линиею, а во вторых — подтверждают ту мысль, давно мною проводимую, что в растворах мы имеем определенные химические соединения тел, находящиеся в состоянии диссоциации. В последнее время (1888) Етар для многих сернокислых солей нашел подобное же явление (Брандес в 1830г. для $MnSO^4$ показал уменьшение растворимости перед 100°). Весовой процент (т. е. на 100 ч. раствора, а не воды) насыщения для серножелезистой соли $FeSO^4$ от —2° до +65° = $13{,}5 + 0{,}3784t$, то-есть растворимость тогда возрастает; от 65° до 98° растворимость не изменяется (по Брандесу тогда растворимость возрастает, разноречие это требует проверки), а от 98° до 150° она падает = $104{,}35 - 0{,}6685\ t$. Поэтому около +156° растворимость должна быть=0, и опыт это подтверждает. Замечу с своей стороны, что формула Етара для 65° дает 38,1%, для 92°— 38,8% и это наибольшее количественное содержание соли в растворе близко отвечает составу $FeSO^4 14H^2O$, требующему 37,6%, так что можно здесь, как для $NaNO^3$, предположить образование определенного раствора. Из всего этого видно, что данные для растворимости требуют новой обработки, которая должна иметь в виду, во-первых, всю шкалу растворимости — от образования целиком застывающих растворов (крио-гидратов, о которых далее говорится) до выделения солей из растворов, если такое совершается при повышении температуры (для $MnSO^4$ и $CdSO_4$ по опытам Етара, выделение существует вполне), или до образования постоянной растворимости (для K^2SO^4 от 163° до 220° растворимость, по Етару, остается постоянною $u = 24{,}9\%$), а во-вторых, испытание для постоянных и переходных (отвечающих наибольшей растворимости или ее перемен) растворов применимости понятий об определенных соединениях, существующих в растворах. В этих сторонах растворения должно видеть особый, новый интерес.

а при 0° = 29,2? Ответ получится следующим образом. При 60° насыщенный раствор содержит на 100 частей воды 45,7 части хлористого калия, следовательно на 145,7 весовых части раствора содержится 45,7 или, по пропорции, на 200 весовых частей раствора содержится 62,7 части соли. Количество соли, оставшейся при 0°, вычислим следующим образом. В 200 взятых г. будет воды 137,3 г., следовательно это количество воды может содержать в растворе только 40,1 соли, следовательно, при понижении температуры от 60° до 0°, должно выделяться из раствора 62,7 — 40,1 или 22,6 г. растворенной соли.

Различным изменением растворимости с повышением и понижением температуры очень часто пользуются, особенно в заводской практике, для отделения друг от друга смешанных солей. Так, смесь хлористого калия и хлористого натрия (смесь эта встречается в природе, в Стасфурте) разделяется из насыщенного раствора, подвергая его попеременно кипячению (испарению) и охлаждению. По мере убавления воды кипячением выделяется хлористый натрий, который и вынимают, а при охлаждении раствора выделяется хлористый калий, потому что растворимость этой соли сильно уменьшается с понижением температуры. Подобным же образом очищают (литруют, рафинируют) селитру, сахар и многие растворимые вещества.

Хотя в большинстве случаев растворимость твердых тел возрастает с температурою, но подобно тому как есть тела, уменьшающие свой объем при нагревании (например, вода от 0° до 4°), так есть не мало твердых веществ, растворимость которых при нагревании падает. Исторически особенно поучительный пример этого составляет глауберова или сернонатровая соль. Если взять эту соль прокаленную (лишенную кристаллизационной воды), то в 100 частях воды ее растворимость изменяется с температурою следующим образом: при 0° насыщает 5 частей соли, при 20°—20 частей соли, при 33° более 50 частей. Как видно, растворимость возрастает с температурою, как и для всех почти солей, но, начиная с 33°, она вдруг уменьшается, а именно, при температуре 40° растворяется уже менее 50 частей соли, при 60° только 45 частей соли, при 100° около 43 частей соли на 100 частей воды. Это явление находится в связи, во-первых, с тем, что соль эта дает различные соединения с водой, как будет дальше объяснено, во-вторых, с тем, что при 33° соединение $Na^2SO^4 + 10H^2O$, образующееся из раствора при низших температурах, плавится и, в-третьих, с тем, что при испарении раствора выше 33° выделяется из него только безводная соль Na^2SO^4. Из этого примера видно, как сложно, в сущности, такое на первый взгляд простое явление, как переход в раствор. Это же заключение вытекает из всех сведений о растворах. Эта сложность становится очевидною при рассмотрении **теплоты растворения**. Если бы оно состояло в одном изменении физического состояния, то при растворении газов развивалось бы, а при растворении твердых тел поглощалось бы столько тепла, сколько отвечает перемен состояния, в действительности же при растворении всегда отделяется большее количество тепла, зависящее от того, что при нем совершается акт химического соединения, сопровождающийся отделением теплоты.

17 граммов аммиака (вес этот отвечает формуле его NH^3), переходя из газообразного состояния в жидкое, развивают (скрытую теплоту) 4400 единиц тепла, то-есть количество тепла, необходимое для нагревания 4400 г. воды на 1°. То же количество аммиачного газа, растворяясь в избытке воды, развивает вдвое более, а именно 8800 единиц тепла, показывая, что соединение с водой сопровождается выделением 4400 ед. тепла. Притом главная часть этой теплоты отделяется при растворении в малых количествах воды, так что 17 г. NH^3, растворяясь в 18 г. воды (вес отвечающий ее составу H^2O), развивает 7535 ед. тепла, а потому образование раствора $NH^3 + H^2O$, помимо перемены состояния, развивает 3135 ед. теплоты. Так как при растворении газов теплота сжижения (физической перемены состояния) и химического соединения с водою — обе положительны (+), то *при растворении газов* в воде всегда *замечается нагревание.* Не таково явление растворения твердых тел, потому что переход их в жидкое состояние сопровождается поглощением (теплота отрицательная, —) тепла, а химическое соединение с водою выделением (+) тепла; следовательно, в сумме может быть или охлаждение, когда положительная часть тепла (химическая) меньше отрицательной (физической), или наоборот—выделение тепла. Так это и есть действительно. Сернова тистонатровая соль (гипосульфид фотографов) $Na^2S^2O^35H^2O$ в количестве 124 г., плавясь (при 48°), поглощает 9700 ед. тепла, а растворяясь в большом количестве воды (при обыкновенной температуре), поглощает 5700 ед. тепла, что показывает, несмотря на охлаждение, замечаемое при растворении, выделение тепла (около + 4 000 ед. тепла) от акта химического соединения соли с водою [25]. Но во множестве случаев твердые тела, растворяясь в воде, несмотря на переход в жид-

[25] Скрытое тепло плавления определяется при температуре плавления, а растворение производится при обыкновенной, и надо думать, что при этой последней скрытое тепло будет изменяться, подобно тому, как оно изменяется с переменою температуры для скрытого тепла испарения (см. выноску 11). Сверх того при растворении происходит (дизгрегация) разъединение частей как растворителя, так и растворяющегося вещества, с механической стороны подобное испарению, а потому долженствующее расходовать много тепла. Поэтому (Персон) должно считать теплоту, проявляющуюся при растворении твердого тела, состоящей из трех величин: 1) положительной — от происходящего соединения, 2) отрицательной — от перехода в жидкость и 3) отрицательной — от дизгрегации. При растворении жидкостей в жидкостях вторая часть выпадает, а потому, если отделяемое от соединения тепло более поглощаемого от дизгрегации, получится нагревание, а при обратном отношении — охлаждение. И действительно, серная кислота, спирт и многие жидкости, растворяясь друг в друге, отделяют теплоту. Но растворение хлороформа в сероуглероде (Бюсси и Бинье) или фенола (и анилина) в воде (Алексеев) ведет к поглощению тепла. При растворении небольших количеств воды в уксусной кислоте (Абашев), синильной кислоте (Бюсси и Бинье) и амиловом спирте (Алексеев) происходит охлаждение, но при обратном растворении (т. е. при избытке воды)— нагревание.

Наиболее полные сведения, но все еще далеко недостаточные для решения массы вопросов, касающихся растворения жидкостей в жидкостях, доставил В. Ф. Алексеев (1883—1885). Он показал, что две жидкости, друг друга растворяющие, при некоторой температуре — смешиваются между собою во всех пропорциях. Так растворимость воды в феноле C^6H^6O и обратно ограничены до 70°, а выше обе жидкости вполне смешиваются во всех пропорциях. Это видно из чисел,

кое состояние, развивают теплоту, что указывает на столь значительное выделение (+) тепла при акте соединения с водою, что оно превосходит поглощение (—) тепла, зависящее от перехода в жидкий вид. Так, например, хлористый кальций $CaCl^2$, серномагнезиальная соль $MgSO^4$ и многие другие, растворяясь, производят нагревание, например, 60 г. $MgSO^4$ выделяют около 10000 ед. тепла. Поэтому *при растворении твердых тел* происходит *или охлаждение* [26], *или нагревание* [27],

где p есть процентное содержание фенола, а t температура помутнения раствора, то-есть та, при которой получается насыщение:

$p =$	7,12	10,20	15,31	26,15	28,55	36,70
$t =$	1°	45°	60°	67°	67°	67°
$p =$		48,86	61,15	71,97		
$t =$		65°	53°	20°		

То же самое происходит и при растворении бензола, анилина и др. в расплавленной сере. Для растворов вторичного бутилового спирта в воде Алексеев около 107° нашел такое же полное смешение, при низких же температурах растворимость не только ограничена, но и представляет между 50° и 70° наименьшую растворимость как спирта в отношении воды, так и наоборот, а при температуре 5° оба раствора представляют новые изменения в ходе растворимости, так что раствор спирта в воде, насыщенный при темп. 5°—40°, будет мутиться при нагревании до 60°. При растворении жидкостей в жидкостях Алексеев заметил понижение температуры (поглощение тепла) и отсутствие изменения теплоемкости (против расчета, сделанного для смеси) гораздо чаще, чем это было наблюдаемо до него. Что же касается до его утверждения (в смысле механического, а не химического представления о растворах) о сохранении в растворах физического состояния (газа, жидкости и твердого тела), то оно весьма сомнительно уже потому, что требовало бы допущения сохранения в воде и ее парах ими образуемого льда. Оно исходит от неосновательной гипотезы, поддерживаемой однако многими, что в различных физических состояниях величина (вес) частиц одного и того же тела весьма различна. В наше время замораживанием растворов, т. е. при низких температурах, определяют вес газообразной частицы (см. далее), а потому необходимо принять в растворах либо частицы газообразные, либо жидкие, но равные по массе с газообразными. Последнее допустить проще и вернее.

Из вышесказанного должно быть ясно, что даже для такого простейшего случая, как растворение, нельзя сделать расчета относительно тепла, выделяемого реакциею соединения от одного действия химических сил, то-есть химического процесса нельзя отделить от физического и механического.

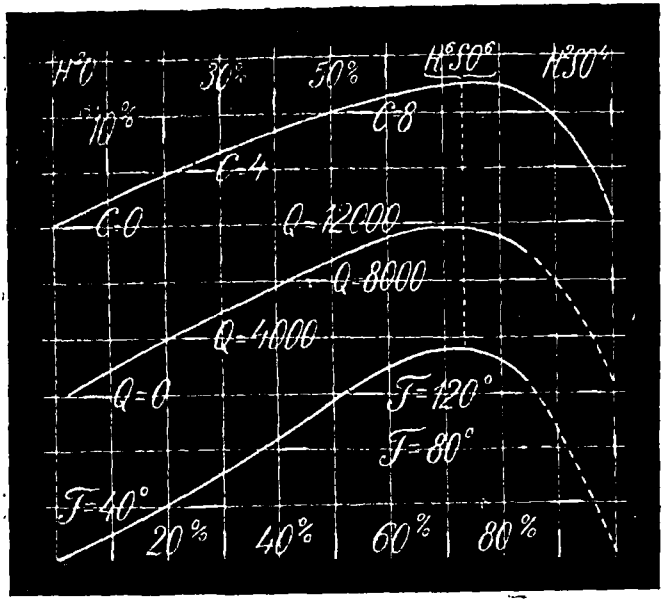
[26] Охлаждение, происходящее при растворении (равно как и при расширении газов, при испарении жидкостей) твердых тел, применяют для получения холода. Особенно часто применяют для этой цели азотноаммиачную соль NH^4NO^3, которая на каждую весовую часть поглощает, растворяясь в воде, около 77 единиц тепла. Испаряя полученный раствор, можно вновь получить твердую соль. На том же начале основывается применение различных охладительных смесей, в которые, для получения возможно низких температур (без перемены давления и без нагреваний, как в других средствах для получения низких температур), часто входит снег или толченый лед, чтобы воспользоваться скрытою теплотою его плавления. Особенно часто в лабораториях прибегают к смеси 3 частей снега с 1 частью обыкновенной соли, чрез что температура падает от 0° до —21° Ц. Роданистый калий KCNS, смешанный с водою ($\frac{3}{4}$ по весу соли), дает еще большее понижение температуры. Смешивая 10 частей кристаллического хлористого кальция $CaCl^26H^2O$ с 7 частями снега, можно достичь от 0° до —55°.

[27] Теплотою, развивающеюся при растворении и даже при разжижении раствора, также иногда пользуются в практике. Так едкий натр (NaHO), растворяясь в воде или взятый в крепком растворе, от прибавки воды развивает такое коли-

смотря по различию действующих средств. Когда они значительны, то-есть когда из происходящего раствора вода выделяется с трудом и только при возвышенной температуре (такие вещества поглощают воду), тогда при растворении, как при многих реакциях прямого соединения, выделяется много теплоты, а потому замечается значительное разогревание. Таково, например, растворение в воде серной кислоты (купоросного масла H^2SO^4), едкого натра (NaHO) и т. п. [28].

чество тепла, что может заменять топливо. В паровой котел, предварительно нагретый до кипения, вмещают другой котел с едким натром и заставляют отработавший пар входить в этот последний, чрез что парообразование идет довольно долгое время без топки на счет развивающегося тепла. Этим воспользовался Нортон для уличных бездымных паровиков.

[28] На прилагаемом чертеже (нижняя кривая) даны температуры, получающиеся при смешении одноводной серной кислоты H^2SO^4 с различными количествами



Кривые, выражающие сжатие, количество тепла и возрастание температуры при смешении серной кислоты с водою. По оси абсцисс отложены весовые проценты H^2SO^4.

воды, при чем относительное количество обоих веществ выражено в весовых процентах, отложенных по горизонтальной оси. Наибольшее повышение температуры достигает 149°. Оно отвечает и наибольшему выделению тепла (оно дано среднею кривою), отвечающему определенному объему (100 куб. сант.) происходящего раствора. Верхнею кривою выражено сжатие, соответствующее также 100 объемам происходящего раствора. Наибольшее сжатие отвечает, как и наибольшее повышение температуры, образованию тригидрата $H^2SO^42H^2Q$ (= 73,1% H^2SO^4), что, вероятно, в подобном же виде повторяется и при других растворах, хотя все явления (сжатие, отделение тепла и повышение температуры) очень сложны и зависят от многих влияний. Должно однако думать, судя по приведенному примеру, что все прочие влияния действуют слабее химического притяжения, особенно тогда, когда оно столь значительно, как между H^2SO^4 и H^2O.

Растворение представляет обратимую реакцию, то-есть, удалив из раствора воду, получают вновь первоначально взятое тело. Но необходимо иметь в виду, что удаление воды, взятой для растворения, не всегда совершается с одинаковою легкостью, потому что вода имеет различную степень химического сродства с растворяющимся веществом. Так, если раствор серной кислоты, во всех пропорциях смешивающейся с водою, нагреть, то потребуется весьма различная температура для удаления воды. Когда ее много — при температурах, немного превышающих 100°, — вода уже выделяется, но при малой пропорции воды наступает такое отношение между нею и серною кислотою, что уже при 120°, 150°, 200° и даже 300° вода еще удерживается серною кислотою. Связь этого остального количества воды с серною кислотою, очевидно, больше связи ее с избытком воды. Сила, действующая в растворах, следовательно, имеет разную напряженность, начиная от столь слабого притяжения, при котором свойства воды, например, ее способность испаряться, изменились очень мало, и кончая случаями сильного притяжения между водою и растворенным или химически соединенным с нею телом. По весьма важному значению явлений и случаев распадения растворов с выделениями из них воды или растворенного вещества, мы особо остановимся далее над ними, познакомившись первоначально с некоторыми особенностями растворения газов и твердых тел.

Растворимость газов, обыкновенно измеряемая объемами [29] газа (при 0° и при давлении 760 мм) на 100 объемов воды, изменяется не только с природою газа (также растворителя) и с переменою температуры, но и с переменою давления, потому что газы сами значительно изменяют свой объем с давлением. Как и можно ждать, 1) газы, которые легко сгущаются в жидкость (при охлаждении и сжатии), более растворимы, чем трудно сгущаемые. Так, в 100 об. воды растворяется при 0° и 760 мм только 2 об. азота и водорода, 4 об. кислорода, 3 об. окиси углерода и т. д., ибо это суть газы, трудно сжимаемые, а угле-

[29] Если измерен объем газа v при давлении h мм ртути (при 0°) и при температуре $t°$ Цельсия, то при 0° и 760 мм давления он будет по совокупности законов Бойль-Мариотта и Гей-Люссака равен произведению: v на 760, деленному на произведение h на $1+at$, где a есть коэффициент расширения газов, равный 0,00367. Вес газа будет равен его объему, найденному для 0° и 760 мм, умноженному на плотность по отношению к воздуху и на вес одного объема воздуха при 0° и 760 мм, а вес литра воздуха при этих условиях = 1,293 грамма. Если плотность газа дана по отношению к водороду, то, разделяя ее на 14,4, получим плотность по отношению к воздуху. Если измерен газ, насыщенный водяными парами, то по правилам, приведенным в 1-й выноске, найдется объем и вес сухого газа. Если давление определено высотою ртути, имеющей температуру t, то разделяя ее на $1 + 0{,}00018\ t$, получим высоту столба при 0°. Если газ находится в трубке, и в ней выше уровня стоит жидкость, высота которой = H, а плотность ее равна D, то давление, под которым находится газ, равно барометрическому без $\frac{HD}{13{,}59}$, где знаменатель есть плотность ртути. Такими способами определяют **количество газа**, и наблюденный объем газов приводится к нормальным условиям или переводится в весовое количество. Физические сведения, касающиеся паров и газов, должны быть постоянно в виду при обращении и измерении газов. Начинающим необходимо приобрести полный навык в расчетах, касающихся газов.

кислого газа растворяется 180 объемов, закиси азота 130, сернистого водорода 437 и т. д., ибо эти газы довольно легко сгущаются в жидкости; 2) при нагревании растворимость газа уменьшается, что легко понять из предыдущего — упругость газа становится больше, он удаляется от перехода в жидкость. Так 100 об. воды растворяют при 0° 2,5 об. воздуха, а при 20° только 1,7 объема. По этой-то причине холодная вода, внесенная в теплую комнату, выделяет часть газа [30]; 3) количество растворяющегося газа изменяется с давлением во столько раз, во сколько изменяется самое давление. Это правило называется **законом Генри-Дальтона** и приложимо к тем газам, которые мало растворимы в воде. Поэтому газ, растворенный в воде, выделяется из нее в безвоздушном пространстве. А вода, насыщенная при сильном давлении газом, выделяет часть его, если будет подвержена меньшему давлению. Так, многие минеральные источники насыщаются под землею углекислым газом под сильным давлением находящегося под ними столба воды. Выходя из земли, вода таких ключей кипит и пенится, выделяя избыток растворенного газа. Тем же газом, под давлением, насыщаются шипучие вина и воды. Они содержат газ, пока находятся в плотно закупоренных сосудах. Когда открывают пробку и жидкости приходят в соприкосновение с воздухом, имеющим меньшее давление, то часть газа, не могущая оставаться в растворе, при меньшем давлении выделяется с шипением в виде пены, как известно каждому. Должно заметить, что закон Генри-Дальтона принадлежит к числу *приближенных законов* подобно законам газов (Гей-Люссака и Мариотта) и многим другим, то-есть он выражает только часть сложного явления, предел, к которому стремится явление, или первый член строки, выражающей все явление. Усложнение получается здесь от влияния меры растворимости и меры сродства растворяющегося газа с водою. Газы, мало растворимые, например, водород, кислород и азот, наиболее близко следуют закону Генри-Дальтона. Углекислый газ уже представляет явные уклонения, как видно из определений Вроблевского (1882 г.) Он показал, что при 0° куб. сант. воды поглощает 1,8 куб. сант. при давлении 1 атмосферы; при 10 атм. 16 куб. сант. (а не 18, как бы и следовало по закону), при 20 атм. 26,6 куб. сант. (вместо 36), при

---

[30] При давлении 1 атмосферы 100 об. воды поглощают, по Бунзену, объемов газа (измеренных при 0° и 760 мм):

	1	2	3	4	5
0°	4,11	2,03	1,93	179,7	3,3
10°	3,25	1,61	1,93	118,5	2,6
20°	2,84	1,40	1,93	90,1	2,3

	6	7	8	9	10
0°	130,5	437,1	688,6	5,4	104960
10°	92,0	358,6	513,8	4,4	81280
20°	67,0	290,5	362,2	3,5	65400

1 — кислород, 2 — азот, 3 — водород, 4 — углекислый газ, 5 — окись углерода, 6 — закись азота, 7 — сероводород, 8 — сернистый газ, 9 — болотный газ и 10 — аммиак.

30 атм. 33,7 куб. сант. [31]. Однако поглощение углекислого газа водою и даже растворами солей, химически им не изменяемых и не дающих с ним соединений, как показывают исследования Сеченова, при небольших изменениях давлений и обычных температурах, очень близко следуют закону Генри-Дальтона, так как химическая связь между этими газами и водою столь слаба, что распадение раствора с выделением газа совершается при одном понижении давления [32]. Иной случай представится, если между водою и растворенным газом действует значительное сродство. Тогда возможно ждать даже такого явления, что в безвоздушном пространстве газ не будет вполне выделяться из воды, как это должно быть и случается с газами, следующими закону Генри-Дальтона. Такие газы, равно как и вообще сильно растворимые, представляют уже явные уклонения от закона Генри-Дальтона. Примером могут служить два газа — аммиак и хлористый водород. Первый выделяется при кипячении и понижении давления, а второй нет, но оба явно отступают от закона.

Давление в миллиметрах ртути	Аммиак раствор. в 100 г. воды при 0°	Хлорист. водород раствор. в 100 г. воды при 0°
100	28,0 г.	65,7 г.
500	69,2 »	78,2 »
1 000	112,6 »	85,6 »
1 500	165,6 »	—

Здесь видно, например, что давление возросло для аммиака в 10 раз, а растворимость только в $4^1/_2$ раза.

Можно привести не мало примеров и таких случаев поглощения газов жидкостями, которые ни в каком отношении не согласуются, даже приближенно, с законами растворимости. Так, например, углекислый газ поглощается раствором едкого кали в воде и из этого раствора

---

[31] Числа эти показывают, что с увеличением давления здесь коэффициента растворимости уменьшается, хотя наступает превращение углекислого газа в жидкость. И действительно, сжиженный углекислый газ не смешивается с водою, а при температуре сжижения не представляет быстрого возрастания растворимости. Это указывает на то, во-первых, что растворение не состоит в сжижении, а во-вторых— на то, что растворимость определяется особым притяжением воды к растворяющемуся веществу. Вроблевский считает даже возможным допустить, что растворенный газ остается со своими свойствами газа. Это он выводит из своих опытов, показавших, что скорости распространения газов в растворителе для газов различной плотности обратно пропорциональны квадратному корню из плотностей, как и скорости движения газовых частиц (см. выноску 34). Сродство же воды H^2O к углекислому газу CO^2 Вроблевский показал тем, что при расширении влажной сжатой углекислоты (сжатой до 10 атм. при 0°) получил (при этом происходит от расширения падение температуры) очень непрочное определенное кристаллическое соединение $CO^2 + 8H^2O$.

[32] Так как по исследованиям Роско и его сотрудников аммиак представляет при низких температурах значительные отступления от закона Генри-Дальтона, а при 100° уже малые, то должно думать, что диссоциирующее влияние температуры скажется на всяких растворах газов, то-есть при возвышенных температурах растворы всяких газов будут следовать закону, а при понижении температур во всех случаях будут являться отступления.

уже не выделяется с понижением давления, если было достаточно едкого кали. Это случаи более тесного химического соединения. Менее развитое, но подобное же явно химическое соотношение проявляется в некоторых случаях растворения газов в воде, и пример этого мы разберем далее в растворе иодистого водорода, предварительно же остановимся над примечательным приложением закона Генри-Дальтона [33] к случаю растворения смеси двух газов, тем более, что явления, при этом происходящие, не могут быть предугаданы без ясного теоретического представления о природе газов [34].

---

[33] Пропорциональность между давлением и количеством растворяющегося газа была указана Генри в 1805 г., а Дальтон в 1807 г. показал применимость этого закона к случаю газовой смеси, введя то понятие о парциальном давлении, без которого закон Генри не мог получить истинного смысла. В понятии о распределении паров в газах (выноска 1-я) уже, в сущности, дано понятие о парциальном давлении, потому что давление влажного воздуха равно сумме давлений сухого воздуха и водяного пара и признается, вслед за Дальтоном, что испарение в сухой атмосфере совершается, как в пустоте. Необходимо однако заметить, что объем смеси двух газов (или паров) только приближенно равен сумме объемов составляющих (то же, конечно, относится и к давлениям), то-есть что *при смешении газов происходит перемена объема*, хотя и малая, но очевидная при точных измерениях. Браун (1888) показал, например, что, смешивая в равных объемах сернистый газ (SO^2) с углекислым (при равных давлениях 760 мм и температурах), замечается уменьшение давления на 3,9 миллиметра. Возможность при подобных смешениях химического воздействия видна из того, что равные объемы SO^2 и CO^2 дают при —19°, по Пикте (1888), жидкость, представляющую слабое химическое соединение (по подобию) или раствор, подобно тому, как соединяется SO^2 с H^2O в непрочное химическое целое.

[34] Начало общепринятой ныне **кинетической теории газов**, по которой частицы их оживотворены быстрым поступательным движением, очень давнее (Бернулли в прошлом столетии и др. уже развивали подобное представление), но общепринятою она сделалась после признания механической теории теплоты и развития, сделанного Кренигом (1855), а особенно после математической разработки Клаузиуса и Максвеля. Давление, упругость, диффузия, внутреннее трение, законы Бойль-Мариотта и Гей-Люссака и Авогадро-Жерара не только объясняются (дедуцируются) кинетическою теориею газов, но и выражаются с полным совершенством, так, например, величина внутреннего трения различных газов в точности была предсказана Максвелем, на основании приложения теории вероятности к столкновению газовых частиц. Поэтому кинетическую теорию газов должно считать блестящим приобретением последней половины текущего столетия. Скорость поступательного движения газовых частиц для газа, куб. сант. которого весит d граммов, выводится равною, по теории, квадратному корню из произведения $3.p.D.g$, деленного на d, где p есть давление, при котором определено d, выраженное числом сантиметров ртутного столба, D есть граммовый вес куб. сант. ртути (D=13,59, p=76, следовательно, нормальное давление=1033 г. на кв. сант.) и g — напряжение тяжести в сантиметрах (g=980,5 на уровне моря при широте 45°= =981,92 в Петербурге, вообще изменяется с широтою и высотою места). Отсюда при 0° скорость водорода = 1843, кислорода 461 метр в секунду. Это скорости средние, и (по Максвелю и др.) надо думать, что отдельные частицы имеют скорости разные, то-есть находятся как бы в состоянии различного нагревания, что весьма важно принять во внимание при рассмотрении многих явлений, свойственных веществу. Из указанного определения скоростей очевидно, что различные газы, при одной и той же температуре и том же давлении, обладают средними скоростями, относящимися обратно пропорционально квадратным корням из плотностей, что выводится прямым наблюдением над истечением газов через тонкие отверстия и чрез пористые стенки. Этою *различною скоростью* истечения различных газов пользуются очень часто в химических исследованиях (см. след. главу и главу 7 о законе Авогадро-Жерара), чтобы разделить два газа, имеющие неодинаковые плотности и скорости.

Закон парциального давления состоит в том, что растворимость газов, находящихся в смеси с другими, происходит под влиянием не всего того давления, которое имеет газовая смесь, но под влиянием той части давления, которая приходится на данный газ, сообразно объемному содержанию этого газа в смеси. Так, например, если бы кислород и углекислый газ были смешаны между собою в равных объемах и представляли бы давление 760 мм, то вода растворила бы каждого из этих газов столько, сколько бы растворилось, если бы каждый из этих газов имел давление, равное $^1/_2$ атмосферного, а именно в этом случае при 0° один куб. сант. воды растворил бы 0,02 куб. сант. кислорода и 0,90 куб. сант. углекислого газа. Если давление газовой смеси равно h и в n объемах газовой смеси находится a объемов данного газа, то его растворение будет происходить, как будто бы этот газ растворился под давлением $\frac{h.a}{n}$. Та часть давления, под влиянием которой происходит растворение, и называется парциальным давлением.

Чтобы представить причину закона парциального давления, должно объяснить себе основные свойства газов. Газы упруги и рассеиваются во все стороны. Все, что знают о газах, заставляет думать, что причиною этих основных свойств газов служит быстрое поступательное движение во все стороны, свойственное их малейшим части-

---

То же различие скоростей истечения определяет явление фонтана, приводимое в следующей выноске для демонстрации существования внутреннего движения в газах.

Если бы для некоторой массы газа (совершенного), вполне точно следующего законам Мариотта и Гей-Люссака, единовременно изменялись температура t и давление p, то все изменения выражались бы равенством $pv = C(1 + \alpha t)$, или, что все равно, $pv = RT$, где $T = t + 273$, а C и R постоянные, изменяющиеся не только с переменою единиц, служащих для измерения, но и с изменением природы газа и его массы. Но так как существуют отступления от обоих основных газовых законов (о чем сказано будет в следующей главе) и следует, с одной стороны, принять некоторое притяжение между частицами газов, а с другой, что газовые частицы занимают сами часть пространства, то для обычных газов при сколько-либо значительных изменениях в давлениях и температурах следует принять **формулу Ван-дер-Ваальса:**

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,(1 + \alpha t),$$

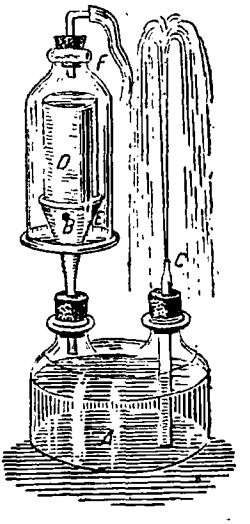
где α есть истинный коэффициент расширения газов. Так как действительный коэффициент расширения воздуха при атмосферном давлении между температурами 0° и 100° при определении его по изменению давления = 0,00367 (по данным Ренью), а по изменению объема = 0,00368 (по определению Менделеева и Каяндера), а для других газов он хотя немного, но все же иной (см. след. главу), при больших же давлениях и плотностях значительно изменяется, то за истинный коэффициент расширения газов следует принять тот, который они все имеют при малых давлениях. Эта величина близка к 0,00367.

Формула Ван-дер-Ваальса имеет особо важное значение для случая перехода газов в жидкости, потому что основные свойства газов и жидкостей одинаково хорошо, хотя лишь в общих чертах, выражаются приведенною формулою.

Развитие вопросов, относящихся к задетым здесь предметам, имеющим особый интерес для теории растворов, как жидкостей, должно искать в мемуарах и сочинениях по теоретической и физической химии. Малая часть предмета этого отчасти рассматривается в выносках следующей главы.

цам [35]. Эти частицы ударяются о преграды и тем производят давление. Чем больше частиц газа ударяют в данное время о преграду, тем больше давление. Давление отдельного ли газа или газовой смеси зависит от суммы давлений всех частиц, от числа ударов в единицу времени на единицу поверхности, от массы и скорости (от живой силы)

[35] Хотя самое движение газовых частиц, признаваемое кинетическою теориею газов, нет возможности видеть, но можно сделать очевидным существование этого движения, пользуясь разностью скоростей, несомненно долженствующею принадлежать разным газам, имеющим при равных давлениях различную плотность. Частицы легчайших газов должны быстрее двигаться, чем частицы более тяжелых газов, чтобы произвести то же давление. Поэтому возьмем два газа: водород и воздух; первый легче второго в 14,4 раза, а потому частицы водорода должны двигаться почти в 4 раза быстрее частиц воздуха (точнее в 3,8 раза по выводу, данному в предшеств. выноске). Следовательно, если внутри скважистого цилиндра находится воздух, а снаружи водород, то в данное время внутрь цилиндра успеет вскочить больший объем водорода, чем успеет выскочить воздуха, поэтому давление внутри цилиндра возрастает, пока не получится внутри и снаружи цилиндра газовая смесь (водорода и воздуха) одинаковой плотности. Если теперь снаружи цилиндра будет воздух, а внутри остается хоть сколько-нибудь водорода, произойдет обратное, выскакивать будет более газа, чем успеет вскочить, а потому в цилиндре давление будет уменьшаться. При этих соображениях мы заменили понятие о числе частиц понятием об объемах. Мы узнаем далее, что в равных объемах различных газов содержится одинаковое число частиц (закон Авогадро-Жерара) и следовательно вместо числа частиц можно говорить о числе объемов. Запирая цилиндр водою, можно видеть повышение и понижение давления внутри цилиндра и, следовательно, сделать опыт наглядным. Проще всего располагается он в таком виде, какой дан на прилагаемом рисунке. В одно горло двугорлой (вульфовской) склянки *A* чрез пробку вставляется воронка *B*, а в другое горло трубка *C*, кончающаяся сверху тонким отверстием, внизу же опущенная в жидкость, налитую в склянку до верха. К воронке *B* примазывается (отверстием вниз) сухой пористый цилиндр *D*, какой употребляется для гальванических элементов. Примазка должна быть плотною. Для подобной цели, часто встречающейся в лабораторной практике, может служить (лучше чем сургуч, легко отскакивающий от стекла и металлов) легкоплавкая *мастика*, составляемая чрез сплавление 100 частей канифоли и 25 частей воска и чрез прибавку к сплавленной массе 40 частей (все по весу) прокаленной мумии или той красной краски, которою красятся кровли. Эта мастика очень прочно пристает к стеклу, металлам (лучше сперва несколько нагретым и во всяком случае сухим) и т. п. предметам и в описываемом опыте служит для закрепления цилиндра *D* в воронке *B*. Когда прибор готов, тогда на цилиндр *D* надевают колокол *E*, в который проводится (лучше всего из каучуковой подушки, предварительно наполненной водородом) чрез трубку *F* водородный газ. Как только он наполнит колокол, от увеличения давления в цилиндре и склянке из трубки *C* начинает бить фонтан. Если после этого колокол *E* снять, то чрез трубку *C* входят пузырьки воздуха, вследствие уменьшения давления в цилиндре *D*. Эти видимые движения (фонтан и вход пузырьков воздуха) жидкости произведены здесь невидимым движением, свойственным всяким газам, то есть представляют не что иное, как превращение одного рода движения в другой.



Частицы водорода входят в поры цилиндра *D* скорее, чем выходят частицы воздуха, а потому получается давление, дающее фонтан.

ударяющих частиц. Для преграды все частицы (хотя различные по природе) одинаковы, она испытывает давление от суммы их живой силы. Для химического действия, подобного растворению газов, напротив того, природа ударяющихся частиц играет важнейшую роль. Ударяясь о жидкость, часть газа входит в самую жидкость и удерживается в ней до тех пор, пока другие газовые частицы ударяют о жидкость, давят на нее, как говорят. Если общее давление газовой смеси велико, от этого число ударов газа, входящего в смесь, не увеличивается. Для растворимости данного газа, для числа его ударов о поверхность жидкости будет все равно, будут ли рядом с ним ударять другие частицы газов или их вовсе не будет. Поэтому растворимость данного газа будет пропорциональна не всему давлению газовой смеси, а той части его, которая приходится на данный отдельный газ. Насыщение газа жидкостью зависит при этом от того, что вошедшие в жидкость частицы газов сами не остаются в ней в покое, хотя и вступают с частицами жидкости в согласный род движения, а потому с поверхности жидкости (как и ее пары, если жидкость летуча) выбрасываются. Если в единицу времени одинаковое число частиц газа проникает (вскочит) в жидкость и выйдет (или выскочит) из нее, наступит насыщение. Оно представляет случай подвижного равновесия, а не покоя. Поэтому, если давление уменьшить, число выходящих частиц будет превосходить число входящих, и новое подвижное равновесие наступит только при новом равенстве числа частиц, входящих и выходящих из жидкости. Так объясняются главные черты растворения, кроме того специального (химического) притяжения (проникновения и согласного движения) газа в жидкости, которое определяет как меру растворимости, так и степень постоянства происходящих растворов.

Следствия из закона парциального давления чрезвычайно многочисленны и важны. Все жидкости в природе находятся в соприкосновении с воздухом. Воздух, как мы увидим впоследствии подробнее, есть смесь между собою газов, преимущественно четырех: кислорода, азота, углекислого газа и водяного пара. В 100 объемах воздуха, приблизительно, содержится 78 объемов азота и около 21 объема кислорода; объемное количество углекислого газа не превышает 0,05. В обыкновенном случае количество водяного пара гораздо значительнее, но изменяется с влажностью воздуха. Следовательно, растворение азота в жидкостях, прикасающихся с воздухом, будет происходить под парциальным давлением, равным $\frac{78}{100}$ 760 мм, если было атмосферное давление равное 760 мм, следовательно, под давлением около 600 мм ртутного столба; растворение кислорода происходит под парциальным давлением около 160 мм; растворение углекислого газа — только под давлением весьма малым, а именно 0,4 миллиметра. Потому, хотя азота в воздухе и много, но так как растворимость кислорода в воде в два раза больше, чем растворимость азота в воде, то в воде будет растворяться большее содержание кислорода, чем в воздухе. Можно легко вычислить, какое именно количество каждого из газов будет заключаться в воде, а именно, возьмем простейший случай

и вычислим, сколько при 0° и 760 мм давления будет растворяться кислорода, азота и углекислого газа из воздуха, имеющего вышеприведенный состав. Под давлением 760 мм 1 куб. сант. воды растворяет 0,0203 куб. сант. азота, а под парциальным давлением 600 мм растворит $0{,}0203 \frac{600}{760}$ или 0,0160 куб. сант., кислорода $0{,}0411 \frac{160}{760}$ или 0,0086 куб. сант., углекислого газа $1{,}8 \frac{0{,}4}{760}$ или 0,00095; следовательно, в 100 куб. сант. воды будет содержаться при 0° всего 2,55 куб. сант. газов воздуха и 100 объемов их будут содержать около 62% азота, 34% кислорода и 4% углекислого газа. Таков должен быть состав воздуха, растворенного в воде. Вода рек, колодцев и проч. содержит обыкновенно больше углекислого газа. Он происходит от окисления углеродистых веществ, попадающих в воду. Кислорода же в воде оказывается действительно около $^1/_3$; в воздухе же его лишь $^1/_5$ по объему.

По закону парциального давления, какой бы газ ни был растворен в воде, в атмосфере другого газа этот газ выделяется из раствора. Это зависит от того, что в безвоздушном пространстве газ, растворенный в воде, выделяется из нее, ибо давление ничтожно. Такою же пустотою служит для газа, растворенного в воде, атмосфера другого газа. Выделение происходит от того, что частицы растворенного газа не ударяют уже более об жидкость, не растворяются в ней, а бывшие в растворе по упругости своей выходят из жидкости [36]. По той же

[36] Здесь может быть собственно два случая: или атмосфера, окружающая раствор, ограничена, или относительно весьма велика, то-есть безгранична, как, например, воздушная атмосфера на поверхности земли. Если атмосфера другого газа, в которую внесен газовый раствор, ограничена, например, закрытый сосуд, то часть газа, содержащегося в растворе, выделяется и таким образом переходит в атмосферу, окружающую раствор и будет оказывать свое парциальное давление. Представим, например, себе, что вода, насыщенная углекислым газом при 0° и обыкновенном давлении, введена в атмосферу газа, не поглощающегося водою, и именно в сосуд, в котором находятся 10 куб. сант. этого газа, внесено 10 куб. сант. водяного раствора, насыщенного углекислым газом. В этом последнем растворе содержится 18 куб. сант. углекислого газа. Этот газ начинает выделяться. Под конец этого выделения должно наступить равновесие. В жидкости будет заключаться углекислый газ, оставшийся под парциальным давлением того газа, который выделился. Спрашивается, сколько газа будет оставаться в растворе и сколько перейдет в атмосферу? Для того, чтобы решить эту задачу, предположим, что мы ее уже решили и что осталось в растворе x куб. сант. углекислого газа. Очевидно, что количество углекислого газа, перешедшего в атмосферу, будет $18 - x$, а объем всего газа будет $10 + 18 - x$, то-есть $28 - x$ куб. сант. Парциальное давление, под которым растворяется углекислый газ, будет равно (предполагая, что во все время общее давление будет оставаться постоянным) $\frac{18-x}{28-x}$, следовательно, углекислого газа растворится не 18 куб. сант. (так было бы, если бы парциальное давление было равно атмосферному), а только $18 \frac{18-x}{28-x}$, что и равно x, следовательно имеем уравнение: $18 \frac{18-x}{28-x} = x$, решая которое, получим $x = 8{,}69$. Если атмосфера, в которую введен газовый раствор, будет не только другая, но и безграничная, то растворенный газ, выделяясь, будет растворяться в этой безграничной атмосфере и будет, по своей ограниченности, оказывать в беспредельной атмосфере бесконечно малое давление. Следовательно, под этим бесконечно малым давлением

самой причине, при кипячении газового раствора, можно выкипятить весь содержащийся в растворе газ, по крайней мере во многих случаях, когда не происходит особо прочных соединений с водою. В самом деле, на поверхности кипящей жидкости будет водяной пар, и, следовательно, все давление, оказываемое на газ, будет принадлежать водяному пару. Следовательно, парциальное давление растворенного газа будет весьма незначительно. По этой, а не по какой-нибудь другой причине *газ выделяется при кипячении жидкости из раствора*. При температуре кипения воды растворимость газов в воде еще достаточно велика, чтобы оставалось значительное количество газа в растворе. Растворенный в жидкости газ уносится вместе с парами воды; если кипячение продолжается долгое время, то газ, наконец, весь выделяется [37].

Понятие о парциальном давлении газов, очевидно, должно быть прилагаемо не только к образованию растворов, но и ко всем случаям химического действия газов. Особенно многочисленны его приложения в физиологии дыхания, потому что в нем действует лишь кислород воздуха [38].

газ не может оставаться в растворе и выделяется вовсе из раствора. По этой причине, вода, насыщенная газом, не содержащимся в атмосферном воздухе, будучи выставлена на атмосферный воздух, совершенно лишается растворенного газа. Из раствора испаряется и вода, и, очевидно, что могут быть такие случаи, в которых между количеством испаряющейся воды и количеством газа, выделяющимся из раствора, будет постоянное отношение, так что будет испаряться не газ один, а весь газовый раствор. Подобный случай представляется в растворах, не распадающихся при нагревании (например, HCl, HJ), как далее рассматривается.

[37] Однако, в тех случаях, когда изменение коэффициента растворимости с температурою недостаточно велико и когда при температуре кипения раствор будет выделять известное количество водяного пара и газа, то может получаться атмосфера, имеющая такой же состав, как и сама жидкость. В этом случае в такую атмосферу не будет переходить больше газа, чем находится в жидкости, и потому такой газовый раствор будет перегоняться без изменения, не будет изменять состава во все время кипения или перегонки. Раствор будет представлять тогда, как и раствор иодистого водорода в воде, жидкость, не изменяющуюся при перегонке, пока не изменится давление, под которым эта перегонка совершается. Так, со всех сторон, растворение представляет переходы от слабейших сродств к случаям более тесного химического соединения. **Количество тепла**, выделяемое при растворении равных объемов различных газов, находится в явном соответствии с этим различием прочности и растворимости газов. 22,3 литра (при 760 мм давления), растворяясь в большой массе воды, развивают (граммовых) единиц тепла: углекислый газ 5600, сернистый 7700, аммиак 8800, хлористый водород 17 400, иодистый водород 19 400 единиц тепла. Те два последних газа, которые кипячением из раствора не выделяются, развивают приблизительно вдвое больше тепла, чем такие газы, как аммиак, которые можно выкипятить из воды, а газы, мало растворимые, развивают того меньше тепла.

[38] Из многочисленных исследований, касающихся этого предмета, в 3 главе упоминается о некоторых результатах Поля Бера, а здесь укажем, что проф. Сеченов в своих исследованиях о поглощении газов жидкостями подробно рассмотрел явление растворения углекислого газа в растворах различных солей и пришел ко многим важным результатам, показывающим, с одной стороны, что при растворении CO^2 в растворах солей, на которые может газ действовать химически (например, Na^2CO^3, $Na^2B^4O^7$, Na^2HPO^4), происходит не только увеличение растворимости, но явное отступление от закона Генри-Дальтона, а с другой стороны, что растворы солей (например, хлористые металлы, серно- и азотнокислые соли), не изменяющихся углекислотою, менее поглощают ее (от конкуренции уже растворенных солей) и следуют закону Генри-Дальтона, но все же несомненно представляют

Растворимость **твердых тел** в воде, завися лишь в малой мере от давления, под которым совершается растворение (потому что твердые и жидкие вещества мало сжимаемы), весьма ясно зависит от температуры. В самом огромном большинстве случаев с температурою растворимость твердых тел в воде увеличивается; увеличивается при этом также и быстрота растворения. Эта последняя определяется степенью быстроты диффузии полученного раствора в остальной воде. Растворение твердого тела в воде, как и газа, будучи, с одной стороны, физическим переходом в жидкое состояние, определяется, с другой стороны, химическим сродством к воде, что особенно ясно видно из того, что при растворении происходит сокращение объема, изменение температуры кипения воды, перемена в упругости пара, в температуре образования льда и в тому подобных свойствах. Если бы растворение составляло физическое явление, а не химическое, то оно, конечно, сопровождалось бы увеличением, а не уменьшением объема, потому что при плавлении обыкновенно объем увеличивается (плотность уменьшается). А между тем **сжатие** составляет обычное явление, сопровождающее растворение, и происходит даже при разбавлении растворов водою [39] и при растворении жидкостей в воде [40], подобно тому как совершается при соединении тел, когда происходят очевидно новые вещества [41]. Происходящее при растворении сжатие однако не велико, что зависит

прямые признаки химического действия между солью, водою и углекислотою. Серная кислота (коэф. погл. 92 аб. на 100) при разбавлении водою поглощает менее CO^2 до тех пор, пока образуется гидрат $H^2SO^4H^2O$ (тогда 66 аб.), а далее до воды (100) опять растворимость возрастает.

[39] Кремерс произвел это наблюдение в следующем простом виде: берется узкогорлая склянка с чертою на узком месте (как у литровых колб, служащих для точного отмеривания литра), в нее вливается вода, потом вставляется до дна доходящая воронка с тонкою трубкою, чрез нее осторожно вливается на дно раствор какой-либо соли и (вынув воронку), дав притти жидкости (в водяной ванне) к определенной температуре, доливают сверху воды до черты. Получаются два слоя: внизу тяжелый соляной раствор, сверху вода. Склянку взбалтывают (для ускорения диффузии) и замечают, что объем становится меньше, если начальная температура сохраняется. Зная уд. веса растворов и воды, можно в этом убедиться рассчетом. Так при 15° куб. сант. 20-типроцентного раствора поваренной соли весит 1,1500 г., следовательно сто граммов занимают объем 86,96 куб. сант. Так как уд. вес воды при 15° = 0,99916, то сто граммов воды занимают объем 100,08 куб. сант. Сумма объемов = 187,04 куб. сант. После смешения происходит 200 г. 10-типроцентного раствора. Его уд. вес 1,0725 (при 15° по отношению опять к воде при наибольшей ее плотности), следовательно 200 г. займут объем 186,48 куб. сант. Следовательно сжатие тогда равно 0,56 куб. сант.

[40] Сжатия для случая растворения серной кислоты в воде даны в чертеже, помещенном в выноске [28]. Они доходят до 10,1 куб. сант. на 100 куб. сант. образующегося раствора. При растворении 46 весовых частей безводного спирта в 54 частях воды происходит наибольшее сжатие, а именно при 0° оно равно 4,15, при 15° оно равно 3,78, при 30° 3,50. Это значит, что если при 0° взять 46 весовых частей спирта на 54 весовые части воды, то в отдельности объем этих веществ будет равен 104,15, после смешения объем будет равен 100.

[41] В дальнейшем изложении предмет этот будет обсуждаться, и тогда мы увидим, что при реакции соединения (твердых или жидких тел) сжатие весьма различно в своей мере и что есть реакции присоединения, хотя и очень редкие, когда не происходит сжатия или совершается расширение. Точно то же повторяется в растворах.

от малой сжимаемости твердых и жидких тел и от незначительности сжимающей силы, действующей при растворении [42]. Изменение объемов, происходящее при растворении твердых и жидких тел, или отвечающее ему изменение удельных весов [43] и многих других физических свойств зависит от особенностей растворяющихся веществ и воды и во множестве случаев не пропорционально количеству растворенного вещества [44], что и показывает существование между растворителем и растворенным телом химического действия, того са-

---

[42] Сжимаемость растворов поваренной соли, по Грасси, меньше, чем воды. При 18° для воды сжатие миллиона объемов = 48 об. на одну атмосферу давления, для раствора с 15% соли = 32, для раствора с 24% соли = 26 об. Подобные же определения сделаны Брауном (1887) для насыщенных растворов нашатыря (38 об.), квасцов (46), поваренной соли (27) и сернонатровой соли при + 1°, когда сжимаемость воды = 47 на милл. Этот исследователь показал, что вещества, растворяющиеся с отделением тепла или увеличением объема (как, например, нашатырь), отчасти выделяются, при увеличенном давлении, из своих насыщенных растворов (опыт с нашатырем очень убедителен), а растворимость веществ, растворяющихся со сжатием и охлаждением, от увеличения давления увеличивается, хотя и очень мало. Это последнее раньше того (1863) нашел Сорби для поваренной соли.

[43] Наиболее достоверные сведения об изменении удельного веса растворов с переменою их состава и температуры собраны и рассмотрены в моем сочинении, упомянутом в [19] выноске. Практический (потому что при помощи уд. веса растворов определяется содержание растворенного вещества, как в заводской, так и в лабораторной практике) и теоретический (потому что уд. веса наблюдаются точнее других свойств и от изменения плотностей зависит изменение многих других свойств) интерес этого предмета, так же как и замеченные уже здесь правильности и законности, заставляют желать, чтобы эта область сведений о растворах восполнилась дальнейшими и возможно точнейшими новыми наблюдениями, собрание которых не представляет значительных трудностей, хотя и требует много времени и внимательности.

[44] Так как мера изменения многих свойств при образовании растворов не велика, то при недостаточной точности наблюдений, в первом грубом приближении, особенно же в узких пределах изменения состава (например, лишь для слабых растворов), может представляться пропорциональность изменения свойств с составом даже там, где ее нет. Особенно поучителен в этом отношении пример Мишеля и Крафта, которые в 1854 г. полагали, на основании своих несовершенных наблюдений, что приращение уд. веса растворов пропорционально приращению содержания соли в данном объеме, что справедливо лишь при определении уд. веса с точностью до нескольких сотых, а такая точность недостаточна даже для заводских определений. Точные измерения не оправдывают ни этой пропорциональности, ни той, которую допускали, во многих других случаях, например, для вращательной (по отношению к плоскости поляризации) способности растворов, для их капиллярности и т. п. Тем не менее для ограниченной области растворов, например, для самых слабых растворов, и для первого знакомства с явлениями, сопровождающими растворения, и для облегчения возможности приложения математического анализа к рассмотрению явлений растворения такой прием не только прилагается и поныне, но даже и оказывает свою пользу. Судя по тому, что найдено мною по отношению к уд. весам растворов, я думаю, что во многих случаях ближе будет к истине принять пропорциональность изменения свойств растворов не по отношению к содержанию растворенного вещества, а по отношению к произведению этого числа на содержание воды, тем более, что многие химические отношения изменяются именно пропорционально произведению действующих масс, как это установлено механикою для многих изученных ею явлений притяжения. Это достигается легко, признав количество воды в сравниваемых растворах за постоянное, как и делается, например, при изучении понижения температуры образования льда (выноска 49).

мого свойства, какое имеют всякие другие виды химических отношений [45].

Хотя изменение внешнего давления обыкновенно не разлагает растворов твердых тел, тем не менее слабое развитие химических сродств, действующих при растворении, становится очевидным для твердых тел из тех многоразличных способов, которыми **распадаются их растворы**, будут ли они насыщены или нет. При нагревании (поглощении тепла) и охлаждении, равно как и одними внутренними силами во многих случаях водные растворы выделяют из себя или свои составные начала или их определенные соединения. Вода, содержащаяся в растворах, выделяется из них как в виде паров, так, при охлаждении,

---

[45] Все виды химического взаимодействия можно признать при акте растворения: 1) Происходят *соединения* более или менее прочные и полные (то-есть более или менее диссоциированные) между растворителем и растворенным телом. Этот вид воздействия наиболее вероятен и чаще всего признается. 2) Реакция *замещения* или *двойного разложения* между частицами. Так можно представить, например, что в растворе нашатыря NH^4Cl происходят от действия воды H^2O — едкий аммиак NH^4HO и хлористый водород HCl, которые растворяются в воде и в то же время тяготят друг к другу. Так как растворы эти и многие др. действительно представляют признаки (иногда несомненные) подобных двойных разложений (так растворы нашатыря выделяют некоторое количество аммиака), то вероятно, что реакция эта встречается чаще, чем общепринято. 3) Реакция *изомерии* или *перемещения*, вероятно, также встречается при растворении, тем более, что здесь разнородные частицы приходят в тесное соприкосновение и весьма вероятно, что атомы в частицах под этим влиянием отчасти перестраиваются из своего начального или отдельного состояния. Особенным наведением на такое предположение служат наблюдения над растворами тел, вращающих плоскость поляризации (а наблюдения этого рода очень чувствительны относительно атомного строения частиц), потому что они показывают, например (Шнейдер, 1881), для левой яблочной кислоты, что слабые растворы вращают плоскость поляризации вправо, а аммиачные соли при всех концентрациях влево. 4) Реакции *разложения* под влиянием растворения не только сами по себе мыслимы, но и признаются в последнее время Аррениусом, Оствальдом и др. особенно на основании электролитических определений. И если доля частиц раствора находится в разложении, другая доля может находиться в еще сложнейшем соединении, подобно тому [выноска 34], как быстрота движения различных газовых частиц может быть далеко неодинаковою.

Поэтому весьма вероятно, что с изменением массы воды в растворе реакции должны изменяться количественно и качественно и станет понятна великая трудность твердого решения вопроса о природе химических отношений, происходящих при растворении; если же признать, сверх того, существование при растворении еще и физического процесса, подобного слиянию и проникновению двух однородных жидких масс друг другом, то сложность задачи о природе растворов, ныне вставшей на очередь, выступит с ясностью. Впрочем усилия, прилагаемые ныне к решению этой задачи, так многочисленны и разносторонни, что дадут предстоящим исследователям обширный материал, который послужит на пользу ожидаемой полной теории растворов.

С своей стороны, я думаю, что одно изучение физических свойств растворов, (особенно слабых), которое ныне господствует (оно должно однако многое дать для области как физики, так и химии), не может дать решения сколько-либо основательного и полного, а рядом с ним должно итти, во-первых, изучение влияния температуры, особенно низкой, во-вторых, применение к растворам механической теории тепла и, в-третьих, сравнительное изучение химических свойств растворов. Начало всему этому уже положено, но в таком кратком изложении невозможно обозреть еще разрозненные до сих пор усилия этого рода.

и в виде льда [46], но **упругость паров воды** [47], содержащейся в растворе, меньше, чем для самой воды, и **температура образования льда** из растворов ниже 0°. Притом как уменьшение упругости, так и понижение температуры образования льда, по крайней мере для разбавленных растворов, происходит почти пропорционально содержанию растворенного вещества [48]. Так, если на 100 г. воды будет в растворе 1, 5, 10 граммов обыкновенной соли (NaCl), то при 100° упругость растворов понижается на 4, 21 и 43 мм ртутного столба — противу 760 мм или упругости воды, а образование льда происходит при охлаждении ниже 0° на 0°,58, 2°,91 и 6°,10 градусов. Приведенные [49] числа почти

---

[46] В смысле диссоциации (выноска 19) растворов должно ждать, что в них содержатся свободные частицы воды, составляющие один из продуктов распадения тех определенных соединений, которых образование составляет причину растворения. Выделяясь в виде льда или пара, вода дает с раствором гетерогенную систему (из веществ в различных физических состояниях), подобную, например, образованию осадка или летучего вещества при реакциях двойного разложения.

[47] Если растворенное тело нелетуче (например, соль, сахар) или мало летуче, то вся упругость выделяющихся паров принадлежит одной воде, если же испаряется раствор летучего тела, например, газа или летучей жидкости, то воде принадлежит только пропорциональное давление, а все наблюдаемое состоит из суммы давления паров воды и растворенного вещества. Большинство исследований касается первого случая, о котором сказано далее, а наблюдения Д. П. Коновалова (1881) относятся ко второму. Он показал, что при взаимной растворимости двух летучих жидкостей, когда образуется два слоя насыщенных растворов (например, эфира и воды, как в выноске 20), оба представляют одинаковую упругость (для указанного случая при 19°,8 упругость обоих равна 431 мм ртути). Далее он нашел, что для растворов, образующихся во всех пропорциях, упругость бывает или более (растворы спирта в воде) или менее (растворы муравьиной кислоты) той, которая отвечает прямолинейному (пропорциональному с содержанием) изменению от упругости воды до упругости растворенного вещества, так что упругость, например, 70% раствора муравьиной кислоты при всех температурах менее упругости воды и самой муравьиной кислоты. Таким образом в этом случае никогда упругость раствора не равна сумме упругостей растворяющихся жидкостей, что показал уже Ренью, отличивший этот случай от того, когда испаряется смесь жидкостей, неспособных растворять друг друга. Из этого видно, что при растворении наступает взаимодействие, уменьшающее упругость паров, свойственную отдельным веществам, как и следует ждать, предполагая в растворах образование соединений из растворяющихся тел, потому что при этом упругость всегда уменьшается.

[48] Содержание это обыкновенно выражают весом растворенного вещества на 100 весовых частей воды. Вероятно, что лучше было бы выражать его количеством вещества в определенном объеме раствора, например, в литре. О различных способах выражения состава растворов я подробнее говорю в сочинении, указанном в 19-й выноске.

[49] Наблюдения над изменением упругости растворов производились многими; наиболее известны данные Вюльнера (1858—1860) и Таммана (1887). Также многочисленны наблюдения над температурою образования льда из разных растворов. Благден (1788), Рюдорф (1861), Декоппе (1871) положили начало, а главный интерес получил этот род исследований, благодаря работам Рауля, начатым в 1882 г. для водяных растворов и продолженным затем для растворов в различных других, легко замерзающих жидкостях, как, например, бензол C^6H^6 (плав. 4°,96), уксусная кислота $C^2H^4O^2$ (16°,75) и др. Особо важный интерес эти исследования Рауля над понижением температуры замерзания получили потому, что он взял для растворения многие хорошо известные углеродистые соединения и нашел простые отношения между частичным весом тел и температурою кристаллизации растворителя, что дало возможность применить этот род исследования к изучению природы веществ. С применением результата Рауля мы встретимся далее, а теперь приведем

пропорциональны содержанию соли (1, 5 и 10 на 100 воды). Сверх того наблюдения показали, что отношение понижения упругости к упру-

---

лишь вывод: при растворении в 100 граммах растворителя сотой доли того частично-граммового веса, который отвечает формуле (например, NaCl=58,5, C^2H^6O = = 46 и т. п.), получается понижение для раствора их в воде, равное 0°,185, в бензоле 0°,49, в уксусной кислоте 0°,39 или вдвое большее. А так как для слабых растворов понижение пропорционально содержанию растворенного вещества, то из сказанного определяется понижение для всяких других растворов. Так, например, вес, отвечающий формуле ацетона C^3H^6O равен 58; раствор в 100 г. воды при содержании 2,42, 6,22 и 12,35 г. ацетона (по опред. Бекмана) образует лед при —0°,770, —1°,930 и —3°,820, а эти числа показывают, что при содержании 0,58 г. ацетона на 100 воды понижение температуры образования льда будет 0°,185, 0°,180 и 0°,179. Должно заметить, что закон пропорциональности (между понижением, содержанием и составом) оказывается вообще лишь приближенным и применим только к слабым растворам.

Заметим, что теоретический интерес предмета усилился, когда открыта была связь между понижением упругости, понижением температуры образования льда, осмотическим давлением (Вант-Гофф, выноска 19) и гальванопроводностью растворов, а потому дополним сказанное краткими замечаниями о способе наблюдения явления и о теоретических результатах.

Для определения **температуры образования льда** (или кристаллизации других растворителей) приготовляют определенный раствор, раствор вливают в цилиндрический сосуд, окруженный другим подобным так, чтобы между обоими остался воздух, оболочка которого (как худой проводник) препятствует быстрым переменам температуры; внутрь раствора погружают резервуар чувствительного (и проверенного) термометра и загнутую платиновую проволоку, служащую для перемешивания раствора, а затем все охлаждают (перемешивая и погрузив в холодильную смесь) до температуры начала образования льда. Если температура сперва и опустится немного ниже, все же при начале образования льда она становится постоянной. Давая жидкости чуть нагреться, опять охлаждая и замечая вновь постоянство, доходим до точного определения. Если масса раствора велика, то образование первых кристалликов льда ускоряется, бросив в раствор, уже отчасти переохлажденный, маленький кусочек льда, который лишь нечувствительно изменит состав раствора. Наблюдение должно производить только при образовании малейшего количества кристаллов, потому что иначе от их выделения состав раствора изменится. Должно принимать все предосторожности для устранения доступа влаги внутрь прибора, потому что она также может изменить состав раствора или свойства (например, при уксусной кислоте) растворителя.

Чрезвычайный теоретический интерес очень в сущности простые наблюдения над понижением температуры образования льда приобрели с того времени (вып. 19), когда Вант-Гофф показал, что выводы из них совершенно согласуются с теми, какие дают наблюдения над осмотическим давлением. Эти последние показали, что частичное (формулою выражаемое) количество веществ оказывает в растворе осмотическое давление, равное атмосферному (тогда $i = 1$) или от него отличающееся,— именно большее в i раз. Величина i, определяемая из осмотических наблюдений над водяными растворами, получается также из наблюдений над понижением температуры образования льда, если понижение, отвечающее содержанию 1 г. вещества (на 100 воды), помножить на частичный (по формуле, выражающей вес частицы) вес растворенного вещества и разделить на 18,5. Так из вышеприведенных данных для ацетона видно, что при содержании 1-го грамма понижение = = 0°,318; после умножения на частичный вес (58) и деления на 18,5 получаем $i = 1$. Для сахара и многих других тел (из солей, например, для $MgSO^4$, для CO^2 и др.) оба способа также дают величину, близкую к 1. Для KCl, NaCl, KJ, KNO^3 и др. i более 1, но менее 2. Для H^2SO^4, HCl, $NaNO^3$, CaN^2O^6 и др. i близко к 2. Для растворов $BaCl^2$, $MgCl^2$, K^2CO^3, $K^2Cr^2O^7$ и др. по обоим способам i более 2, но менее 3. Дальнейшие исследования этого предмета должны показать, имеют ли эти выводы полную общность и вероятно уяснят более, чем ныне, те замечательные отношения, которые достигнуты современными сведениями.

гости воды для разных температур в данном растворе представляет также почти постоянную величину [50] и что для всяких (разбавленных) растворов отношение между понижением упругости и температуры образования льда есть величина довольно постоянная [51].

Уменьшение упругости пара растворов объясняет повышение температуры кипения чрез растворение твердого нелетучего тела в воде. Температура выделяющегося пара такая же, как и раствора, а потому при этом водяной пар будет перегрет. Насыщенный раствор обыкновенной или поваренной соли кипит при 108°,4, раствор 335 частей селитры в 100 частях воды кипит при 115°,9, 325 частей хлористого кальция при 179°, если определять температуру кипения, погрузивши шарик термометра в самую жидкость. Это показывает опять ту связь, которая существует между растворенным телом и водою. Еще яснее эта связь в тех случаях (например, при растворении азотной или муравьиной кислоты в воде), когда раствор кипит выше, чем вода и летучее тело, в ней растворенное. По этой же причине растворы некоторых газов, например, хлористого и иодистого водорода кипят выше 100°.

Выделение льда из водных растворов [52] объясняет как то давно известное мореплавателям явление, что льды океанов дают пресную воду, так и то, что при вымораживании соленой воды, как при ее испарении получается раствор, более богатый содержанием соли, чем взятый. В холодных странах пользуются этим для сгущения морской воды, которую потом испаряют для извлечения соли.

При удалении части воды из растворов (испарением при разных температурах или чрез выделение льда) должны получаться насыщенные растворы, а затем должно выделяться растворенное вещество. Насыщенные при некоторой температуре растворы также должны выделять соответственную часть растворенного вещества, если чрез охлаждение [53] будут приведены к температуре, при которой вода

---

[50] Это установлено Гей-Люссаком, Припсеном и Бабо, оправдывается в известной степени позднейшими наблюдениями и служит к тому, что выражают не самое понижение упругости $(p - p^1)$, а частное из него на упругость воды $\left(\frac{p - p^1}{p}\right)$. Заметим здесь, что при отсутствии химического воздействия уменьшения упругости или не бывает, или оно очень мало (выноска 33) и непропорционально количеству прибавляемого вещества. В норме тогда, по закону Дальтона, упругость смеси равна сумме упругостей взятых веществ. Поэтому жидкости, друг друга нерастворяющие (например, вода и хлористый углерод), представляют упругость, равную сумме упругостей, им свойственных, а потому такая смесь кипит ниже, чем более летучая жидкость (Магнус, Реньо).

[51] Если в нашем примере понижение упругости разделить на упругость воды, то получаются числа, которые (около) в 105 раз менее величины понижения температуры образования льда. Это отношение было выведено теоретически Гульдбергом на основании приложения механической теории тепла и повторяется для многих исследованных растворов.

[52] Фричше показал, что растворы некоторых красящих веществ дают бесцветный лед, что ясно доказывает переход в твердое состояние одной воды без подмеси растворенного вещества, хотя возможность этого в некоторых других случаях отрицать нельзя.

[53] Так как растворимость некоторых веществ (например, кониина, серноцериевой соли и др.) уменьшается с повышением температуры (между известными пределами,

не может удерживать бывшего количества вещества. Если это выделение, при охлаждении насыщенного раствора или при выпаривании, будет совершаться медленно, то образуются во многих случаях **кристаллы** растворенного тела; так и получают обыкновенно из растворов кристаллы растворимых солей. Некоторые твердые тела выделяются из растворов весьма легко в форме отлично образованных кристаллов, могущих дойти до весьма большой величины. Такова, например, сегнетова соль, сернониккелевая соль, квасцы, сода, хромовые квасцы, медный купорос, красное синькали и целый ряд других солей. Всего замечательнее при этом то обстоятельство, что многие твердые тела, при выделении из водяного раствора, удерживают часть воды, образуя кристаллические твердые тела с содержанием воды. В выделяющихся кристаллах остается часть воды, бывшей в растворе. Вода, удерживаемая при этом, называется **кристаллизационною водою.** Квасцы, купоросы, глауберова, горькая соль содержат ее, но ни нашатырь, ни поваренная соль, ни селитра, ни хлорновато-калиевая или бертолетовая соль, ни ляпис или азотно-серебряная соль, ни сахар и др. не содержат кристаллизационной воды. Одно и то же тело, находящееся в растворе, может выделяться из него с содержанием кристаллизационной воды или без этого содержания, смотря по той температуре, при которой происходит образование кристаллов. Так, например, поваренная соль, кристаллизуясь из воды, при обыкновенной и возвышенной температуре, не содержит кристаллизационной воды. Но если выделение ее происходит из раствора при температуре низкой, а именно при температуре ниже —5°, то кристаллы содержат в 100 частях 38 частей воды. При разных температурах выделяющиеся кристаллы одного и того же вещества могут содержать различное количество кристаллизационной воды. Это показывает нам, что твердое тело, растворенное в воде, может образовать с нею различные, по свойствам и составу, соединения, способные являться в твердом, отдельном виде, как и многие обычные определенные соединения. Это выражается во множестве свойств и явлений, относящихся к растворам, и дает повод думать, что и в самых растворах имеются такие же или подобные им соединения растворенных тел с растворителем, только в жидком и отчасти разложенном виде. Даже **цвет растворов** нередко может служить подтверждением. Медный купорос представляет кри-

---

см., например, выноску 24), то эти вещества выделяются из своих насыщенных растворов не при охлаждении, а при нагревании. Так раствор $MnSO^4$, насыщенный при 70°, при дальнейшем нагревании мутится. Начало выделения растворенного вещества при перемене температуры служит легким средством для определения коэфф. растворимости, чем и воспользовался проф. В. Алексеев для определения растворимости многих веществ. Сущность явления (и прием наблюдения) здесь та же, что и при определении температуры образования льда. Если взять раствор (например, $CaSO^4$, $MnSO^4$) вещества, выделяющегося при нагревании, то при некоторой низкой температуре из него будет выделяться лед, а при некотором нагревании соль. Из этого примера и существа дела ясно, что выделение растворенного тела должно представлять некоторую аналогию с выделением льда из растворов. В обоих случаях из однородной (гомогенной, жидкой) системы раствора образуется (гетерогенная) система твердого и жидкого вещества.

сталлы синего цвета, они содержат кристаллизационную воду. Если прокаливанием выделить кристаллизационную воду из медного купороса, то получается бесцветное безводное вещество (порошок белого цвета). Из этого можно видеть, что синий цвет принадлежит соединению медной соли с водою. Растворы медного купороса все синего цвета, следовательно и в них содержится соединение, подобное соединению с кристаллизационною водою. Кристаллы хлористого кобальта, растворяясь в безводных жидкостях, например,в безводном спирте, дают растворы синего цвета; но если их растворить в воде, то получается раствор красного цвета. Если из водного раствора выделяются кристаллы, то они содержат, по определению проф. Потылицына, в шесть раз ($CoCl^2 6H^2O$) более воды на данное количество безводной соли, чем те фиолетовые кристаллы ($CoCl^2H^2O$), которые образуются при выпаривании спиртового раствора.

Указанием на то, что в растворах содержатся особые соединения с водою, могут служить пересыщенные растворы, так называемые криогидраты, постоянно кипящие растворы некоторых кислот и свойства соединений, содержащих кристаллизационную воду, сведения о которых необходимо иметь в виду при ознакомлении с растворами.

Явление **пересыщенных растворов** состоит в следующем: при охлаждении насыщенного раствора некоторых [54] солей, избыток твердого тела может иногда оставаться и не выделяться из раствора, если жидкость будет приведена в известные условия. Множество веществ легко образуют пересыщенные растворы, в особенности вышеупомянутая сернонатровая или глауберова соль Na^2SO^4. Если, при температуре кипения воды, насытить воду глауберовою солью и такой раствор слить с остальной соли, прокипятить и, во время кипения, сосуд с раствором плотно закрыть, запаять или заткнуть ватою или покрыть слоем масла, то тогда этот насыщенный раствор, по охлаждении до обыкновенной температуры и даже гораздо ниже, не выделяет нисколько глауберовой соли, тогда как без указанных предосторожностей он выделяет соль при охлаждении в виде кристаллов, содержащих кристаллизационную воду в количестве $Na^2SO^4 10H^2O$, то-есть 180 воды на 142 безводной соли. Пересыщенный раствор можно двигать, перемешивать внутри сосуда, и никакой кристаллизации не совершится; в растворе будет оставаться то высокое содержание соли, какое существует при возвышенной температуре. Кристаллизация происходит вдруг, если сосуд с пересыщенным раствором раскрыть и бросить кристалл глауберовой соли [55]. При этом быстром выделении кристаллов замечается весьма значительное повышение темпе-

---

[54] Легче всего дают пересыщенные растворы те соли, которые способны выделяться с кристаллизационною водою, но явление гораздо общее, чем прежде думали. Первые сведения дал в прошлом столетии Левиц, в Петербурге. Многочисленные исследования показали, что пересыщенные растворы от обычных ничем существенным по свойствам не отличаются. Изменение уд. веса, упругости парообразования льда и проч. совершается по обычным законам.

[55] Так как в воздухе, как прямой опыт показывает, содержатся хотя и в очень малом количестве мельчайшие кристаллики солей, а между ними и глаубе-

ратуры, именно оттого, что находившаяся в жидком состоянии соль переходит при этом в твердое состояние, при чем, как известно, выделяется теплота. Это явление отчасти подобно тому, что вода может быть охлаждена ниже 0° (даже до —10°), если будет в покое, и при известных обстоятельствах вдруг кристаллизуется, выделяя тепло. Хотя с этой стороны представляется здесь сходство, однако в действительности явление пересыщенных растворов гораздо более сложно. Так, пересыщенный раствор глауберовой соли при охлаждении выделяет кристаллы, содержащие $Na^2SO^47H^2O$ [56] или на 142 ч. без-

---

рова соль, то воздух в открытом сосуде может производить кристаллизацию пересыщенного раствора глауберовой соли, но от него не кристаллизуются пересыщенные растворы некоторых других солей, например, уксусносвинцовой. По наблюдениям Лекока, Жернеза и друг., изоморфные соли (сходные по составу) способны вызывать кристаллизацию. Так сернониккелевая соль в пересыщенном растворе кристаллизуется от прикосновения кристаллов подобных ей солей других металлов Mg, Co, Cu, Mn. Кристаллизация пересыщенного раствора от прикосновения малейшего кристаллика идет от него лучеобразно с определенною скоростью, и очевидно, что образовавшиеся кристаллы вызывают распространение кристаллизации в определенные стороны. Явление это напоминает развитие организмов от зародышей. Подобное подобным притягивается и располагается в определенные сходственные формы.

[56] Ныне распространен взгляд на пересыщенные растворы как на гомогенные системы, переходящие в гетерогенные (состоящие из жидкости и твердого тела), во всех отношениях точно так, как переохлажденная вода переходит в лед и воду или как расплавленная сера при переохлаждении от кристаллов ромбической серы переходит в ромбическую и от одноклиномерных в одноклиномерную. Хотя при этом ясно понимаются многие явления пересыщения, но самопроизвольное образование нестойкой 7-миводной соли, вместо более прочной 10-тиводной, указывает на такую особенность пересыщенного раствора глауберовой соли, которая заставляет признавать в нем иное строение, чем в обычном. Щербачев, на основании своих исследований, утверждает, что раствор 10-тиводной соли при испарении без нагревания дает 10-тиводную соль, а после нагревания выше 33° образует пересыщенный раствор и 7-миводную соль, что дает повод думать о различии состояния солей в пересыщенных растворах и обыкновенных. Но для того, чтобы это воззрение принять, должно было бы найти какие-либо признаки, отличающие (изомерные между собою, по этому представлению) растворы, содержащие 7-ми и 10-тиводную соль, а все усилия, направленные в эту сторону (изучение свойств растворов), дали отрицательный результат. Затем следовало бы ждать во всех пересыщенных растворах содержания особых видоизменений кристаллогидратов, но ныне неизвестно что-либо подобное (хотя это и возможно), и надо думать, что связь с легкоплавкостью 10-тиводной соли (как и всех солей, дающих легко пересыщенные растворы и способных образовать разные кристаллогидраты) и с тем разложением (образованием безводной соли), которое испытывает 10-тиводная соль при плавлении, — играет здесь свою роль. Так как одни кристаллогидраты солей (квасцы, свинцовый сахар, хлористый кальций) сплавляются, не разлагаясь, а другие при этом распадаются, подобно $Na^2SO^410H^2O$, то последние представляют, быть может, равновесия, обладающие свойством не происходить при температурах высших, чем их точки плавления. Если бы опыт показал, что 7-миводная соль начинает кристаллизоваться из охлажденного раствора раньше 33°, а затем кристаллы только растут, то все данные о пересыщенных растворах сернонатровой соли можно было бы объяснить исключительно в смысле переохлаждения. Ныне однако вопросы эти, несмотря на массу исследований, еще нельзя считать вполне решенными. Замечу здесь, что при расплавлении кристаллов десятиводной соли образуется, кроме твердой безводной соли, раствор пересыщенный, дающий 7-миводную соль, так что этот переход от 10-тиводной к 7-миводной и обратный ему происходит с образованием безводной (одноводной, быть может) соли.

водной соли 126 част. воды, а не 180 ч., как в указанной выше соли. Притом кристаллы 7-миводной соли отличаются непрочностью; стоит к ним прикоснуться не только кристаллами 10-тиводной соли, но многими твердыми телами, они тотчас становятся непрозрачными, образуя смесь безводной и 10-тиводной соли. Очевидно, что между водою и растворимым веществом могут устанавливаться различные виды более или менее прочных равновесий, одно видоизменение которых составляют растворы [57].

Исследования Пиккеринга (1887) над количеством тепла, отделяющегося при растворении водных и безводных солей при разных температурах, дают повод думать, что при некоторой температуре не будет выделяться тепла при соединении с водою, то-есть вероятно такого соединения и не происходит. Так 106 г. (граммовый частичный вес) безводной соды Na^2CO^3, растворяясь в 7200 г. (= 400 H^2O) воды, выделяют тепло при 4°—4300 кал., при 16°—5300 кал., при 25°—5850 кал. (в других случаях также замечается возрастание теплоты растворения с повышением температуры). Если же взять кристаллогидрат $Na^2CO^310H^2O$, то (на то же количество безводной соды) замечается поглощение тепла, при 4° — 16 250, при 16° —16 150 и при 25°—16 300 калорий. Так как при этом поглощается часть тепла от того, что кристаллизационная вода взята в твердом виде, а оказывается в жидком, то Пиккеринг вычитает скрытое тепло плавления льда и получает для данного случая при 4°—1700, при 16°—600 и при 25°—0 калорий. Отсюда выводится теплота образования кристаллогидрата (вычитая последние данные из первых), или теплота, развивающаяся при соединении Na^2CO^3 с $10H^2O$. При 4° она равна + 6000, при 16° = +5900. при 25° = +5850 кал., то-есть хотя мало, но заметно уменьшается с повышением температуры. Быть может, что для Na^2SO^4 при 33° теплоты образования + $10H^2O$ и + $7H^2O$ малы и между собою не отличаются.

[57] Эмульсии, подобно молоку, составляемые из раствора камедистых или им подобных веществ и из маслянистых жидкостей, висящих в жидкости в виде капелек, ясно видимых под микроскопом, составляют механический пример образований, подобных растворам. Но различие от растворов здесь очевидно. Есть однако растворы, чрезвычайно близкие к эмульсиям по легкости, с которой из них выделяются растворенные вещества. Давно известно, например, что особое видоизменение берлинской лазури $KFe^2(CN)^6$ растворяется в чистой воде, но от малейших количеств многих солей совершенно свертывается и становится нерастворимою. Если сернистую медь CuS, сернистый кадмий CdS, мышьяк As^2S^3 и многие другие сернистые металлы получать путем двойного разложения, осаждая растворы солей сероводородом, а потом тщательно промыть (отстаивая, сливая жидкость с осадка и вновь обливая водою с сероводородом), то нерастворимые в воде сернистые металлы, как показали Шульце, Спринг, Прост и друг., переходят в прозрачные (для Hg, Pb, Ag — красно-бурого цвета, для Cu, Fe—зеленовато-бурого, для Cd, Sn — желтого цвета и для Zn — бесцветные) растворы, могущие сохраняться (чем слабее, тем дольше), даже кипеть, но все же со временем свертывающиеся, то-есть осаждающиеся в нерастворимом виде и тогда становящиеся иногда кристаллическими и уже вовсе неспособными более переходить в раствор. Малейшие количества солей, особенно глиноземных, или того металла, который находится в растворе, способны свертывать эти растворенные вещества. Грем и др. исследователи показали способность коллоидов (выноска 18) образовать подобные **гидрозоли или растворы студенистых коллоидов**, и, описывая глинозем и кремнезем, мы будем иметь случай остановиться над такими растворами еще раз.

При настоящем состоянии сведений о растворении, можно считать подобные растворы переходом к эмульсиям, но лишь тогда можно будет о них составить сколько-либо основательное суждение, когда изучено будет отношение подобных растворов к обычным (замерзают растворы даже растворимых коллоидов тотчас по охлаждении ниже 0° и криогидратов по Гутри не дают) и пересыщенным, с которыми у них есть некоторые пункты сходства.

Растворы солей при охлаждении ниже 0° выделяют лед или кристаллы (обыкновенно тогда содержащие кристаллизационную воду) соли, а при некоторой концентрации, которой достигают предшествующими выделениями, застывают всею своею массою. Такие массы называют *криогидратами*. Мои наблюдения 1868 г. над растворами поваренной соли показали, что раствор ее застывает, когда достигает состава $NaCl + 10H^2O$ (на 58,5 ч. соли 180 воды), и это происходит около —23°. Застывший раствор плавится при той же температуре, и расплавляющаяся часть, равно как и остаток, сохраняют вышеуказанный состав. Гутри (1874—1876) получил криогидраты многих солей и показал, что некоторые образуются подобно вышеуказанному при сравнительно низких температурах, а другие (например, для сулемы, квасцов, бертолетовой соли, разные коллоиды) при небольшом охлаждении, до —2° или даже ранее и последние содержат очень много воды. Можно думать, что эти два разряда криогидратов значительно разнятся между собою, но недостаточность существующих данных [58] не позволяет составиться правильному суждению. Однако, для поваренной соли криогидрат с 10 воды и для азотнонатровой соли [59] с 7 воды (т.-е. на 85 соли 126 воды) следует признать установленными веществами, способными переменять твердое состояние на жидкое и обратно, а потому можно думать, что в криогидратах имеются растворы, не только не разлагаемые охлаждением, но и определенного состава, что представило бы новый случай определенного равновесия между растворителем и растворенным веществом.

Образование при растворении определенных, но нестойких соединений становится очевидным из явлений сильного уменьшения упругости или из повышения температуры кипения, происходящих при

---

[58] Оффер (1880), исследуя криогидраты, считает их простыми смесями льда и солей, имеющими постоянную точку плавления, как есть сплавы с постоянною точкою плавления и растворы жидкостей с постоянною температурою кипения (см. выноску 60). Однако при этом не объясняется, в каком же виде содержится соль, например, в криогидрате $NaCl+10H^2O$. При температурах высших чем—10° поваренная соль выделяется в безводных кристаллах и при температурах, близких к указанной, в соединении с кристаллизационной водою $NaCl2H^2O$, а потому весьма невероятно, чтобы при еще более низких температурах она выделялась без воды. Если же в застывшем криогидрате допустить возможность содержания $NaCl2H^2O$ и льда, то непонятно, почему при этом одно из этих веществ не плавится раньше другого. Если же спирт извлекает из твердой массы воду, оставляя соль, то это наблюдение не доказывает присутствия льда, потому что из кристаллов многих водных веществ (например, из $NaCl2H^2O$) спирт также отнимает воду около температуры их плавления. Сверх того простое наблюдение над криогидратом $NaCl10H^2O$ показывает, что он при самом осторожном охлаждении не выделяет льда после его прибавки, что случилось бы, если бы при застывании образовался лед в смеси с солью.

По отношению к криогидратам прибавлю, что, исследуя водные растворы спирта (выноска 19), я на основании их удельного веса заключил о существовании соединения $C^2H^6O12H^2O$ и раствор этого состава при охлаждении до —20° совершенно застывал, образуя хорошо сложенные кристаллы, плавящиеся около —18°, как показали наблюдения, сделанные мною и В. Е. Тищенко. Это определенное соединение во многих отношениях напоминает криогидраты.

[59] См. выноску [24].

растворении в воде некоторых летучих жидкостей и газов. Для примера возьмем иодистый водород HJ, представляющий газ, в отдельности сгущающийся в жидкость только при очень значительном понижении температуры и дающий жидкость, кипящую около —20°. Раствор его, содержащий на 100 частей по весу 57% иодистоводородного газа, отличается большим постоянством. Если при нагревании он испаряется, то иодистый водород улетучивается вместе с водою в том же самом отношении, в каком находится в растворе, так что газ выделяется вместе с парами воды и, следовательно, такой раствор может перегоняться. Поэтому в дистиллате или перегоне будет то же самое отношение между водою и иодистым водородом, какое было взято. Раствор кипит выше, чем вода. Физические свойства газа и воды здесь уже исчезают, образуется прочный состав из газа и воды, новое тело, которое имеет свою определенную температуру кипения. Правильнее сказать, это будет не температура кипения, а температура, при которой образовавшееся соединение разлагается, образуя пары продуктов диссоциации, которые при охлаждении соединяются вместе. Описываемый водяной раствор кипит при 127°. Если в воде растворено будет меньше иодистоводородного газа, чем указано выше, то при нагревании такого раствора сперва будет перегоняться вода, и будет оставаться иодистоводородный раствор вышеприведенного состава, который под конец будет перегоняться целиком. Если же в такой раствор еще пропускать иодистоводородный газ, то такой раствор растворяет новое количество газа, но его весьма легко выделяет. Не должно, впрочем, думать, что при образовании подобного раствора, имеющего определенную температуру кипения, вовсе не принимали бы участия те силы, которые определяют образование обыкновенных газовых растворов, доказательством чему служит то, что под разными давлениями такие постоянные газовые растворы меняются в своем составе [60]. Поэтому, не при всяком, а только при обыкновенном атмосферном давлении, на сто весовых частей постоянный раствор иодистого водорода

---

[60] Именно вследствие неполного постоянства — при переменном давлении — *постоянно кипящих растворов, многие отрицают существование определенных* гидратов, образуемых летучими веществами, например, хлористым водородом (или соляною кислотою) и водою. Говорят обыкновенно так: если бы постоянство состава существовало, то оно не менялось бы при перемене давления. Но перегонка постоянно кипящих гидратов несомненно (судя по плотности паров, определенной Бино) сопровождается, подобно перегонке нашатыря, серной кислоты и т. п., полным разложением бывшего соединения, то-есть тела эти не существуют в парах, а продукты распадения (HCl и H^2O) при температуре перегонки суть газы, растворяющиеся в перегоняемой и сгущаемой жидкостях; растворимость же газов в жидкостях зависит от давления, а потому состав постоянно перегоняющихся растворов может и даже должен отчасти меняться с переменою давления и притом чем менее давление и чем ниже температура испарения, тем вероятнее получение истинного соединения. В исследованиях Роско и Дитмара (1859) оказалось, что при давлении в 3 атмосферы постоянно кипящий раствор содержит 18% HCl, при 1 атм. 20%, $^1/_{10}$ атм. 23%. Пропуская же воздух чрез растворы до неизменности их состава (т. е. заставляя удаляться избыток водяного пара или HCl вместе с воздухом), при 100° получается кислота с содержанием около 20%, при 50° около 23%, а при 0° около 25%. Из этого видно, что, уменьшая давление и понижая температуру испарения, доходят до одного и того же предела, за который следует принять состав HCl +

будет содержать иодистоводородного газа 57 процентов. При ином давлении будет другое отношение между водою и иодистым водородом. Оно изменяется, судя по наблюдениям, сделанным Роско, однако, весьма незначительно при значительном изменении давления. Такое изменение состава прямо показывает, что на образование непрочных химических соединений, легко диссоцирующих (с образованием газа), оказывает влияние давление, как оно влияет на растворы газов, только здесь менее, а там значительнее [61]. Такие точно как иодистый водород **постоянно кипящие растворы** образуются между растворами соляной, азотной и др. кислот. Общее свойство их состоит еще в том, что они, при содержании малого количества воды, **дымятся на воздухе**. Крепкие растворы азотной, соляной, иодистоводородной и т. п. кислот даже носят название дымящихся кислот. Дымящие жидкости содер-

---

+ $6H^2O$, требующий 25,26% хлористого водорода. Дымящаяся соляная кислота содержит более этого.

Главное, что заставляет признать определенные соединения в постоянно кипящих кислотах есть уменьшение упругости. Газ (HCl, HJ) ее теряет, при уменьшении давления не следует закону Генри-Дальтона, раствор его выделяет лишь воду, летучая жидкость (например, азотная и муравьиная кислоты) представляет в растворе упругость паров, меньшую чем для нее и для воды, к ней присоединяющейся. Эта потеря упругости есть потеря движения, происшедшая от действия притяжения, существующего между водою и растворенным телом. В рассматриваемом случае, как в случае муравьиной кислоты в исследованиях Д. П. Коновалова (выноска 47), постоянно кипящий раствор отвечает наименьшей упругости, то-есть высшей температуре кипения, чем у составных начал. Но есть другой случай постоянно кипящих растворов, подобный случаю раствора пропилового спирта (C^3H^8O), когда раствор, перегонкою неразлагаемый, кипит ниже, чем легче кипящая жидкость. Однако и здесь, если существует растворение, нельзя отрицать возможности образования определенного соединения, в виде ($C^3H^8O + H^2O$), и упругость раствора не равна сумме упругостей составляющих. Возможны случаи постоянно кипящих смесей даже и тогда, когда вовсе нет ни растворения, никакой потери упругости, а следовательно и никакого химического воздействия, потому что количество перегоняемых жидкостей определяется произведением из плотности паров на их упругость (Ванклин), вследствие чего, например, с водяным паром, перегоняются даже ниже 100° жидкости, кипящие выше 100°, например, скипидар и вообще эфирные масла. Следовательно не в постоянстве состава и точки кипения (температуры разложения) вышеописанных растворов кислот должно видеть признаки ясного химического воздействия между водою и кислотою, а в огромной потере упругости, которая вполне подобна потере упругости, замечаемой, например, в совершенно определенных соединениях тел с кристаллизационною водою (как увидим далее, см. выноску 65-ую). Серная кислота H^2SO^4, как узнаем далее, при перегонке так же разлагается, как и $HCl6H^2O$, представляет, однако, все признаки определенных химических соединений. Изучение изменения уд. весов растворов в зависимости от их состава (см. выноску 19) показывает, что явления, хотя не одинаковые по размеру, но одного и того же рода, происходят как при образовании H^2SO^4 из H^2O и SO^3, так и $HCl6H^2O$ (или сходных с ним водяных растворов) из HCl и H^2O.

[61] Сущность дела можно представить здесь так. Тело A, будучи газообразно или легко летуче, дает с некоторым количеством воды nH^2O определенное сложное соединение AnH^2O, прочное до температуры t, высшей, чем 100°. При этой температуре оно разлагается на два тела $A + H^2O$. Оба кипят под обыкновенным давлением ниже $t°$, а потому при t °перегоняются и в приемнике вновь соединяются. Но если часть тела AnH^2O разложилась или перегналась, в сосуде остается еще часть жидкости неразложенной, которая может отчасти растворять один из продуктов разложения и притом в количестве, изменчивом с давлением и температурою, и потому раствор постоянной точки кипения будет иметь при разных давлениях немного иной состав.

жат определенное соединение, имеющее температуру кипения (разложения), высшую чем 100°, а сверх того избыток растворенного летучего вещества, представляющего способность соединяться с водою и давать гидрат, упругость которого меньше упругости водяных паров. Испаряясь в воздух, это растворенное вещество встречает влажность воздуха, и с нею дает видимый пар (дым), состоящий из вышеупомянутого соединения. Притяжение или сродство, химически связывающее, например, иодистый водород с водою, выражается не только в том, что выделяется теплота, а упругость уменьшается (температура кипения повышается), но и во многих чисто химических отношениях. Так, в присутствии воды иодистый водород происходит из иода и сероводорода, а в отсутствии воды эта реакция не совершается [62].

Соединения многих веществ **с кристаллизационною водою** представляют прежде всего — тела твердые (сплавленные они уже суть растворы, т. е. жидкости), притом могущие образовываться из растворов, подобно тому, как из них могут происходить лед и пары воды. Предлагаю назвать их **кристаллогидратами.** Как нельзя принять в растворах (ибо они суть жидкости) прямого присутствия льда или водяных паров, хотя уже можно допустить воду, так точно нет основания признавать в растворах вещества в предсуществующем соединении с кристаллизационною водою, хотя оно происходит из растворов [63]. Очевидно, что подобные вещества представляют одну из многих возможных форм равновесия между водою и растворимым в ней веществом. Форма эта однако во всех своих отношениях напоминает растворы, то-есть водные соединения, разлагаемые с большею или меньшею легкостью с выделением воды и образованием менее водного или безводного соединения. В самом деле, не мало есть кристаллов, содержащих воду, которые испаряют из себя, при обыкновенной температуре, часть содержащейся в них воды. Таковы, например, кристаллы соды или угленатровой соли, которые, будучи выделены при обыкновенной температуре из водяного раствора, совершенно прозрачны, но выставленные на воздух теряют часть кристаллизационной своей воды, чрез что лишаются прозрачности и своего кристаллического вида, хотя и сохраняют первоначальную форму. Такой процесс выделения воды из кристаллов при обыкновенной температуре называется **выветриванием** кристаллов. Под колоколом воздушного насоса и особенно

---

[62] Для растворов HCl в воде существует еще более различий действия при содержании воды, большем чем в HCl6H²O. Например, крепкие растворы разлагают сернистую сурьму (образуется сероводород H²S) и осаждают поваренную соль из ее растворов, а слабые этого не производят.

[63] Отличное этому доказательство дают пересыщенные растворы. Так раствор медного купороса кристаллизуется обыкновенно в 5-тиводных кристаллах CuSO⁴5H²O, и пересыщенный его раствор дает такие кристаллы, если он приведен в прикосновение с малейшим подобным кристаллом. Но если к пересыщенному раствору той же соли, по наблюдениям Лекока де Боабодрана, вложить кристалл железного купороса (изоморфная соль, см. 55 выноску) FeSO⁴7H²O, то получаются кристаллы семиводной соли CuSO⁴7H²O. Очевидно, что ни 5-ти, ни 7-миводной соли в готовом виде в растворе не содержится. Раствор представляет свою особую, жидкую форму равновесия.

при слабом нагревании выветривание ускоряется. Это распадение есть диссоциация при обыкновенной температуре. Растворы разлагаются точно тем же способом [64]. Упругость водяных паров, выделяемых кристаллогидратами, конечно, как и в растворах, менее упругости самой воды [65] при той же температуре, а потому многие безводные соли, способные соединяться с водою, поглощают из влажной атмосферы водяной пар, то-есть играют роль холодного тела, на котором осаждается вода из паров. На этом и основано сушение газов, и в этом отношении должно заметить, что некоторые вещества, например, поташ [K^2CO^3] и хлористый кальций [$CaCl^2$], не только поглощают воду, надобную для получения кристаллического твердого соединения, но дают и растворы, **расплываются**, как говорят, во влажной атмосфере. Многие кристаллы вовсе не выветриваются при обыкновенной температуре; таков, например, медный купорос, который может сохраниться неопределенно долгое время, не выветриваясь, но и он под колоколом воздушного насоса, раз начавши разлагаться, выветривается при обыкновенной температуре. Температура, при которой может происходить полное выделение воды из кристаллов, весьма неодинакова не только для различных веществ, но и для различных частей содержащейся воды. Часто эта температура начала диссоциации лежит гораздо выше температуры кипения воды. Так, например, синий или медный купорос, содержащий в 100 частях 36% воды, выделяет 28,8% при тем-

---

[64] Выветривание, как и всякое испарение, идет с поверхности. Внутри выветрившихся кристаллов обыкновенно находится невыветрившаяся масса, так что большие выветрившиеся кристаллы соды в изломе представляют прозрачное ядро, окруженное с поверхности выветрившеюся непрозрачною и порошкообразною массою. Замечательно здесь то обстоятельство, что выветривание идет совершенно правильно и однообразно, так что кристаллические углы и плоскости одинакового кристаллографического характера выветриваются одновременно и, в этом отношении, кристаллическая форма определяет те части кристаллов, в которых начинается выветривание, и тот порядок, в котором оно продолжается. В растворах также испарение идет с поверхности, и в ней образуются пересыщения. Падающие на дно кристаллы, конечно, продолжают расти (см. NaCl).

[65] По Лекёру (Lescoeur, 1883) при 100° сгущенный раствор едкого барита BaH^2O^2, начиная выделять кристаллы (с + H^2O), имеет упругость около 630 мм. (вместо 760 мм упругости воды) и уменьшает ее (потому что раствор испаряется) до 45 мм, когда выделяется вся вода из образующихся кристаллов $BaH^2O^2H^2O$, но и они теряют воду (диссоциируя, выветриваются при 100°), оставляя гидрат BaH^2O^2, который при 100° вовсе не разлагается, то-есть воды не выделяет. При 73° (упругость воды тогда 265 мм) раствор (содерж. 33 H^2O), кристаллизуясь, имеет упругость 230 мм, выделяющиеся кристаллы $BaH^2O^28H^2O$ представляют упругость 160 мм, а, теряя воду, они дают $BaH^2O^2H^2O$, это же вещество при 73° не разлагается, а потому упругость = 0. Мюллер-Ерсбах (с 1884 г.) определяет упругость (по отношению к воде жидкой), оставляя в эксикаторе одинаковые длинные трубки с водою и исследуемыми веществами, при чем скорость потери воды дает относительную упругость. Так, при обыкновенной температуре, кристаллы фосфорнонатровой соли $Na^2HPO^412H^2O$ представляют упругость 0,7 сравнительно с водою, пока не потеряют $5H^2O$, затем 0,4, пока не потеряется еще $5H^2O$, а при потере последних паев воды упругость падает до 0,04 сравнительно с водою. Ясно, что различные паи воды удерживаются с неодинаковою силою. Из 5-ти паев воды медного купороса 2 первые выделяются сравнительно легко, даже при обыкновенной температуре (но лишь чрез несколько дней в эксикаторе — по Лачинову), 2 других труднее, а последний пай удерживается прочно даже при 100°.

пературе 100°, а остальное количество, а именно 7,2%, только при температуре 240°. Квасцы, из 45,5% заключающейся в них воды, выделяют при 100° 18,9%, при 120° еще 17,7, при 180° еще 7,7%, при 280° еще 1%, последнее же количество (1%) воды они теряют только при температуре разложения. Эти обстоятельства ясно показывают, что присоединение кристаллизационной воды сопровождается довольно глубоким, хотя сравнительно с примерами, которые увидим далее, все еще малым изменением ее свойств. Кристаллизационная вода в некоторых случаях отделяется только в то время, когда твердый вид тела нарушается, когда кристаллы плавятся при нагревании. Такое плавление носит название **плавления в кристаллизационной воде**; при этом, после выделения воды, остается твердое тело, так что при дальнейшем нагревании оно приобретает снова твердый вид. Особенно ясно это видно над кристаллами свинцового сахара или уксусносвинцовой соли, которая плавится в своей кристаллизационной воде при температуре 56°,25 и при этом начинает терять воду. Доходя до температуры 100°, свинцовый сахар затвердевает, потеряв всю воду, а потом, при температуре 280°, обезвоженная и затвердевшая соль снова плавится. Уксуснонатровая соль $C^2H^3NaO^23H^2O$ плавится и застывает (только от прикосновения с кристаллами, так что можно охладить даже до 0° и применять для получения постоянной температуры) при 58° (Жанель, скрытая теплота плавления около 28 калорий, теплота растворения — 35 кал. по Пиккерингу). Эта соль сплавленная кипит при 123°, то-есть тогда упругость выделяющегося пара равна атмосферной.

В отношении к присоединению кристаллизационной воды важнее всего узнать, что ее отношение к количеству вещества, с которым она соединена, всегда есть величина постоянная. Сколько бы мы раз ни приготовляли медный купорос, всегда в его кристаллах мы найдем 36,14% воды в 100 частях кристаллов, и всегда эти кристаллы, при 100°, потеряют только $^4/_5$ своего содержания воды, и $^1/_5$ всей воды, заключающейся в кристаллах, остается при 100° и выделяется из кристаллов только при температуре около 240°. Определение содержания кристаллизационной воды легко сделать, если отвешенное количество кристаллов сушить при определенной температуре в воздушной или какой-либо другой ванне. Что сказано о кристаллах медного купороса, то относится к кристаллам каждого другого вещества, содержащего кристаллизационную воду. Нельзя увеличить здесь ни относительного содержания соли, ни содержания воды без изменения однородности вещества. Лишь только потеряется часть воды, произойдет, например, выветривание, то уже получится смесь, а не однородное тело, а именно смесь вещества, лишившегося воды, и вещества, еще не потерявшего ее, т.-е. произойдет уже начало разложения. Это есть пример того, что в химических соединениях количество составных частей совершенно определенно, то-есть так называемых **определенных химических соединений**. Их можно отличать от растворов и всяких других так называемых неопределенных химических соединений тем, что к неопределенному химическому соединению можно прибавлять в большом количестве, не нарушая однородности, по крайней мере одну, а иногда

и обе из составных частей; таковы, например, растворы; в определенных же химических соединениях ни одной из составных частей нельзя прибавить, не нарушая однородности целого. Определенные химические соединения, разлагаясь только при некотором повышении температуры, при ее понижении, по крайней мере в обычных случаях — не выделяют составных начал, а растворы дают лед или соединения с кристаллизационною водою. Это заставляет считать, что в растворах содержится, хотя быть может иногда в очень малом [66] количестве готовая вода. Поэтому растворы, могущие вполне затвердевать (например, криогидраты и кристаллогидраты, т. е. соединения с кристаллизационною водою, способные плавиться), например, соединение $84^1/_2$ ч. серной кислоты H^2SO^4 с $15^1/_2$ частями воды H^2O, или $H^2SO^4H^2O$ (или H^4SO^5), оказываются уже настоящими определенными химическими соединениями. Если же мы представим себе такое определенное соединение в жидком виде и примем, что оно в этом состоянии отчасти разлагается, выделяя воду не в виде льда или паров (тогда будет система гетерогенная, с телами в различных физических состояниях), а в жидком состоянии (система будет гомогенная), то и получим понятие о растворе, как не стойком, разлагающемся жидком равновесии между водою и растворенным телом. Как к однородной газовой смеси можно прибавить составных начал без нарушения однородности, так к растворам можно прибавить растворителя (раствор получится разбавленный, не представляющий уже определенности состава) и растворенного тела (при твердом теле и насыщенном растворе получится пересыщенный раствор), которое однако может, в силу сцепления своих частей, выделяться из раствора в кристаллическом виде. Добавляя растворителя или растворенного тела без нарушения однородности, мы изменили относительное их количество (отношение действующих масс), чрез что изменится как количество воды, составляющей один из продуктов диссоциации растворов, так и относительное количество одного или многих определенных соединений между водою и растворенным веществом. От этого изменения произойдет перемена свойств (сжатие, изменение упругости паров и т. п.) раствора не в смысле одного механического изменения содержания составных начал (как при смешении недействующих газов), но в смысле перемены в количестве тех определенных жидких химических соединений, которые содержатся в растворах и определяются химическим притяжением между водою и телами, в ней растворяющимися и способными с нею давать *разнообразные* [67] соединения, чему пример видим в способ-

[66] При чисто химическом взаимодействии такое явление представляется часто. Пусть, например, жидкое тело А с жидким же телом В даст лишь ничтожно малое количество С, вещества твердого или газообразного, при условиях опыта. Это малое количество выделится (выйдет из сферы взаимодействия, как выражается Бертоле), и оставшаяся масса А и В даст опять С, следовательно взаимодействие при этих условиях дойдет до конца. Так, мне кажется, совершается дело в растворах, когда из них выделяется лед или пар, указывающие присутствие воды.

[67] Некоторые вещества способны между собой образовать лишь одно соединение, другие несколько и разнообразнейшей степени прочности. Таков случай соединения воды. В растворах, например, серной кислоты (см. выноску 19), должно

ности одного вещества давать с водою многие разнообразные **кристаллогидраты** или соединения с кристаллизационною водою, обладающие разнообразными и самостоятельными свойствами. По этим соображениям *растворы* [68] *можно рассматривать как жидкие, непрочные, определенные химические соединения в состоянии диссоциации* [69].

признать существование нескольких разнообразных определенных соединений. Многие из них по сих пор не получены в отдельности, и даже, быть может, их нельзя получить в ином (например, твердом) виде, кроме жидкого, то-есть растворенного, подобно тому как существуют многие несомненно определенные соединения, которые существуют только в одном физическом состоянии. Есть такие и между гидратами. Соединение $CO^2 8H^2O$ (см. выноску 31), по Вроблевскому, существует только в твердом виде. Гидраты, подобные $H^2S 12H^2O$ (Форкран и Виллар), $HBr 2H^2O$ (Бакгуис Розебум), должны быть признаны на основании изменения упругости, но представляют также вещества чрезвычайно мимолетные, к отдельному прочному существованию не способные. Даже сама серная кислота H^2SO^4, представляющая несомненно определенное соединение, в жидком виде дымит, выделяя ангидрид SO^3, то-есть представляя равновесие очень непрочное. Кристаллогидраты хлора $Cl 8H^2O$, сероводорода $H^2S 12H^2O$ (при 0° образуется, при + 1° уже совершенно разрушается, так как тогда 1 об. воды растворяет только 4 об. H^2S, при 0°1, около 100 об.) и многих других газов представляют примеры гидратов очень малой стойкости.

[68] Таковы же и другие не определенные химические соединения, например, сплавы металлов. Это тела твердые или застывшие растворы металлов. В них также существуют определенные соединения, и могут содержаться избытки одного из металлов. По опытам Лаури (1888) сплавы цинка с медью в отношении электровозбудительной силы в гальванических элементах относятся совершенно, как цинк, если его пропорция в сплаве не превосходит данного %, то-есть пока не достигается определенное соединение, потому что в них тогда есть еще частицы свободного цинка, а если взять медную поверхность и на ней поместить лишь тысячную долю поверхности цинка, то в гальваническом элементе действовать будет только цинк.

[69] По вышеизложенному предположению состояние растворов, в смысле кинетической гипотезы вещества (то-есть в предположении внутреннего движения частиц и атомов), можно представить в следующем виде. В однородной жидкости, например, воде, H^2O, частицы ее находятся в некотором хотя подвижном, но прочном равновесии. При растворении в ней тела A, его частицы образуют с несколькими частицами воды системы AnH^2O, столь непрочные, что они в среде частиц воды, разлагаются и вновь происходят, так что A переходит от одних масс частиц воды к другим и частица воды, бывшая в этот момент в согласном движении с A в виде системы AnH^2O, в следующий момент быть может уже успевает отделиться. Прибавка воды или частиц A может или только изменить количество свободных и входящих в системы AnH^2O частиц или может вводить за собою условия для возможности сложения новых систем AmH^2O, где m больше или меньше n. Если в растворе будет отношение частиц именно такое, как в системе AmH^2O, то прибавка новых частиц воды или A должна влечь за собою образование новых частиц AnH^2O. Относительное количество, прочность и состав этих систем или определенных соединений должно изменяться от одних растворов к другим. Такое воззрение на растворы составилось у меня при ближайшем изучении изменения их удельных весов, чему посвящено мое сочинение, упомянутое в 19-й выноске. Определенные соединения An_1H^2O и Am_1H^2O, существующие в отдельном, например, в твердом виде, могут в некоторых случаях быть, содержаться в растворах в диссоциированном (хотя отчасти)состоянии, они подобны по своему сложению тем определенным телам, которые образуются в растворах, но ничто не заставляет думать что в растворах содержатся именно такие системы, например, $Na^2SO^4 10H^2O$ или $Na^2SO^4 7H^2O$ или Na^2SO^4. Сравнительно более прочные, в отдельности существующие, физическое состояние меняющие, системы An_1H^2O должны представлять, хотя при некоторых пределах температур, совершенно согласный род движения A с n_1H^2O;, свойство же и состояние систем AnH^2O и AmH^2O, находящихся в растворах.

При таком представлении о природе растворов, понятие о них сводится к понятию об определенных соединениях, которыми преимущественно занимается химия [70]. По этой причине остановим особое внимание на одной стороне рассмотренного предмета, касающейся существенного свойства определенных соединений, как таких, к числу которых следует (или по крайней мере возможно), в сущности, отнести растворы.

Мы выше видели, что медный купорос при 100° теряет $^4/_5$ своей воды, а остальная часть выделяется при 240°. Значит, есть два определенных соединения воды с безводною солью. Сода или угленатровая соль Na^2CO^3 из растворов при обыкновенной температуре выделяет кристаллы $Na^2CO^310H^2O$, содержащие 62,9 процента по весу воды. Если же раствор той же самой соли выделяет кристаллы при низкой

именно таково, что они в жидком виде хотя отчасти диссоциированы. Вещества А растворы дающие, тем и отличаются, что могут давать такие нестойкие системы AnH^2O, но кроме них они могут давать и другие, гораздо более стойкие системы An_1H^2O. Так маслородный газ C^2H^4, растворяясь в воде, вероятно дает систему $C^2H^4nH^2O$, легко распадающуюся на C^2H^4 и H^2O, но он дает и систему спирта $C^2H^6H^2O$ или C^2H^6O, сравнительно прочную. Так кислород может растворяться в воде и с нею соединяться, образуя перекись водорода. Скипидар $C^{10}H^{16}$ не растворяется в воде, но с нею соединяется в сравнительно прочный гидрат. Иными словами, химическое строение гидратов или определенных соединений, в растворах содержащихся, отличается не только своеобразными особенностями, но и разнообразием прочностей. То же строение, как в них, должно признать в кристаллогидратах. Они, плавясь, дают настоящие растворы. А так как вещества, дающие кристаллогидраты, подобно соде, способны образовать многие разнообразные гидраты, а в них (AnH^2O) число частиц воды (n) обыкновенно тем более, чем ниже температура их образования, и они тем легче разлагаемы, чем более удерживают воды, то, во-первых, уединения гидратов, много воды содержащих, существующих в водных растворах, можно скорее всего ожидать при понижении температуры (хотя, быть может, некоторые и не могут существовать в твердом виде), а во-вторых, и прочность таких высших гидратов, вероятно, будет наименьшею при обычных условиях существования жидкой воды. Поэтому дальнейшее и подробнейшее исследование криогидратов [58] может содействовать уяснению природы растворов. Но уже вперед можно предвидеть, что некоторые криогидраты представят, как металлические сплавы, затвердевшие смеси льда с самими солями и их более прочными гидратами, другие будут определенными соединениями.

[70] Вышеизложенное представление о растворах и других неопределенных соединениях исключает самостоятельное существование этих последних, считая их особым состоянием определенных соединений, чрез что получается то единство химических понятий, какого не могло быть при допущении физико-механического понятия об неопределенных соединениях. Постепенность перехода от типических растворов (газов в воде, слабых растворов солей) к серной кислоте, а чрез нее и ей подобные определенные, но однако нестойкие и жидкие соединения—к ясно определенным соединениям, каковы соли и их кристаллогидраты, столь нечувствительна, что, отвергая принадлежность растворов к числу определенных, но диссоциированных соединений, мы рискуем отрицать определенность атомического состава таких веществ, как серная кислота или сплавленный кристаллогидрат. Повторю, однако, что поныне еще нельзя считать теорию растворов стоящею прочно. Вышеизложенное мнение о них не более как гипотеза, стремящаяся удовлетворить тем сравнительно ограниченным сведениям, какие поныне имеются о растворах и случаях их перехода в определенные соединения. Подводя растворы под дальтоновы понятия атомизма, я надеюсь, что мы достигаем не только до общего стройного химического учения, но и до того, что в вопросе о растворах явятся новые поводы к исследованиям и наблюдениям, которые должны будут или подтвердить предполагаемое, или поставить на его место учение, более полное и верное.

температуре, около —20°, то в ней содержится на 28,2 частей безводной соли 71,8 части воды. Кристаллы при этом получаются вместе со льдом и остаются, когда он тает. Если обыкновенную соду с 62,9% воды осторожно расплавить в своей кристаллизационной воде, то остается в твердом виде соль, содержащая только 14,5% воды, и получается жидкость, содержащая раствор соли, выделяющий при 34° кристаллы, не выветривающиеся на воздухе и содержащие 46% воды. Если, наконец, приготовить пересыщенный раствор соды, то он, при температурах ниже 8°, выделяет кристаллы, содержащие 54,3% воды. Таким образом известно до 5 соединений безводной соды с водою. И они не одинаковы ни по свойствам, ни по форме кристаллов, даже по растворимости. Заметим, что наибольшее содержание воды в кристаллах соответствует —20°, а наименьшее—наибольшей температуре. Повидимому, между вышеприведенными количествами воды и соли нет никакого отношения; но это зависит только от того, что каждый раз содержание безводной соли и воды дано в процентах, если же его вычислить на одно и то же количество безводной соли или воды, то можно заметить весьма большую правильность в содержании составных частей во всех этих соединениях. Оказывается, что на 106 частей безводной соли в кристаллах, получаемых при —20°, содержится 270 частей воды; в кристаллах, получаемых при 15°, содержится 180 частей воды, в кристаллах, получаемых из пересыщенного раствора, 126 весовых частей, в кристаллах, выделяющихся при 34°, содержится 90 частей воды, а в кристаллах с наименьшим содержанием воды 18 частей ее все на те же 106 ч. безводной соли. Сравнивая эти количества воды, можно легко видеть, что они находятся в простом между собою отношении, а именно все делимы на 18 и относятся как 15 : 10 : 7 : 5 : 1. Конечно, прямой опыт, сколько бы тщательно он ни был произведен, сопряжен с погрешностями, но, принимая во внимание эти неизбежные погрешности, можно видеть, что на данное количество безводного вещества в нескольких его соединениях с водою приходятся количества воды, находящиеся между собою в весьма простом кратном отношении. Это самое замечается и вообще во всех определенных химических соединениях. Такая правильность носит название **закона кратных отношений**. Он открыт Дальтоном и подробнее развивается в дальнейшем изложении. Теперь скажем только, что закон постоянства состава дает возможность выражать состав формулами, а закон кратных отношений позволяет применять в формулах коэффициенты в весе целых чисел. Так формула $Na^2CO^310H^2O$ показывает прямо, что в этом кристаллогидрате на 106 ч. безводной соды 180 ч. воды по весу, потому что формула соды Na^2CO^3 прямо отвечает весу 106, а формула воды 18-ти весовым частям, которые взяты здесь 10 раз.

В вышеприведенных примерах соединений с водою, мы видели постепенно все более и более усиливающиеся связи между водою и телом, с которым она образует однородное вещество. Есть разряд таких соединений с водою, в которых вода удерживается с весьма большою силою, выделяется только разве при очень большом жаре, а иногда и вовсе не выделяется ни при каком жаре, без полного разложения тела.

В этих телах обыкновенно вовсе незаметно никакого признака содержания воды. Из безводного тела и воды образуется совершенно новое вещество, в котором иногда не заметно свойств ни того, ни другого из взятых веществ. В большинстве случаев, при таком соединении с водою, отделяется значительное количество тепла. Иногда это отделение столь велико, что при соединении происходит накаливание, выделяется свет. Не мудрено, вследствие этого, что при таком соединении образуются прочные тела. Для разрушения их нужно прибавить много теплоты, нужно произвести большую работу, чтобы разъединить те части, из которых они образовались. Все такие соединения суть определенные и, обыкновенно, совершенно резко определенные. Число таких определенных соединений с водою, или **гидратов**, в тесном смысле этого слова, обыкновенно незначительно для каждого безводного тела; в большей части случаев образуется только одно такое соединение тела с водою, один гидрат, обладающий таким большим постоянством. Вода, в них находящаяся, носит нередко название **конституционной воды**, т. е. воды, вошедшей в строение или состав взятого вещества. Этим хотят выразить, что в других случаях частицы воды как бы находятся отделенными от частиц того тела, с которым вода соединена. Предполагают, что при образовании гидратов эта вода даже в малейших частицах вполне образовала одно целое с безводным телом. Можно привести многие примеры образования гидратов. Наиболее известным в практике примером таких гидратов может служить гидрат извести, или так называемая гашеная известь. Известь получается чрез выжигание известкового камня, при чем выделяется из него углекислый газ и остается белая каменистая масса, плотная и сплошная, довольно вязкая. В этом виде известь обыкновенно продается и носит название кипелки или негашеной извести. Если такую известь облить водою, то тотчас или спустя некоторое время замечается весьма большое повышение температуры. Вся масса разгорячается, часть воды испаряется, каменистая масса, поглощая воду, рассыпается в порошок, и если воды взято достаточное количество, а известь была чиста и хорошо выжжена, то нисколько не остается первоначальной каменистой массы: все рассыпается в порошок. Если воды взять избыток, то, конечно, часть ее останется, и образуется раствор. Такой процесс называется гашением извести. Гашеная известь употребляется в практике, в смеси с песком, для скрепления кирпичей. Гашеная известь есть определенный гидрат извести. Если ее высушить при 100°, то она удерживает 24,3% воды. Только при температуре выше 400° эту воду можно выделить, и тогда опять получается негашеная известь. Температура, развивающаяся при соединении извести с водою, столь велика, что может служить для воспламенения дерева, серы, пороха и др. Даже при смешении со льдом температура подымается до 100°. Если известь облить небольшим количеством воды в темноте, то замечается отделение света. Но, все-таки, из этого гидрата можно еще выделить воду [71]. Если сжечь в сухом воздухе фосфор, то получается

[71] При соединении с водою 1 весовой части извести выделяется 245 ед. тепла. Температура получается высокая только потому, что теплоемкость происходящего

белое вещество, называемое фосфорным ангидридом. Он соединяется с водою столь энергически, что подобного рода опыт должно делать с осторожностью. При образовании соединения замечается накаливание, а из полученного гидрата воду нельзя уже выделить ни при каком нагревании. Гидрат, образованный фосфорным ангидридом, есть тело, неразлагаемое до конца на первоначальные составные части действием жара. Почти столь же энергическое соединение с водою происходит, когда серный ангидрид SO^3 соединяется с водою, образуя серную кислоту или свой гидрат H^2SO^4. В том и другом случае происходят определенные соединения, но последнее вещество, как жидкость, притом способная при нагревании разлагаться, выделяя пары своего летучего ангидрида, даже при обыкновенной температуре, составляет очевидный переход к растворам, а при избытке воды дает с водою, как вещество растворимое, — прямо раствор. Если на 80 частей серного ангидрида удерживается 18 частей воды, то и при температуре 300° эта вода не отделяется от серного ангидрида. Только чрез прибавку фосфорного ангидрида или чрез ряд химических превращений можно эту воду выделить из соединения с серным ангидридом. Такое соединение и есть купоросное масло или серная кислота. Если взять больше воды, то и она присоединяется к H^2SO^4; если взять, например, на 80 частей серного ангидрида 36 частей воды, то образуется соединение, кристаллизующееся на холоду, плавящееся при $+8°$, тогда как купоросное масло не застывает даже при $-30°$. Если взять еще более воды, то купоросное масло растворяется в остальном количестве воды; выделение тепла происходит не только при прибавлении конституционной воды, но и дальше, только в меньшей мере [72]. А потому между теми химическими явлениями, которые выражаются в образовании растворов и совершаются при происхождении прочнейших гидратов, существуют постепенные переходы и нет резкой грани [73].

продукта не велика. Окись натрия Na^2O, реагируя с водою H^2O и образуя едкий натр NaHO, отделяет 552 ед. теплоты на каждую весовую единицу окиси натрия.

[72] Чертеж, данный в выноске 28-й, показывает выделение тепла при смешении серной кислоты или одноводного гидрата (H^2SO^4, т. е. $SO^3 + H^2O$) с различными количествами воды на 100 об. происходящего раствора. На 98 г. серной кислоты (H^2SO^4) выделяется при прибавлении 18 г. воды 6379 ед. тепла, при двойном и тройном количестве воды 9 418 и 11 137 ед. тепла, а при беспредельно большом количестве воды 17 860 ед. тепла, по определениям Томсена. Он же показал, что когда H^2SO^4 образуется из SO^3 (= 80) и H^2O (= 18 вес. ч.), развивается 21 308 ед. тепла на 98 вес. частей происходящей серной кислоты.

[73] Итак, для различных гидратов прочность, с какою они удерживают воду, весьма неодинакова. Некоторые гидраты весьма слабо держат воду и, соединяясь с нею, выделяют мало тепла. От других же никакою степенью жара нельзя отделить воды, даже если они и образуются из ангидрида (т. е. безводного вещества) и воды с малым отделением тепла; например, уксусный ангидрид, соединяясь с водою, отделяет незначительное количество тепла, но из него уже нельзя выделить воду. Если сильно разогревать образующийся чрез такое соединение гидрат (уксусную кислоту), то он или перегоняется без изменения, или разлагается на новые вещества, но первоначальных веществ, т. е. ангидрида и воды, не дает. Вот такие-то случаи и дают повод называть воду, входящую в гидраты, конституционною. Такова, например, вода, находящаяся в так называемом едком натре или в гидрате

Мы рассмотрели таким образом многие виды и степени соединений различных тел с водою или случаи **соединения воды**, когда из нее и других тел образуются новые однородные тела, которые в этом случае очевидно будут сложными, т. е. составленными из других тел; хотя они и однородны, но в них должно признавать существование тех составных частей, которые вошли в их состав, потому что эти части можно обратно из них получить. Не должно, впрочем, думать, что в гидрате извести прямо находится вода, подобно тому, как нельзя сказать, чтобы в воде находился водяной пар или лед. Если мы говорим, что в составе такого-то гидрата находится вода, то мы этим хотим указать только на то, что есть химические превращения, в которых посредством воды можно получить такой гидрат, и такие, в которых эту воду можно выделить из этого гидрата. Все это просто выражается словами, что вода входит *в состав* этого гидрата. Если же гидрат образован связями слабыми и разложим даже при обыкновенной температуре, то вода является как один из продуктов диссоциации, что, по всей вероятности, встречается в растворах и составляет их основное отличие от других гидратов, в которых вода присоединена более прочно и дала твердое вещество.

Глава VI. Водородные и кислородные соединения азота

Стр. 201—202

[31] Дальтон, Смит, Бино и др. определили постоянно кипящий гидрат (см. гл. I, вып. 60) азотной кислоты, как содержащий $2HNO^3 3H^2O$, но Роско

натрия (см. [71]). Но есть гидраты, которые легко выделяют воду, однако, эта вода не считается кристаллизационною, не только потому, что такие гидраты не имеют иногда кристаллического вида, но и потому, что в совершенно аналогических случаях образуются весьма прочные гидраты, способные к особым видам химических реакций, как узнаем впоследствии. Словом, нет резкой границы ни между водою гидратной и кристаллизационной, ни между растворением и гидратациею.

Необходимо заметить, что, выделяясь из водного раствора, многие тела, не имея кристаллической формы, удерживают воду в таком же состоянии непрочном, как и в кристаллах, только эту воду нельзя назвать кристаллизационною, если выделяющееся тело не имеет кристаллического вида. Примером подобных непрочных гидратов могут служить соединения глинозема и кремнезема с водою. Если из водного раствора эти вещества выделяются чрез химический процесс, то они всегда выделяются с содержанием воды, и, будучи высушены, при определенной температуре, так, чтобы гигроскопическая вода могла удалиться, эти тела удерживают воду в неопределенном отношении. Здесь особенно очевидно образование нового химического соединения с содержанием воды, потому что глинозем и кремнезем в безводном состоянии представляют иные свойства, чем в соединении с водою, и прямо с нею не соединяются. Целый ряд коллоидальных тел, выделяясь из воды, образует такие соединения с водою, имеющие вид твердых тел, обыкновенно лишенных кристаллического вида. Сверх того коллоиды способны удерживать воду в различных других состояниях (см. 57 и 18), чаще всего они дают тогда студенистые массы. В застывшем клее, в сваренном белке удерживается вода в значительном количестве. Прожиманием ее нельзя оттуда выделить; значит, здесь произошло какое-то соединение тела с водою. Эта вода, однако, легко выделяется при высушивании, но только не вся, — часть удерживается, и эта удерживаемая часть воды принадлежит, как говорят, гидрату, хотя определенные соединения с водою здесь получить весьма трудно, если только возможно. В таких примерах ясно видно вышеупомянутое отсутствие резких границ между растворами, кристаллогидратами и обычными гидратами.

показал, что состав его изменяется при изменении давления и температуры, при которых происходит перегонка. Так, при давлении в 1 атм. постоянно кипящий раствор содержит 68°,6%, а при $^1/_{10}$ атм. 66°,8%. Судя по сказанному (l. c.) для растворов соляной кислоты и по изменению уд. веса, я думаю, что сравнительно большое уменьшение упругости паров зависит от образования гидрата $NHO^3 2H^2O$ (= 63,6%). Такой гидрат можно выразить $N(OH)^5$, как $NH^4(OH)$, в котором все пай водорода замещены водным остатком. Постоянная температура кипения будет тогда температурою разложения этого гидрата.

Кроме него, судя по изменению уд. веса (см. мое сочинение, цитированное в гл. 1-й, выноска 29), должно признать по крайней мере еще один гидрат $NHO^3 5H^2O$ (41,2% HNO^3). От воды ($p = 0$) до этого гидрата уд. вес растворов при 15° хорошо выражается чрез $s = 9992 + 57{,}4p + 0{,}16p^2$, если при 4° вода = =10 000. Например, при p=30%, s=1,186. Для более концентрированных растворов должно принять по крайней мере вышеупомянутый гидрат $HNO^3 2H^2O$, до которого удельный вес $s = 9570 + 84{,}18\ p - 0{,}240\ p^2$, но быть может (наблюдения над уд. весом растворов недостаточно согласны между собою, чтобы решить) следует признать и гидрат $NHO^3 3H^2O$, на который указывают многие азотнокислые соли (Al, Mg, Co и др.), кристаллизующиеся с таким содержанием кристаллизационной воды. От $HNO^3 2H^2O$ до HNO^3 уд. вес (при 15°) растворов $s = 10\,652 + 62{,}08\ p - 0{,}160\ p^2$. Пятиводный гидрат признан Бертело на основании термохимических данных для растворов азотной кислоты, потому что около него быстро изменяется количество тепла, отделяющееся при смешении HNO^3 с H^2O. Гидрат этот застывает около —19°. Должно думать, что при подробном изучении реакций водной азотной кислоты окажутся изменения в способе и скоростях реагирования около указанных гидратов.

Глава X. Хлористый натрий. Учение Бертоле. Хлористый водород

Стр. 312—313

Охлаждая ниже 0° ненасыщенные растворы поваренной соли, получают [16] кристаллы льда, но когда раствор имеет состав $NaCl 10H^2O$, он застывает вполне при температуре —23°. Насыщенный при кипячении раствор поваренной соли кипит около 109° и содержит на 100 частей воды около 42 соли.

Из всех физических свойств растворов хлористого натрия наиболее полно изучены уд. веса. Совокупляя сведения Кремерса, Герлаха, Шмидта, Мариньяка, Томсена, Николя и Бендера, можно убедиться [17], что уд. вес (в безвоздушном пространстве, считая воду при 4°

[16] Как ни просты (стр. 70) наблюдения над образованием льда из растворов, но по сих пор нельзя считать, даже для NaCl, данные достаточно полными и согласными. По Благдену и Раулю, температура образования льда из раствора, содержащего на 100 г. воды c г. соли = —6 c, до c = 10, по Розетти = —0,649 c до c = 8,7, по данным де-Коппе (до c = 10) = —0,55 c — 0,006 c^2, по данным Карстена (до c = 10) = —0,762 c + 0,0084 c^2, по данным Гутри — числа много ниже, чем у других. Приняв число Розетти и применяя правило, данное на стр. 70 (вын. 49), получаем $i = 0{,}649 \cdot 58{,}5/18{,}5 = 2{,}05$.

Данные не менее разноречивы для крепких растворов. Так, при 20% NaCl образуется лед при —14°,4 по Карстену, —17°,0 по Гутри, —17°,6 по де-Коппе. Рюдорф принимает, что для крепких растворов температура образования льда понижается пропорционально содержанию $NaCl 2H^2O$ (на 100 г. воды) на 0°,342 для 1 г. соли, а де-Коппе показывает, что пропорциональности нет в строгом смысле ни для содержания NaCl, ни для $NaCl 2H^2O$. Данные об упругости паров и температуре кипения растворов NaCl столь же мало тверды.

[17] Свод наблюдений над уд. весом растворов NaCl и всяких других до сих пор более или менее точно изученных водных растворов дан в моем сочинении, цитированном в 1 главе, вын. 19, стр. 50.

за 10000) при 15° в зависимости от p, или процентного содержания соли в растворе, выражается параболою:

$$S_{15} = 9991{,}6 + 71{,}17\ p + 0{,}2140\ p^2.$$

Например, для раствора 200 H^2O + NaCl, для коего $p = 1{,}60$, $S_{15} = 1{,}0106$. Из параболы видно, что при смешении раствора с водою происходит сжатие [18] и что приращение (или производная ds/dp)

Растворы поваренной соли были неоднократно изучаемы также со стороны диффузии (стр. 48), но и по сих пор нет полных в этом отношении сведений. Упомянем при этом, что Грем и де-Вриес показали, что диффузия в студенистых массах (например, в застывшем желе из желатины или в студени кремнезема) совершается так же, как в воде, что вероятно может дать очень удобный и точный способ изучения явлений диффузии. Н. Умов (1888, Одесса) исследовал диффузию поваренной соли, применяя стеклянные шарики определенных плотностей, налив в цилиндр воду поверх слоя раствора NaCl и наблюдая в течение месяцев положение (высоту) шариков, которые всплывали выше и выше по мере проникновения соли вверх. Умов нашел, что при постоянной температуре расстояние шариков (то-есть длина столба, ограниченного слоями определенной концентрации) остается постоянным, что в данный момент времени концентрация q разных слоев, расположенных на глубине z, выражается зависимостью: $B - kz = \log[A - q]$, где A, B и k суть постоянные, что в данный момент скорости различных слоев относятся, как их глубины и т. п. Этим исследованием значительно расширяется область сведений о диффузии, но все же этот предмет еще ждет, по своей важности для теории растворов и вообще жидкостей, подробнейшей разработки.

[18] Если чрез S_0 означим уд. вес воды, а чрез S уд. вес раствора, содержащего p проц. соли, то, смешивая, например, равные веса воды и раствора, получим раствор, содержащий $^1/_2p$ соли, и если бы он образовался без сжатия, то его уд. вес x определился бы из равенства: $\frac{2}{x} = \frac{1}{S_0} + \frac{1}{S}$, потому что объем равен весу, деленному на плотность. В действительности уд. вес всегда выходит более вычисленного в предположении отсутствия сжатия, как можно убедиться алгебраически, поставив вместо S его параболическое выражение: $S = S_0 + Ap + Bp^2$, а вместо $x = S_0 + A^1/_2p + B^1/_4p^2$. Этим же путем легко убедиться, что сжатие c при образовании 100 г. раствора не находится в столь простом отношении к составу раствора, как принимает Г. А. Герич (1888), полагающий, что $c = Ap(100-p)$, где A есть постоянная величина для всяких растворов данного вещества. Величина c определяется, очевидно, из равенства: $p/B + (100-p)/S_0 = 100/S + c$, где B есть уд. вес растворенного вещества, предполагая его жидким. Если взять для NaCl при 15° для $p=10$ и $p=20$ средние наблюденные уд. веса 10 726 и 11 501, то (так как $S_0 = 9991{,}6$) $A = 2851 \cdot 10^{-10}$ и $B = 17\,476$, а потому для $p=5$ вычисляется уд. вес 10 377, а наблюдается 10 353, с вероятною погрешностью не более $\pm$ 2; следовательно разность много превосходит возможные погрешности. Такая же неприменимость вышеуказанного предположения вытекает при изучении всех других растворов. Разбираемая гипотеза сходна в этом отношении с гипотезами Мишеля и Крафта или Гросганса, которые рассмотрены в моем сочинении, цитированном на 50 стр. В первом грубом приближении можно на растворы смотреть, как на механические аггрегаты, и искать тогда общего закона их образования, но подробное изучение предмета заставляет искать в них химических взаимодействий, а такое представление о природе растворов и приводит к заключениям, изложенным в 1-й главе и подробнее развитым в упомянутом моем сочинении. Этим, конечно, не устраняется стремление искать в растворах правильностей, но под непременным условием рассмотрения химического их состава. Таковы, например, выводы Вант-Гоффа, который однако не касался уд. весов растворов. По отношению к уд. весу слабых растворов хлористых металлов можно, например, полагать, что, имея состав $RCl^n + 200H^2O$, все они имеют уд. вес при 15°/4° близкий к 9951 + 2,595 M, где M есть частичный вес растворенного хлористого металла. Например, для $SrCl^2$ M = 158,

содержания соли производит при 15° изменение удельного веса, выражающееся прямою линиею:

$$71{,}17 + 0{,}428\ p.$$

При 0° и 100° (тогда уд. вес воды 9998,7 и 9585) это приращение выразится, если вместо 71,17 подставить 75,4 и 65,7, а вместо 0,428 поставить 0,31 и 0,72. Таким образом уд. вес:

при		0°	15°	30°	100°
$p =$	5	10372	10353	10307	9922
	10	10768	10728	10669	10278
	15	11164	11107	11043	10652
	20	11568	11501	11429	11043

относя все уд. веса к пустоте [19] и считая воду при 4° за 10000 [20].

Должно заметить, что ареометр Бомэ устроен именно принимая 10% раствор NaCl за 10° шкалы, а потому градусы ареометра Бомэ указывают довольно близко на процентное содержание соли в растворе. Поваренная соль несколько растворима в обыкновенном спирте [21], но в эфире не растворяется так же, как и в маслянистых жидкостях.

Стр. 330—332

Хлористый водород представляет бесцветный газ, обладающий пронзительным, удушливым запахом и кислым вкусом. На воздухе газ этот, притягивая влажность, дымит, потому что дает пары, содержащие соединение хлористого водорода с водою. Хлористый водород при охлаждении и давлении до 40 атмосфер сгущается в бесцвет-

---

и формула дает S=10 361, а опыт 10 364, для LiCl M=42,5 и S=10 061, а опыт 10 060. Но и подобные правильности, без существования полной теории раствора, могут служить лишь материалом для ее выработки, и придавать им особого значения не следует.

[19] Обыкновенно уд. веса наблюдаются при помощи взвешивания в воздухе, разделяя вес в граммах на объем в куб. сант., находимый по весу вмещающейся воды, деленному на ее плотность при температуре опыта. Если такой уд. вес назовем чрез S_1, то, так как куб. сант. воздуха, в обычных условиях, весит около 0,0012 г., то уд. вес в пустоте: $S = S_1 - 0{,}0012\ (S_1 - 1)$, если плотность воды=1.

[20] Если уд. вес S_2 найден прямо чрез деление веса раствора на вес воды при той же температуре и том же объеме, то истинный уд. вес S, отнесенный к воде при 4°, найдется чрез умножение S_2 на уд. вес воды при температуре наблюдения. Все необходимые поправки уд. веса жидкостей рассмотрены в двух моих сочинениях: «О соединении спирта с водою. 1865» и «Исследование водных растворов по удельному весу. 1887».

Не излишне заметить, что для растворов NaCl, близких к насыщению, сведения об уд. весе недостаточно согласны между собою, и есть повод думать, что в крепких растворах, содержащих более NaCl, чем в $NaCl10H^2O$ ($p = 24{,}53$), должна применяться уже другая парабола.

[21] По Шиффу, 100 г. спирта, содержащего p весовых процентов C^2H^6O, при 15° растворяют:

$p =$	10	20	40	60	80
	28,5	22,6	13,2	5,9	1,2 г.NaCl.

ную жидкость, уд. веса 0° =0,908 [34], температурой кипения—35°, а температурой абсолютного кипения + 52°. Мы уже видели (гл. I), что хлористый водород соединяется весьма жадно с **водою**, при чем происходит значительное нагревание. Раствор при насыщении на холоду достигает плотности 1,23. При нагревании такого раствора, содержащего на 100 частей около 45% хлористого водорода, выделяется хлористоводородный газ с небольшою только подмесью водяного пара. Но этим способом нельзя вполне выделить из воды весь HCl, как можно это сделать для аммиачного раствора. Температура при нагревании повышается и, достигнув 110°—111°, остается далее постоянною, т. е. получается (стр. 75—76) постоянно кипящий раствор, который однако не представляет при разных давлениях (и температурах перегонки) постоянного состава (Роско и Дитмар), потому что при перегонке гидрат разлагается, как видно из определений плотности паров (Бино). Судя по тому: 1) что с понижением давления, при котором происходит перегонка, постоянно кипящий раствор приближается к содержанию 25% HCl [35], 2) что, пропуская струю сухого воздуха чрез раствор HCl, получают в остатке раствор, также приближающийся к 25% HCl по мере понижения температуры [36], 3) что многие свойства растворов соляной кислоты ясно различаются при содержании более или менее 25% HCl (например, Sb^2S^3 дает H^2S с кислотою более крепкою, а слабая не действует), более крепкая дымит и т. п., и 4) что составу $HCl6H^2O$ отвечает 25,26% HCl, — судя по всему этому, а также по потере упругости, происходящей при соединении HCl с H^2O, должно думать, что между ними образуется **определенный гидрат** состава $HCl6H^2O$. На него же указывают и сведения о плотности растворов HCl, как объяснено далее. Кроме этого гидрата — существует еще кристаллогидрат $HCl2H^2O$ [37], получающийся при поглощении HCl на холоду —23° насыщенным раствором. Он кристаллизуется и плавится при —18° [38].

[34] По Ansdell (1880), уд. вес жидк. HCl при 0° = 0,908, при 11°,67 = = 0,854, при 22°,7 = 0,808, при 33°,0 = 0,748. Отсюда видно, что расширение этой жидкости сильнее, чем газов (гл. 2, вын. 34).

[35] По Роско и Дитмару, при давлении 3 атм. постоянно кипящий раствор содержит 18% HCl, а при давлении $^1/_{10}$ атмосферы 23%. При средних давлениях промежут. %.

[36] При 0° 25%, при 100° 20,7%. Роско и Дитмар.

[37] Этот кристаллогидрат (получили Пьер и Пюшо, изучил Розебум) аналогичен с $NaCl2H^2O$. Кристаллы $HCl2H^2O$ при —22° имеют уд. вес 1,46. Упругость паров (диссоциационная) раствора, имеющего состав $HCl2H^2O$ —24° = 760; —19° = = 1010; —18° = 1057; —17° = 1112 мм ртути. При —17°,7 кристаллогидрат имеет в твердом состоянии ту же упругость, при низших же температурах гораздо меньшую: —24° около 150, —19° около 580, —17°,2 около 10 атмосф., —13° около 150 атм. Смесь охлажд. дым. HCl со снегом дает холод до —38°.

[38] Из определений Роско, при 0° *сто* г. воды при давлении *p* (в мм ртути) растворяют:

p =	100	200	300	500	700	1000
г. HCl:	65,7	70,7	73,8	78,2	81,7	85,6

При давлении 760 мм и температуре *t* *сто* г. воды растворяют:

t =	0°	8°	16°	24°	40°	60°
г. HCl:	82,5	78,3	74,2	70,0	63,3	56,1

Средние (из наблюдений Юра, Кремерса, Кольба, Бертело, Мариньяка и Кольрауша) уд. веса при 15°, считая воду при наибольшей плотности (4°) = 10 000, для растворов, содержащих p процентов HCl, даны в прилагаемой таблице в столбце под знаком s. Их возможная погрешность не менее $\pm$ 2 и едва ли более $\pm$ 10.

p	s	S	p	s	S
5	10 242	10 240	25	11 266	11 263
10	10 490	10 492	30	11 522	11 522
15	10 744	10 746	35	11 773	11 770
20	11 001	11 003	40	11 997	12 005

В третьем столбце под буквою S даны уд. веса, разочтенные по формуле: $S = 9991{,}6 + 49{,}43\ p + 0{,}0571\ p^2$ до $p = 25{,}26$, что отвечает гидрату $HCl6H^2O$, указанному выше. После же него $S = 9785{,}1 +$

Бакгуис Розебум (1886) показал, что вместе с кристаллогидратом $HCl2H^2O$ могут (при переменном давлении p) образовываться при $t°$ растворы, содержащие на 100 г. воды c г. HCl:

$t =$	—23°8	—21°	—19°	—18°	—17°,7
$c =$	84,2	86,8	92,6	98,4	101.4
$p =$	—	334	580	900	1073 мм

Последний состав отвечает сплавленному кристаллогидрату $HCl2H^2O$, распадающемуся при температурах выше —17°,7. При постоянном же атмосферном давлении, когда кристаллов нет,

$t =$	—24°	—21°	—18°	—10°	0
$c =$	101,2	98,3	95,7	89,8	84,2

Из этих данных видно, что гидрат $HCl2H^2O$ может быть в жидком виде, чего нет для гидратов CO^2, Cl^2, SO^2 и др.

По Мариньяку, теплоемкость c раствора $HCl + mH^2O$ (около 30°, считая теплоемкость воды = 1) определяется выражением:

$$c(36{,}5 + m18) = 18m - 28{,}39 + 140/m - 268/m^2,$$

если m не менее 6,25. Например, для $HCl + 25H^2O$, $c = 0{,}877$.

По данным Томсена, количество тепла Q, выраженное в тысячах калорий, отделяющееся при растворении 36,5 г. газообразного HCl в mH^2O мол. в 18 m г. воды:

$m =$	2	4	10	50	400
$Q =$	11,4	14,3	16,2	17,1	17,5

В этом количестве тепла содержится скрытое тепло сжижения, а его для частичного количества HCl должно принять от 5 до 9 тыс. кал., судя по аналогии (стр. 241).

Исследования Шеффера (1888) над скоростью диффузии (в воду) растворов соляной кислоты показывают, что коэффициент диффузии k уменьшается с возрастанием содержания n воды, если состав раствора есть $HCl nH^2O$; при 0°

$n =$	5	6,9	9,8	14	27,1	129,5
$k =$	2,31	2,08	1,86	1,67	1,52	1,39

Притом оказалось, что крепкие растворы к слабым диффундируют скорее, чем к воде.

$+ 65{,}10\ p - 0{,}240\ p^2$. Из сравнения наблюдения с расчетом (s с S) видно, что параболы отвечают с полным совершенством среднему результату наблюдений. На необходимость двух парабол указывает уже то, что приращение уд. веса с возрастанием процента (*или производная ds/dp*) достигает около 25% наибольшей величины [39]. Так, между 0 и 10% средняя разность s, отвечающая одному проценту, $= 49{,}8$, между 20 и 30% $= 52{,}1$, а между 30 и 40% $= 47{,}5$, судя по данным опыта. Переходный раствор $HCl6H^2O$ отличается еще тем, что для него изменение уд. веса с переменою температуры есть величина постоянная, так что уд. вес этого раствора равен $11\,352{,}7 \times (1 - 0{,}000447\ t)$, где 0,000447 модуль расширения этого раствора [40]. Для растворов слабейших, как и для воды, с повышением температуры изменение уд. веса на 1° (или производная (*ds/dt*) *возрастает* с температурою, например, разность $S_0 - S_{15}$ и $S_{15} - S_{30}$), т. е. разность уд. весов при 0°, 15° и 30° изменяется так [41]:

$p =$	0	5	10	15	20
$S_0 - S_{15} =$	7,1	23	38	52	64
$S_{15} - S_{30} =$	33,9	42	50	59	67

Для растворов же, еще более содержащих HCl, чем в $HCl6H^2O$, эти коэффициенты с возрастанием температуры *уменьшаются*, например, для 30% HCl, величина $S_0 - S_{15} = 88$, а $S_{15} - S_{30} = 87$ (судя по данным Мариньяка), для $HCl6H^2O$ эти разности постоянны и $= 76$.

[39] Если принять, что maximum производной совпадает с $HCl6H^2O$, то можно думать, что уд. вес выражается параболою третьего порядка, но подобное допущение не дает согласного с действительностью выражения, как в этом, так особенно в тех случаях (растворы спирта и серной кислоты), где данные для уд. весов установлены с большою точностью, как это подробнее рассматривается в моем сочинении «Исследование водных растворов по удельному весу».

[40] Так как для воды модуль расширения (или величина k в выражении $S_t = S_0 - kS_0 t$ или $V_t = 1/(1 - kt)$, если же изменение уд. веса неравномерно, то за модуль расширения должно принять $-ds/d\,tS_0$) достигает величины 0,000447 около 48°, то можно было бы думать, что все растворы соляной кислоты при 48° имеют тот же модуль расширения, но в действительности этого нет. При низкой и обыкновенной темп. модуль расширения водных растворов выше, чем у воды, и тем выше, чем более содержание растворенного вещества (по этой причине от растворения понижается температура наибольшей плотности, когда модуль $= 0$). Но для воды модуль расширения ($-ds/d\,tS_0$) быстро возрастает с температурою, для растворов же медленнее (или даже падает, как для H^2SO^4 или для дымящей соляной кислоты), а потому при некоторой $t°$ модуль растворов приравнивается с водяным. Такую температуру можно назвать «характерною». Для растворов NaCl она около 58°, для LiCl 30°, для KNO^3 около 80°, для слабых растворов H^2SO^4 около 68°. Чтобы дать в этом отношении пример, привожу величины определителя расширения (умноженные на 10 000) растворов NaCl:

	0°	20°	50°	60°	80°	100°
Вода	—0,65	2,07	3,64	5,11	6,25	7,09
10% NaCl	2,3	3,4	4,3	5,0	5,7	6,3
20 „ „	3,6	4,0	4,5	5,0	5,4	5,8

[41] Приводимые числа могут прямо служить для определения изменения уд. веса растворов соляной кислоты с температурою, потому что можно принять $S_t = S_0 - t(A + Bt)$. Так, зная, что при 15° уд. вес 10% раствора HCl = 10 492, найдем, что при $t°$ он $= 10530 - t(2{,}13 + 0{,}027t)$. Отсюда определяются и величины модуля расширения (вып. 40).

Таким образом есть много фактических оснований признать между водою и хлористым водородом образование двух определенных соединений или гидратов: $HCl2H^2O$ и $HCl6H^2O$. Но оба они, находясь в жидком состоянии, диссоциируют очень легко на HCl и H^2O, а при переходе в пар совершенно разлагаются.

Глава XI. Галоиды: хлор, бром, иод и фтор

Стр. 358

Сгущенный в безводном состоянии HF кипит при +19°, уд. вес его при 12,8° = 0,9849 [51]. В воде HF растворяется с отделением значительного количества тепла и дает постоянно кипящий раствор, перегоняющийся при температуре 120°; значит, соединяется с водою подобно хлористому водороду. Удельный вес такого раствора есть 1,15, состав $HF12H^2O$ [52]. При большем количестве воды сперва гонится слабый раствор.

Стр. 370

[83] Кеммерер показал, что раствор уд. веса 2,127, при 14° содержащий $2HJO^39H^2O$, застывает вполне на холоде. Сравнивая растворы $HJ + mH^2O$ с $HJO^3 + mH^2O$, находим, что уд. вес увеличивается, но объем уменьшается (то же при переходе к растворам $HJO^3 + mH^2O$), тогда как при переходе от растворов $HCl + mH^2O$ к $HClO^3 + mH^2O$ удельный вес возрастает, но и объем также, что замечается и в некоторых других случаях (например, H^3PO^3 и H^3PO^4). Наблюдения над уд. объемом растворов иодноватой и иодной кислот, сделанные Томсеном при 17°/17°, он выражает для $HJO^3 + mH^2O$ чрез $18\,m + 39{,}1 - 13{,}1m/(m + 18)$, а для $H^5JO^6 + mH^2O$ чрез $18m + 23{,}8$, что показывает отсутствие сжатия при смешении этих последних с водою (см. Менделеев, Исследование водных растворов, стр. 368).

Глава XII. Натрий

Стр. 374—375

Сернонатровая соль очень легко выделяет воду и получается в безводном виде, если ее осторожно прокаливать до того, чтобы вес оставался постоянным, а при дальнейшем накаливании выделяет отчасти элементы серного ангидрида. Плавится при 861° (краснокалильный жар) и улетучивается в малых пропорциях при весьма сильном накаливании, конечно, разлагаясь. При 0° в 100 частях воды **растворяется** безводной соли 5,0, при 10° 9,0, при 20° 19,4, при 30° 40,0 и при 34° 55,0 частей Na^2SO^4, как тогда, когда взята безводная соль, так и в присутствии избытка кристаллов $Na^2SO^410H^2O$ [5]. При

[51] Это данные Gore. Охлажденный до —34° HF остается жидким. Фреми получал безводную HF, разлагая накаленный PbF^2 водородом или накаливая двойную соль HKF^2, которая кристаллизуется легко (кубами) из раствора HF, половина которого насыщена KHO или K^2CO^3.

[52] Состав этот отвечает кристаллогидрату $HCl2H^2O$. Все свойства плавиковой кислоты напоминают свойства соляной, а потому сравнительно легкую сжимаемость HF (кипит +19°, HCl —35°) должно объяснять тем, что она полимеризуется при низких температурах, как далее объяснено, образуя H^2F^2, а потому в жидком виде представляет уже различие от HCl, для которой явление подобного рода до сих пор не замечено.

[5] Сведения о растворимости (гл. I, стр. 56) даны по определениям Гей-Люссака, Лёвеля и Мульдера.

34° соль эта плавится, и растворимость при высших температурах уменьшается [6]. Насыщенный при 34° раствор представляет состав близкий к $Na^2SO^4 + 14H^2O$, а десятиводная соль на 100 ч. воды содержит 78,9 Na^2SO^4, откуда видно, что десятиводная соль не может плавиться, не разлагаясь [7], подобно гидрату хлора, Cl^28H^2O, или сернистой кислоты, SO^27H^2O. Не только сплавленная $Na^2SO^410H^2O$, но и насыщенный при 34° раствор (только этот не сразу, а мало-по-малу) выделяют одноводную соль $Na^2SO^4H^2O$. Семиводная соль $Na^2SO^47H^2O$ еще при низких температурах распадается также с образованием этой одноводной соли, а потому от 35° растворимость может быть дана только для этой последней, и она есть следующая для 100 ч. воды: при 40° 48,8, при 50° 46,7, при 80° 43,7, при 100° 42,5 част. Na^2SO^4. Если десятиводную соль сплавить и дать раствору охлаждаться в присутствии одноводной соли, то при 30° в растворе удерживается 50,4 ч. Na^2SO^4, при 20° 52,8 ч. Следовательно, по отношению к Na^2SO^4 и $Na^2SO^4H^2O$ растворимость одна и та же и падает с температурою, по отношению же к $Na^2SO^410H^2O$ она возвышается с температурою. Если же в присутствии растворов Na^2SO^4 будут только кристаллы той семиводной соли (стр. 73) $Na^2SO^47H^2O$, которая образуется из пересыщенных растворов, то насыщение наступает при следующем составе раствора: на 100 ч. воды при 0° 19,6, при 10° 30,5, при 20° 44,7, при 25° 52,9 ч. Na^2SO^4. Выше 27° семиводная соль, как 10-тиводная при 34°, распадается на одноводную соль и пересыщенный раствор. Таким образом

[6] В главе 1-й, вып. 24, мы видели уже, что для многих других сернокислых солей после некоторой температуры также растворимость уменьшается. Гипс $CaSO^42H^2O$, известь и многие др. представляют такое же явление, до сих пор однако недостаточно разработанное. Весьма поучительно наблюдение Tilden and Shenstone (1884), показавших, что при повышении температуры (в замкнутых сосудах) выше 140° растворимость Na^2SO^4 вновь начинает возрастать. При 100° в ста частях воды растворяется около 43 частей Na^2SO^4, при 140° 42 ч., при 160° 43 ч., при 180° 44, при 230° 46 частей. Очевидно, что явление насыщения, определяемое присутствием избытка данного растворенного вещества, очень сложно, а потому для теории растворов, как жидких неопределенных химических соединений, оно едва ли может дать много полезных результатов, тем более, что физико-механическая сторона перехода из твердого состояния в жидкое (или обратно) до сих пор теоретически гораздо менее ясна, чем переход жидкости в пар.

[7] Как о том упомянуто в гл. I, вып. 56. Весьма важный исторический для теории растворов пример сернонатровой соли, несмотря на массу имеющихся исследований, все же недостаточно изучен, особенно со стороны упругостей растворов и кристаллогидратов, так что к нему нельзя еще вполне приложить тех приемов, которые Гульдберг, Розебум, Вант-Гоф и др. приложили к растворам и кристаллогидратам. Весьма было бы важно также исследовать влияние давления на разные явления, отвечающие соединениям воды и Na^2SO^4, потому что при выделении кристаллов, например, 10-тиводной соли происходит увеличение объема, о нем можно судить по следующим данным: уд. вес Na^2SO^4 2,66, $Na^2SO^410H^2O = 1,46$, а уд. вес растворов при $15°/4° = 9992 + 90,2\ p + 0,35\ p^2$, если p есть процент безводной соли в растворе и если уд. вес воды $4° = 10\,000$. Отсюда для раствора, содержащего 20% безводной соли, уд. вес=1,1936, следовательно, объем 100 г. этого раствора=83,8 куб. сант., а объем содержащейся в нем Na^2SO^4 равен 20/2,66 или=7,5 куб. сант., а объем воды=80,1 куб. сант.

Следовательно, раствор, разлагаясь на безводную соль и воду, увеличивается при этом в объеме (из 83,8 об. произойдет 87,6 об.). Точно так же 83,8 куб. сант. 20% раствора происходит из (45,4/1,46=) 31,1 куб. сант. $Na^2SO^410H^2O$ и 54,6 куб. сант. воды, то-есть при образовании раствора из 85,7 куб. сант. происходит 83,8 куб. сант.

для сернонатровой соли есть три кривых растворимости: для $Na^2SO^47H^2O$ (от 0° до 26°), $Na^2SO^410H^2O$ (от 0° до 34°) и для $Na^2SO^4H^2O$ (нисходящая и начинающаяся от 26°), потому что есть три эти кристаллогидрата, а растворимость может относиться только к определенному состоянию присутствующего (или выделившегося) в избытке вещества [8].

Растворы сернонатровой соли таким образом дают кристаллогидраты трех родов: при охлаждении пересыщенного раствора непрочное равновесие 7-миводной соли, при температурах ниже 26°; в обычных условиях при температурах ниже 34° образуется 10-тиводная соль, а при температурах выше 34° одноводная соль. Оба последние кристаллогидрата представляют равновесия прочные, и 7-миводная соль на них распадается, вероятно, по равенству: $3Na^2SO^47H^2O = 2Na^2SO^410H^2O + Na^2SO^4H^2O$. Обычная 10-тиводная соль носит название **глауберов й соли**. Все виды этих кристаллогидратов при высушивании над серной кислотой теряют до конца воду и дают безводную соль [9].

Стр. 383

Едкий натр NaHO, из которого удалена вся вода, представляет после застывания бесцветную кристаллическую массу, полупрозрачную, притягивающую на воздухе и влагу и угольную кислоту [29], имеющую удельный вес 2,13 [30] и растворяющуюся легко в воде, с отделением значительного количества тепла [31]. Раствор, насыщен-

---

[8] В этом примере очевидно, что для понимания самих растворов явления насыщения не могут дать много плодов. Раствор тот же, но в прикосновении с различными твердыми телами он будет или насыщен, или пересыщен, потому что кристаллизация определяется притяжением к твердому телу, как явление пересыщения явно показывает.

[9] По определениям Пиккеринга (1886), граммовочастичный вес (т. е. 142 г.) Na^2SO^4, растворяясь в большой массе воды, при 0° поглощает (а потому знак —) —1100 ед. тепла, при 10° —700, при 15° —275, при 20° (развивает) +25, при 25° +300 калорий. Для соли $Na^2SO^410H^2O$: 5° —4225, 10°—4000, 15° —3570, 20°—3160, 25° —2775. Отсюда (подобно тому, как в гл. I, вып. 56) теплота соединения $Na^2SO^410H^2O$ при 5° = +3125, 10° = +3250, 20° = +3200 и 25° = +3050.

Очевидно, что кристаллическая 10-тиводная соль, растворяясь в воде, дает понижение температуры. Растворы в соляной кислоте дают еще большее понижение, потому что кристаллизационная вода здесь взята в твердом виде, т.-е. подобна льду, и, расплавляясь, поглощает тепло. Смесь 15 ч. $Na^2SO^410H^2O$ с 12 ч. крепкой соляной кислоты дает охлаждение, достаточное для замораживания воды. При обработке HCl образуется некоторое количество NaCl.

[29] По изменению едкого натра на воздухе его легко отличить от едкого кали, вообще с ним сходного. Обе щелочи на воздухе притягивают H^2O и CO^2, но едкое кали тогда дает расплывающуюся массу поташа, а едкий натр дает сухой порошок выветрившейся соды.

[30] Так как частичный вес NaHO = 40, то объем частицы = 40/2,13 = 18,5, то-есть очень близок к объему частицы воды H^2O. То же относится и вообще к соединениям натрия; например, соли Na имеют частичный объем, близкий к объему кислоты.

[31] Частичное количество NaHO (40 г.), растворяясь в большой массе (200 частиц) воды, развивает, по Бертело, 9780, а по Томсену—9940 ед. тепла, а при 100° около 13 000 (Бертело). Растворы $NaHO + nH^2O$, при смешении с водою, развивают тепло, если содержат воды менее $6H^2O$, а при большем содержании — поглощают тепло.

ный при обыкновенной температуре, имеет уд. вес около 1,5, содержит около 45% NaHO и кипит при 130°, а при 55° вода растворяет равный вес NaHO [32]. Едкий натр растворяется не только в воде, но и в спирте, даже в эфире.

Глава XIII. Калий, рубидий, цезий и литий. Спектральные исследования

Стр. 402

[14] Пред сплавлением кристаллы KNO^3 меняют свою форму, а именно тогда селитра является в такой же форме, в какой и натровая селитра, то-есть в форме ромбоэдров, так что из нагретых растворов и вообще при повышении температуры селитра принимает другую кристаллическую форму, чем при кристаллизации, происходящей при обыкновенной или низкой температуре. Расплавленная селитра застывает в лучистую кристаллическую массу; но она не представляет этого строения, если к ней будут подмешаны хлористые металлы, так что этим способом даже можно пользоваться для определения степени чистоты селитры. При малой подмеси поваренной соли к селитре, застывшая после сплавления масса селитры в середине не представляет уже кристаллизации.

Карнелли и Томсон (1888) определили температуру плавления смесей KNO^3 и $NaNO^3$. Первая соль плавится 339°, вторая 316°, и если p выражает % содержания KNO^3, то полученный результат:

$p =$	10	20	30	40	50	60	70	80	90
	298°	283°	268°	242°	231°	231°	242°	284°	306°

подтверждает наблюдение Shaffgotsch (1857), что при смешении частичных количеств ($p = 54{,}3$), то-есть при образовании сплава KNO^3NaNO^3, достигается самая низшая температура плавления (около 231°).

Нечто подобное этому те же наблюдатели нашли и для растворимости смесей при 20° в 100 частях воды, при чем чрез p означался вес KNO^3, смешанный со 100—p частями по весу $NaNO^3$, взятыми для растворения, а чрез c — количество смешанных солей, растворившихся в 100 ч. воды, при чем для $NaNO^3$ растворимость = = 87, для KNO^3 = 34:

$p =$	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$c =$	110	136	136	138	106	81	73	54	41

Наибольшая растворимость, оказалось, не отвечает наиболее легкоплавкому сплаву, а гораздо более богатому $NaNO^3$.

Оба эти явления показывают, что в однородных жидких смешениях действуют между телами те самые химические силы, которые определяют частичные веса веществ даже и тогда, когда смешение дает очень сходственные вещества, каковы KNO^3 и $NaNO^3$, между которыми нет прямого химического обмена. Поучительно также и то, что наибольшая растворимость не отвечает наинизшей температуре плавления, что зависит, конечно, от того, что при растворении участвует третье тело— вода, хотя отчасти действует и притяжение между KNO^3 и $NaNO^3$, подобное тому, какое существует между Na^2CO^3 и K^2CO^3 (вып. 8).

Глава XIV. Щелочноземельные металлы

Стр. 433—435

Подобно аммиачным солям и соли калия также способны соединяться с солями магния. Такова, например, та двойная

---

[32] Уд. веса растворов NaHO при 15°/4°:

5	10	15	20	30	40% NaHO
1,057	1,113	1,169	1,224	1,331	1,436

1000 г. 5% раствора занимают объем 946 куб. сант., то-есть меньший, чем вода, служащая для получения раствора.

соль $MgKCl^2 6H^2O$, называемая карналлитом, которая находится в Стассфуртских соляных копях и образуется при охлаждении насыщенного раствора KCl с избытком $MgCl^2$. Насыщенный раствор $MgSO^4$ растворяет K^2SO^4, а насыщенный раствор этой последней растворяет твердую $MgSO^4$. Из таких растворов кристаллизуется двойная соль $K^2Mg(SO^4)^2 6H^2O$, совершенно сходственная с такою же вышеупомянутою аммиачною солью [25].

---

[25] Составные части некоторых из двойных солей диффундируют с неодинаковою скоростью и так, что в диффундировавшем растворе получается иное отношение составляющих солей, чем во взятом в виде двойной соли, что показывает разложение таких солей водою. Двойные соли, подобные карналлиту, $MgK^2(SO^4)^2 6H^2O$ и квасцам, все относятся сюда, по Рюдорфу (1888). Но такие соли, как рвотный камень, двойные щавелевые соли и двойные синеродистые, диффундируя, не разделяются, что, по всей вероятности, зависит как от относительной скорости диффузии составляющих солей, так и от меры сродства, действующего между солями. Те сложные равновесия, которые существуют между водою, отдельными солями MX и NY и двойною солью MNXY, уже отчасти разобраны (как показано далее) при том случае, когда система гетерогенна (то-есть когда что-либо выделяется в твердом виде из жидкого раствора), но случаи равновесий в гомогенной жидкой среде (в растворе) менее ясны, потому что касаются теории самых растворов, которую ныне еще нельзя считать законченною (глава 1, выноска 19 и др.). Что же касается до гетерогенного разложения двойных солей, то давно известно, что такие соли, как карналлит и $K^2Mg(SO^4)^2$, отдают воде, если ее взято количество, недостаточное для растворения, более растворимую соль магния. Для полного насыщения 100 ч. воды последней двойной соли (безводной) идет при 0° 14,1, при 20° 25 ч., при 60° 50,2 ч., тогда как 100 ч. воды растворяют $MgSO^4$ при 0° 27 ч., при 20° 36 ч., при 60° 55 ч., если взята безводная соль (вын. 27).

Из всех равновесий, относящихся до возможных двойных солей, больше всех изучена до сих пор система, содержащая воду, Na^2SO^4, $MgSO^4$ и двойную их соль $Na^2Mg(SO^4)^2$, которая кристаллизуется с 4 или с $6H^2O$. Первый кристаллогидрат $MgNa^2(SO^4)^2 4H^2O$ находится в Стассфурте и оседает из многих астраханских соленых озер, а потому носит название **астраханита**. Уд. вес одноклиномерных призм этого кристаллогидрата 2,22. Если эту соль в виде мелкого порошка смешать с должным (по уравнению) количеством воды, то смесь, как алебастр, застывает в однородную массу, если температура будет *ниже* 22° (van't Hoff und van Deventer 1886, Bakhuis Rozeboom 1887), если же выше этой *переходной температуры* (point de transition), то вода и двойная соль не реагируют:

$$MgNa^2 2(SO^4)\ 4H^2O + 13H^2O = Na^2SO^4 10H^2O + MgSO^4 7H^2O,$$

то-есть не застывают или не дают смеси глауберовой и горькой солей. Если смесь (в пайном количестве) растворов этих солей испарять и для избежания пересыщенного раствора прибавлять к сгущенному раствору кристаллы как астраханита, так и двух отдельных солей, могущих из него происходить, то при температурах выше 22° происходит исключительно один астраханит (это и есть способ получения), а при температурах низших отдельные соли Mg и Na^2. Если в твердом виде смешать пайное количество глауберовой и горькой соли, то при температурах ниже 22° изменения нет, а при высших происходит астраханит и вода. Объем, отвечающий граммовому весу $Na^2SO^4 10H^2O = 322/1,46 = 220,5$ куб. сант., $MgSO^4 7H^2O = 246/1,68 = 146,4$, следовательно, их смесь в пайном количестве займет объем 366,9 куб. сант. Объем астраханита = 334/2,22 = 150,5, а объем $13H^2O$ = 234, следовательно, сумма = 380,5 куб. сант., а потому в соответственном приборе (род термометра с маслом и порошком смеси горькой и глауберовой солей) легко следить за образованием астраханита и видеть по изменению объемов, что ранее 22° оно не совершается, а при высших температурах идет тем скорее, чем выше температура. При переходной температуре растворимость астраханита и смеси составляющих солей одна и та же, при высшей же температуре раствор, насыщенный для смеси отдельных солей, будет пересыщенным для астраханита, а при низших температурах раствор астра-

Ближайшие аналоги магния способны давать точно такие же по кристаллической форме (одноклиномерной системы) и по составу двойные соли, которые (см. гл. 15-ю) так же, как эта соль, способны легко (до 140°) терять свою кристаллизационную воду и отвечают сернокислым солям, типом которых служит **серномагнезиальная соль** [26] $MgSO^4$. Она является в Стассфурте в виде *кизерита* $MgSO^4H^2O$, а из растворов выделяется обыкновенно в виде семиводной соли $MgSO^47H^2O$, из пересыщенных же в виде шестиводной $MgSO^46H^2O$, при охлаждении ниже 0° кристаллизуется 12-тиводная соль, а раствор, представляющий состав $MgSO^424H^2O$, застывает вполне при—5° [27]. Таким образом между водою и $MgSO^4$ может существовать несколько определенных более или менее устойчивых равновесий, и двойную соль $MgSO^4K^2SO^46H^2O$ можно рассматривать, как одну из таких равновесных систем, тем более, что в ней $6H^2O$, тогда как $MgSO^4$ способна соединяться в прочнейшую систему с $7H^2O$, и на двойную соль можно смотреть, как на этот кристаллогидрат с заменою частицы H^2O частицею K^2SO^4 [28].

ханита будет пересыщен для составляющих солей, как это с особою подробностью разобрали Karsten, Diacon и др. Розебум показал, что есть два предельных состава растворов, могущих существовать при двойной соли; они получаются при растворении смеси двойной соли и каждой ее составной части. Вант-Гофф показал, кроме того, что стремление к образованию двойных солей оказывает ясное влияние на ход двойных разложений, потому что смесь $2MgSO^47H^2O + 2NaCl$ при температурах выше 31° переходит в $MgNa^22(SO^4)\ 4H^2O + MgCl^2H^2O + 4H^2O$, а ниже 31° этого двойного разложения нет, а оно идет в обратную сторону, что можно показать вышеуказанными способами.

Из этих примеров над двойными солями ясно видна столь же тесная зависимость между температурою и образованием веществ, как между температурою и переменою состояния. Это те же понятия Девилля о диссоциации, но уже расширенные в сторону перехода твердого состояния в жидкое и обратно. С другой стороны здесь видно, сколь существенную роль в образовании соединений играет вода, и как сродство с кристаллизационною водою по своему существу сходно со сродством солей между собою, а следовательно, и со сродством кислот к основаниям, потому что образование двойных солей ничем существенным (кроме меры сродства, то-есть количественной стороны) не отличается от образования самих солей. Когда NaHO с HNO^3 дает $NaNO^3$ и воду, явление по существу то же, что при образовании из $Na^2SO^410H^2O$ с $MgSO^47H^2O$ астраханита. В обоих случаях вода выделяется, и объемы оттого изменяются.

[26] Эта соль, а особенно ее кристаллогидрат с $7H^2O$, известна в общежитии под названием горькой (Bittersalz), эпсонской или английской. С давних пор употребляется как слабительное. Легко получается из магнезии и серной кислоты, выделяется при испарении морской воды и воды многих соленых источников. Когда для добывания CO^2 употребляют магнезит $MgCO^3$ и серную кислоту, в растворе остается $MgSO^4$. Если доломит, то-есть смесь $MgCO^3$ с $CaCO^3$, облить раствором HCl, пока останется меньше половины соли, то растворяется преимущественно $CaCO^3$, а остается $MgCO^3$, который при действии серной кислоты дает раствор $MgSO^4$.

[27] Безводная соль $MgSO^4$ (уд. вес 2,61), оставаясь во влажном воздухе, притягивает $7H^2O$, накаленная в парах воды или HCl дает H^2SO^4, с углем при накаливании $2MgSO^4 + C = 2SO^2 + CO^3 + 2MgO$. Одноводная соль (кизерит) $MgSO^4H^2O$ (уд. вес 2,56) только с трудом растворяется в воде, остается при нагревании других кристаллогидратов до 135°. Шестиводная соль диморфна. Если приготовить раствор, насыщенный при кипении, и охладить без доступа кристаллов 7-миводной соли, то кристаллизуется $MgSO^4€H^2O$ в виде столь же непрочных,

Стр. 435

Образование различных основных солей в сущности показывает способность воды разлагать образующуюся среднюю соль. Есть возможность получить такую соль как в безводном, так и в водном состоянии искусственным образом.

Для этого служит раствор углемагнезиальной соли в воде, содержащей угольную кислоту. Причина понятна — CO^2 есть один из продуктов распадения $MgCO^3$ в присутствии воды.

Стр. 441—442

[45] Но еще и поныне остается не решенным вопрос об образовании основной углеизвестковой соли. По некоторым данным можно думать, что при возвышенной

как $Na^2SO^4 7H^2O$ (стр. 375), *одноклиномерных* призм (Loewel, Marignac), а если прибавить призматические кристаллы квадратной системы медноникелевой соли состава $MSO^4 6H^2O$, то на них осаждаются кристаллы $MgSO^4 6H^2O$ также в виде призм *квадратной* системы (Lecoq de Boisbaudran). Обыкновенный кристаллогидрат $MgSO^4 7H^2O$ горькой соли *ромбической* системы получается при кристаллизации ниже 30°. Уд. вес 1,69. В пустоте или при 100° теряют $5H^2O$, при 132° $6H^2O$, при 210° все $7H^2O$ (Graham). Если в насыщенный раствор положить кристаллы железного или кобальтового купороса, то нарастают *гексагональные* кристаллы 7-миводной соли (Lecoq de Boisbaudran), представляющие непрочное равновесие и быстро мутящиеся, вероятно от превращения в более прочную обычную форму. Фричше, охлаждая насыщенные растворы ниже 0°, получил смесь кристаллов льда и 12-тиводной соли, легко распадающиеся при температурах выше 0°. Guthrie показал, что слабые растворы $MgSO^4$ выделяют при охлаждении лед, пока содержание не достигает состава $MgSO^4 24H^2O$, который вполне замерзает при —5°,3 в криогидрат. Температура образования льда, по de Coppet и по Rüdorff, понижается на 0°,073 для каждой весовой части 7-миводной соли на 100 воды. Это число дает (глава 1, вын. 49) *для 7-миводной соли* $i=1$, *как и для безводной*, в чем виден ясный пример невозможности судить по температуре образования льда о том состоянии соединения, в котором находится растворенное вещество.

Растворимость различных кристаллогидратов серномагнезиальной соли, по Loewel, также изменяется, как и для Na^2SO^4 или Na^2CO^3 (гл. 12, вын. 7 и 18). На 100 ч. при 0° растворяется в присутствии 6-тиводной соли 40,75 $MgSO^4$, гексагональной 7-миводной 34,67 $MgSO^4$, а при обыкновенных кристаллах 7-миводной только 26 ч. $MgSO^4$, то-есть для обыкновенной 7-миводной соли растворы, дающие остальные кристаллогидраты, будут пересыщенными.

Все это показывает, сколь много разнообразных видов более или менее прочных равновесий может существовать между водою и растворенным в ней веществом, что и развито в 1-й главе.

Тщательно очищенная $MgSO^4$ в водном растворе, по показанию Щербакова, на лакмус дает щелочную, а на фенолфталеин—кислую реакцию.

Удельные веса растворов некоторых солей магния и кальция, приведенные к 15°/4° (см. сочинение, гл. I, вын. 19), если вода 4° = 10 000, суть

$$MgSO^4 : s = 9992 + 99{,}89\ p + 0{,}553\ p^2$$

$$MgCl^2 : s = 9992 + 81{,}31\ p + 0{,}372\ p^2$$
$$CaCl^2 : s = 9992 + 80{,}24\ p + 0{,}476\ p^2$$
$$15°\ ds/dt = -(1{,}5 + 0{,}12\ p) \text{ для } CaCl^2$$

[28] Грем даже отличил последний пай кристаллизационной воды семиводной соли, как такой, который заменим другими солями, выставляя на вид, что двойные соли, подобные $MgK^2(SO^4)^2\ 6H^2O$, теряют всю воду до 135°, когда $MgSO^4 7H^2O$ теряет только $6H^2O$. Однако Пиккеринг показал затем легкую разлагаемость подобных двойных солей, определил, что их образование сопровождается малым отделением тепла, и показал, что вообще (гл. 1, вын. 56) присоединение кристаллизационной воды сопровождается малым выделением тепла.

температуре может происходить не только $CaCO^3$, но и основная соль, что отвергается некоторыми исследователями. Вероятно, присутствие воды усложняет все отношения CaO к CO^2, тем более, что существование притяжения между $CaCO^3$ и водою видно из способности давать **кристаллогидрат** $CaCO^35H^2O$ (Pelouze, Salm-Horsmar), кристаллизующийся ромбическими призмами, имеющий уд. вес около 1,77 и теряющий воду при 20°. Кристаллы эти получаются, когда раствор извести в сахарной воде остается долго на воздухе и медленно притягивает из него CO^2, также при насыщении такого раствора CO^2 при температуре около 3°. С другой стороны, в водном растворе, вероятно, образуется **кислая соль** $CaH^2(CO^3)^2$, судя не только по тому, что вода, содержащая CO^2, растворяет $CaCO^3$, но, особенно, судя по исследованиям Schlösing (1872), который показал, например, что при 16° литр воды в атмосфере CO^2 (давление 0,984 атм.) растворяет 1,086 г. $CaCO^3$ и сверх того 1,778 г. CO^3, что отвечает образованию $CaCO^3$ и растворению CO^2 в остальной воде. Caro показал, что литр воды может растворять до 3 г. $CaCO^3$, если давление CO^2 увеличивается, до 4 и более атмосфер. На воздухе или в струе другого газа CO^2 выделяется, и $CaCO^3$ осаждается, что и происходит во многих водах источников. Так образуются туфы, известковые сталактиты и т. п. образования из вод, содержащих в растворе $CaCO^3$ и CO^2. Растворимость самой $CaCO^3$ не превышает при обыкновенной температуре 13 миллиграммов на литр воды.

Стр. 443—444

Так как известь есть основание более энергическое, чем магнезия, то **хлористый кальций** $CaCl^2$ труднее разлагается водою, и растворы его при испарении выделяют лишь небольшое количество HCl, при испарении же в струе HCl легко дает безводную соль, плавящуюся при 719°, а из водных растворов выделяет кристаллогидрат $CaCl^26H^2O$, плавящийся при 28° [50].

---

[50] Хлористый кальций имеет уд. вес 2,20, а сплавленный 2,12, кристаллы $CaCl^26H^2O$ 1,69. Если объем кристаллов при $0° = 1$, то при 29° 1,020, а сплавленной массы при той же температуре 1,118 (Копп) (Уд. вес раств. в вын. 27). Раствор, содержащий 50% $CaCl^2$, кипит 130°, 70%—158°. Перегретый водяной пар разлагает $CaCl^2$ труднее, чем $MgCl^2$, и легче, чем $BaCl^2$ (Kunheim). Натрий не разлагает сплавленного $CaCl^2$ даже при дальнейшем нагревании (Liès-Badart), но сплав Na с Zn, Pb, Bi разлагает и дает сплавы Ca с названными металлами (Caron). Сплав с цинком получается с содержанием до 15% Ca. $CaCl^2$ растворяется в спирте, поглощает NH^3.

Граммовочастичный вес $CaCl^2$, растворяясь в (избытке) воде, развивает 18723 кал., а растворяясь в спирте, 17555 ед. тепла, по Пиккерингу.

Розебум подробно исследовал (1889) кристаллогидраты $CaCl^2$ и нашел, что $CaCl^26H^2O$ плавится 30°,2, образуется при температурах низших из растворов, содержащих на 100 ч. воды не более 103 $CaCl^2$, если содержание соли (всегда на 100 ч. воды) доходит до 120 ч., то происходят пластинки $CaCl^24H^2O\beta$, которые выше 38°,4 переходят в кристаллогидрат $CaCl^22H^2O$, а при температурах ниже 18° видоизменение β переходит в более прочное $CaCl^24H^2O\alpha$, чему помогает механическое трение. Следовательно, как и при $MgSO^4$ (вын. 27), один и тот же кристаллогидрат является в двух формах: одной β, легко происходящей, но не сохраняющейся, непрочной, и в другой α прочной. Растворимость, или количество $CaCl^2$ на 100 ч. воды, для указанных гидратов, есть следующая:

	0°	20°	30°	40°	60°
$CaCl^26H^2O$	60	75	100	(102,8)	
$CaCl^24H^2O\alpha$	—	90	101	117	(151,2)
$CaCl^24H^2O\beta$	—	104	114	—	
$CaCl^22H^2O$	—	—	(308,3)	128	137

В скобках дано содержание $CaCl^2$ в кристаллогидрате на 100 ч. воды. Точки пересечения кривых растворимости лежат около 30° для первых двух солей и около 45°

Глава XVI. Цинк, кадмий и ртуть

Стр. 487—488

Ртуть, как жидкий металл, способна растворять другие металлы и образовать металлические растворы. Они носят общее название **сортучек** или **амальгам**. Такое растворение металлов в ртути совершается нередко с выделением большого количества тепла, как, например, при растворении калия и натрия, а иногда с поглощением тепла, как, например, при растворении свинца. Очевидно, что явления этого рода чрезвычайно сходственны с явлениями растворения солей и других веществ в воде; но здесь с очевидностью доказывается то, что над водяными растворами видеть гораздо труднее: растворение металлов в ртути сопровождается образованием определенных химических соединений ртути с растворяющимися металлами. Это доказывается тем, что такие растворы при прожимании (лучше всего в замше) оставляют твердые, определенные химические соединения ртути с металлами. Очень трудно, однако, иметь их в чистом виде, потому что отделить последние следы ртути, механически распределяющейся между кристаллическими соединениями, затруднительно. Тем не менее, во многих случаях такие соединения получены несомненно, и в особенности ясно видно это из того, что многие амальгамы имеют ясное кристаллическое сложение и особый характерный вид. Так, например, при растворении в ртути около $2^1/_2\%$ натрия, получается амальгама твер-

---

для соли $4H^2O\alpha$ и $2H^2O$. Кристаллы $CaCl^2 2H^2O$ могут быть, однако, получены (Дитт) при обыкновенной температуре из растворов, содержащих HCl. Упругость паров этого кристаллогидрата достигает атмосферной при 165°, а потому в атмосфере водяного пара кристаллы можно сушить и получить без маточного раствора, упругость паров которого больше. Около 175° кристаллогидрат этот распадается, образуя $CaCl^2H^2O$ и раствор, что достигается легко в запаянном сосуде, когда давление более атмосферного. При температурах выше 260° и этот кристаллогидрат разрушается, образуя безводный $CaCl^2$.

С другой стороны, Hammerl показал, что при охлаждении растворов $CaCl^2$ выделяется лед, если в растворе будет менее 43 частей $CaCl^2$ на 100 воды, и если более, то кристаллогидрат $CaCl^2 6H^2O$, а раствор указанного состава ($CaCl^2 14H^2O$ требует 44,0 ч. $CaCl^2$ на 100 воды) застывает, как криогидрат, около — 55°. Таким образом для $CaCl^2$ более известна растворимость, чем для какой-либо другой соли.

Выпуская непрочное равновесие $CaCl^2 4H^2O\beta$, приводим, по определениям Розебума, температуры t, при которых совершаются переходы одного гидрата в другой и могут вместе (в прочном равновесии) существовать раствор $CaCl^2 + nH^2O$, два твердых вещества A и B и пар воды, упругость которого дана под знаком p в миллиметрах:

t	n	A	B	p
— 55°	14,5	лед	$CaCl^2 6H^2O$	0
+ 29°,8	6,1	$CaCl^2 6H^2O$	$CaCl^2 4H^2O$	6,8
45°,3	4,7	$CaCl^2 4H^2O$	$CaCl^2 2H^2O$	11,8
175°,5	2,1	$CaCl^2 H^2O$	$CaCl^2 H^2O$	842
260°	1,8	$CaCl^2 H^2O$	$CaCl^2$	несколько атм.

Растворы $CaCl^2$ могут служить удобным примером для изучения пересыщенного состояния, которое легко наступает здесь именно потому, что образуются различные гидраты. Так, при 25° растворы, содержащие более 83 ч. $CaCl^2$ на 100 ч. воды, будут пересыщенными для $CaCl^2 6H^2O$.

дая, кристаллическая, весьма хрупкая и мало изменяющаяся на воздухе. Она содержит соединение $NaHg^5$ (стр. 390). Хотя вода ее разлагает, с выделением водорода, но медленнее, чем другие амальгамы, и это действие воды показывает только, что связь натрия с ртутью слаба, точно так, как слаба связь ртути со многими другими элементами, например, с азотом. Ртуть непосредственно растворяет, и притом весьма легко, калий, натрий, цинк, кадмий, олово, золото, висмут, свинец и др., а из таких растворов или сплавов большею частью легко извлечь вполне определенные соединения, так например, соединение ртути с серебром имеет состав HgAg и Ag^2Hg^3. Медь, хотя легко с поверхности соединяется с ртутью, потому что медные предметы, натертые ртутью, покрываются белым слоем этого металла, но, однако, медленно образует сортучку; таково же серебро, и еще труднее соединяется со ртутью платина. Этот металл дает сортучку особенно легко только тогда, когда взят в виде мелкого порошка. Если амальгаму натрия бросить в раствор солей платины, то натрий восстановляет платину, и выделяющаяся платина растворяется в ртути. Все почти металлы дают сортучку особенно легко, если их растворы разлагаются гальваническим током так, чтобы отрицательным полюсом служила ртуть; металлы, выделяющиеся тогда на отрицательном полюсе, растворяются в ртути. Так может быть даже получена амальгама железа, хотя железо в сплошном виде не растворяется в ртути. Некоторые из амальгам встречаются в природе, таковы, например, амальгамы серебра.

Глава XX. Сера, селен и теллур

Стр. 620—625

Серная кислота в сущности нелетуча, а при так называемой температуре кипения [48] она разлагается на свой ангидрид и воду; ее температура кипения (338°) есть не что иное, как температура разложения.

---

[48] По определениям Реньо упругость водяного пара (в миллиметрах ртутного столба), выделяемого гидратами серной кислоты H^2SO^4 и H^2O:

	$t = 5°$	15°	30°
$n = 1$	0,1	0,1	0,2
2	0,4	0,7	1,5
3	0,9	1,6	4,1
4	1,3	2,8	7,0
5	2,1	4,2	10,7
7	3,2	6,2	15,6
9	4,1	8,0	19,6
11	4,4	9,0	22,2
17	5,5	10,6	26,1

По данным Лунге, упругость водяных паров, выделяемых растворами серной кислоты, содержащими $p\%H^2SO^4$, достигает при $t°$ барометрического давления 720—730 мм:

$p =$	10	20	30	40	50	60
$t =$	102°	105°	108°	114°	124°	141°
$p =$	70	80	85	90	95	
$t =$	170°	207°	233°	262°	295°	

Продукты этого разложения $SO^3 + H^2O$ — вещества, кипящие гораздо ниже температуры разложения серной кислоты. Такое заключение о процессе перегонки серной кислоты можно вывести на основании наблюдений Бино над плотностью паров серной кислоты. Эта плотность, отнесенная к водороду, оказывается вдвое меньше той плотности, какую должна бы иметь серная кислота по своему частичному весу H^2SO^4, а именно, она должна была бы иметь плотность 49, а наблюденная плотность ее равна 24,5. Сверх того, Мариньяк показал, что в первой перегоняемой порции серной кислоты заключается меньше элементов воды, чем в той порции, которая остается от перегонки или перегоняется под конец. Это объясняется тем, что при перегонке серная кислота разлагается, но часть воды, происходящей чрез ее разложение, удерживается остальною массою серной кислоты, а потому в дистиллате сперва получается смесь серной кислоты с SO^3, т. е. дымящаяся серная кислота. Повторяя перегонку несколько раз и собирая только первую порцию дистиллата, можно получить довольно явственно дымящую серную кислоту. Для получения определенного гидрата H^2SO^4 должно сильно сгущенную и возможно чистую кислоту сильно охлаждать, предварительно прибавив малое количество серного ангидрида (потому что H^2SO^4 с небольшою подмесью воды не замерзает). Серная кислота H^2SO^4 чистая застывает при охлаждении ниже 0°, а потому из сгущенной серной кислоты сперва кристаллизуется нормальная. Повторяя несколько раз замораживание и отливая не застывшую часть, можно получить чистый **нормальный гидрат** H^2SO^4, который плавится при +10°. Несколько процентов воды, подмешанных к нему, значительно понижают температуру замерзания. Она при 40° уже отделяет из себя заметный дым, т.-е. начинается разложение на SO^3, который улетучивается, и на H^2O, которая поглощается остальною массою серной кислоты, а потому даже в сухой атмосфере гидрат H^2SO^4 становится слабее, пока не получится с содержанием $1^1/_2$ процента воды. Таким образом оказывается, что столь обыкновенное и, повидимому, столь прочное вещество, как серная кислота, разлагается даже при низкой температуре, так как выделяется ангидрид, но это разложение ограничено пределом, отвечающим по содержанию около $1^1/_2$ проц. воды или составу почти $H^2O12H^2SO^4$ [49].

---

[49] Ныне нет оснований думать, что это вещество есть некоторое определенное соединение; это равновесная система, не разлагающаяся при обычных условиях ранее 338°. Диттмар производил отгонку при давлениях, изменяющихся от 30 до 2140 миллиметров (ртутного столба), и нашел, что состав остатка почти не меняется, а именно, в нем он нашел от 99,2 до 98,2% нормального гидрата, хотя при 30 мм температура перегонки около 210°, а при 2140 мм она = 382°. При этом замечено важное для практики обстоятельство, что перегонка серной кислоты под давлением двух атмосфер идет чрезвычайно спокойно.

Серная кислота очищается от большинства подмесей перегонкою, если будут отброшены первые и последние порции. В первых будут окислы азота, HCl и т.п., а в последних—трудно летучие примеси. От окислов азота ее можно вполне освободить, нагревая с углем, который превращает их в улетучивающиеся газы, а от мышьяка очищается серная кислота нагреванием с двуокисью марганца, а потом перегонкою. При этом MnO^2 окисляет весь мышьяк в нелетучую мышьяковую

В сгущенном виде серная кислота носит в практике название **купоросного масла**, потому что получалась долгое время из железного купороса и потому что имеет маслообразный вид, переливается из одного сосуда в другой толстою, сравнительно малоподвижною струею, как большинство маслообразных веществ, и в этом отношении ясно отличается от таких жидкостей, как вода, спирт, эфир и тому подобных, представляющих гораздо большую подвижность частиц. Из свойств ее прежде всего должно обратить внимание на способность к образованию многих соединений. Мы знаем уже, что она соединяется с своим ангидридом и с сернокислыми солями щелочных металлов, что она растворяется в воде и образует более или менее постоянные соединения. При смешении серной кислоты с водою выделяется весьма значительное количество тепла [50].

Кроме нормального гидрата H^2SO^4, известен еще **другой определенный гидрат** $H^2SO^4H^2O$ (84,48% нормального гидрата и 15,52% воды), кристаллизующийся большими шестигранными призмами чрезвычайно легко, ранее 0°, а именно, около +8°; при нагревании до 210° он уже теряет воду [51].

Если же гидраты H^2SO^4 и $H^2SO^4H^2O$ существуют при низких температурах, как определенные соединения, если таким же свойством

кислоту. Без предварительного окисления он остается отчасти в виде летучей мышьяковистой кислоты и может переходить в дистиллат. Можно также изгонять мышьяк, восстановляя сперва мышьяковую кислоту в мышьяковистую, а потом пропуская при нагревании хлористый водород. Он с As^2O^3 дает $AsCl^3$, который улетучивается.

[50] Количество тепла, отделяющееся при смешении H^2SO^4 с водою, выражено диаграммою, данною на стр. 58-й среднею кривою, для которой абсциссами служат процентные содержания H^2SO^4 в получаемом растворе, а ординатами—количество единиц тепла, отвечающее образованию 100 куб. сант. раствора (при 18°). Основанием для такого расчета служили определения Томсена, из которых выводится, что 98 г., или частичное количество H^2SO^4, соединяясь с m частицами воды (то-есть с m 18 г. воды), развивают следующие количества ед. теплоты R:

$m =$ 1	2	3	5	9
R = 6379	9418	11137	13108	14952
c = 0,432	0,470	0,500	0,576	0,701
T = 127°	149°	146°	121°	82°

$m =$ 19	49	100	200
R = 16256	16684	16859	17066
c = 0,821	0,914	0,954	0,975
T = 45°	19°	9°	5°

Под знаком c дана теплоемкость $H^2SO^4mH^2O$ (по Мариньяку и Пфаундлеру), а под знаком T—те повышения температуры, которые происходят при смешении H^2SO^4 с mH^2O. Упомянутая диаграмма показывает, что сжатие и повышение температуры идут почти параллельно друг к другу.

[51] $H^2SO^4H^2O$, как и нормальный гидрат, с избытком снега дает охлаждающую смесь, потому что поглощает много тепла (за счет скрытого тепла плавления). При плавлении, частица H^2SO^4 поглощает 960 единиц тепла, частица $H^2SO^4H^2O$ 3680 единиц тепла. Если смешать, например, 1 частицу этого гидрата, взятого в твердом виде, с 17 частицами снега, то произойдет поглощение 18080 ед. тепла, потому что $17H^2O$ поглотят 17. 1430 единиц тепла, а соединение моногидрата с водою разовьет 9800 единиц тепла. Так как теплоемкость происходящего соединения $H^2SO^418H^2O = 0,813$, то понижение температуры будет = 52°,6. Так можно действительно достигать при помощи серной кислоты и снега сильного холода.

обладает и пиросерная кислота $H^2SO^4SO^3$, если при повышении температуры все они в большей или меньшей мере легко разлагаются, выделяя или SO^3, или H^2O, превращаясь же в них эти элементы серной кислоты совершенно отделяются друг от друга, то от SO^3 до H^2O существует непрерывный или последовательный ряд однородных тел, в жидком виде представляющих не что иное как растворы. Однако, так как между ними должно отличить вышеуказанные *определенные соединения*, неспособные принимать парообразного вида, но могущие переходить в твердое состояние, то для правильного суждения необходимо искать иных средств для определения существования всяких определенных соединений—помимо условий для перемены состояния. В этом отношении можно руководствоваться изменением свойств всякого рода, происходящим при изменении состава растворов. Для определенных соединений должно ждать перемены в изменении свойств, как действительно наблюдается. Но лишь немногие свойства определены с достаточною точностью. В тех же свойствах, которые определены для многих растворов серной кислоты, можно видеть действительно, что вышеуказанные определенные соединения отличаются своеобразными признаками перемены. Для примера укажу на величину изменения уд. веса с переменою температуры (т.-е. на ds/dt, если s есть уд. вес и t температура). Для нормального гидрата H^2SO^4 эта величина ds/dt или K определяется легко из того, что:

$$s = 18528 - 10{,}65t + 0{,}013t^2,$$

где s есть уд. вес при t (градусы температуры по Цельсию), если вес воды при $4° = 10000$. Поэтому $— K = 10{,}65 - 0{,}026t$. Это значит, что при 0° уд. вес H^2SO^4 на каждый градус возрастания температуры уменьшается на 10,65, при 10° на 10,39, при 20° на 10,13, при 30° на 9,87 [52]. Для растворов же, содержащих немного более SO^3, чем H^2SO^4 (т.-е. для дымящей серной кислоты), равно как и для растворов, содержащих немного более воды, величина $— K$ больше, чем для H^2SO^4; так для раствора $SO^32H^2SO^4$ при $10° — K = 11$. При разбавлении H^2SO^4 эта прибыль величины $— K$ идет до образования раствора $H^2SO^4H^2O$ ($— K = 11{,}1$ при 10°), а затем при дальнейшей прибавке воды опять убывает. Следовательно, оба гидрата H^2SO^4 и $H^2SO^4H^2O$ выразились здесь переменою величины K.

Из всех свойств растворов серной кислоты наиболее исследован уд. вес. Исследования Бино, Кремерса, Лунге и Нефа, Мариньяка, Менделеева, Оствальда, Шертеля и Винклера дают при 0° (вода $4° = 10\,000$) следующие уд. веса (в безвоздушном пространстве) [53]:

	H^2O	$s = 9998{,}7$	$p = 0$
$H^2SO^4 + 400$	H^2O	$s = 1\,0099$	$p = 1{,}34$
$H^2SO^4 + 200$	H^2O	$s = 1\,0192$	$p = 2{,}65$

[52] Например, если дано, что при 19° уд. вес $H^2SO^4 = 18\,330$, то при 20° он $= 18\,330 — (20 — 19).10{,}13 = 18\,320$.

[53] Исторические и экспериментальные подробности, относящиеся к уд. весам растворов серной кислоты, даны в III главе моего сочинения «Исследование водных растворов по уд. весу» 1887.

$H^2SO^4 + 100\ H^2O$	$s = 10372$	$p = 5{,}16$
$H^2SO^4 + 50\ H^2O$	$s = 10716$	$p = 9{,}82$
$H^2SO^4 + 25\ H^2O$	$s = 11336$	$p = 17{,}88$
$H^2SO^4 + 12^1/_2 H^2O$	$s = 12345$	$p = 30{,}34$
$H^2SO^4 + 10\ H^2O$	$s = 12760$	$p = 35{,}25$
$H^2SO^4 + 5\ H^2O$	$s = 14306$	$p = 52{,}13$
$H^2SO^4 + 3^1/_3 H^2O$	$s = 15370$	$p = 62{,}02$
$H^2SO^4 + 2^1/_2 H^2O$	$s = 16102$	$p = 68{,}53$
$H^2SO^4 + 2\ H^2O$	$s = 16655$	$p = 73{,}13$
$H^2SO^4 + 1\ H^2O$	$s = 17943$	$p = 84{,}48$
$H^2SO^4 + {}^1/_2 H^2O$	$s = 18435$	$p = 91{,}59$
H^2SO^4	$s = 18528$	$p = 100$
$SO^3 + 4H^2SO^4$	$s = 19075$	$p = 103{,}8$
$2SO^3 + 3H^2SO^4$	$s = 19793$	$p = 107{,}9$

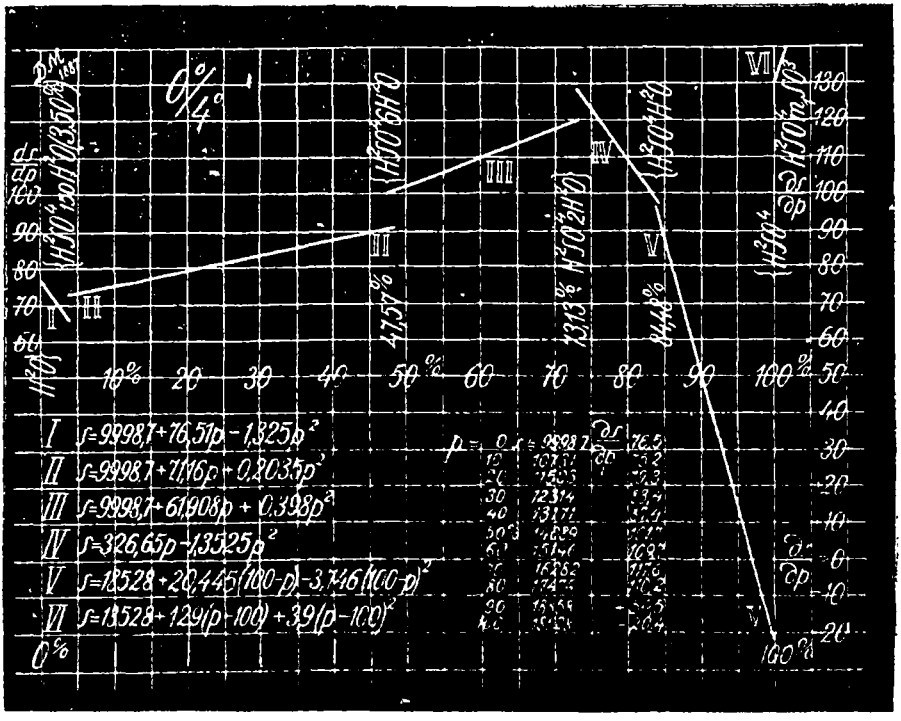
где p есть весовой процент H^2SO^4.

Исследование приращений уд. веса по мере возрастания процентного содержания нормального гидрата H^2SO^4, т.-е. величины ds/dp (производной от s по p), показывает, что и в этом отношении определенные гидраты H^2SO^4 и $H^2SO^4H^2O$ явно выступают между растворами. Изменения этих приращений даны на прилагаемой диаграмме, где по оси абсцисс отложены процентные содержания H^2SO^4 в растворах, а по оси ординат отложены величины этих приращений. Величины эти оказались располагающимися по прямым линиям, идущим от одного определенного гидрата к другому, а при них они претерпевают разрыв и изменяют направление. Яснее всего это видно при нормальном гидрате H^2SO^4 ($p = 100\%$). От $H^2SO^4H^2O$ до H^2SO^4 ds/dp выражается прямою $= 729 - 7{,}49\ p$, а потому при $p = 100$ приращение уд. веса ds/dp есть величина отрицательная $= -20$; это значит, что, приближаясь к H^2SO^4, уд. вес не возрастает, а падает по мере увеличения содержания H^2SO^4. Действительно Кольрауш, Шертель и др. нашли, что удельный вес нормальной кислоты меньше, чем ее первых смешений с водою, и наибольший удельный вес (тогда $ds/dp = 0$) отвечает не H^2SO^4, т.-е. не $p = 100$, а почти $p = 97^1/_2\%$. Итак по мере того, как через прибавление SO_3 водная кислота от $97^1/_2\%$ приближается к 100% или H^2SO^4, удельный вес падает, $ds/dp = -20$. Но как только прибавка SO^3 превзойдет H^2SO^4 и станет получаться дымящаяся серная кислота, уд. вес начинает расти, а именно тогда $s = 18528 + 129\ (p - 100) + 3{,}9\ (p - 100)^2$ [54], поэтому тогда $ds/dp = 129 + 7{,}8\ (p - 100)$, следовательно при $p = 100$ величина $\frac{ds}{dp}$ уже не отрицательная, а положительная и $= 129$, т.-е. при H^2SO^4 происходит

[54] Для того чтобы сохранить то же обозначение состава дымящей серной кислоты, как и более слабых растворов, я означаю чрез p то количество нормальной кислоты H^2SO^4, которое может быть получено из 100 весовых частей данного раствора. Если $p = 95\%$, то это значит, что из 100 граммов этой кислоты можно получить (отнимая воду) 95 г. H^2SO^4, если $p = 110\%$, то это значит, что из 100 граммов взятой кислоты можно получить (прибавляя воду) 110 г. H^2SO^4. Очевидно, что для дымящей кислоты p более 100. Для SO^3 величина $p = 122{,}5$.

разрыв сплошности в величине ds/dp от -120 к $+129$, как это и видно на диаграмме, где VV означает ds/dp от $H^2SO^4H^2O$ до H^2SO^4, а VI означает ds/dp от H^2SO^4 в сторону дымящей серной кислоты.

Подобным способом можно убедиться, что значение приращения или производная ds/dp достигает наибольшей величины (между всеми



Диаграмма, выражающая изменение величины производной ds/dp удельного веса растворов серной кислоты. По оси абсцисс отложены процентные содержания H^2SO^4. Ординаты суть производные или приращения уд. веса (если вода $4^\circ = 10\,000$), при 0°, при возрастании процентного содержания H^2SO^4.

растворами H^2SO^4 в H^2O) при гидрате $H^2SO^42H^2O$, которому отвечает наибольшее сжатие и наибольшее повышение температуры при смешении H^2SO^4 с H^2O. А так как гидрат этот имеет состав $S(OH)^6 = H^2SO^42H^2O$, отвечающий составу многих солей, например, $CaSO^42H^2O$, то хотя он не известен в твердом виде, в котором известны $H^2SO^4H^2O = SO(OH)^4$ и $H^2SO^4 = SO^2(OH)^2$, тем не менее его должно допустить как определенное соединение воды с серною кислотою [55].

[55] Не столь явно, уверенно, но, судя по удельным весам, должно признать сверх того гидрат $H^2SO^46H^2O$ и еще один очень богатый водою гидрат $H^2SO^4150H^2O$, около которого направление ds/dp изменяется (как видно по диаграмме), но состав которого по совокупности современных данных нет возможности определить с

В практике, где серная кислота применяется в огромных количествах, весьма важно точное и скорое определение содержания нормального гидрата в водяных растворах. Для этой цели чаще всего прибегают к помощи определения удельного веса, а потому приводим таблицу уд. веса растворов серной кислоты для четырех температур t, считая уд. вес воды при 4° = 1,000 [56].

	0°	10°	20°	30°
0%	0,9999	0,9997	0,9983	0,9958
10	1,073	1,070	1,066	1,061
20	1,150	1,145	1,139	1,133
30	1,232	1,224	1,217	1,210
40	1,317	1,309	1,301	1,294
50	1,409	1,401	1,393	1,385
60	1,515	1,506	1,497	1,488
70	1,629	1,619	1,609	1,599
80	1,748	1,737	1,726	1,716
90	1,836	1,825	1,814	1,804
100	1,853	1,842	1,832	1,822

точностью. Исследования (см. вын. 53), сделанные мною в этом отношении в 1887 году, нашли с тех пор косвенное подтверждение в тщательных наблюдениях над растворами $FeCl^3$ и $ZnCl^2$ (гл. 16, вын. 4), произведенных проф. Чельцовым, который показал, что для растворов этих солей ds/dp представляет почти такие же изменения, как для серной кислоты. Кроме того, H. Crompton (1888) в гальванопроводности растворов серной кислоты, а Тамман в упругости паров нашли соответствие с гидратами, указываемыми, судя по предыдущему, изучением удельного веса. Предмет этот, еще столь недавно выступавший в литературе и связанный с теориею диссоциации гидратов, в растворах находящихся (гл. 1-я), вероятно разъяснится дальнейшею разработкою и требует новых специальных исследований.

[56] Сверх того, привожу удельный вес около 100%:

	0°	10°	20°	30°
96%	1,855	1,844	1,834	1,824
98	1,855	1,845	1,834	1,824
100	1,853	1,842	1,832	1,822
102	1,880	1,869	1,859	1,848
104	1,911	1,899	1,888	1,878

Журнал Русского Физико-Химического Общества, том XXI, 1889 г. Стр. 198 — 202.

213. ЗАМЕТКА О ДИССОЦИАЦИИ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Д. Менделеева

Высокоинтересная статья Вант-Гоффа. «Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué gaseux ou dissous» (1886) привлекла общее внимание к тем величинам i, которые по Вант-Гоффу находятся одинаково хорошо как по осмотическим давлениям (Pfeffer) и изотоническим коэффициентам (De Vries), так и по депрессии температуры замерзания (Благден-Рауль) и по упругостям паров разбавленных растворов. Немало интереса возбудило и то, что в гальванопроводности слабых растворов вслед за тем нашлось, благодаря трудам профессоров Аррениуса и Оствальда, новое средство определения той же величины i. Но когда Аррениус, Планк и Оствальд (1888) стали объяснять различия i от 1 (например, для NaCl, HCl, для CaN^2O^6, Na^2CO^3 и др. i близко к 2) для электролитов тем, что в растворах этих веществ признали их диссоциированными более или менее на отдельные ионы, тогда во мне, как, вероятно, и во многих других химиках, явился ряд сомнений, касающихся справедливости этой последней гипотезы, полагающей, 1) что растворы, проводящие ток, имеют иную конституцию, чем растворы, тока не проводящие, 2) что в первых из них величина i больше единицы потому, что частицы растворенного вещества уже диссоциированы на ионы, и 3) что в растворах непроводников нет этого распадения, а тогда $i = 1$. Такая гипотеза противоречит тому, что при растворении в обоих указанных случаях во множестве отношений происходят совершенно одинаковые явления, чего нельзя было бы ждать тогда, когда бы в одном случае была диссоциация, а в другом ее не было. Сомнения эти усилились, когда выставленная гипотеза, после разъяснений, оказалась совершенно различною от весьма вероятных и достаточных представлений Клаузиуса и многих других о существовании некоторого обмена атомов между частицами растворенных веществ. Судя по многому другому, кроме электролиза, такой обмен атомов в однородных веществах должно признавать, а потому обсуждая явления, в растворах происходящие, я давно пользовался такою гипотезою. Во мне тем сильнее возродился ряд сомнений относительно диссоциации электролитов, что долговременное изучение

растворов привело меня к тому представлению, что в растворах находятся *всегда* диссоциированные системы но не самих растворенных тел, а определенных жидких их гидратов, подобных расплавленным кристаллогидратам (например, $CaCl^26H^2O$) или таким нестойким соединениям, как гидраты Вроблевского, Розебума и др. Свое представление, основанное на изучении сведений об уд. весе растворов, я подробно развил в книге «Исследование водных растворов по их удельному весу» (1887).

Диссоциацию и обменное разложение частиц образовавшихся гидратов я признаю во всяком растворе и считаю, что в удельном весе нашел для этих понятий много индукций. И мне кажется, что такое представление о растворах может удовлетворить тем требованиям, которые заставляют Аррениуса, Планка и Оствальда признавать в слабых растворах диссоциацию электролитов на ионы. Хотя я не считаю настоятельно надобным особую гипотезу для объяснения различий величины i для различных веществ, но, для доказательства возможности избегнуть предположения о разложении электролитов на ионы, рассмотрю один из способов определения i, именно способ, основанный на понижении (депрессии) температуры образования льда. Те же рассуждения относятся и к другим способам определения i.

Прежде всего должно показать, что молекулярное понижение dm (где d есть депрессия на 1 г. вещества, которого молекулярный вес $= m$ и которое растворено в 100 г. воды) для безводной соли будет в слабых растворах равно молекулярному понижению для всякого гидрата той же соли. Примем, что гидрат содержит $n\mathrm{H_2O}$, где n есть величина определенная и постоянная. Если депрессия для 1 грамма безводной соли $= d$, то для одного грамма гидрата она (d_n) будет во столько раз меньше d, во сколько m меньше $m + n18$, если раствор взят слабый, т. е. $d_n = \frac{dm}{m + n\,18}$. Если же он крепкий, то на 1 г. гидрата, взятого на 100 г. воды, $d_n = \frac{dm}{m + n\,18} : \left(1 - \frac{0{,}18\,n}{m + 18\,n}\right)$. В слабых растворах знаменатель $1 - \frac{0.18\,n}{m + n\,18}$ будет близок к 1, а потому для них $d_n = \frac{dm}{m + 18\,n}$, следовательно молекулярная депрессия гидрата будет $= \frac{dm}{m + 18\,n}$ $(m + 18n)$ или $= dm$, то-есть равна молекулярной депрессии безводной соли. Это простое положение достаточно для уяснения того, что я хочу сказать. Поэтому, предположим ли мы в растворе безводную соль (m) или гидрат $(m + 18n)$, для обоих из них получим одно и то же i, так как оно равно молекулярной депрессии, деленной на 18,5, как показал Вант-Гофф на 24-й стр. своего классического труда.

Для объяснения возьму пример. Для $MgSO^4$ (ibid., стр. 26) изотонические коэффициенты и молекулярная депрессия дают $i = 1{,}04$, отсюда $dm = 1{,}04 \cdot 18{,}5 = 19{,}24$, $d = 0°{,}160$. По формуле $d_n = \frac{dm}{m + 18\,n}$

для водной серномагнезиальной соли $MgSO^4 7H^2O$ находим ($n = 7$) $d_n = 0{,}078$. Известно, что Де-Коппе и Рюдорф признали для этой соли депрессию пропорциональною содержанию (не безводной соли) гидрата $MgSO^4 7H^2O$ и для одного грамма дали число 0,073 и 0,072. Отсюда для этого кристаллогидрата $MgSO^4 7H^2O$ величина $i = \frac{0{,}0725 \cdot 246}{18{,}5} = 0{,}96$. Если бы взять для депрессии 0°,078, то очевидно i было бы $= 1{,}04$; разность впадает в пределы погрешностей. Следовательно $i = 1$ как для слабых растворов $MgSO^4$, так и для таких же растворов $MgSO^4 7H^2O$. Очевидно, что величина i останется, в пределе возможных погрешностей опыта, такою же даже тогда, когда мы примем какой-либо воображаемый гидрат, например, $MgSO^4 10H^2O$. Здесь величина i близка или $= 1$. Спрашивается поэтому: что же осталось неразложенным — безводная ли соль или один из гидратов, если для всех их в слабых растворах $i = 1$ и если такое значение i показывает отсутствие диссоциации, и почему для электролита вышло на сей раз $i = 1$?

Отсюда видно, что значения i, определяемые в слабых растворах, относятся так же хорошо к гидратам, как к безводным веществам: и для тех, и для других сохраняют ту же величину; а потому ни определение осмотических давлений, ни изотонические коэффициенты, ни упругости паров слабых растворов, ни молекулярная депрессия, ни электролитические определения не указывают, относятся ли получаемые при их помощи i к безводным веществам или гидратам (или вообще соединениям с растворителем). Следовательно:

1) Указанные методы, дающие величину i, ничего не могут сказать о степени гидратации растворенного в воде вещества.

2) Они не могут противоречить гипотезе о существовании в водных растворах особых диссоциированных гидратов, хотя быть может вовсе не таких, какие существуют в твердом виде, как кристаллогидраты.

3) Так как изучение уд. веса растворов, равно как и многих других их свойств, заставляет именно признавать в растворах существование диссоциированных гидратов, то, если есть возможность и надобность объяснять переменность величины i при помощи диссоциации, то прежде чем признавать в растворе соли MX диссоциацию ее частицы на ионы M + X, следует, по духу всех сведений о растворах, искать для водных растворов солей MX воздействия с H^2O, дающего частицы MOH + HX, или же диссоциации гидратов $MX(n + 1)H^2O$ на гидраты $MOHmH^2O + HX(n-m)H^2O$ или даже прямо гидратов $MXnH^2O$ на отдельные молекулы.

Допущение этих последних видов диссоциационных явлений в растворах составляет, конечно, гипотезу, но ее подтверждает масса фактических сведений, касающихся растворов, и она, вместе с гипотезою об обмене атомов между частицами, кажется мне вполне достаточною для объяснения как тождества i, получаемого различными способами, так и его изменения с переходом от одного вещества к другому.

Таким образом, сохраняя все то, что приобретено в отношении к пониманию растворов, мне кажется, можно оставить в стороне гипотезу об особом виде диссоциации — на ионы, совершающейся с электролитами при образовании слабых растворов. Что же касается до различий, замечаемых в величине i (для сахара, ацетона и т. п. $i = 1$, для многих близко к 2, для $BaCl^2$ и т. п. около 2,5, для квасцов около 4,5 и т. д.), то прежде чем итти далее Вант-Гоффа (l. c.), следует узнать с возможною точностью: 1) как изменяется i для различных концентраций, если будут выбраны тела, дающие различные i, и 2) остаются ли величины i далекими от целых чисел (например, равными 2,5, как для $CaCl^2$) или приближаются к ним при изменении концентрации и температуры.

Основы химии, 6-ое издание. СПБ, 1885 г. Главы I и XX.

ВЫПИСКИ ИЗ 6-ГО ИЗДАНИЯ ОСНОВ ХИМИИ

В 6-м издании особенно существенных изменений в абзацах, касающихся растворов, не было. Поэтому приводятся:

1) Гл. I стр. 46 — 48 Примечание о физико-механической и физико-химической теориях растворения и растворов.

2) Гл. XX стр. 598 — 604 О гидратах серной кислоты.

Глава I. О воде и ее соединениях

Стр. 46—48

[19] Образование растворов может рассматриваться с двух сторон: с физической и химической, и в растворах виднее, чем в каких-либо других соединениях, насколько эти стороны естествознания сближены между собою. С одной стороны, растворы составляют особый вид физико-механического проникновения разнородных тел и сопоставления частиц растворенного тела и растворителя, подобного тому сопоставлению, какое представляется в однородных телах. С этой стороны, диффузия растворов будет совершенно подобна диффузии газов с тем только различием, что строение и запас энергии у газов иные, чем у жидкостей, и трение, сравнительно малое в газах, значительно в жидкостях. Проникновение растворенного тела в воду тогда уподобляется испарению и растворение—парообразованию. Еще Грем ясно выражал это подобие. В последние годы голландский ученый Вант-Гофф (I. H. Van't Hoff) развил этот взгляд на растворы с большою подробностью, показав (в мемуаре, помещенном в записках Шведской Академии Наук, часть 21, № 17: Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous, 1886), что в разбавленных растворах *осмотическое давление* следует тем же законам (Бойль-Мариотта, Гей-Люссака и Авогадро-Жерара), как в газах. **Осмотическое давление** растворенных в воде веществ определяется при помощи перепонок, пропускающих воду, но не пропускающих растворенные в ней вещества. Таким свойством обладают животные протопласматические перепонки и скважистые тела, покрытые аморфными осадками, например, таким, который получается от действия медного купороса на железистосинеродистый калий (Пфеффер, Траубе). Если в таком сосуде поместить однопроцентный раствор сахара и, закрыв его герметически, поместить в воду, то он при 6°, проникая чрез стенки, увеличит давление на 50 сант. ртутного столба. Если же искусственно увеличить давление внутри сосуда, то вода из него будет выделяться чрез стенки. Де Вриес в клетках растений нашел удобное средство определять *изотонические* растворы, т.-е. такие, которые представляют одинаковое осмотическое давление. Для этого вырезывается, например, часть мякоти листьев Tradescantia discolor и смачивается раствором данной соли, содержащим известное ее количество. Если осмотическое давление взятого раствора менее, чем сока, содержащегося в клетках, то они не будут изменять своего вида

или сожмутся; если же осмотическое давление будет более, чем у сока, то клетки разбухают, что легко наблюдается под микроскопом. Изменяя содержание разных солей в растворе, можно найти для каждой такое, которое отвечает началу разбухания, и следовательно при найденном содержании солей растворы их будут иметь одинаковое осмотическое давление. Так как оно возрастает пропорционально содержанию растворенного вещества на 100 ч. воды, то, зная осмотическое давление растворов какого-либо вещества, например, сахара при разных концентрациях его растворов, и зная состав изотонических растворов по сравнению с сахаром, мы будем знать осмотическое давление всех исследованных солей. Таким образомм прямо или косвенно определяемые осмотические давления (наблюдения Пфеффера, и Де Вриеса) в слабых растворах оказались следующими тем самым законам каким следует давление газов: 1) при увеличении количества соли (в данном объеме) в два или n раз давление возрастает в 2 или n раз. Так, например, если на 100 ч. воды в растворе будет 1 ч. сахара, то осмотическое давление (по Пфефферу) = = 53,5 сант. ртути, если 2 ч. сахара = 101,6, если 4 ч. = 208,2 и т. д., что в пределах точности опыта подтверждает пропорциональность. 2) Различные вещества при одинаковой крепости растворов показывают весьма неодинаковые осмотические давления, как газы при одинаковом весовом количестве в одинаковом объеме показывают различную упругость. 3) Если для данного слабого раствора при 0° осмотическое давление равно p_0, то при $t°$ оно выше и равно $p_0\ (1 + 0{,}00367\,t)$, т.-е. возрастает с температурою совершенно так, как растет упругость газов. 4) Если в слабых растворах количества растворенных веществ, взятых из числа не проводящих ток (например, сахар, ацетон и многие другие органические вещества), будут относиться, как их частичные веса (выраженные формулами, см. гл. 7), то не только осмотическое давление будет одинаково, но и величина его определится тою упругостью, какую имели бы пары названных веществ, когда бы они были вмещены в пространство, занятое раствором, подобно тому как упругость паров частичных количеств взятых веществ будет одинакова и определяется законами Гей-Люссака, Мариотта и Авогадро-Жерара. Те формулы (гл. 7, выноски 23 и 24), по которым определяется газовое состояние вещества, могут служить и в этом случае. Так, например, осмотическое давление p в сант. ртутного столба однопроцентного раствора сахара может быть вычислено по газовой формуле:

$$Mp = 6200\ s(273 + t),$$

где M есть частичный вес, s — вес в граммах куб. сант. пара и t — его температура. Для сахара $M = 342$ (потому что частичный состав $C^{12}H^{22}O^{11}$). Удельный вес раствора сахара 1,003, откуда вес сахара s, вмещающегося в 1% растворе, = 0,01003 г. Наблюдение сделано было при $t = 14°$. Отсюда по формуле находим $p = 52{,}2$ сант. Опыт же при 14° дал 53,5 сант., т.-е. очень близкое число. 5) Для растворов солей, кислот и тому подобных веществ, проводящих ток, вычисляемое давление обыкновенно (но не всегда в определенное или кратное число раз) меньше наблюдаемого в i раз, и это i для слабых растворов $MgSO^4$ близко к 1, для $CO^2 = 1$, для KCl, NaCl, KJ, KNO^3 более 1 и приближается к 2, для HCl, H^2SO^4, $NaNO^3$, CaN^2O^6 и др. близко к 2, для $BaCl^2$, $MgCl^2$, K^2CO^3 и др. от 2 до 3 и т. д. Должно однако заметить, что предшествующие выводы приложимы (с некоторою степенью точности) только к слабым растворам и в этом отношении представляют сходство с обобщениями Мишеля и Крафта (см. выноску 44). Тем не менее найденное Вант-Гоффом численное соотношение между образованием паров и переходом в слабые растворы представляет весьма важное научное открытие, долженствующее содействовать пониманию природы растворов, а осмотическое их давление составляет отныне уже весьма важную сторону изучения растворов. В этом отношении необходимо указать на то, что проф. Коновалов (1891 г., а затем и другие) нашел зависимость (а быть может и достаточное объяснение) осмотического давления от разности упругости водяных паров и водяных растворов, что уже входит в специальную область физической химии (некоторые указания см. в выноске 49 и след.). К той же физической стороне дела относится одно из крайних следствий подобия осмотического давления с газовым, состоящее в том, что концентрация равномерного раствора изменяется при местном его нагревании или охлаждении. Соре (1881) действительно наблюдал, что раствор медного купороса, содержащий при

20° 17 ч. соли, после долгого нагревания верхней части трубки до 80°, содержал в ней только 14 ч. соли.

Рассматриваемую очень подробно ныне разрабатываемую сторону растворения можно назвать *физическою*. Другая сторона растворения есть чисто *химическая*, потому что растворение происходит не со всякою парою тел, требует между ними специального, особого притяжения или сродства. Пар или газ проникает во всякий другой, а соль, растворяющаяся в воде, может вовсе не растворяться в спирте и не растворяется нисколько во ртути. Считая растворение проявлением химических сил (и химической энергии), должно признать, что они развиты здесь в столь слабой мере, что определенные соединения (то-есть составленные по законам кратных отношений), образующиеся между водою и растворенным телом, диссоциируют даже при обыкновенной температуре, образуя гомогенную систему, то-есть такую, в которой как соединение, так и продукты, на которые оно распадается (вода и водное соединение) находятся в жидком виде. Главная трудность понимания растворов зависит от того, что механической теории строения жидкостей поныне не существует в такой мере развития, какую имеет теория газов, растворы же суть жидкости. Представление о растворах, как о жидких диссоциированных определенных химических соединениях, опирается на то: 1) что существующие некоторые, несомненно определенные твердые, кристаллические соединения (например, $H^2SO^4H^2O$, или $HCl2H^2O$, или $CaCl^26H^2O$ и т. п.) плавятся при некотором повышении температуры и тогда образуют настоящие растворы; 2) что сплавы металлов в жидком виде суть настоящие растворы, а при охлаждении они дают часто совершенно явственные определенные кристаллические соединения, которые узнаются и по свойствам сплавов; 3) что между растворителем и растворенным телом, во множестве случаев, образуются несомненно многие определенные соединения, чему примером служат соединения с кристаллизационною водою; 4) что физические свойства растворов, а особенно удельный их вес (свойство, очень точно наблюдаемое) изменяются с переменою состава именно так, как того требует образование между водою и растворенным в ней телом одного или нескольких определенных, но диссоциирующих соединений. Так, например, прибавляя к дымящей серной кислоте воды, замечается уменьшение плотности, пока не достигается определенный состав H^2SO^4 или $SO^3 + H^2O$, а затем уд. вес возрастает, хотя потом опять при дальнейшем разбавлении водою падает. Притом (Менделеев, Исследование водных растворов по удельному весу, 1887) приращение удельного веса (*ds*) с возрастанием (*dp*) процентного содержания растворенного вещества во всех хорошо известных растворах изменяется в зависимости от процентного содержания растворенного вещества так, что получается почти прямолинейная зависимость (то-есть производная ds/dp приближенно $= A + Bp$) между пределами определенных соединений, которые должно признать в растворах, как того и можно ожидать, допустив гипотезу диссоциации. Так, например, от H^2SO^4 до $H^2SO^4 + H^2O$ (эти оба тела существуют как определенные соединения в отдельности) частное $ds/dp = 0{,}0729 - 0{,}000749\ p$ (где p есть процентное содержание H^2SO^4).

Для спирта C^2H^6O, водные растворы которого исследованы точнее всех других, должно признать на таком же основании определенное соединение: $C^2H^6O + 3H^2O$ и др.

Две указанные стороны растворения и гипотезы, до сих пор приложенные к рассмотрению растворов, хотя имеют отчасти различные исходные точки, но без всякого сомнения со временем, по всей вероятности, приведут к общей теории растворов, потому что одни общие законы управляют как физическими, так и химическими явлениями, ибо лишь от свойств и движений атомов, определяющих химические взаимодействия, зависят свойства и движения частиц, составленных из атомов и определяющих физические соотношения. Подробности вопросов, касающихся теории растворов, должно ныне искать в специальных исследованиях и сочинениях по теоретической (физической) химии, потому что этот предмет составляет один из интересов текущей эпохи развития нашей науки. Разрабатывая преимущественно химическую сторону растворов, с своей стороны, я считаю необходимым согласовать обе стороны дела, что кажется мне ныне тем более возможным, что физическая сторона ограничивается лишь одними слабыми растворами, а химическая занимается преимущественно крепкими растворами.

Глава XX. Сера, селен и теллур

Стр. 598—604

Для получения определенного гидрата H^2SO^4 должно сильно сгущенную и возможно чистую кислоту сильно охлаждать, предварительно прибавив малое количество серного ангидрида; H^2SO^4 с небольшою подмесью (долей процента по весу воды) замерзает лишь при очень сильном охлаждении; серная же кислота H^2SO^4 нормальная, чистая застывает при охлаждении ниже 0°, а потому из вышеуказанной серной кислоты сперва кристаллизуется нормальная. Повторяя несколько раз замораживание и отливая незастывшую часть, можно получить чистый, **нормальный гидрат** H^2SO^4, который плавится при +10°,4. Он при 40° уже отделяет из себя заметный дым, т. е. начинает выделять SO^3, который улетучивается, а потому даже в сухой атмосфере гидрат H^2SO^4 становится слабее, пока не получится с содержанием $1^1/_2$ процента воды [49].

В сгущенном виде серная кислота носит в практике название **купоросного масла**, потому что получалась долгое время из железного купороса и потому что имеет маслообразный вид, переливается из одного сосуда в другой толстою, сравнительно малоподвижною струею, как большинство маслообразных веществ, и в этом отношении ясно отличается от таких жидкостей, как вода, спирт, эфир и тому подобные, представляющих гораздо большую подвижность частиц. Из реакций ее прежде всего должно обратить внимание на способность к образованию многих соединений. Мы знаем уже, что она соединяется с своим ангидридом и с сернокислыми солями щелочных металлов, что она растворяется в воде и образует более или менее постоянные соединения. При смешении серной кислоты с водою выделяется весьма

---

[49] Таким образом оказывается, что столь обыкновенное и, повидимому, столь прочное вещество, как серная кислота, разлагается даже при низкой температуре, так как выделяет ангидрид, но это разложение ограничено пределом, отвечающим содержанию около $1^1/_2$ проц. воды или составу почти $H^2O12H^2SO^4$. Ныне нет оснований думать, что это вещество есть некоторое определенное соединение; это равновесная система, не разлагающаяся при обычных условиях ранее 338°. Диттмар производил отгонку при давлениях, изменяющихся от 30 до 2140 миллиметров (ртутного столба) и нашел, что состав остатка почти не меняется, а именно, в нем он нашел от 99,2 до 98,2% нормального гидрата, хотя при 30 мм температура перегонки около 210°, а при 2140 мм она =382°. При этом замечено, что перегонка серной кислоты под давлением двух атмосфер идет чрезвычайно спокойно.

Серная кислота **очищается** от содержащихся в ней случайных подмесей перегонкою, если будут отброшены первые и последние порции. В первых будут окислы азота, HCl и т. п., а в последних — трудно летучие примеси. От окислов азота ее можно вполне освободить, нагревая с углем, который превращает их в улетучивающиеся газы, а от мышьяка очищается серная кислота нагреванием с двуокисью марганца, а потом перегонкою. При этом MnO^2 окисляет весь мышьяк в нелетучую мышьяковую кислоту. Без предварительного окисления он остается отчасти в виде летучей мышьяковистой кислоты и может переходить в дистиллат. Можно также изгонять мышьяк, восстановляя сперва мышьяковую кислоту в мышьяковистую, а потом пропуская при нагревании хлористый водород. Он с As^2O^3 дает $AsCl^3$, который улетучивается.

значительное количество тепла (50). Кроме нормального гидрата H^2SO^4, известен еще **другой определенный гидрат** $H^2SO^4H^2O$ (84,48% H^2SO^4), кристаллизующийся [50 bis] большими шестигранными призмами чрезвычайно легко (ранее 0°) и плавящийся около +8°,5; при

[50] Количество тепла, отделяющееся при смешении H^2SO^4 с водою, выражено диаграммою, данною на стр. 55-й среднею кривою, для которой абсциссами служат процентные содержания H^2SO^4 в получаемом растворе, а ординатами — количества единиц тепла, отвечающие образованию 100 куб. сант. раствора (при 18°). Основанием для такого расчета служили определения Томсена, из которых выводится, что 98 г. или частичное количество H^2SO^4, соединяясь с *m* частицами воды (то-есть с *m* 18 г. воды), развивают следующие количества ед. тепла R:

m =	1	2	3	5	9
R =	6379	9418	11 137	13 108	14 952
c =	0,432	0,470	0,500	0,576	0,701
T =	127°	149°	146°	121°	82°

m =	19	49	100	200
R =	16 256	16 684	16 859	17 066
c =	0,821	0,914	0,954	0,975
T =	45°	19°	9°	5°

К строке *c* дана теплоемкость $H^2SO^4mH^2O$ (по Мариньяку и Пфаундлеру), а под знаком T те повышения температуры, которые происходят при смешении H^2SO^4 с mH^2O. Упомянутая диаграмма показывает, что сжатие и повышение температуры идут почти параллельно друг к другу.

[50 bis] Пиккеринг (1890) показал: а) что слабые растворы серной кислоты примерно до $H^2SO^4 + 10H^2O$ выделяют лед (при —0°,12, когда на H^2SO^4 содержится $2000H^2O$, при —0°,23, когда $+1000H^2O$, при —1°,04, когда $+200H^2O$, при —2°,12, когда $+100H^2O$, при —4°,5, когда $+50H^2O$, при —15°,7, когда $+20H^2O$, и при —61°, когда состав раствора $H^2SO^4 + 10H^2O$); б) что при большой концентрации от значительного охлаждения выделяется кристаллическое соединение $H^2SO^44H^2O$, плавящееся при —24°,5, и если к нему прибавить воды или H^2SO^4, температура кристаллизации понижается, так что раствор состава $12H^2SO^4 + 100H^2O$ дает кристаллы вышеуказанного гидрата при —70°, $15H^2SO^4 + 100H^2O$ при —47°, $30H^2SO^4 + 100H^2O$ при —32°, $40H^2SO^4 + 100H^2O$ при —52°; в) если содержание H^2SO^4 еще более возрастает, то выделяется уже гидрат $H^2SO^4H^2O$, кристаллизующийся при +8°,5, прибавление же к нему воды или серной кислоты понижает темп. кристаллизации, так что кристаллизация $H^2SO^4H^2O$ из раствора $H^2SO^4 + 1{,}73H^2O$ происходит при —22°, $H^2SO^4 + 1{,}5H^2O$ при —6°,5, $H^2SO^4 + 1{,}2H^2O$ при +3°,7, $H^2SO^4 + 0{,}75H^2O$ при +2°,8, $H^2SO^4 + 0{,}5H^2O$ при —16°; г) когда на $100H^2SO^4$ будет менее $40H^2O$, при замораживании выделяется нормальный гидрат H^2SO^4, плавящийся при +10°,35, и притом раствор состава $H^2SO^4 + 0{,}35\ H^2O$ выделяет его кристаллы при —34°, $H^2SO^4 + 0{,}10H^2O$ при —4°,1, $H^2SO^4 + 0{,}05H^2O$ при +4°,9, дымящая же кислота состава $H^2SO^4 + 0{,}05SO^3$ около +7°. Таким образом по температуре выделения кристаллов ясно различаются четыре указанных области, и в пространстве от $H^2SO^4 + H^2O$ до $+25H^2O$ выделяется особый гидрат $H^2SO^44H^2O$, открытый Пиккерингом, определения которого заслуживают полного внимания и дальнейшей разработки. Замечу здесь, что существование гидрата $H^2SO^44H^2O$ замечено было в моем сочинении 1887 г. (Исследование водных растворов, стр. 120) на основании того, что ему при всех температурах отвечает меньшее — противу соседних (по составу) растворов серной кислоты — значение определителя расширения *k* в формуле $S_t = S_0(1—kt)$. Раствору же, близкому по составу к $H^2SO^410H^2O$, отвечает постоянство *k* при всех температурах (для более слабых растворов *k* возрастает с *t*, а для более крепких — уменьшается). Этот самый раствор (с $10H^2O$) представляет переходную степень между слабейшими растворами, выделяющими воду при замораживании, и теми, которые дают кристаллы $H^2SO^44H^2O$. По Р. Пикте (1894),

нагревании до 210° он уже теряет воду [51]. Если же гидраты H^2SO^4 и $H^2SO^4H^2O$ существуют при низких температурах, как определенные кристаллические соединения, если таким же свойством обладает и пиросерная кислота $H^2SO^4SO^3$, если при повышении температуры все они, в большей или меньшей мере, легко разлагаются, выделяя или SO^3, или H^2O и в обычном виде представляют все свойства простых растворов, то от SO^3 до H^2O существует последовательный ряд однородных жидкостей или растворов, между которыми должно отличить *определенные соединения*, а потому между SO^3 и H^2O совершенно законно искать иных определенных соединений — помимо условий для перемены состояния. В этом отношении можно руководствоваться изменениями свойств, происходящими при изменении состава растворов, но лишь немногие свойства растворов серной кислоты определены с достаточной для того точностью. В тех же свойствах, которые определены для многих растворов серной кислоты, можно видеть действительно, что вышеуказанные определенные соединения отличаются своеобразными определенными признаками. Для примера рассмотрим величину изменения уд. веса, с переменою температуры (т.-е. производную $K=ds/dt$, если s есть уд. вес и t—температура). Для нормального гидрата H^2SO^4 эта величина определяется легко из того, что: $s = 18\,528—10{,}65t + 0{,}013t^2$, где s есть уд. вес при t, если уд. вес воды при $4° = 10\,000$. Поэтому $—K = 10{,}65—0{,}026\,t$. Это значит, что при 0° уд. вес H^2SO^4 на каждый градус возрастания температуры уменьшается на 10,65, при 10° на 10,39, при 20° на 10,13, при 30° на 9,87 [52]. Для растворов же, содержащих немного более SO^3, чем H^2SO^4 (т.-е. для дымящей серной кислоты), равно как и для растворов, содержащих более воды, величина —K больше, чем для H^2SO^4. Так для раствора $SO^32H^2SO^4$ при 10° $—K = 11{,}0$, при разбавлении H^2SO^4 эта прибыль величины —K идет до образования раствора $H^2SO^4H^2O$ (—K = 11,1 при 10°), а затем при дальнейшей прибавке воды опять убывает. Следовательно, оба гидрата H^2SO^4 и $H^2SO^4H^2O$

раствор $H^2SO^410H^2O$ замерзает при —88° (без указания — что тогда выделяет), т.-е. при температуре низшей, чем все другие растворы серной кислоты. Однако, в отношении к этим последним исследованиям Р. Пикте (при 88,88% H^2SO^4 — 55°, для $H^2SO^4H^2O+3{,}5°$, для $H^2SO^42H^2O$—70°, для $H^2SO^44H^2O$ — 40° и т. д.) должно заметить, что они представляют некоторые совершенно невероятные данные, например, для $H^2SO^475H^2O$ дают температуру замерзания 0°, для $H^2SO^4300H^2O+4°{,}5$ и даже для $H^2SO^41000H^2O$ + 0°,5, тогда как малая подмесь серной кислоты, как известно, понижает температуру образования льда. Прямой опыт показал мне, что застывший раствор $H^2SO^4 + 300H^2O$ растаял до конца при 0°.

[51] $H^2SO^4H^2O$, как и нормальный гидрат, с избытком снега дает охлаждающую смесь, потому что поглощает много тепла (за счет скрытого тепла плавления). При плавлении, частица H^2SO^4 поглощает 960 ед. тепла, частица $H^2SO^4H^2O$ 3680 ед. тепла. Если смешать, например, 1 частицу этого гидрата, взятого в твердом виде, с 17 частицами снега, то произойдет поглощение 18 080 ед. тепла, потому что $17H^2O$ поглотят 171430 ед. тепла, а соединение моногидрата с водою разовьет 9800 ед. тепла. Так как теплоемкость происходящего соединения $H^2SO^418H^2O = 0{,}813$, то понижение температуры будет = 52°,6. Так можно действительно достигать при помощи серной кислоты и снега сильного холода.

[52] Например, если дано, что при 19° уд. вес $H^2SO^4 = 18\,330$, то при 20° он = = 18 330 — [20—19] 10,13 = 18 320.

выразились здесь переменою величины K. Это показывает, что в жидких растворах, изучая изменение их свойств (без перемены состояния), можно узнавать содержание или образование определенных гидратных соединений, а потому точное изучение свойств растворов, например, их удельного веса, должно давать в этом отношении прямые указания [53]. Средний результат достовернейших определений этого рода сведен в прилагаемых таблицах. В первой из них даны удельные веса (в безвоздушном пространстве, считая воду при 4° = 1) при 0° (столб. 3), 15° (столб. 4) и 30° (столб. 5) [53 bis] для растворов, представляющих состав $H^2SO^4 + nH^2O$ (*n* дано в 1-м столбце) и содержание *p* (2-й столб.) процентов (по весу в пустоте) H^2SO^4 [53 tri]:

n%	*p*%	0°	15°	30°
100	5,16	1,0374	1,0341	1,0292
50	9,82	1,0717	1,0666	1,0603
25	17,88	1,1337	1,1257	1,1173
15	26,63	1,2040	1,1939	1,1837
10	35,25	1,2758	1,2649	1,2540
8	40,50	1,3223	1,3110	1,2998
6	47,57	1,3865	1,3748	1,3632
5	52,13	1,4301	1,4180	1,4062
4	57,65	1,4881	1,4755	1,4631
3	64,47	1,5635	1,5501	1,5370
2	73,13	1,6648	1,6500	1,6359
1	84,48	1,7940	1,7772	1,7608
0 5	91,59	1,8445	1,8284	1,8128
H^2SO^4	100	1,8529	1,8372	1,8221

[53] К сожалению, несмотря на множество отрывочных и систематических исследований, сделанных (Пэрксом, Юром, Бино, Кольбом, Лунге, Мариньяком, Кремерсом, Томсеном, Пернигом и др.) для определения отношения между уд. весом и составом растворов серной кислоты, среди наилучших данных встречаются разноречия, достигающие и даже превосходящие 0,002 в уд. весе Например, при 15°/4°. раствор состава $H^2SO^43H^2O$ имеет уд. вес 1,5493 по Перкину (1886), 1,5501 по Пикерингу (1890) и 1,5525 по Лунге (1890). Причину различий должно искать в способах определения состава растворов, т.-е. в неточности определения процентного содержания H^2SO^4, разности же в 1% отвечает разность удельного веса (т.-е. производная *ds/dp*) от 0,0070 (около воды) — до 0,0118 (при содержании около 73%), при 15°. Удельные же веса легко определяются с точностью, достигающею и превосходящею 0,0002. Поэтому приводимые далее уд. веса представляют лишь средний, вероятнейший вывод, в котором погрешность, особенно для 30—80% может быть не менее ± 0,0010 (считая воду при 4° за 1).

[53 bis]. Судя по лучшим из существующих определений (Мариньяка, Кремерса и Пиккеринга) для растворов серной кислоты (особенно для содержащих более 5% H^2SO^4), в пределах от 0° до 30° (даже до 40°), совершенно (в пределе точности существующих определений) точно можно выражать изменение уд. веса с температурой *t* равенством: $s_t = s_0 + At + Bt^2$. При этом заметим, что 1) три уд. веса вполне определяют изменение плотности с *t*; 2) $ds/dt = A + 2Bt$, т. е. производная по температуре выражается прямою линиею; 3) величина A (если *p* более 5%) отрицательна и численно гораздо более B; 4) величина B для слабых растворов, содержащих менее 25%, отрицательна, для растворов состава близкого к $H^2SO^43H^2O$ равна 0, а для растворов более крепких B положительна; 5) производная *ds/dt* при всех температурах около $H^2SO^4H^2O$ достигает наибольшего значения; 6) деля *ds/dt* на s_0 и получая чрез то определитель (модуль) расширения *k* [см. вын. 53], получ. minimum около H^2SO^4 и $H^2SO^44H^2O$, а maximum при $H^2SO^4H^2O$ — для всех *t*.

Во второй таблице даны в столбцах: 1) процентное содержание по весу (p) H^2SO^4, 2) вес в граммах (s_{15}) литра (при 4° вес литра воды = = 1000 г.) раствора при 15°, 3) изменение (ds/dt) этого веса при перемене температуры на 1°, 4) изменение (ds/dp) этого веса (при 15°) при перемене содержания H^2SO^4 на 1%, 5) разность веса литра при 0° и 15° (s_0—s_{15}) и 6) разность веса литра при 15° и 30° (s_{15}—s_{30}).

p%	s_{15}	$-ds_{15}/dt$	ds_{15}/dp	$s_0 - s_{15}$	$s_{15} - s_{30}$
0	999,15	0,148	7,0	0,7	3,4
5	1033,0	0,27	6,8	3,1	5,0
10	1067,7	0,38	7,1	5,2	6,4
20	1141,9	0,58	7,7	8,6	8,9
30	1221,3	0,69	8,2	10,4	10,4
40	1306,6	0,75	8,8	11,3	11,2
50	1397,9	0,79	9,9	11,9	11,8
60	1501,2	0,86	10,8	13,0	12,7
70	1613,1	0,93	11,6	14,1	13,8
80	1731,4	1,04	11,0	15,8	15,4
90	1819,9	1,08	5,4	16,4	16,0
95	1837,6	1,03	+1,7	15,8	15,1
100	1837,2	1,03	—1,9 [54]	15,7	15,1

Числа этих таблиц дают возможность по уд. весу определять содержание H^2SO^4 в растворах [55] и могут показать, что некоторым определенным соединениям H^2SO^4 с H^2O отвечают «особые точки» в изменении уд. весов с переменою как температуры, так и процентного состава. Наилучше становится это видным в изменении производных (ds/dt и ds/dp) по температуре и содержанию (столбцы 3 и 4 2-й табл.). Выше мы уже упомянули о том, как указывает температурная производная на существование гидратов H^2SO^4 и $H^2SO^4H^2O$. Что же касается до производной ds/dp (показывающей, насколько возрастает

[53 tri]. Данные эти (равно как и числа следующей таблицы) вновь разочтены мною преимущественно на основании определений Мариньяка, Кремерса, Пикеринга, Перкина и Менделеева, вводя все необходимые поправки, и я имею основание думать, что в каждом из них вероятная погрешность (или разность от истинных чисел, ныне неизвестных) уд. веса не превосходит ± 0,0007 (если вода 4° = 1) для 25—80%, для слабейших же и наиболее крепких растворов ± 0,0002.

[54] Производная ds/dp проходит чрез 0, т.-е. уд. вес достигает наибольшего значения около 98%. Это открыто было Кольраушем и подтверждено Шертелем, Пиккерингом и др.

[55] Конечно, при том условии, чтобы не было иных подмесей кроме воды, чему в достаточной мере (для обычной степени точности) удовлетворяет заводская серная кислота, которой уд. вес обыкновенно выражают градусами ареометра Боме. Заметим, что при 15°:

Уд. вес	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8
Град. Боме . .	0	13	24	33,3	41,2	48,1	54,1	59,5	64,2

66° Боме (самая крепкая заводская серная кислота или купоросное масло) отвечает уд. весу 1,84.

Само собою разумеется, что пользуясь 2-ю таблицею (по способам интерполирования), можно узнать уд. вес при данной температуре (от 0° до 30°) для всякого процентного содержания H^2SO^4, а следовательно, и обратно: по уд. весу узнать % H^2SO^4.

уд. вес при возрастании количества H^2SO^4 на 1%), то здесь бросаются в глаза следующие три явления: 1) Переходя от 98% к 100%, производная отрицательна и при 100% около — 0,0019 (т.-е. при 99% уд. вес около 1,8391, а при 100% около 1,8372 при 15°; содержание H^2SO^4 возросло, а уд. вес уменьшился), но лишь только к образовавшемуся определенному соединению H^2SO^4 прибавится некоторое количество SO^3 (т.-е. произойдет «дымящая кислота»), уд. вес возрастает (например, для H^2SO^4 $0{,}136SO^3$ уд. вес при 15° = 1,866), т.-е. производная становится положительною (а именно, более +0,01), и, следовательно, при образовании определенного гидрата H^2SO^4 существует явный и большой разрыв сплошности (скачок) производной [55 bis]. 2) Производная ds/dp, возрастая при переходе от слабых растворов к крепким, достигает наибольшего значения (при 15° около 0,012) около $H^2SO^42H^2O$, т.-е. около гидрата, предвидимого из формы SX^6, свойственной соединениям серы, так как $S(OH)^6 = H^2SO^42H^2O$; тот же гидрат отвечает составу гипса $CaSO^42H^2O$, и ему соответствует наибольшее сжатие и наибольшее повышение температуры при смешении H^2SO^4 с H^2O (см. гл. I, вын. 28). 3) Изменение производной ds/dp [см. рис. на стр. 486 в выносках из 5 изд.] происходит при некоторых изменениях состава столь равномерно правильно и настолько различно от изменения, существующего при иных содержаниях H^2SO^4, что вся совокупность перемен ds/dp выражается рядом прямых, если по оси абсцисс отложить p, а по оси ординат отложить ds/dp [56]. Так, например, для 15° при 10% ds/dp = 0,0071, при 20% = 0,0077, при 30% = 0,0082, при 40% = 0,0088, т.-е. на каждые 10% возрастание производной

[55 bis] Существует ли или нет при других гидратах (например, $H^2SO^4H^2O$ и $H^2SO^44H^2O$) подобные же (хотя бы и малые) разрывы (скачки) сплошности производной ds/dp, ныне, при недостатке точных данных (вын. 53), сказать нельзя. В своем исследовании (1887) этого предмета я допускаю их возможность, но только предположительно, и ныне, не настаивая над подобным мнением, исключительно опираюсь на существование несомненного разрыва производной при H^2SO^4, руководясь наблюдениями К. Винклера над уд. весами дымящей серной кислоты.

[56] В 1887 г., изучая совокупность наблюдений, известных в то время для температуры 0°, я дал прилагаемую (на стр. 603) схему изменения производной ds/dp при 0°.

И тогда (1887 г.) я не придавал этой схеме абсолютного значения, а ныне, после того как явились два ряда новых определений (Лунге и Пиккеринга в 1890 г.), во многом между собою очень несогласных, я считаю полезным совершенно ясно сказать: 1) что новые определения Лунге и Пиккеринга не увеличили точности сведений об изменении уд. веса растворов серной кислоты; 2) что совокупность существующих сведений не противоречит (в пределе точности существующих данных) возможности прямолинейности и изломанной формы производных ds/dp; 3) что предположение «особых точек» в ds/dp, указывающих на определенные гидраты, находит подтверждение во всех новых определениях; 4) что предположение о гидратах, определяющих изломанность производной ds/dp, нисколько не изменится, если вместо ряда разорванных прямых окажется сплошной ряд кривых, близких к прямым, и 5) что предмет этот заслуживает (как то высказано было мною и в 1887 г.) новой тщательной разработки, потому что касается передового в нашей науке вопроса о растворах и вводит в него особый прием — изучение дифференциальных изменений в свойстве, столь просто наблюдаемом — как уд. вес жидкости.

близко к 0,0006 во всем указанном пространстве, но далее оно становится большим, а потом, именно после $H^2SO^42H^2O$, начинается быстрое падение *ds/dp*. Такие перемены изменения производной совершаются опять, повидимому, около определенных гидратов [56 bis], а именно: $H^2SO^44H^2O$, $H^2SO^42H^2O$ и $H^2SO^4H^2O$. Все это указывает на специальное химическое сродство серной кислоты к воде и, представляя немалое значение для понимания природы растворов, (см. гл. 1 и гл. 7), содержит еще немало частностей, требующих подробной разработки, трудность которой определяется тем, что здесь требуется большая точность в совокупности большого числа опытных данных.

[56 bis] Гидраты эти суть: а) $H^2SO^4 = SO^3H^2O$ (плавится +10°,4), б) $H^2SO^4H^2O = SO^32H^2O$ (кристаллогидрат, плав. +8°,5), в) $H^2SO^42H^2O$ (не кристаллизуется особо), г) один из гидратов от $H^2SO^46H^2O$ до $H^2SO^43H^2O$, всего вероятнее $H^2SO^44H^2O = SO^35H^2O$, ибо кристаллизуется при —24°,5 (вын. 50 bis), и д) некоторый гидрат с большим содержанием воды, около $H^2SO^4150H^2O$. Признание последнего вытекает из того, что производная *ds/dp* около воды сперва падает, а потом возрастает, и это изменение совершается при *p* менее 5%. Около этих 5 гидратов (Пиккеринг в 1890 г. признал гораздо более гидратов) происходят несомненные перемены в изменении или *ds/dp* или *ds/dt*. Не излишним считаю заметить, что, выражая состав растворов процентным содержанием числа частиц $r_1SO^3 + (100—r_1)H^2O$, получим, что для H^2SO^4 $r_1 = 50$, для $H^2SO^42H^2O$ $r_1 = 25 = 50/2$, для $H^2SO^4H^2O$ $r_1 = 33{,}333 = 50 \cdot \frac{2}{3}$, а для $H^2SO^44H^2O$ $r_1 = 16{,}666 = 50 \cdot {}^1/_3$, т. е. что главнейшие гидраты располагаются симметрически между H^2O и H^2SO^4. Сверх того замечу, что произведенные мною в 1887 г. исследования под резкими изменениями производной для растворов серной кислоты и над соответствием точек перегиба *ds/dp* с определенными гидратами — нашли косвенное подтверждение не только над растворами HNO^3, HCl, C^2H^6O, C^3H^6O и др., мною изученными (в сочин., цитированном в гл. 1, вын. 19), но и в тщательных наблюдениях, произведенных проф. Чельцовым над растворами $FeCl^3$ и $ZnCl^2$ (гл. 16, вын. 4), оказались почти такие же изменения *ds/dp*, как для серной кислоты. Таковы же подробные исследования (1893 г.) Турбаба над растворами многих органических соединений. Кроме того, H. Crompton (1888) в гальванопроводности растворов серной кислоты, а Тамман в упругости паров нашли соответствие с гидратами, указываемыми, судя по предыдущему, изучением удельного веса. Влияние смесей определенного состава на химические отношения сказывается даже в таком сложном процессе, каким является электролиз. В. Курилов (1891) показал, что смеси, близкие к 3%, 47% и 73% содержания серной кислоты, т.-е. близкие к составу гидратов $H^2SO^4150H^2O$, $H^2SO^46H^2O$ и $H^2SO^42H^2O$, показывают некоторые особенности по отношению к количеству образующейся при электролизе перекиси водорода. Так 3% раствор дает на отрицательном полюсе наибольшее, сравнительно с ближайшими концентрациями, количество перекиси водорода. Начиная же с 3% содержания, образование перекиси водорода прекращается вплоть до концентрации около 47%.

ВЫПИСКИ ИЗ 7-ГО ИЗДАНИЯ ОСНОВ ХИМИИ

В виду сравнительно малых изменений по сравнению с 6 изданием, здесь приведены лишь:
1) Гл. I стр. 47 О растворителе и растворенном.
2) Гл. XX стр. 633—634 О растворах H^2SO^4.

Глава I. О воде и ее соединениях

Стр. 47

[20] В примере ограниченного растворения жидкостей в жидкостях ясно видна **разность растворителя** от **растворенного тела.** Первого (то-есть растворителя) можно прибавить беспредельно много и все же получить равномерный раствор, а растворенного тела можно взять только определенную насыщением пропорцию. Возьмем воду и обыкновенный (серный) эфир, входящий в состав гофманских капель. Взболтав эфир в воде, заметим, что часть прилитой жидкости растворяется в воде. Если эфира будет взято столько, что он насытит воду, а часть его останется нерастворенною, то в этой оставшейся части будет, как в растворителе, распределяться вода и образовать такоже насыщенный раствор воды во взятом эфире. Таким образом получатся два насыщенных раствора. Один раствор будет содержать эфир, растворенный в воде, а другой будет содержать воду, растворенную в эфире. Эти два раствора расположатся в двух слоях по плотности; эфирный раствор будет наверху. Если верхний эфирный раствор слить, то к нему можно прибавить любое количество эфира, значит, в этом растворе растворяющим веществом служит эфир. Если к нему прибавить воды, вода больше не будет растворяться в нем, значит вода насыщает эфир; здесь вода растворенное тело. Если поступить точно так же с нижним слоем, то мы узнаем, что в нижнем слое вода служит растворителем, а эфир—растворенным телом. Употребляя различное количество эфира и воды, можно узнать степень растворимости эфира в воде и воды в эфире: приблизительно, вода растворяет $^1/_{10}$ своего объема эфира, а эфир растворяет очень немного воды. По Шунке (1894) в эфирном растворе на 100 г. эфира при 10°—20° содержится 2,7 г. воды, а в водном слое на 100 г. воды 9,6 г. эфира при 10° и 7,5 при 20°. Представим себе теперь, что прилитая жидкость будет в значительной мере растворять воду и вода в значительной мере растворять прилитую жидкость; тогда два слоя не существовали бы, потому что насыщенные растворы представляли бы сходство между собою, а потому они смешивались бы во всех пропорциях. Следовательно, случай смешения жидкости во всех пропорциях (например, спирт и вода), без возможности определить насыщение, представляет такое явление, в котором жидкости представляют значительные коэффициенты растворимости друг в друге, но какой коэффициент растворимости в этом случае существует, сказать нельзя, потому что нельзя иметь насыщенного раствора.

Глава XX. Сера, селен, теллур

Стр. 633—634

[50 bis] Пиккеринг (1890) показал: а) что слабые растворы серной кислоты примерно до $H^2SO^4 + 10H^2O$ выделяют лед при —0°,12, когда на H^2SO^4 содержится $2000H^2O$, при —0°,23, когда $+1000H^2O$, при —1°,04, когда $+200H^2O$, при

—2°,12, когда + 100H^2O, при —4°,5, когда +50H^2O, при —15°,7, когда +20H^2O и при —61°, когда состав раствора H^2SO^4 + 10H^2O, б) что при большей концентрации от значительного охлаждения выделяется кристаллическое соединение $H^2SO^4$4H^2O, плавящееся при —24°,5, и если к нему прибавить воды или H^2SO^4, температура кристаллизации понижается, так что раствор состава 12H^2SO^4 + + 100H^2O дает кристаллы вышеуказанного гидрата при —70°, 15H^2SO^4 + 100H^2O при —47°, 30H^2SO^4 + 100H^2O при —32°, 40H^2SO^4 + 100H^2O при —52°; в) если содержание H^2SO^4 еще более возрастает, то выделяется уже гидрат $H^2SO^4H^2O$, кристаллизующийся при +8°,5, прибавление же к нему воды или серной кислоты понижает температуру кристаллизации, так что кристаллизация $H^2SO^4H^2O$ из раствора H^2SO^4 + 1,73H^2O происходит при —22°, H^2SO^4 + 1,5H^2O при —6°,5, H^2SO^4 + 1,2H^2O при +3°,7, H^2SO^4 + 0,75H^2O при +2°,8, H^2SO^4 + 0,5H^2O при —16°; г) когда на 100H^2SO^4 будет менее 40H^2O, при замораживании выделяется нормальный гидрат H^2SO^4, плавящийся при + 10°,35 и притом раствор состава H^2SO^4 + 0,35 H^2O выделяет его кристаллы при —34°, H^2SO^4 + 0,10H^2O при —4°,1, H^2SO^4 + 0,05H^2O при +4°,9, дымящая же кислота состава H^2SO^4 + + 0,05 SO^3 около +7°. Таким образом по температуре выделения кристаллов ясно различаются четыре указанных области и в пространстве от H^2SO^4 + H^2O до + 25H^2O выделяется особый гидрат $H^2SO^4$4H^2O, открытый Пиккерингом, определения которого заслуживают особого внимания и дальнейшей разработки. Замечу здесь, что существование гидрата $H^2SO^4$4H^2O замечено было в моем сочинении 1887 г. (Исследование водных растворов, стр. 120) на основании того, что ему при всех температурах отвечает меньшее — противу соседних (по составу) растворов серной кислоты — значение определителя расширения k в формуле $S_t = S_0(1—kt)$. Раствору же, близкому по составу к $H^2SO^4$10H^2O, отвечает постоянство k при всех температурах (для более слабых растворов k возрастает с t, а для более крепких — уменьшается). Этот самый раствор (с 10H^2O) представляет переходную степень между слабейшими растворами, выделяющими воду при замораживании, и теми, которые дают кристаллы $H^2SO^4$4H^2O. Исследования Книтша (1901) над температурой плавления крепкой и дымящей серной кислоты показывают, что от $H^2SO^4H^2O$ до SO^3 замечается 4 maximum'a и между ними 3 minimum'a, а именно:

Состав	Темпер. плавл.
$H^2SO^4H^2O$	+ 8° (max.)
$(H^2SO^4)^2H^2O$	— 35° (min.)
H^2SO^4	+ 10° (max.)
$SO^3(H^2SO^4)^4$	— 11° (min.)
$SO^3(H^2SO^4)$	+ 34° (max.)
$(SO^3)^2H^2SO^4$	— 0°,8 (min.)
SO^3 (полимер.)	+ 40° (max.)

По понятиям, которых ныне придерживаются многие (см. гл. 1, вын. 58), определенные соединения отвечают только высшим температурам, а низшие суть эвтектические смеси. Но здесь, как и во множестве др. случаев (особенно в металлических сплавах), точки эти приходятся на вещества, представляющие опред. частичный (простой) состав. Поэтому, с своей стороны, я считаю, что эвтектическим точкам (низшим температурам плавления), если не всегда, то во множестве случаев отвечает строгая определенность состава и простота отношений в числе частиц, как для настоящих определенных соединений. Причину этого должно искать в зависимости всяких физико-механических свойств от тех сил и отношений, которыми определяется химическое взаимодействие, т. е. от массы действующих химических частиц. Если между двумя определенными соединениями, обладающими max. t, должен быть где-то состав с min. t, то его, по мне, вероятнее всего ждать при некотором простом отношении между числом частиц образующихся веществ, ибо все их свойства должны быть в связи с их частичным весом. Таков дух всех химических учений со времени укрепления понятий об атомах, частицах, периодичности элементов и пр. При изучении растворов и сплавов не должно упускать из внимания те явления, которые выступают между водою и серною кислотою. В них еще не все ясно, но многое яснее, чем в других растворах или в сплавах.

ВЫПИСКИ ИЗ 8-ГО ИЗДАНИЯ ОСНОВ ХИМИИ

Хотя 8-е издание в значительной мере повторяет предыдущие три, однако для характеристики эволюции взглядов Менделеева на растворы необходимо сопоставление глав, посвященных растворам в этом издании. Поэтому здесь приводятся:

1) Гл. I стр. 23—40 О гигроскопической воде и растворах.
2) Гл. I стр. 423 – 443 О диализе, физической и химической теориях растворов, определенных соединениях в растворах и т. д. (дополнение к гл. I).
3) Гл. XX стр. 338—340 О серной и надсерной кислотах и их гидратах (текст и примечания №№ 542, 543, 545, 546, 547).
4) Гл. XX стр. 707—712 О гидратах серной кислоты (дополнение к гл. XX).

Глава I. О воде и ее соединениях

Стр. 23—40

Вода механически притягивается многими телами, пристает к их поверхности, как пыль пристает к предметам, как гладкое стекло пристает к другому. Такое притяжение воды называется смачиванием, пропитыванием и поглощением воды. Так, вода пропитывает землю, песок и глину и не вытекает из них, помещаясь между их кусками, точно так же вода всасывается губкой, сукном, волосом, бумагой и т. п. предметами; но сало и вообще жирные поверхности водою не увлажняются, т.-е. и тут уже оказывают свое влияние частные свойства или особенности обоих взаимодействующих. При таком притяжении вода сохраняет свои химические и физические свойства. Так, например, высушиванием можно удалить такую воду, что известно из жизненных опытов. Воду, удержанную как-либо механически, например, тканями, можно удалить механическими же путями: давлением, центробежною силою и т. п. Но предметы, называемые в практике сухими (потому что не смачивают рук), часто содержат еще влажность, что можно доказать, нагревая предмет в стеклянной трубке, запаянной с одного конца. Положив в такую трубку кусок обыкновенной бумаги, сухого чернозема и многие тому подобные (особенно рыхлые вещества) предметы и нагрев слегка то место трубки, где они помещены, можно заметить скопление паров в холодных частях трубки. В телах твердых присутствие такой втянутой или **гигроскопической воды** часто узнается чрез высушивание до 100° или чрез высушивание под колоколом воздушного насоса над веществами, химически притягивающими воду.

Взвешивая вещество до высушивания и после высушивания, легко определить количество гигроскопической воды чрез потерю [45]. Конечно, в этом случае должно быть осторожным в суждении о количестве воды, потому что потеря может происходить иногда от разложения самого взятого вещества с удалением газа или каких-либо паров. Гигроскопичность тел, т.-е. способность втягивать влажность, должно иметь постоянно в виду, когда производят точные взвешивания, иначе от присутствия влаги вес будет неверен. Количество втянутой влаги зависит от степени влажности воздуха (то-есть от упругости находящихся в нем водяных паров), в котором помещено тело. В совершенно сухом воздухе и в пустоте гигроскопическая вода удаляется, превращаясь в пар, поэтому, помещая в высушиваемое пространство предметы, поглотившие воду, можно их вполне высушить. Нагревание этому помогает, потому что увеличивает упругость паров. Для сушения газов чаще всего употребляют фосфорный ангидрид (белый порошок), жидкую серную кислоту, твердый и пористый хлористый кальций и белый порошковатый прокаленный медный купорос. Они втягивают из воздуха и всякого газа влажность, в них заключающуюся, в значительном количестве, но не в безграничном. Фосфорный ангидрид и хлористый кальций при этом расплываются, делаются сырыми, серная кислота становится из маслянистой густой жидкости более подвижною, а прокаленный медный купорос синеет, после чего эти вещества теряют часть своей способности удерживать воду и даже могут, при избытке воды, отдавать ее воздуху. Порядок, в каком выше перечислили высушивающие вещества, согласен с тем порядком, в каком стоят они по своей способности поглощать влажность. Воздух, высушенный хлористым кальцием, содержит еще часть влаги, которую может отдавать серной кислоте. Самое полное высушивание газов производится с помощью фосфорного ангидрида. Из многих тел также удаляют влагу тем, что их кладут под колокол (который, подобно колоколу воздушного насоса, должен запираться герметически) в чашку, поставленную над или под сосудом, содержащим вещество, поглощающее воду [46]. Высушивание происходит при этом от того, что, например, серная кислота высушивает сперва воздух колокола, втягивая в себя его влагу, в сухом воздухе высыхает взятое тело и эту влагу опять поглощает серная кислота и т. д. Еще лучше идет такое высушивание под колоколом воздушного насоса, потому что тогда пары образуются быстрее, чем в колоколе с воздухом. Способность твердых тел поглощать и удерживать гигроскопическую воду не только изменяется с природою (металлы, например, мало, а растворимые соли обыкновенно много поглощают гигроскопической воды), но и для данного вещества с состоянием его поверхности; так, например, кристаллы после измельчения в порошок обыкновенно поглощают более гигроскопической воды.

Из сказанного очевидно, что переход влаги в газы и поглощение гигроскопической влажности представляют большое сходство с простым смачиванием водою, что здесь нет еще явного химического соединения с водою, так как вода не потеряла своих свойств, не образовала

новых веществ, но замечается уже влияние химических особенностей [47].

Еще иной характер представляет притяжение воды к телам, растворяющимся в ней. При растворении веществ в воде происходит неопределенное соединение, образуется новое однородное вещество из двух взятых тел. Но и здесь связь соединяющихся веществ весьма не прочна, и перемена свойств незначительна. Вода, содержащая в растворе различные вещества, кипит при температуре, близкой к своей температуре кипения. От растворения в воде веществ более легких, чем сама вода, получаются растворы, имеющие меньшую плотность, чем вода, например, при растворении спирта в воде, а более тяжелые вещества, растворяясь в воде, сообщают ей бóльший удельный вес, как видно из того, что соленая вода тяжелее пресной [48].

Водяные растворы представляют особый интерес уже потому, что в земле и в воде, в растениях и в животных, в химической практике и на заводах постоянно образуются растворы и они играют важную роль в химических превращениях, всюду происходящих, так как вещества, перешедшие в раствор, представляют наилучшие условия для химических превращений, а именно: подвижность и возможное разъединение частей. Твердое тело приобретает в растворе подвижность частей, газ теряет упругость, и оттого в растворах нередко совершаются такие реакции, какие в отдельном виде не идут. Притом, распределившись в воде, вещества очевидно разрыхляются, то-есть уподобляются газам. Все это заставляет обращать, при описании свойств тел, весьма большое внимание на отношение их к воде, как растворяющей жидкости, всюду встречающейся. В воде более или менее растворимы не только разные твердые и жидкие вещества (что всем известно), но и газообразные.

Чтобы показать растворимость газов в воде, должно взять газ, представляющий большую растворимость, например, аммиачный, и ввести его в колокол (или цилиндр, как на приложенном рис.)[см.стр.419],сперва наполненный ртутью и стоящий в ртутной ванне. Если затем впустить в цилиндр воды, то ртуть будет подниматься, потому что вода растворяет аммиачный газ. Если столб поднимаемой ртути ниже барометра и количество воды достаточно для растворения газа, то весь газ поглотится водою. Чтобы ввести в цилиндр воду, употребляют стеклянную пипетку, изображенную на стр. [161]. Загнутый нижний конец ее вставляют в воду и всасывают воздух из верхнего конца. Когда вода наполнит пипетку, верхний конец ее запирают пальцем, а нижний вводят в ртуть ванны так, чтобы загнутый конец попал в отверстие цилиндра. Тогда, от вдувания воздуха в пипетку, вода из нее будет выходить в цилиндр и поднимется по своей легкости на поверхность ртути.

Для такого сильно растворимого газа, как аммиак, можно демонстрировать растворимость, наполнив склянку аммиаком, заткнуть ее пробкой с трубкою и погрузить другой конец трубки в воду. Когда часть воды взойдет в склянку (чтоб это случилось скоро, склянку предварительно можно нагреть), вода будет бить внутри склянки

фонтаном. В подъеме ртути и в образовании фонтана становится очевидною сила, действующая при растворении.

Для растворения требуется известное время, зависящее не только от поверхности соприкасающихся веществ (а потому и от взбалтывания и перемешивания), но и от их природы. Это видно из опыта. В высокие сосуды наливают приготовленные уже растворы разных веществ, более тяжелых, чем вода, например, соли и сахара. Поверх раствора в каждый сосуд наливают чистую воду столь осторожно, чрез воронку, чтобы не возмутить нижнего слоя, и оставляют сосуды в покое. По различию в показателях преломления будет видна граница воды и влитого раствора. Несмотря на то, что взятые растворы тяжелее воды, спустя некоторое время произойдет в покое полное смешение. Гей-Люссак убедился в этом особым опытом, произведенным в подземельях, находящихся под парижскою астрономическою обсерваториею. Они известны, как место, где сделано много интересных исследований, потому что, находясь глубоко в земле, они имеют весьма равномерную и постоянную температуру во весь год и не меняют ее в сутки, а это нужно было в опыте над диффузиею растворов для того, чтобы не могло родиться сомнения в их результате при дневной перемене температуры (опыт длится несколько месяцев), вследствие которой должны в жидкости происходить токи, могущие перемешивать слои жидкости. Несмотря на эту равномерность температуры, растворенное тело, современем, поднимается в воду и равномерно распределяется в ней, показывая, что между водою и растворенным телом есть свой специальный род притяжения или стремление к взаимному проникновению, в противность действию тяжести. Притом это стремление или скорость диффузии для соли и сахара, равно как и для разных других тел, весьма неодинаково [49]. Следовательно, при растворении действует между взятыми веществами особая сила — как в настоящих химических соединениях, или растворение обусловливается особым родом движения, свойственным растворяющемуся телу и растворителю. Опыты, подобные вышеописанному, делал Грем с различными веществами и показал, что **скорость диффузии растворов** в воде весьма неодинакова, то-есть, что равномерное распределение вещества в растворяющей воде достигается для различных веществ в различное время. Грем сравнил эту способность диффузии с летучестью. Есть тела легко диффундирующие и трудно, как есть более или менее летучие тела. В стакан вливается 700 куб. сант. воды, и потом на дно осторожно чрез сифон (пипетку) вливается 100 куб. сант. раствора, содержащего 10 граммов вещества. Получится два слоя. Спустя несколько дней снимается последовательно, сверху вниз, по 50 куб. сант. раствора, и производится испытание количества растворенного вещества в разных слоях. Так, поваренная соль, чрез 14 дней, дала следующие веса (в миллиграммах) соли в разных слоях, начиная сверху: 104, 120, 126, 198, 267, 340, 429, 535, 654, 766, 881, 991, 1090, 1187, а в остатке 2266, тогда как белок в то же время в 7-ми верхних слоях дал лишь весьма малые содержания, а начиная с 8-го слоя: 10, 15, 47, 113, 343, 855, 1892, а в остатке 6725 миллиграммов. Таким

образом, диффузия раствора зависит от времени и природы вещества, что и может служить не только для понимания явлений растворения, но и для отличия тел друг от друга. Грем показал, что тела, быстро диффундирующие в воде, способны скоро проникать чрез перепонки и кристаллизоваться, а тела, медленно диффундирующие, обыкновенно не кристаллизуются. Их назвали **коллоидами**, то-есть подобными клею, они медленно проникают чрез перепонки и способны являться в состоянии, подобном студени, как объяснено будет над примером кремнезема.

Когда растворение хотят ускорить, то вследствие вышесказанного необходимо производить перемешивание, взбалтывание или тому подобное механическое движение. Но раз произошел равномерный раствор, сколько бы тяжело ни было растворенное тело, как бы долго ни сохранялся покой, — равномерность сохраняется, что вновь указывает на присутствие силы, удерживающей вместе частицы растворенного тела и растворителя [50].

При обсуждении растворения, кроме понятия о диффузии, необходимо другое основное понятие, а именно **о насыщенных растворах**.

Подобно тому, как влажный воздух можно разбавить каким угодно количеством сухого воздуха, — растворяющей жидкости можно взять неопределенно большое количество, и все-таки после смешения получится равномерный раствор. Но нельзя при известной температуре в известный объем воздуха ввести более определенного количества водяного пара. Избыток, превышающий насыщение, остается в жидком виде [51]. Таково же отношение воды к растворенным в ней телам. В данном количестве воды при известной температуре (и давлении) нельзя растворить более определенного количества вещества: избыток не соединится с водою. Как воздух или газ насыщается паром, так *вода насыщается* растворенным в ней веществом. Если к раствору, насыщенному данным веществом, прибавить его избыток, то он сохранит свое первоначальное состояние, не распустится в воде. Количество вещества (объемное ли, как для газов, или весовое, как для твердых и жидких тел), способное насыщать 100 частей воды, называют **коэффициентом растворимости** или **растворимостью**. В 100 граммах воды при 15° может раствориться не более 35,86 г. поваренной соли; следовательно ее растворимость при 15° равна 35,86 [52]. Весьма важно обратить внимание на **существование твердых нерастворимых тел природы**, потому что они образуют формы тел земной поверхности, растений и животных. Воды так много на поверхности земли, что, будь она образована растворимыми веществами, она изменялась бы непрерывно, и прочных форм у гор, у берегов рек и морей, у растений и животных, у жилищ и покровов людей не могло бы существовать [53].

Вещества, легко растворяющиеся в воде, имеют некоторое с нею подобие. Так, соль и сахар во многих внешних отношениях напоминают лед. Металлы, не растворяясь в воде, не имеют и общих с нею признаков, а зато они в расплавленном виде растворяют друг друга, образуя сплавы, подобно тому как горючие маслянистые вещества растворяют

друг друга, например, сало растворяется в керосине и деревянном (оливковом) масле, хотя все они нерастворимы в воде. Из этого видно, что **сходство веществ, дающих раствор**, играет некоторую роль. А так как водяные и всякие растворы суть жидкости, то при растворении твердых и газообразных веществ должно с большою вероятностью принять, что они в физическом отношении меняются, переходя в жидкое состояние. Этим соображением объясняются многие стороны растворения, как, например, изменение растворимости с температурою, выделение и поглощение тепла при образовании растворов и т. п.

Растворимость, то-есть количество веществ, потребное для насыщения, **изменяется с температурою** и притом, при ее возрастании, для твердых тел растворимость обыкновенно возрастает, а для газов уменьшается, чего и должно ждать, потому что твердые тела при нагревании, а газы при охлаждении приближаются к жидкому или растворенному состоянию [54]. Для выражения изменения растворимости с температурою употребляется нередко графический способ. На оси абсцисс, или горизонтальной, откладывают температуры, восстановляемые же перпендикуляры (ординаты) определяют своею величиною, условно, растворимость соли, выражая, например, каждую весовую часть соли, приходящейся на 100 частей воды, одним делением, например, миллиметром. Соединяя вершины перпендикуляров, получим кривую, выражающую растворимость. Для твердых тел кривые обыкновенно восходящие, т.-е. удаляются от горизонтальной линии по мере возрастания температур. Эти кривые своим уклоном ясно показывают степень быстроты возрастания растворимости с температурою. Назначив несколько точек кривой, то-есть сделав определение растворимости при нескольких температурах, по изгибу и форме кривой, прямо из ее вида можно знать растворимость при промежуточных температурах, то-есть знать эмпирический закон растворимости [55]. Наблюдения показали, что растворимость некоторых солей, как, например, поваренной, изменяется с температурою сравнительно весьма мало, что для других веществ, при одинаковых увеличениях температуры, растворимость увеличивается одинаково, так, например, для хлористого калия, при 0°, для насыщения требуется на 100 частей воды 29,2, при 20° — 34,7, при 40°—40,2, при 60°—45,7, т.-е. на каждые 10° растворимость увеличивается на 2,75 весовых частей соли. Поэтому растворимость хлористого калия в воде можно выразить уравнением прямой $a = 29{,}2 + 0{,}275t$, где a означает растворимость при t°. Для других солей нужны формулы более сложные. Например, для селитры $a = 13{,}3 + 0{,}574t + 0{,}01717t^2 + 0{,}0000036\ t^3$, которая показывает, что при $t = 0$ $a = 13{,}3$, при $t = 10°$ $a = 20{,}8$, при 100° $a = 246{,}0$.

Различным изменением растворимости с повышением и понижением температуры очень часто пользуются, особенно в заводской практике, для отделения друг от друга смешанных солей. Так, смесь хлористого калия и хлористого натрия (смесь эта встречается в природе, в Стассфурте) разделяется из насыщенного раствора, подвергая его попеременно кипячению (испарению) и охлаждению. По мере убавления воды кипячением выделяется хлористый натрий, который

и вынимают, а при охлаждении раствора выделяется хлористый калий, потому что растворимость этой соли сильно уменьшается с понижением температуры. Подобным же образом очищают (литруют, раффинируют) селитру, сахар и многие растворимые вещества.

Хотя в большинстве случаев растворимость твердых тел возрастает с температурою, но есть не мало твердых веществ, растворимость которых в известных пределах температур при нагревании падает. Особенно поучительный пример этого составляет глауберова или сернонатровая соль. Если взять эту соль прокаленную (лишенную кристаллизационной воды), то в 100 частях воды ее растворимость изменяется с температурою примерно следующим образом: при 0° 5 частей соли, при 20° — 20, при 33° более 50 частей. Как видно, растворимость возрастает с температурою, но, начиная с 33°, она уменьшается, а именно при температуре 40° растворяется уже менее 50 частей соли, при 60° только 45 частей соли, при 100° около 43 частей соли на 100 частей воды. Это явление находится в связи, во-первых, с тем, что соль эта дает различные соединения с водою, как будет дальше объяснено (гл. 12), во-вторых, с тем, что при 33° соединение ($Na^2SO^410H^2O$), образующееся из раствора при низших температурах, плавится и, в-третьих, с тем, что при испарении раствора выше 33° выделяется из него только безводная соль (Na^2SO^4), а она при низших температурах ранее перехода в раствор притягивает воду, т.-е. дает с нею твердое соединение. Из этого примера видно, как сложно, в сущности, такое на первый взгляд простое явление, как переход в раствор [56]. Это же заключение вытекает из всех сведений о растворах, например, при рассмотрении **теплоты растворения**. Если бы растворение состояло в одном изменении физического состояния, то при газах развивалось бы, а при растворении твердых тел поглощалось бы столько тепла, сколько отвечает перемене состояния, в действительности же при растворении газа всегда отделяется большее количество тепла, а для твердых тел поглощается менее тепла, что зависит от того, что при нем совершается акт химического соединения, сопровождающийся отделением теплоты. 17 граммов аммиака (вес этот отвечает формуле его NH^3), переходя из газообразного состояния в жидкое, развивают (скрытую теплоту) 4400 единиц тепла, т.-е. количество тепла, необходимое для нагревания 4400 г. воды на 1°. То же количество аммиачного газа, растворяясь в избытке воды, развивает вдвое более, а именно 8800 единиц тепла, показывая, что соединение с водою сопровождается выделением 4400 ед. тепла. Притом главная часть этой теплоты отделяется при растворении в малых количествах воды, так что 17 г. NH^3, растворяясь в 18 г. воды (вес, отвечающий ее составу H^2O), развивают 7535 ед. тепла, а потому образование раствора $NH^3 + H^2O$, помимо перемены состояния, развивает 3135 ед. теплоты. Так как при растворении газов теплота сжижения (физической перемены состояния) и химического соединения с водою — обе положительны (+), то *при растворении газов* в воде — всегда *замечается нагревание*. Не таково явление растворения твердых тел, потому что переход их в жидкое состояние сопровождается поглощением (теплота отрицательная, —).

тепла, а химическое соединение с водою выделением (+) тепла; следовательно, в сумме может быть или охлаждение, когда положительная часть тепла (химическая) меньше отрицательной (физической), или наоборот—выделение тепла. Так это и есть действительно. Серноватистонатровая соль (гипосульфит фотографов) $Na^2S^2O^35H^2O$, в количестве 124 г., плавясь (при 48°), поглощает 9700 ед. тепла, а, растворяясь в большом количестве воды (при обыкновенной температуре), поглощает 5700 ед. тепла, что показывает, несмотря на охлаждение, замечаемое при растворении, выделение тепла (около +4000 ед. тепла) от акта химического соединения соли с водою [57]. Но во множестве случаев твердые тела, растворяясь в воде, несмотря на переход в жидкое состояние, развивают теплоту, что указывает на столь значительное выделение (+) тепла при акте соединения с водою, что оно превосходит поглощение (—) тепла, зависящее от перехода твердого тела в жидкий вид. Так, например, безводный хлористый кальций $CaCl^2$ и серномагнезиальная соль $MgSO^4$, растворяясь в воде, производят нагревание, например, 60 г. $MgSO^4$ выделяют около 10000 ед. тепла. Поэтому, *при растворении в воде твердых и жидких веществ* происходит *или охлаждение, или нагревание* [58], смотря по различию действующих сродств. Когда они значительны, то-есть когда из происходящего раствора вода выделяется с трудом и только при возвышенной температуре, тогда при растворении, как при многих реакциях прямого соединения, выделяется много теплоты, а потому замечается значительное разогревание. Таково, например, растворение в воде серной кислоты (купоросного масла H^2SO^4), едкого натра (NaHO) и т. п. В этих случаях несомненно образуются — ранее растворения в избытке воды — определенные соединения растворяющегося вещества с определенным количеством воды.

Растворение представляет обратимую реакцию, то-есть, удалив из раствора воду, получается вновь первоначально взятое тело. Но необходимо иметь в виду, что удаление воды, взятой для растворения, не всегда совершается с одинаковою легкостью, потому что вода имеет различную степень химического сродства с растворяющимся веществом. Так, если раствор серной кислоты, во всех пропорциях смешивающейся с водою, нагреть, то потребуется весьма различная температура для удаления воды. Когда ее много — при температурах немного превышающих 100° — вода уже выделяется, но при малой пропорции воды наступают такие отношения между нею и серною кислотою, что уже при 120°, 150°, 200° и даже 300° вода еще отчасти удерживается серною кислотою. Связь остального количества воды с серною кислотою, очевидно, больше связи ее с избытком воды. Сила, действующая в растворах, следовательно, имеет разную напряженность, начиная от столь слабого притяжения, при котором свойства воды, например, ее способность испаряться, изменились очень мало, и кончая случаями сильного притяжения между водою и растворенным или химически соединенным с нею телом.

Растворимость газов, обыкновенно измеряемая объемами [59] газа, измеренными при 0° и при давлении 760 мм, на 100 объемов воды, изме-

няется не только с природою газа (также растворителя) и с переменою температуры, но и явно с переменою давления, потому что газы сами значительно изменяют свой объем с давлением. Как и можно ждать, 1) газы, которые легко сгущаются в жидкость (при охлаждении и сжатии), более растворимы, чем трудно сгущаемые. Так, в 100 об. воды растворяется при 0° и 760 мм только 2 об. азота и водорода, 4 об. кислорода, 3 об. окиси углерода и т. д., ибо это суть газы трудно сжижаемые, а углекислого газа растворяется 180 объемов, закиси азота 130, сернистого водорода 437 и т. д., ибо эти газы довольно легко сгущаются в жидкости; 2) при нагревании растворимость газа уменьшается, что легко понять из предыдущего,—упругость газа становится больше, он удаляется от перехода в жидкость. Так 100 об. воды растворяют при 0° 2,5 объема воздуха, а при 20° только 1,7 объема. По этой причине холодная вода, внесенная в теплую комнату, выделяет часть растворенного воздуха; 3) количество растворяющегося газа изменяется с давлением во столько раз, во сколько изменяется самое давление. Это правило называется **законом Генри-Дальтона** и приложимо к тем газам, которые мало растворимы в воде. Поэтому газ, растворенный в воде, выделяется из нее в безвоздушном пространстве, а вода, насыщенная при некотором давлении газом, выделяет часть его, если будет подвержена меньшему давлению. Так, многие минеральные источники насыщаются под землею углекислым газом под сильным давлением находящегося над ними столба воды. Выходя из земли, вода таких ключей кипит и пенится, выделяя избыток растворенного газа. Тем же газом, под давлением, насыщаются шипучие вина и воды. Они содержат газ, пока находятся в плотно закупоренных сосудах. Когда открывают пробку и жидкость приходит в соприкосновение с воздухом, имеющим меньшее давление, то часть газа, не могущая оставаться в растворе при меньшем давлении, выделяется с шипением в виде пены, как известно каждому. Должно заметить, что закон Генри-Дальтона принадлежит к числу *приближенных законов* подобно законам газов (Гей-Люссака и Мариотта), то-есть он выражает только часть сложного явления, или предел, к которому стремится явление, или первый член строки, выражающей все явление. Усложнение получается здесь от влияния меры растворимости и меры сродства растворяющегося газа с водою. Газы мало растворимые, например, водород, кислород и азот, наиболее близко следуют закону Генри-Дальтона. Углекислый газ уже представляет явные уклонения (Вроблевский 1882 г.): при 0° куб. сант. воды поглощает 1,8 куб. сант. при давлении 1 атмосферы; при 10 атм. 16 куб. сант. (а не 18, как бы следовало по закону), при 20 атм. 26,6 куб. сант. (вместе 36), при 30 атм. 33,7 куб. сант. [60]. Однако поглощение углекислого газа водою и даже растворами солей (химически им не изменяемыми и не дающими с ним соединений), как показывают исследования И. М. Сеченова, при небольших изменениях давлений и обычных температурах, очень близко следует закону Генри-Дальтона, так как химическая связь между этим газом и водою столь слаба, что распадение раствора с выделением газа совершается при одном понижении давления [61]. Иной

случай представится, если между водою и растворенным газом действует значительное сродство. Тогда возможно ждать даже такого явления, что в безвоздушном пространстве газ не будет вполне выделяться из воды, как это должно быть с газами, следующими закону Генри-Дальтона. Примером могут служить два газа — аммиак и хлористый водород. Первый выделяется при кипячении и понижении давления, а второй нет, но оба ясно отступают от закона.

Давление в миллиметрах ртути	Аммиак раствор. в 100 г. воды при 0°	Хлористый водород раствор. в 100 г. воды при 0°
100	28,0 г.	65,7 г.
500	69,2 „	78,2 „
1000	112,6 „	85,6 „
1500	165,6 „	— „

Здесь видно, например, что давление возросло для аммиака в 10 раз, а растворимость только в $4^1/_2$ раза. Можно привести не мало примеров и таких случаев поглощения газов жидкостями, которые ни в каком отношении не согласуются, даже приближенно, с законом Генри-Дальтона. Так, например, углекислый газ поглощается раствором едкого кали в воде и из этого раствора уже не выделяется с понижением давления, если было достаточно едкого кали. Это случаи более тесного химического соединения. Менее развитое, но подобное же явно химическое соотношение проявляется в некоторых случаях растворения газов в воде, и пример этого мы разберем далее, предварительно же остановимся над примечательным приложением закона Генри-Дальтона [62] к случаю растворения смеси двух газов, тем более, что явления, при этом происходящие, не могут быть предугаданы без ясного представления о природе газов [63].

Закон парциального давления состоит в том, что растворимость газов, находящихся в смеси с другими, происходит под влиянием не всего того давления, которое имеет газовая смесь, но под влиянием лишь той части давления, которая приходится на данный газ, сообразно объемному содержанию этого газа в смеси, т.-е. как будто бы других газов и не было. Так, например, если бы кислород и углекислый газ были смешаны между собою в равных объемах и представляли бы общее давление 760 мм, то вода растворила бы каждого из этих газов столько, сколько бы растворилось, если бы каждый из этих газов, взятый в отдельности, имел давление, равное $^1/_2$ атмосферного, а именно в этом случае, при 0°, один куб. сант. воды растворил бы 0,90 куб. сант. углекислого газа. Если давление газовой смеси равно h и в n объемах газовой смеси находится a объемов данного газа, то его растворение будет происходить, как будто бы этот газ растворялся под давлением $\frac{h \cdot a}{n}$. Та часть давления, под влиянием которой происходит растворение, и называется парциальным давлением. Чтобы разо-

брать причину закона парциального давления, должно объяснять основные свойства газов тем способом, какой ныне общепринят в науке. Газы упруги и рассеваются во все стороны. Все, что знают о газах, заставляет думать, что причиною этих основных свойств газов служит быстрое поступательное движение во все стороны, свойственное их малейшим частицам. Эти быстро движущиеся частицы ударяются о преграды и тем производят на них давление. Чем больше частиц газа ударяет в данное время о преграду, тем больше давление. Давление отдельного ли газа или газовой смеси зависит от суммы давлений всех частиц, от числа ударов в единицу времени и на единицу поверхности и от массы и скорости (от живой силы) ударяющих частиц. Для преграды все частицы (хотя различные по природе) одинаковы, она испытывает давление от суммы их живой силы. Для химического действия, подобного растворению газов, напротив того, природа ударяющихся частиц играет важнейшую роль. Ударяясь о жидкость, часть газа входит в самую жидкость и удерживается в ней до тех пор, пока другие газовые частицы ударяют об жидкость, давят на нее, как говорят. Для растворимости данного газа, для числа его ударов о поверхность жидкости будет все равно, будут ли рядом с ним ударять другие частицы газов, или их вовсе не будет. Поэтому растворимость данного газа будет пропорциональна не всему давлению газовой смеси, а той части его, которая приходится на данный отдельный газ. Насыщение газа жидкостью зависит поэтому от того, что все вошедшие в жидкость частицы газов сами не остаются в ней в покое, хотя и вступают с частицами жидкости в согласный род движения, а потому с поверхности жидкости (как и ее пары, если жидкость летуча) выбрасываются. Если в единицу времени одинаковое число частиц газа проникает (вскочит) в жидкость и выйдет (или выскочит) из нее, наступит насыщение. Оно представляет случай подвижного равновесия, а не покоя. Поэтому, если давление уменьшать, число выходящих частиц будет превосходить число входящих, и новое подвижное равновесие наступит только при новом равенстве числа частиц, входящих и выходящих из жидкости. Так объясняются главные черты растворения, кроме того специального (химического) притяжения (проникновения и согласного движения) газа к жидкости, которое определяет как меру растворимости, так и степень постоянства происходящих растворов.

Следствия из закона парциального давления чрезвычайно многочисленны и важны. Все жидкости в природе находятся в соприкосновении с воздухом. Воздух, как мы увидим впоследствии подробнее, есть смесь между собою газов, преимущественно четырех: кислорода, азота, углекислого газа и водяного пара. В 100 объемах сухого воздуха приблизительно содержится 78 объемов азота и около 21 объема кислорода; объемное количество углекислого газа не превышает 0,05. Количество водяного пара обыкновенно гораздо значительнее, но изменяется с температурою и влажностью воздуха. Следовательно, растворение азота в жидкостях, прикасающихся с воздухом, будет происходить под парциальным давлением, равным

$\frac{78}{100}$ 760 мм, если атмосферное давление равно 760 мм, следовательно, под давлением около 600 мм ртутного столба; растворение кислорода происходит под парциальным давлением около 160 мм; растворение углекислого газа только под давлением весьма малым, менее чем 0,4 миллиметра. Поэтому, хотя азота в воздухе и много, но так как растворимость кислорода в воде в два раза больше, чем растворимость азота (дополнение 59-е), то в воде будет растворяться большая пропорция кислорода, чем в воздухе. Можно легко вычислить, какое именно количество каждого из газов будет заключаться в воде. Возьмем простейший случай и вычислим, сколько при 0° и 760 мм давления будет растворяться кислорода и азота из воздуха, если в нем 21% кислорода и 79% азота. Под давлением 760 мм 1 куб. сант. воды растворяет 0,0235 куб. сант. азота, а под парциальным давлением 600 мм растворит 0,0235 $\frac{600}{760}$ или 0,0185 куб. сант., кислорода же 0,0482 $\frac{160}{760}$ или 0,0102 куб. сант., следовательно, в 100 куб. сант. воды будет содержаться при 0° всего 2,87 куб. сант. газов воздуха, и 100 объемов их будет содержать около 65% азота и 35% кислорода, т.-е. около $^1/_3$ по объему кислорода, в воздухе же его лишь около $^1/_5$ по объему.

По закону парциального давления, какой бы газ ни был растворен в воде, в атмосфере другого газа этот газ выделяется из раствора. Это зависит от того, что в безвоздушном пространстве газ, растворенный в воде, выделяется из нее, ибо давление ничтожно. Такою же пустотою служит для газа, растворенного в воде, атмосфера другого газа. Выделение происходит от того, что частицы растворенного газа не ударяют уже более об жидкость, не растворяются в ней, а бывшие в растворе по упругости своей выходят из жидкости [64]. По той же самой причине, при кипячении газового раствора, можно выкипятить весь содержащийся в растворе газ, по крайней мере во многих случаях, когда не происходит особо прочных соединений с водою. В самом деле, на поверхности кипящей жидкости будет водяной пар, и, следовательно, давление, оказываемое на газ, будет принадлежать водяному пару, парциальное же давление растворенного газа будет при этом весьма незначительно. По этой, а не по какой-нибудь другой причине, *газ выделяется при кипячении жидкости из раствора*. При температуре кипения воды растворимость газов в воде еще достаточно велика, чтобы оставалось значительное количество газа в растворе. Растворенный в жидкости газ уносится вместе с парами воды; если кипячение продолжается долгое время, то газ, наконец, весь выделяется [65].

Понятие о парциальном давлении газов, очевидно, должно быть прилагаемо не только к образованию растворов, но и ко всем случаям химического действия газов. Особенно многочислены его приложения в физиологии дыхания, потому что в нем действует лишь кислород воздуха [66].

Растворимость **твердых тел** в воде, завися в малой мере от давления, под которым совершается растворение (потому что твердые и жидкие

вещества мало сжимаемы), весьма часто сильно изменяется с температурою. В большинстве случаев, с температурою растворимость (также и быстрота растворения) твердых тел в воде увеличивается, как говорено уже ранее. Растворение твердого тела в воде, как и газа, будучи с одной стороны физическим переходом в жидкое состояние, определяется с другой стороны химическим сродством к воде, что особенно ясно видно из того, что при растворении происходит сокращение объема, изменение температуры кипения воды, перемена в упругости пара, в температуре образования льда и в тому подобных свойствах. Если бы растворение составляло чисто физическое явление, а не зависело от химического сродства, то оно, конечно, сопровождалось бы увеличением, а не уменьшением объема, потому что при плавлении обыкновенно объем увеличивается (плотность уменьшается). А между тем **сжатие** составляет обычное явление, сопровождающее растворение, происходит даже при разбавлении растворов водою [67] и при растворении жидкостей в воде, подобно тому как совершается обыкновенно и при соединении тел для образования определенных химических соединений. Происходящее при растворении сжатие однако не велико, что зависит от малой сжимаемости твердых и жидких тел и от незначительности сжимающей силы, действующей при растворении [68]. Изменение объемов, происходящее при растворении твердых и жидких тел, или отвечающее ему изменение удельных весов и многих других физических свойств зависит от особенностей растворяющихся веществ и воды и во множестве случаев не пропорционально количеству растворенного вещества [69], что и показывает существование между растворителем и растворенным телом химического взаимодействия того самого рода, какой представляют всякие другие виды химических отношений.

Слабое развитие химических сродств, действующих при растворении твердых веществ, становится очевидным из тех многоразличных способов, которыми **распадаются растворы**, выделяя или свои составные начала (воду и растворенное вещество) или их определенные соединения. Вода, содержащаяся в растворах, выделяется из них как в виде паров, так, при охлаждении, в виде льда, но **упругость паров воды** [70], содержащейся в растворе, меньше, чем для самой воды, и **температура образования льда** из растворов ниже 0°. Притом как уменьшение упругости, так и понижение температуры образования льда для разбавленных растворов происходит почти пропорционально содержанию растворенного вещества. Так, если на 100 г. воды будет в растворе 1, 5, 10 граммов обыкновенной соли (NaCl), то при 100° упругость растворов понижается на 4, 21 и 43 мм ртутного столба—противу 760 мм или упругости воды, а образование льда происходит при охлаждении ниже 0° на 0°,58; 2°,91 и 6°,10 градусов. Приведенные [71] числа почти пропорциональны содержанию соли (1, 5 и 10 на 100 воды). Сверх того наблюдения показали, что отношение понижения упругости к упругости воды для разных температур в данном растворе представляет также почти постоянную величину [72] и что для всяких (разбавленных) растворов отношение между понижением

упругости и температуры образования льда есть величина довольно постоянная.

Уменьшение упругости пара растворов объясняет повышение температуры кипения от растворения твердого нелетучего тела в воде. Температура выделяющегося пара такая же, как и раствора, а потому при этом водяной пар будет перегрет. Насыщенный раствор обыкновенной или поваренной соли кипит при 108°,4, раствор 335 частей селитры в 100 частях воды кипит при 115°,9; 325 частей хлористого кальция при 179°, если определять температуру кипения, погрузивши шарик термометра в самую жидкость. Это показывает опять ту связь, которая существует между растворенным телом и водою. Еще яснее эта связь в тех случаях (например, при растворении азотной или муравьиной кислоты в воде), когда раствор кипит выше, чем вода и летучее тело, в ней растворенное. По этой причине растворы некоторых газов, например, хлористого и иодистого водорода, кипят выше 100°.

Выделение льда из водных растворов [73] объясняет как то давно известное мореплавателям явление, что льды океанов дают пресную воду, так и то, что при вымораживании соленой воды (как при ее испарении) получается раствор, более богатый содержанием соли, чем взятый. В холодных странах пользуются этим для сгущения морской воды, которую потом испаряют для извлечения соли.

При удалении части воды из растворов (испарением при разных температурах или чрез выделение льда) должны получаться насыщенные растворы, а затем должно выделяться растворенное твердое вещество. Насыщенные при некоторой температуре растворы также должны выделять соответственную часть растворенного вещества, если чрез охлаждение [74] будут приведены к температуре, при которой вода не может удерживать бывшего количества вещества. Если это выделение, при охлаждении насыщенного раствора или при выпаривании, будет совершаться медленно, то во многих случаях образуются **кристаллы** растворенного тела; так обыкновенно и получают кристаллы растворимых солей и др. веществ. Некоторые твердые тела выделяются из растворов весьма легко в форме отлично образованных кристаллов, могущих дойти до весьма большой величины. Такова, например, сегнетова соль, сернониккелевая соль, квасцы, сода, медный купорос, красное синькали и целый ряд других солей. Всего замечательнее при этом то обстоятельство, что многие твердые тела, при выделении из водяного раствора, удерживают часть воды, образуя кристаллические твердые тела с содержанием воды. Вода, удерживаемая при этом, называется **кристаллизационною водою**. Квасцы, купоросы, глауберова, горькая соль содержат ее, но ни нашатырь, ни поваренная соль, ни селитра, ни хлорноватокалиевая или бертолетова соль, ни ляпис, или азотносеребряная соль, ни сахар и др. не содержат в своих обычных кристаллах воды. Одно и то же тело из раствора может выделяться с содержанием кристаллизационной воды или без этого содержания, смотря по той температуре, при которой происходит образование кристаллов. Так, например, поваренная

соль, кристаллизуясь из воды при обыкновенной и возвышенной температуре, не содержит кристаллизационной воды. Но если выделение ее происходит из раствора при температуре низкой, а именно при температуре ниже —10°, то кристаллы содержат в 100 частях 38 частей воды. При разных температурах выделяющиеся кристаллы одного и того же вещества могут содержать различное количество кристаллизационной воды. Это показывает, что твердое тело, растворенное в воде, может образовать с нею различные, по свойствам и составу, соединения, способные являться в твердом отдельном виде, как и многие обычные определенные соединения. Это выражается во множестве свойств и явлений, относящихся к растворам, и дает повод думать, что и в самих растворах имеются такие же или подобные им соединения растворенных тел с растворителем, только в жидком (и отчасти разложенном) виде. Даже **цвет растворов** нередко может служить подтверждением такому заключению. Медный купорос дает кристаллы синего цвета, содержащие кристаллизационную воду. Если прокаливанием выделить из них кристаллизационную воду, то получается бесцветное безводное вещество (порошок белого цвета). Из этого можно видеть, что синий цвет принадлежит соединению медной соли с водою. Растворы медного купороса все синего цвета, следовательно и в них содержится соединение, подобное соединению с кристаллизационною водою. Кристаллы хлористого кобальта, растворяясь в безводном спирте, дают растворы синего цвета; но если их растворить в воде, то получается раствор красного цвета. Если из водного раствора выделяются кристаллы, то они содержат (Потылицын) в шесть раз ($CoCl^2 6H^2O$) более воды на данное количество безводной соли, чем те фиолетовые кристаллы ($CoCl^2 H^2O$), которые образуются при выпаривании спиртового раствора.

Для понимания природы растворов немало могут служить пересыщенные растворы, так называемые криогидраты, постоянно кипящие растворы некоторых кислот и свойства соединений, содержащих кристаллизационную воду, а потому мы перейдем к ознакомлению с ними.

Образование **пересыщенных растворов** состоит в том, что при охлаждении насыщенного раствора некоторых [75] солей, их избыток может иногда оставаться и не выделяться из раствора, если жидкость будет приведена в известные условия. Если, например, при температуре кипения насытить воду глауберовой солью (Na^2SO^4) и *такой раствор слить с остальной соли*, прокипятить и во время кипения сосуд с раствором плотно закрыть, запаять или заткнуть ватою, или покрыть слоем масла, то тогда этот насыщенный раствор, по охлаждении до обыкновенной температуры и даже гораздо ниже, не выделяет нисколько глауберовой соли, тогда как без указанных предосторожностей он выделяет при охлаждении кристаллы, содержащие 180 ч. воды на 142 ч. безводной соли ($Na^2SO^4 10H^2O$). Пересыщенный раствор можно двигать, перемешивать внутри сосуда, и никакой кристаллизации не совершится; в растворе будет оставаться прежнее высокое содержание соли, отвечающее возвышенной температуре. Кри-

сталлизация происходит вдруг, если сосуд с пересыщенным раствором раскрыть и бросить в раствор кристалл водной глауберовой соли. При этом быстром выделении кристаллов замечается повышение температуры, именно оттого, что находившаяся в жидком состоянии соль переходит в твердое состояние. Это явление отчасти подобно тому, что вода может быть охлаждена ниже 0° (даже до —10°), если будет в покое, и при известных обстоятельствах вдруг кристаллизуется, выделяя тепло. Хотя с этой стороны представляется здесь сходство, однако в действительности явление пересыщенных растворов гораздо более сложно. Так, пересыщенный раствор глауберовой соли при охлаждении выделяет кристаллы, содержащие Na^2SO^4 $7H^2O$ или на 142 ч. безводной соли 126 ч. воды, а не 180 ч., как в указанной выше соли. Кристаллы 7-миводной соли отличаются непрочностью; стоит к ним прикоснуться не только кристаллами 10-тиводной соли, но и многими твердыми телами, они тотчас становятся непрозрачными, образуя смесь безводной и 10-тиводной соли. Очевидно, что между водою и растворимым веществом могут устанавливаться различные виды более или менее прочных равновесий, одно видоизменение которых составляют растворы [76].

Растворы солей при охлаждении ниже 0° выделяют лед или кристаллы (нередко тогда содержащие кристаллизационную воду) соли, а при некоторой концентрации, которой достигают предшествующими выделениями воды, застывают всею своею массою. Такие отвердевшие растворы называют *криогидратами*. Наблюдения (Менделеев, 1868) над растворами поваренной соли показали, что раствор застывает, когда достигает состава, близкого к $NaCl + 10H^2O$ (на 58,5 ч. соли 180 ч. воды), и это происходит около—23°. Застывший раствор плавится при той же температуре, и расплавляющаяся часть, равно как и остаток сохраняют выше указанный состав. Гутри (1874—1876) получил криогидраты многих солей и показал, что некоторые образуются подобно вышеуказанному при сравнительно низких температурах, а другие (например, для сулемы, квасцов, бертолетовой соли, для разных коллоидов) при небольшом охлаждении, до —2° или даже ранее [77]. Для поваренной соли криогидрат с 10 воды и для азотнонатровой соли с 7 воды (т.-е. на 85 соли 126 воды) следует признать веществами, способными переменять твердое состояние на жидкое и обратно, а потому *можно думать*, что в криогидратах имеются растворы, не только не разлагаемые охлаждением, но и определенного состава, что представило бы новый случай определенного равновесия между растворителем и растворенным веществом.

Образование при растворении соединений определенного состава становится верным из явлений сильного уменьшения упругости или из повышения температуры кипения, происходящих при растворении в воде некоторых летучих жидкостей и газов. Для примера возьмем иодистый водород HJ, представляющий газ, сгущающийся в жидкость, кипящую лишь около — 34°. Раствор его, содержащий на 100 частей по весу 57% иодистого водорода, отличается тем, что при нагревании из него иодистый водород улетучивается вместе с водою

в том самом отношении, в каком находится в растворе, то-есть такой раствор может перегоняться. Такой раствор кипит выше, чем вода — при 127°. Правильнее сказать, это будет не температура кипения, а температура, при которой образовавшееся соединение разлагается, образуя пары продуктов диссоциации, которые при охлаждении опять соединяются. Если в воде растворено будет меньше иодистоводородного газа, чем указано выше, то при нагревании такого раствора сперва будет перегоняться вода, и будет оставаться иодистоводородный раствор вышеприведенного состава, который под конец будет перегоняться целиком. Если же в такой раствор еще пропускать иодистоводородный газ, то он хотя и поглощается, но и весьма легко выделяется при нагревании, оставляя то же перегоняющееся соединение. Не должно, впрочем, думать, что при образовании подобного раствора, имеющего определенную температуру кипения, вовсе не принимали бы участия те силы, которые определяют образование обыкновенных газовых растворов, доказательством чему служит то, что под разными давлениями такие перегоняемые газовые растворы меняются в своем составе [78]. Поэтому не при всяком, а только при обыкновенном атмосферном давлении на сто весовых частей постоянный раствор иодистого водорода будет содержать иодистоводородного газа около 57 процентов. При ином давлении будет другое отношение между водою и иодистым водородом. Оно изменяется, судя по наблюдениям, сделанным Роско, однако, весьма незначительно при значительном изменении давления. Такие точно, как иодистый водород, **постоянно кипящие водные растворы** образуются также соляной, азотной и др. кислотами. Общее свойство их состоит еще в том, что они, при содержании меньшего количества воды, **дымят на воздухе**. Крепкие растворы азотной, соляной, иодистоводородной и т. п. кислот даже носят название дымящихся кислот. Дымящие жидкости содержат определенное соединение, имеющее температуру кипения (разложения) высшую, чем 100°, а сверх того избыток растворенного летучего вещества, представляющего способность соединяться с водою и давать гидрат, упругость которого меньше упругости водяных паров. Испаряясь в воздух, это растворенное вещество встречает влажность воздуха и с нею дает видимый пар (дым), состоящий из вышеупомянутого соединения. Притяжение или сродство, химически связывающее, например, иодистый водород с водою, выражается не только в том, что выделяется теплота, а упругость уменьшается (температура кипения повышается), но и во многих чисто химических отношениях. Так, в присутствии воды иодистый водород происходит из иода и сероводорода, а в отсутствии воды эта реакция не совершается [79].

Соединения многих веществ **с кристаллизационною водою** представляют прежде всего — тела твердые (сплавленные они, как жидкости, уже суть настоящие растворы), притом могущие образовываться из растворов подобно тому, как из них могут происходить лед или пары воды. Их можно назвать **кристаллогидратами**. Как нельзя принять в растворах (ибо они суть жидкости) прямого присут-

ствия льда или водяных паров, хотя можно допустить воду, так точно нет основания признавать в растворах кристаллогидратов, хотя они происходят из растворов [80]. Очевидно, что подобные вещества представляют одну из многих возможных форм равновесия между водою и растворимым в ней веществом. Форма эта однако во всех своих отношениях напоминает растворы, то-есть водные соединения, разлагаемые с большею или меньшею легкостью с выделением воды и образованием менее водного или безводного соединения. В самом деле, немало есть кристаллов, содержащих воду, которые испаряют из себя, при обыкновенной температуре, часть содержащейся в них воды. Таковы, например, кристаллы соды или угленатровой соли, которые, будучи выделены при обыкновенной температуре из водяного раствора, совершенно прозрачны, но выставленные на воздух теряют часть кристаллизационной своей воды, чрез что лишаются прозрачности и своего кристаллического вида, хотя и сохраняют первоначальную форму. Такой процесс выделения воды из кристаллов при обыкновенной температуре называется **выветриванием** кристаллов. Под колоколом воздушного насоса и особенно при слабом нагревании выветривание ускоряется. Это распадение есть диссоциация при обыкновенной температуре. Растворы разлагаются точно тем же способом [81]. Упругость водяных паров, выделяемых кристаллогидратами, конечно (как и в растворах), менее упругости самой воды [82] при той же температуре, а потому многие безводные соли, способные соединяться с водою, поглощают из влажной атмосферы водяной пар, т.-е. играют роль холодного тела, на котором осаждается вода из паров. На этом и основано сушение газов, а в этом отношении должно заметить, что некоторые вещества, например, поташ (K^2CO^3) и хлористый кальций ($CaCl^2$), не только поглощают воду, надобную для получения кристаллического твердого соединения, но дают и растворы, **расплываются**, как говорят, во влажной атмосфере, т.-е. действующая здесь сила притяжения та же, которая дает кристаллогидраты и растворы. Многие кристаллогидраты вовсе не выветриваются при обыкновенной температуре; таков, например, медный купорос, который может сохраняться долгое время, не выветриваясь (потому что упругость паров его менее упругости паров воды в обыкновенном воздухе), но и он под колоколом воздушного насоса, раз начавши разлагаться, выветривается при обыкновенной температуре. Температура, при которой может происходить полное выделение воды из кристаллов, весьма неодинакова не только для различных веществ, но и для различных частей содержащейся воды. Часто эта температура начала диссоциации лежит гораздо выше температуры кипения воды. Так, например, синий или медный купорос, содержащий в 100 частях 36% воды, выделяет 28,8% при температуре 100°, а остальное количество, а именно 7,2% только при температуре 240°. Квасцы из 45,5% заключающейся в них воды выделяют при 100° 18,9%, при 120° еще 17,7%, при 180° еще 7,7%, при 280° еще 1%, последнее же количество (1%) воды они теряют только при температуре разложения самой соли. Эти обстоятельства ясно показывают, что присоединение кристал-

лизационной воды сопровождается довольно глубоким, хотя сравнительно с примерами, которые увидим далее, все еще малым изменением ее свойств. Кристаллизационная вода в некоторых случаях начинает отделяться только после того, когда твердый вид тела нарушается, когда кристаллы плавятся при нагревании. Такое плавление носит название **плавления в кристаллизационной воде**; при этом, после выделения воды, остается твердое тело, так что при дальнейшем нагревании оно приобретает снова твердый вид. Особенно ясно это можно видеть над кристаллами свинцового сахара или уксусносвинцовой соли, которая плавится в своей кристаллизационной воде при температуре 56°,25 и при этом начинает терять воду. Доходя до температуры 100°, свинцовый сахар затвердевает, потеряв всю воду, а потом при температуре 280° обезвоженная и затвердевшая соль снова плавится [83].

В отношении к присоединению кристаллизационной воды важнее всего узнать, что ее отношение к количеству вещества, с которым она соединена, всегда есть величина постоянная. Сколько бы раз ни приготовляли медный купорос, всегда в его кристаллах находят 36,07% воды в 100 частях кристаллов, и всегда эти кристаллы при 100° теряют только $^4/_5$ своего содержания воды, остальную же $^1/_5$ воды выделяют около 240°. Нельзя увеличить здесь и в других подобных случаях ни относительного содержания соли, ни содержания воды, без изменения однородности вещества. Лишь только потеряется часть воды (произойдет выветривание), уже получится не однородное тело, а смесь вещества, лишившегося воды, и вещества, еще не потерявшего ее, т.-е. произойдет уже разложение. Это есть пример того, что в химических соединениях количество составных частей совершенно определенно, то-есть так называемых **определенных химических соединений**. Их можно отличать от растворов и всяких других так называемых неопределенных химических соединений тем, что к неопределенному химическому соединению можно прибавлять в большом количестве, не нарушая однородности, по крайней мере одну, а иногда и обе из составных частей; таковы, например, растворы; в определенных же химических соединениях ни одной из составных частей нельзя прибавить, не нарушая однородности целого. Определенные химические соединения, разлагаясь только при некотором повышении температуры, при ее понижении, по крайней мере в обычных случаях — не выделяют составных начал, а растворы дают лед или соединения с кристаллизационною водою. Это заставляет считать, что в растворах содержится, хотя быть может иногда в очень малом количестве, готовая вода. Поэтому растворы, могущие вполне затвердевать (например, кристаллогидраты, способные плавиться), например, соединение $84\,^1/_2$ ч. серной кислоты H^2SO^4 с $15\,^1/_2$ частями воды H^2O или $H^2SO^4H^2O$ (или H^4SO^5) оказываются уже настоящими определенными химическими соединениями. Если же мы представим себе такое определенное соединение в жидком виде и примем, что оно в этом состоянии отчасти разлагается, выделяя воду не в виде льда или паров (тогда будет система гетерогенная, с телами в различных физических состояниях), а в жид-

ком состоянии (система будет гомогенная), то и получим понятие о растворе, как нестойком, разлагающемся, жидком равновесии между водою и растворенным телом [84]. При этом должно заметить, что, судя по опыту, многие вещества дают с водою не одно, а многие *разнообразные* [85] соединения, чему пример видим в способности одного вещества давать с водою многие разнообразные кристаллогидраты, обладающие разнообразными и самостоятельными свойствами. По этим соображениям *растворы* [86] *можно рассматривать как жидкие, непрочные, определенные химические соединения в состоянии диссоциации.*

При таком представлении о природе растворов понятие о них сводится к понятию об определенных соединениях, которыми преимущественно занимается химия и над которыми далее мы сосредоточим главное внимание.

Мы выше видели, что медный купорос при 100° теряет $^4/_5$ своей воды, а остальная часть выделяется при 240°. Значит, есть два определенных соединения воды с безводною солью. Сода или угленатровая соль Na^2CO^3 из растворов при обыкновенной температуре выделяет кристаллы $Na^2CO^310H^2O$, содержащие 62,9 процента по весу воды. Если же раствор той же самой соли выделяет кристаллы при низкой температуре, около — 20°, то в ней содержится на 28,2 частей безводной соли 71,8 части воды. Кристаллы при этом получаются вместе со льдом и остаются, когда он тает. Если обыкновенную соду с 62,9% воды осторожно расплавить в своей кристаллизационной воде, то остается в твердом виде соль, содержащая только 14,5% воды, и получается жидкость, содержащая раствор соли, выделяющий при 34° кристаллы, не выветривающиеся на воздухе и содержащие 46% воды. Если, наконец, приготовить пересыщенный раствор соды, то он, при температуре ниже 8°, выделяет кристаллы, содержащие 54,3% воды. Таким образом известно до 5 соединений безводной соды с водою. И они не одинаковы ни по свойствам, ни по форме кристаллов, даже по растворимости. Повидимому, между вышеприведенными количествами воды и соли нет никакого отношения; но это зависит только от того, что каждый раз содержание безводной соли и воды дано в процентах, если же его вычислить на одно и то же количество безводной соли (или воды), то можно заметить весьма большую правильность в содержании составных частей во всех этих соединениях. Оказывается, что на 106 частей безводной соли в кристаллах, получаемых при —20°, содержится 270 частей воды; в кристаллах, получаемых при 15°, содержится 180 частей воды, в кристаллах, получаемых из пересыщенного раствора, 126 весовых частей, в кристаллах, выделяющихся при 34°, содержится 90 частей воды, а в кристаллах с наименьшим содержанием воды 18 частей ее, все на те же 106 ч. безводной соли. Сравнивая эти количества воды, можно легко видеть, что они находятся в простом между собою отношении, а именно все делимы на 18 и относятся как 15 : 10 : 7 : 5 : 1. Конечно, прямой опыт, сколько бы тщательно он ни был произведен, сопряжен с погрешностями, но принимая во внимание эти неизбежные погрешности,

можно видеть, что на данное количество безводного вещества в нескольких его соединениях с водою приходятся количества воды, находящиеся между собою в весьма простом кратном отношении. Это самое замечается и вообще во всех определенных химических соединениях. Такая правильность носит название **закона кратных отношений**. Он открыт Дальтоном и подробнее развивается в дальнейшем изложении. Теперь скажем только, что закон постоянства состава дает возможность выражать состав формулами, а закон кратных отношений позволяет применять в этих формулах коэффициенты в целых числах. Так формула $Na^2CO^310H^2O$ показывает прямо, что в этом кристаллогидрате на 106 ч. безводной воды 180 ч. воды по весу, потому что формула соды Na^2CO^3 прямо отвечает весу 106 (точнее 106,1), а формула воды 18-ти (точнее 18,02) весовым частям, которые взяты здесь 10 раз.

В вышеприведенных примерах соединений с водою мы видели постепенное усиление связи между водою и телом, с которым она образует однородное вещество. Есть затем разряд таких соединений с водою, в которых вода удерживается с весьма большою силою, выделяется только разве при очень большом жаре, а иногда и вовсе не выделяется ни при каком жаре, без полного разложения состава. В таких веществах обыкновенно вовсе не заметно никаких признаков содержания воды. Из безводного вещества и воды образуется совершенно новое вещество, в котором иногда вовсе незаметно некоторых начальных свойств составных начал. В большинстве случаев при таком соединении с водою отделяется значительное количество тепла. Иногда это отделение столь велико, что при соединении происходит накаливание, выделяется свет. Немудрено, вследствие этого, что при таком соединении образуются прочные тела. Для разрушения их нужно прибавить много теплоты, нужно произвести большую работу, чтобы разъединить те части, из которых они образовались. Все такие соединения суть определенные и, обыкновенно, совершенно резко определенные. Такие определенные соединения с водою называются **гидратами**. Вода, в них находящаяся, носит нередко название **конституционной воды**, т.-е. воды, вошедшей в строение или состав взятого вещества. Этим хотят выразить, что в других случаях частицы воды как бы находятся отделенными от частиц того тела, с которым вода соединена (молекулярные соединения), например, в кристаллогидратах. Можно привести многие примеры образования определенных и прочных гидратов. Наиболее известным в практике примером таких гидратов может служить гидрат извести, или так называемая гашеная известь. Известь получается чрез выжигание известкового камня, при чем выделяется из него углекислый газ, и остается белая каменистая масса, плотная и сплошная, довольно вязкая. В этом виде известь обыкновенно продается и носит название кипелки или негашеной извести. Если такую известь облить водою, то тотчас или спустя некоторое время замечается весьма большое повышение температуры. Вся масса разгорячается, избыточная часть воды испаряется, каменистая масса, поглощая воду, рассыпается в порошок, и если воды

взято достаточное количество, а известь была чиста и хорошо выжжена, то нисколько не остается первоначальной каменистой массы: все рассыпается в порошок. Если воды взять избыток, то, конечно, часть ее останется, и образуется раствор. Такой процесс называется гашением извести. Гашеная известь употребляется в практике, в смеси с кирпичом, для скрепления кирпичей. Гашеная известь есть определенный гидрат извести. Если ее высушить при 100°, то она удерживает 24,3% воды. Только при температуре около 400° эту воду можно выделить, и тогда опять получается негашеная известь. Температура, развивающаяся при соединении извести с водою, столь велика, что может служить для воспламенения дерева, серы, пороха и др. Даже при смешении извести со льдом температура подымается до 100°. Если известь облить небольшим количеством воды в темноте, то замечается отделение света. Реакция эта выражается равенством: $CaO + H^2O = CaH^2O^2$. Но все-таки из этого гидрата можно еще выделить воду [87]. Если сжечь в сухом воздухе фосфор, то получается белое вещество, называемое фосфорным ангидридом. Он соединяется с водою столь энергически, что подобного рода опыт должно делать с осторожностью. При образовании соединения замечается накаливание, а из полученного гидрата воду нельзя уже выделить ни при каком нагревании. Гидрат, образованный фосфорным ангидридом, есть тело, неразлагаемое до конца на первоначальные составные части действием жара. В подобных случаях происходят определенные соединения, но если воды взято много, образуется раствор со всеми его неопределенными свойствами. Если на 80 частей серного ангидрида удерживается 18 частей воды, то и при температуре 300° эта вода не отделяется от серного ангидрида. Только чрез прибавку фосфорного ангидрида или чрез ряд химических превращений можно эту воду выделить из соединения с серным ангидридом. Такое соединение и есть купоросное масло или серная кислота. Если взять больше воды, то и она присоединяется к H^2SO^4; если взять, например, на 80 частей серного ангидрида 36 частей воды, то образуется соединение, кристаллизующееся на холоду, плавящееся при +8°, тогда как купоросное масло не застывает даже при —30°. Если взять еще более воды, то купоросное масло растворяется в остальном количестве воды; выделение тепла происходит не только при прибавлении конституционной воды, но и дальше, только в меньшей мере [88]. А потому между теми химическими явлениями, которые выражаются в образовании растворов и совершаются при происхождении прочнейших гидратов, существуют постепенные переходы, и нет резкой грани [89].

Мы рассмотрели таким образом многие виды и степени соединений различных веществ с водою или случаи **соединения воды**, когда из нее и других тел образуются новые однородные тела, которые в этом случае, очевидно, будут сложными, т.-е. составленными из других тел; хотя они и однородны, но в них должно признавать существование тех составных частей, которые вошли в их состав, потому что эти части можно обратно из них получить. Не должно, впрочем, думать, что в гидрате извести прямо находится вода, подобно тому,

как нельзя сказать, чтобы в воде находился водяной пар или лед. Если мы говорим, что в составе такого-то гидрата находится вода, то мы этим хотим указать только на то, что есть химические превращения, в которых посредством воды можно получить такой гидрат, и такие, в которых эту воду можно выделять из этого гидрата. Все это просто выражается словами, что вода входит *в состав* этого гидрата. Исследование же состава сложных веществ, т.-е. выражение их превращений, представляет одну из очевидных задач химии, ограничиваемую учением об элементах или простых телах.

Дополнения к главе I-й о воде

Стр. 423—443

[49] Грем в студени желатины, а Де-Вриес в студенистом кремнеземе (гл. 18), особенно употребляя цветные (окрашивающие) вещества, например, $K^2Cr^2O^7$, весьма наглядно показали постепенность **диффузии растворов**. Проф. Умов для этой же цели употребил стеклянные шарики определенного уд. веса, настолько наполненные воздухом, чтобы они были тяжелее воды, но легче тяжелой жидкости, взятой для диффузии, и по положению шариков судил о ходе диффузии, так как знал уд. вес каждого шарика, и его положение указывало плотность раствора, а следовательно и содержание в данном слое диффундирующего вещества.

Исследования Грема, Фикка, Нернста и др. показали, что количество растворенного вещества, передающегося (восходящего) от слоя к слою в вертикальном цилиндрическом сосуде, пропорционально не только времени и величине поперечного сечения цилиндра, но и содержанию растворенного в слое вещества, так что каждому растворенному веществу отвечает свой коэффициент диффузии. Причину диффузии растворов должно считать, в сущности, прежде всего такою же, как и причину диффузии газов, то-есть зависящею от движения, свойственного частицам, но здесь, по всей вероятности, играют свою роль и те чисто химические, хотя и мало развитые силы, которые влекут растворенные вещества к образованию неопределенных соединений с водою.

Скорость диффузии, равно как и скорость проникновения чрез перепонки или **диализа** (играющего большую роль в жизни организмов и в технике) изменяется, судя по исследованиям Грема (Graham), особенно резко при переходе от таких кристаллизующихся веществ, как большинство солей и кислот, к веществам, способным давать студени, подобные тем, какие образуют обыкновенный клей (colla, желатина). Первые диффундируют в растворах и чрез перепонки гораздо быстрее вторых, и Грем поэтому отличает **кристаллоиды**, скоро диффундирующие, от **коллоидов**, диффундирующих медленно. Разламывая (твердые) коллоиды на куски, мы замечаем в них отсутствие спайности, т.-е. пластинчатого сложения. Излом таких тел (раковистый) подобен излому кусков клея и стекла. Это вещества аморфные [42]. К коллоидам относятся все почти вещества, из которых состоят тела животных и растений. В них коллоиды, обыкновенно пропитанные водою, принимают особые формы клеток, зернышек, волокон, слизистых безформенных масс и тому подобные, столь отличные от форм, принимаемых кристаллическими телами. Когда коллоиды выделяются из растворов или из расплавленного состояния, то они представляют вид однородный с тою жидкостью, из которой образовались. Лучшим примером этого может служить стекло. Все почти коллоиды способны при тех или других условиях переходить из состояния растворимого в нерастворимое в воде. Ясным примером этого может служить яичный белок (альбумин или белковина) в сыром растворимом и в виде крутых яиц, то-есть так называемый свернувшийся белок, в воде нерастворимый. Большинство коллоидов при этом переходе в нерастворимый вид в присутствии воды дают вещества студенистого вида, который известен каждому по свойствам крахмального клейстера, застывшего клея, желе и студени. Рыбий или простой столярный (шубный и костяной) клей, размоченный в холодной воде, разбухает в студень, нерастворимую в воде. Если ее нагреть, то она расплывается, растворяется тогда в воде, но после

остывания снова делается студенью, нерастворимою в воде. Одно из свойств коллоидов, позволяющее отделять их от кристаллоидов, состоит в том, что первые очень медленно проникают чрез перепонки, тогда как вторые проникают быстро. Чтобы убедиться в этом, берут цилиндр, открытый с двух сторон, и нижнюю часть его обтягивают пузырем, родовой перепонкой (amnion), растительным пергаментом (бумагою, обработанною в течение 2—3 минут холодною смесью купоросного масла с $^1/_2$ объемом воды и быстро промытою) или другим перепончатым телом. (Все такие тела представляют коллоиды в нерастворимом виде). Обвязать необходимо плотно и следить, чтобы никаких отверстий не осталось (залить шов воском или высыхающим лаком). Такой сосуд с перепончатой оболочкой называется **диализатором**, а самое разделение коллоидов от кристаллоидов помощью такой перепонки — **диализом**. Диализатор с раствором опускают в сосуд с водою, так чтобы перепонка снизу была покрыта водою. Тогда в течение некоторого времени, кристаллоиды переходят в воду, проникают перепонку, а коллоиды, если и совершают этот переход, то несравненно медленнее. Кристаллоид переходит в воду, конечно, лишь до тех пор, пока содержание его в растворе не будет одно и то же по обе стороны перепонки. Заменяя внешнюю воду новою, можно выделить из диализатора еще новые количества кристаллоида (до конца?). В то время, когда тела этого рода совершенно пройдут чрез перепонку, коллоиды почти совершенно остаются в диализаторе, а потому диализом можно разделить тела этих двух родов, находящиеся вместе в растворе.

Луч яркого света, пропущенный в коллоидальные растворы, так же виден в них, как в жидкости или воздухе, в котором висит пыль, хотя ничего не отстаивается. Присутствие висящих частиц в коллоидальных растворах серебра, золота и некоторых других веществ было затем демонстрировано под микроскопом при значительном увеличении и правильном боковом освещении. Частицы оказались очень мелкими (сотые микрона в диаметре) и постоянно движущимися (быть может от освещения?). Нельзя не остановить внимания на том, что громадное развитие поверхности в подобных частицах уже должно влиять на изменение многих свойств.

По отношению к коллоидам очень важно заметить, что они способны «свертываться» (коагулировать) не только иногда при переменах температуры или от явного изменения в составе жидкости, в которой они висят, но иногда и от прибавки малейших количеств разных (но не всяких) солей, кислот и оснований. По видимости, эти подмеси входят и в состав коллоидов, но лишь в очень малых количествах, например, хлор в состав коллоидальной окиси железа, потому что серебро не осаждает такой хлор. А так как главные части тела организмов состоят из коллоидов, то можно думать, что многие стороны явлений, своеобразно характеризующих организмы, будут выясняться по мере дальнейшего изучения коллоидов. Предмет этот, очевидно, чередовой, особенно по отношению к коллоидально растворимым металлам, получаемым подобно растворимому серебру (стр. 392) при действии восстановителей на слабые растворы солей, чаще всего в присутствии щелочей и легче всего от белковых веществ, клея, гидразина и т. п. азотистых восстановителей. Так получены в растворах не только Ag, Au, Pt, но и многие другие, например, Cu, Te.

Опыт показал (Robin 1904), что на организмы подобные «растворы» металлов, даже в очень малых дозах, действуют, как ферменты или заразные прививки, что дало повод назвать их «металлическими ферментами». Обыкновенно от действия животного угля и даже осажденной $BaSO^4$ гидрозоли или коллоидальные растворы свертываются. Поляризованного света они совершенно не пропускают; если окрашены, то проходящий свет дополнителен в отношении к отраженному. Заметим еще, что прибавка к гидрозолю аравийской камеди и др. органических коллоидальных веществ способствует как образованию, так и сохранению коллоидальных растворов. Наконец, необходимо указать на то, что ни одно коллоидное вещество в растворе не было получено без подмеси иных веществ и все попытки получить совершенно чистые гидрозоли — доныне были безуспешны. Лежит ли причина тому в природе дела или зависит это от недостатка совершенных способов отделения и очищения (например, диализом)—должны решить будущие исследования, но ныне можно думать, что неизбежным условием коллоидальности служит большая сложность состава химических частиц.

[50] Образование растворов может рассматриваться с двух сторон: физической и химической, и в растворах виднее, чем где-либо, насколько эти стороны естествознания сближены между собою. С одной стороны растворы составляют особый вид физико-механического проникновения разнородных тел и сопоставления частиц растворенного тела и растворителя, подобный тому сопоставлению, какое представляется в однородных телах. С этой стороны диффузия растворов будет совершенно подобна диффузии газов, с тем только различием, что строение и запас энергии у газов иные, чем у жидкостей, и трение, сравнительно малое в газах, значительно в жидкостях. Проникновение растворенного тела в воду тогда уподобляется испарению и растворение—парообразованию. Еще Грем ясно выражал это подобие, а голландский (ныне в Берлине) ученый Вант-Гофф (J. H. van't Hoff) разработал этот взгляд на растворы с большою подробностью, показав (в мемуаре Шведской Академии Наук: Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous. 1886), что в разбавленных растворах *осмотическое давление* следует тем же законам (Бойль-Мариотта, Гей-Люссака и Авогадро-Жерара), как в газах. **Осмотическое давление** растворенных в воде веществ определяется при помощи перепонок, пропускающих воду, но не пропускающих растворенные в ней вещества. Таким свойством обладают животные протопласматические перепонки и скважистые тела, покрытые аморфными осадками, например, таким, который получается от действия медного купороса на железистосинеродистый калий (Пфеффер, Траубе). Если в таком сосуде поместить однопроцентный раствор сахара и, закрыв его герметически, поместить в воду, то вода (при 7°), проникая чрез стенки, увеличит в замкнутом сосуде (окруженном перепонкой) давление на 50,5 сант. ртутного столба (= 0,664 атмосферы). Если же искусственно увеличить давление внутри сосуда, то вода из него будет выделяться чрез стенки. Де-Вриес в клетках растений нашел удобное средство определять *изотонические* растворы, т.-е. такие, которые представляют одинаковое осмотическое давление. Для этого вырезывается, например, часть мякоти листьев Tradescantia discolor и смачивается раствором данной соли, содержащим известное ее количество. Если осмотическое давление взятого раствора менее, чем сока, содержащегося в клетках, то они сожмутся; если же осмотическое давление будет более, чем у сока, то клетки разбухают, что легко наблюдается под микроскопом. Изменяя содержание разных солей в растворе, можно найти для каждой такое, которое отвечает началу разбухания, и, следовательно, при найденном содержании солей растворы их будут иметь одинаковое осмотическое давление. Так как оно возрастает пропорционально содержанию растворенного вещества на 100 ч. воды, то зная осмотическое давление растворов какого-либо вещества, например, сахара при разных концентрациях его растворов, и зная состав изотонических растворов по сравнению с сахаром, можно узнать осмотическое давление всех исследованных веществ. Таким образом прямо или косвенно определяемые осмотические давления (наблюдения Пфеффера и Де-Вриеса) в слабых растворах оказались следующими тем самым законам, каким следует давление газов: 1) При увеличении количества соли (в данном объеме) в два или n раз давление возрастает в 2 или n раз. Так, например, если на 100 ч. воды в растворе будет 1 ч. сахара, то осмотическое давление (по Пфефферу) = = 53,5 сант. ртути, если 2 ч. сахара = 101,6, если 4 ч. = 208,2 и т. д., что в пределах точности опыта подтверждает пропорциональность. 2) Различные вещества при одинаковой крепости растворов показывают весьма неодинаковые осмотические давления, как газы при одинаковом весовом количестве в одинаковом объеме показывают различную упругость. 3) Если для данного слабого раствора при 0° осмотическое давление равно p_0, то при $t°$ оно выше и равно p_0 $(1 + 0{,}00367\ t)$, т.-е. возрастает с температурою совершенно так, как растет упругость газов. 4) Если в слабых растворах количества растворенных веществ, взятых из числа не проводящих ток (например, сахар, ацетон и многие другие органические вещества), будут относиться, как их частичные веса (выраженные формулами, см. гл. 7), то не только осмотические давления будут одинаковы, но и величина давления определится тою упругостью, какую имели бы пары названных веществ, когда бы они были вмещены в пространство, занятое раствором, подобно тому как упругость паров частичных количеств взятых веществ будет одинакова и определяется законами Гей-Люссака, Мариотта и Авогадро-Жерара. Те формулы (гл. 7), по которым определяется газовое состояние вещества, могут служить и в этом случае.

Так, например, осмотическое давление p в сантиметрах ртутного столба однопроцентного раствора сахара может быть вычислено по газовой формуле:

$$Mp = 6200\ s\ (273 + t),$$

где M есть частичный вес, s—вес в граммах куб. сант. пара и t—его температура. Для сахара M = 342 (потому что частичный состав $C^{12}H^{22}O^{11}$). Удельный вес раствора сахара 1,003, откуда вес сахара s, вмещающегося в 1% растворе = = 0,01003 г. Наблюдение сделано было при t = 14°. Отсюда по формуле находим p = 52,2 сант. Опыт же при 14° дал 53,5 сант., т.-е. очень близкое число. 5) Для растворов солей, кислот и тому подобных веществ, проводящих ток, вычисляемое давление обыкновенно (но не всегда) в определенное или кратное число раз меньше наблюдаемого в i раз, и это i для слабых растворов $MgSO^4$ близко к 1, для CO^2 = 1, для KCl, NaCl, KJ, KNO^3 более 1 и приближается к 2, для HCl, H^2SO^4, $NaNO^3$, CaN^2O^6 и др. близко к 2, для $BaCl^2$, $MgCl^2$, K^2CO^3 и др. от 2 до 3 и т. д. Должно однако заметить, что предшествующие выводы приложимы (с некоторою степенью точности) только к слабым растворам. Тем не менее найденное Вант-Гоффом численное соотношение между образованием паров и переходом в слабые растворы представляет весьма важное научное открытие, долженствующее содействовать пониманию природы растворов, а осмотическое их давление составляет отныне уже весьма важную сторону изучения растворов. В этом отношении необходимо указать на то, что проф. Коновалов (1891 г., а затем и другие) нашел зависимость (а быть может и достаточное объяснение) осмотического давления от разности упругости паров самой воды и водяных растворов, что уже входит в специальную область физической химии. К той же физической стороне дела относится одно из крайних следствий подобия осмотического давления с газовым, состоящее в том, что концентрация равномерного раствора изменяется при местном его нагревании или охлаждении. Соре (1881) действительно наблюдал, что раствор медного купороса, содержащий при 20° 17 частей соли, после долгого нагревания верхней части трубки до 80°, содержал в ней только 14 ч. соли, т.-е. внизу был более богат солью.

Рассматриваемую очень подробно ныне разрабатываемую сторону растворения можно назвать *физическою*. Другая сторона растворения есть чисто *химическая*, потому что растворение происходит не со всякою парою тел, требует между ними специального особого притяжения или химического сродства. Пар или газ проникает во всякий другой, а соль, растворяющаяся в воде, может вовсе не растворяться в спирте и не растворяется нисколько во ртути. Считая растворение проявлением химических сил (и химической энергии), должно признать, что они развиты здесь в столь слабой мере, что определенные соединения (то-есть составленные по законам кратных отношений), образующиеся между водою и растворенным телом, диссоциируют даже при обыкновенной температуре, образуя однородную (гомогенную) систему, то-есть такую, в которой как соединение, так и продукты, на которые оно распадается (вода и водное соединение), находятся в жидком виде. Главная трудность понимания растворов зависит от того, что механической теории строения жидкостей поныне не существует в такой мере развития, какую имеет теория газов; растворы же суть жидкости. Представление о растворах, как о жидких диссоциированных определенных химических соединениях, опирается на то: 1) что существующие некоторые, несомненно определенные твердые, кристаллические соединения (например, $H^2SO^4H^2O$, или $HCl2H^2O$, или $CaCl^26H^2O$ и т. п.) плавятся при некотором повышении температуры и тогда образуют настоящие растворы; 2) что сплавы металлов в жидком виде суть настоящие растворы, а при охлаждении они дают часто совершенно явственные определенные кристаллические соединения; 3) что между растворителем и растворенным телом во множестве случаев образуются несомненно многие определенные соединения, чему примером служат соединения с кристаллизационною водою, 4) что физические свойства растворов, а особенно удельный их вес (свойство, очень точно наблюдаемое) изменяются с переменою состава именно так, как того требует образование между водою и растворенным в ней телом одного или нескольких определенных, но диссоциирующих соединений. Так, например, прибавляя к дымящей серной кислоте воды, замечается уменьшение плотности, пока не достигается определенный состав H^2SO^4 или $SO^3 + H^2O$, а затем уд. вес возрастает, хотя потом опять при даль-

нейшем разбавлении водою падает. Притом (Менделеев, Исследование водных растворов по удельному весу, 1887) приращение удельного веса (*ds*) с возрастанием (*dp*) процентного содержания растворенного вещества, во всех хорошо известных растворах, изменяется в зависимости от процентного содержания растворенного вещества так, что получается почти прямолинейная зависимость (т.-е. производная ds/dp приближенно $= A + Bp$) между пределами определенных соединений, которые должно признать в растворах. Так, например, от H^2SO^4 до $H^2SO^4 + H^2O$ (эти оба тела существуют, как определенные соединения в отдельности) частное $ds/dp = 0{,}0729—0{,}000749\ p$ (где p есть процентное содержание H^2SO^4). Для спирта C^2H^6O, водные растворы которого исследованы точнее всех других, должно признать на таковом же основании определенное соединение $C^2H^6O + 3H^2O$ и др.

Две указанные стороны растворения и гипотезы, до сих пор приложенные к рассмотрению растворов, хотя имеют отчасти различные исходные точки, но без всякого сомнения со временем, по всей вероятности, приведут к общей теории растворов, потому что одни общие законы управляют как физическими, так и химическими явлениями, ибо лишь от свойств и движений атомов, определяющих химические взаимодействия, зависят свойства и движения частиц, составленных из атомов и определяющих физические соотношения. Подробности вопросов, касающихся теории растворов, должно ныне искать в специальных исследованиях и сочинениях по физической химии, потому что этот предмет составляет один из интересов текущей эпохи развития нашей науки. Разрабатывая преимущественно химическую сторону растворов, с своей стороны, я считаю необходимым согласовать обе стороны дела, что кажется мне ныне тем более возможным, что физическая сторона ограничивается лишь одними слабыми растворами, а химическая занимается преимущественно крепкими растворами (см. добав. 71, 76 и гл. 7-ую).

[51]. В примере ограниченного растворения жидкостей в жидкостях ясно видна **разность растворителя** от **растворенного тела**. Первого (то-есть растворителя) можно прибавить беспредельно много и все же получить равномерный раствор, а растворенного тела можно взять только определенную насыщением пропорцию. Возьмем воду и обыкновенный (серный) эфир, входящий в состав гофманских капель. Взболтав эфир в воде, заметим, что часть прилитой жидкости растворяется в воде. Если эфира будет взято столько, что он насытит воду, а часть его останется нерастворенною, то в этой оставшейся части будет, как в растворителе, распределяться вода и образовать также насыщенный раствор воды во взятом эфире. Таким образом получатся два насыщенных раствора. Один раствор будет содержать эфир, растворенный в воде, а другой будет содержать воду, растворенную в эфире. Эти два раствора расположатся в двух слоях по плотности; эфирный раствор будет наверху. Если верхний эфирный раствор слить, то к нему можно прибавить любое количество эфира, значит в этом растворе растворяющим веществом служит эфир. Если к нему прибавить воды, вода больше не будет растворяться в нем, значит вода насыщает эфир; здесь вода растворенное тело. Если поступить точно так же с нижним слоем, то мы узнаем, что в нижнем слое вода служит растворителем, а эфир растворенным телом. Употребляя различное количество эфира и воды, можно узнать степень растворимости эфира в воде и воды в эфире: приблизительно вода растворяет $^1/_{10}$ своего объема эфира, а эфир растворяет очень немного воды. По Шунке (1894), в эфирном растворе на 100 г. эфира при 10°—20° содержится 2,7 г. воды, а в водном слое на 100 г. воды 9,6 г. эфира при 10° и 7,5 при 20°. Представим себе теперь, что прилитая жидкость будет в значительной мере растворять воду и вода в значительной мере растворять прилитую жидкость; тогда два слоя не существовали бы, потому что насыщенные растворы представляли бы сходство между собою, а потому они смешивались бы во всех пропорциях. Следовательно, случай смешения жидкости во всех пропорциях (например, спирт и вода), без возможности определить насыщение, представляет такое явление, в котором жидкости имеют значительные коэффициенты растворимости друг в друге, но какой коэффициент растворимости в этом случае существует, сказать нельзя, потому что нельзя иметь насыщенного раствора.

Если две жидкости взаимно растворяют друг друга в ограниченной пропорции, то всегда замечается, что растворимость одной жидкости возрастает с температурою, а другой уменьшается, так что, охлаждая один из слоев (двух взаимно

растворяющихся жидкостей), замечают понижение разделяющей поверхности, происходящее в другом при нагревании (Нернст, Müller und Abegg).

[52]. Чтобы узнать растворимость или коэффициент ее, поступают различно. Или приготовляют заведомо (то-есть с явным избытком растворяемого тела) насыщенный при данной температуре раствор и в нем определяют количество воды (испарением, сушением или др. способами) и растворенного тела. Или, как это делается для газов, берут определенные количества воды и избыток растворяющегося тела и определяют количество нерастворенного остатка. Растворимость, значит, определяется не иначе, как в присутствии избытка растворяемого вещества, т.-е. отвечает равновесию между раствором, взятым в определенном количестве (это одна «фаза», или одно однородное вещество) и растворяющимся телом (другая «фаза», как говорят ныне при рассмотрении равновесий соприкасающихся веществ). Теоретическую сторону предмета и рассмотрение практических приемов для определения растворимости веществ в воде и других жидкостях должно искать в сочинениях по физической химии, потому что предметы эти составляют в настоящее время обширную отрасль нашей науки и не могут быть вмещены — с надлежащею полнотою — в нашем начальном руководстве, посвящаемом преимущественно учению о химических элементах.

Поэтому на приводимое далее описание способа определения растворимости газов должно смотреть как на отрывочный пример, назначенный для предварительного ознакомления начинающих с методами сложного учения о растворах.

Для определения растворимости газа в воде, употребляется прибор, изображенный на прилагаемом рисунке, называемый **абсорбциометром**. (см. рис. на стр. 164). Он состоит из железной оправы или подставки *f*, наверху которой положено каучуковое кольцо. На это кольцо ставится широкая стеклянная трубка, прижимаемая сверху кольцом *h* и винтами *ii*. После этого привинчивания трубка плотно держится на подставке. В нижнюю часть подставки проходит кран *r*, сообщающийся с воронкою *r*. Чрез эту воронку можно приливать внутрь широкой трубы ртуть, и потому краны этой воронки делаются стальные (медные разъедаются ртутью). На верхнем кольце *h* находится крышка *p*, которая может быть плотно надавлена на широкую трубку и чрез это может запирать последнюю совершенно герметически, при помощи резинового кольца. Трубку *rr* можно сделать произвольно большой величины и чрез это, приливая ртуть в воронку, можно увеличивать величину столба ртути, производящего давление внутрь прибора. Выпуская же чрез кран *r* ртуть, можно уменьшить по произволу давление. Весь этот снаряд служит для помещения измерительной трубки *e*, содержащей ртуть, газ и жидкость, служащую для растворения. Эта трубка *e* снабжена делениями на миллиметры для определения давления, и притом она калибрирована по емкости так, что можно легко судить по уровню жидкости в этой трубке о числе объемов, занимаемых и газом, и жидкостью, служащею для растворения. Всю эту трубку легко вынимать из снаряда. Направо от фигуры изображена нижняя часть этой трубки, когда она вынута из прибора. Здесь видно, что на нижнем конце этой трубки находится винтовой нарез *b*, входящий в гайку *a*. Нижняя поверхность гайки *a* покрыта каучуком так, что, навинчивая трубку, можно придавить нижний конец ее к каучуку и тем совершенно герметически закрыть всю трубку, верхний конец которой запаян. На гайке *a* находятся выдающиеся полосы *cc*, а в подножке прибора *f* имеются соответственные вырезки, так что, когда завинченную внутреннюю трубку вставляют в ножку *f*, выступы *c* приходятся в вырезки, находящиеся в подножке *f*. Это приспособление делают для того, чтобы дать возможность завинченную трубку поставить в прибор. Поставив на подножку завинченный прибор, наставляют тогда внешнюю широкую трубку, наливают в пространство между внутреннею и внешнею трубками ртуть и воду и тогда сообщают внутреннюю часть трубки *e* с ртутью, помещающеюся между внутреннею и наружною трубками. Такое сообщение делается или посредством повертывания внутренней трубки *e*, или с помощью ключа, вращающего гайку *a* чрез дно части *f*. Наполнение газом и введение жидкости производят следующим образом: внутреннюю трубку *e* вынимают из прибора, наполняют ртутью и (работая в ртутной ванне) вводят газ, назначаемый для поглощения. Затем измеряют объем впущенного газа, наблюдая температуру и давление, под которыми находится газ, и вычисляя, посредством этих данных, какой объем занимает газ

при давлении 760 миллиметров и при 0°, затем впускают определенный объем воды. Для этого берут воду, прокипяченную и тем совершенно лишенную растворенного в ней воздуха. Тогда трубку затворяют, ввинчивая ее и нажимая на каучуковую пластинку нижний ее край. После этого трубку *e* вставляют в оправу *f*, наливают между стенками ртуть и воду, отворяют затем внутреннюю трубку чрез повертывание, запирают наружную трубку крышкою *p*, и весь прибор оставляют на некоторое время, чтобы внутренний колокол и газ приняли температуру наружной воды, которую узнают по термометру *k*, привязанному к трубке и помещенному в воду. Затем вновь запирают внутреннюю трубку чрез повертывание в гайке, запирают крышку *p* и весь прибор взбалтывают для того, чтобы содержащийся в трубке *e* газ вполне насытил воду. После нескольких взбалтываний, трубку опять открывают чрез повертывание, оставляют на некоторое время, запирают и снова взбалтывают, повторяя это до тех пор, пока, после нового взбалтывания, объем не будет уменьшаться, значит, насыщение произошло. Тогда наблюдают температуру, высоту ртути во внутренней трубке и верхнюю поверхность воды в ней же, а также и уровень ртути и воды в наружном сосуде. Все эти данные необходимы для того, чтобы вычислить то давление, под которым происходит растворение, и тот объем газа, который остался после растворения, а также и количество воды, служившей для растворения. Изменяя температуру наружной воды, можно узнать количество газа, растворяющегося при разных температурах в воде. В этом приборе Бунзен, Карius и многие другие определяли растворение разнообразных газов в воде, спирте и некоторых других жидкостях. Если чрез определения подобного рода узнают, что *n* куб. сантиметров воды, при давлении *h*, растворяют *m* куб. сантиметров данного газа, измеренного при 0° и 760 миллиметрах, когда температура во время растворения была *t*, то из этого наблюдения следует, что при этой температуре *t* **коэффициент растворения газа** в 1 объеме жидкости будет равен $\frac{m}{n} \cdot \frac{760}{h}$. Эта формула очень ясно понимается из того, что коэффициентом растворения газов называется количество его (измеренное по объему при 0° и 760 миллиметрах или по весу), поглощающееся при давлении 760 миллиметров одною или 100 частями жидкости. Если *n* куб. сант. воды поглотили *m* куб. сант. газа, то 1 куб. сант. воды поглотит $m : n$. Если при давлении *h* мм поглотилось $m : n$ куб. сант. газа, то при давлении 760 мм поглотится, по закону изменения растворимости от давления, такое количество, которое относится к $\frac{m}{n} = 760 : h$. При определении объема или веса оставшегося газа необходимо принять во внимание его влажность (см. дополн. (33). Л. Винклер (1888—1902) в Будапеште применил для определения растворимости газов наиболее совершенные приемы.

Растворимость многих газов в воде, выраженная в объемах, приведена в добавлении 58. Здесь же приведем для нескольких газов, жидких и твердых тел число граммов, насыщающее 100 граммов воды, то-есть весовые коэффициенты растворимости под давлением 760 мм для трех температур:

		При 0°	При 20°	При 100°
Газы	Кислород O^2	$^6/_{1000}$	$^4/_{100}$	—
	Углекислый газ CO^2	$^{35}/_{1000}$	$^{18}/_{100}$	—
	Аммиак NH^3	90,0	51,8	7,3
Жидкости	Фенол C^6H^6O	4,9	5,2	∞
	Амиловый спирт $C^5H^{12}O$	4,4	2,9	—
	Серная кислота H^2SO^4	∞	∞	∞
Твердые тела	Гипс $CaSO^42H^2O$	$^1/_5$	$^1/_4$	$^1/_5$
	Квасцы $AlKS^2O^812H^2O$	3,3	15,4	357,5
	Глауберова соль безводный Na^2SO^4	4,5	20	43
	Поваренная соль NaCl	35,7	36,0	39,7
	Селитра KNO^3	13,3	31,7	246,0

Иногда растворение столь ничтожно мало, что его можно принять за несуществующее. Таких тел много между твердыми и жидкими, а такой газ, как кислород, хотя и растворяется, но в столь малой весовой пропорции, что и ее можно было бы считать близкою к нулю, если бы растворимость, даже столь малая, кислорода не играла большой роли в природе (рыбы дышат этим в воде растворенным кислородом) и если бы малое весовое количество газа не измерялось бы столь легко по объему. Знак ∞, стоящий в предшествующей таблице около серной кислоты, показывает, что она смешивается с водою во всех пропорциях. Между жидкостями есть много таких.

[53] Подобно тому, как необходимо признать существование тел совершенно неразлагающихся (химически) при обыкновенной температуре, как есть при ней тела совершенно нелетучие (например, дерево, золото), хотя способные разлагаться (дерево) или испаряться (золото) при повышенной температуре, так должно признать существование тел, совершенно в воде не растворяющихся. Должно заметить сверх того, что во множестве случаев вода, не растворяя веществ, действует на них химически и дает растворимые вещества. Так стекло и многие горные породы, особенно взятые в порошке, химически изменяются водою, но в ней прямо не растворяются.

[54] Beilby (1883) брал твердый парафин, литр которого при 21° весили 874 г., а жидкий при температуре плавления 38° = 783 г., при 49° = 775 и при 60° = = 767 г., откуда вес литра жидкого парафина был бы при 21° = 795,4 г., если бы вещество это осталось при 21° жидким. Растворяя в смазочном масле при 21° твердый парафин, Beilby нашел, что 795,6 г. его при 21° занимают объем литра, из чего и заключил, что в растворе содержится жидкий парафин.

[55] Гей-Люссак первый прибегал к графическому (кривыми) выражению растворимости и считал, согласно общераспространенному мнению, что, соединяя стройною кривою вершины ординат, можно выразить все изменение растворимости с переменою температуры. В настоящее время есть много поводов сомневаться в справедливости такого допущения, потому что несомненно существование точек перелома кривых (пример Na^2SO^4 указан далее).

Современное учение о фазах (подробнее в физической химии, некоторые указания в гл. 24-ой) вполне объясняет такие переломы в кривой растворимости, когда из растворенного вещества и воды могут образоваться разные кристаллогидраты (см. след. дополнение).

Растворимость азотнонатриевой соли $NaNO^3$, по определениям Дитта, выражается следующими числами, на 100 ч. воды:

0°	4°	10°	15°	21°	29°	36°	51°	68°
66,7	71,0	76,3	80,6	85,7	92,9	99,4	113,6	125,1

По моему мнению (1881), эти данные можно выразить прямою 67,5 + 0,87 t. По опытам Дитта видно, что такой же состав представляют насыщенные растворы от 0° до — 15°,7 и что при этой последней температуре раствор вполне застывает, как однородное целое, и тогда состав близок к $NaNO^3 7H^2O$. Етар (1888) для многих сернокислых солей нашел подобное же явление. Брандес в 1830 г. для $MnSO^4$ показал уменьшение растворимости перед 100°. Весовой процент (т.-е. на 100 ч. раствора, а не воды) насыщения для серножелезистой соли $FeSO^4$ от — 2° до + 65° = 13,5 + 0,3784 t, то-есть растворимость тогда возрастает; от 65° до 98° растворимость не изменяется, а от 98° до 150° она падает и около + 156° растворимость по опыту пропадает. Из этого видно, что данные для растворимости требуют новой обработки, которая должна иметь в виду всю шкалу растворимости — от образования целиком застывающих растворов (криогидратов, о которых далее говорится) до выделения солей из растворов, если такое совершается при повышении температуры (для $MnSO^4$ и $CdSO^4$, по опытам Етара, выделение существует вполне), или до образования постоянной растворимости (для K^2SO^4 от 163° до 220° растворимость, по Етару, остается постоянною = 24,9%).

Привожу выводы Етара о растворимости в % соли на 100 ч. раствора для некоторых солей: KNO^3 до 70°: 24,0 + 0,7100 t, от 70° до 125° : 59,5 + 0,3727 t, от 125° до 338° : 80,0 + 0,0938 t: для $NaNO^3$ от 5° до 64° : 39,0 + 0,2825 t; от 64° до 313°: 58,5 + 0,1666 t: для NaCl от 0° до 250° : 25,8 + 0,248 t (см.. гл. 12).

[56] Прежде всего должно заметить, что насыщение можно определять только в отношении к тому веществу, которое присутствует при растворе, а не в отношении к тому, которое взято было для растворения. Так, например, если данная соль является в двух кристаллических формах *A* и *B* (то-есть диморфна), постоянных в данных пределах температур, то она имеет различную для них растворимость. Пусть *A* более растворима, чем *B*. Насытив воду телом *B*, сольем насыщенный раствор и вложим в него *A* — растворение будет продолжаться, пока не получится насыщение. Если опять сольем раствор с оставшегося в избытке количества *A* и бросим в этот раствор видоизменение *B* — тогда часть соли выделится из раствора в форме *B*, хотя тот же раствор при высыхании в присутствии избытка *A* дает это последнее. А так как многие безводные соли дают, выделяясь из растворов, твердые, нередко диморфные соединения с водою, то понятно, что совокупность явлений, определяемых насыщением, может быть очень сложна (см. например, гл. 14, дополн. 391, для $CaCl^2$; гл. 22, дополн. 583, для Fe^2Cl^6). Для примера укажем на растворимость (считая на безводную соль в 100 ч. воды) соды:

	при 0°	при 20°
Na^2CO^3 10 H^2O	7	22
Na^2CO^3 7 H^2O — квадр. . . .	20	39
Na^2CO^3 7 H^2O — ромбоэдр. . .	31	46

Для безводной соды Na^2CO^3 растворимости дать нельзя, потому что она при указанных температурах дает твердый кристаллогидрат и, *введенная в раствор в избытке, осаждает часть соли из раствора в виде твердого кристаллогидрата.*

Прямой опыт, сделанный мною, показывает, что если при обыкновенной температуре взять насыщенный раствор Na^2SO^4 и к нему прибавить безводной соли, то часть соли выделяется из раствора в кристаллах, потому что часть воды служит для превращения безводной соли в 10-тиводную, а потому, собрав осадок, получим после прокаливания больше безводной соли, чем было прибавлено. Если при температуре ниже 32°,5 безводную соль облить водою в количестве, недостаточном для растворения, то первая часть воды идет на кристаллизацию, а только избыток дает раствор, т.-е. безводная соль+вода = 10-тиводной соли+раствор. Это своего рода распределение. Безводная соль с небольшим количеством насыщенного раствора твердеет, как гипс.

[57] Скрытое тепло плавления определяется при температуре плавления, а растворение производится при обыкновенной, и надо думать, что при этой последней скрытое тепло будет изменяться, подобно тому, как оно изменяется с переменою температуры для скрытого тепла испарения (см. доп. 43). Сверх того при растворении происходит разъединение (дезгрегация) частей как растворителя, так и растворяющего вещества, с механической стороны подобное испарению, а потому долженствующее расходовать много тепла. Поэтому (Персон) должно считать теплоту, проявляющуюся при растворении твердого тела, состоящей из трех величин: 1) положительной — от происходящего соединения, 2) отрицательной — от дезгрегации. При растворении жидкостей в жидкостях вторая часть выпадает, а потому, если отделяемое от соединения тепло более поглощаемого от дезгрегации, получится нагревание, а при обратном отношении охлаждение. И действительно, серная кислота, спирт и многие жидкости, растворяясь друг в друге, отделяют теплоту. Но растворение хлороформа в сероуглероде (Бюсси и Бинье), или фенола (и анилина) в воде (Алексеев) ведет к поглощению тепла. При растворении небольших количеств воды в уксусной кислоте (Абашев), синильной кислоте (Бюсси и Бинье) и амиловом спирте (Алексеев) происходит охлаждение, но при обратном растворении (т.-е. при избытке воды) — нагревание. Соотношение между растворимостью твердых тел, теплотою и температурою плавления и растворения изучалось многими и между прочим Шредером (1893,) который принимает, что при растворении твердого тела в таком растворителе, который на него химически не действует, происходит весьма простой процесс, мало отличающийся от явления смешения двух газов, не действующих химически друг на друга; тогда применимо следующее соотношение между теплотой растворения Q и теплотой плавления $p : \frac{p}{T_0} = \frac{Q}{T}$ konst., где T_0 и T суть абсолютные [от 237°] темпера-

туры плавления и насыщения, как например, для нафталина, величины теплоты растворения, вычисленная и полученная на опыте, незначительно отличаются друг от друга.

Наиболее полные сведения, но все еще далеко недостаточные для решения массы вопросов, касающихся растворения жидкостей в жидкостях, доставил В. Ф. Алексеев (1883—1885). Он показал, что растворимость воды в феноле C^6H^6O и обратно ограничена до 70°, а выше обе жидкости вполне смешиваются во всех пропорциях. Это видно из чисел, где *p* есть процентное содержание фенола, а *t* температура помутнения раствора, то-есть та, при которой получается насыщение:

p = 7,12	10,20	15,31	26,15	28,55	36,70	
t = 1°	45°	60°	67°	67°	67°	
p = 48,86	61,15	71,97				
t = 65°	53°	20°				

То же самое происходит и при растворении бензола, анилина и др. в расплавленной сере. Для растворов вторичного бутилового спирта в воде Алексеев около 107° нашел такое же полное смешение, при низких же температурах растворимость не только ограничена, но и представляет между 50° и 70° наименьшую растворимость, как спирта в отношении воды, так и наоборот, а при температуре 5° оба раствора представляют новые изменения в ходе растворимости, так что раствор бутилового спирта в воде, насыщенный при температуре 5°—40°, будет мутиться при нагревании до 60°. При растворении жидкостей в жидкостях Алексеев заметил понижение температуры (поглощение тепла) и отсутствие изменения теплоемкости (против расчета, сделанного для смеси) гораздо чаще, чем это было наблюдаемо до него.

Охлаждение, происходящее при растворении (равно как и при расширении газов, при испарении жидкостей) твердых тел, применяют для **получения холода**. Особенно часто применяют для этой цели азотноаммиачную соль NH^4NO^3, которая на каждую весовую часть поглощает, растворяясь в воде, около 77 единиц тепла. Испаряя полученный раствор, можно вновь получать твердую соль. На том же начале основывается применение различных **охладительных смесей**, в которые, для получения возможно низких температур (без перемены давления и без нагреваний, как в других средствах для получения низких температур), часто входит снег или толченый лед, чтобы воспользоваться скрытою теплотою его плавления. Особенно часто в лабораториях прибегают к смеси 3 частей снега с 1 частью обыкновенной соли, чрез что температура падает от 0° до —21° Ц. Роданистый калий KCNS, смешанный с водою ($^3/_4$ по весу соли), дает еще большее понижение температуры. Смешивая 10 частей кристаллического хлористого кальция $CaCl^26H^2O$ с 7 частями снега, можно достичь от 0° до —55°.

[58] Теплотою, развивающеюся при растворении и даже при разжижении раствора, также иногда пользуются в практике. Так, едкий натр (NaHO), растворяясь в воде или взятый в крепком растворе, от прибавки воды развивает такое количество тепла, что может заменять топливо. В паровой котел, предварительно нагретый до кипения, вмещают другой котел с едким натром и заставляют образовавшийся пар входить в этот последний, чрез что парообразование идет довольно долгое время без топки на счет развивающегося тепла. Этим воспользовался Нортон для уличных бездымных паровиков.

На прилагаемом чертеже (нижняя кривая) [см. рис. на стр. 433] даны температуры, получающиеся при смешении одноводной серной кислоты H^2SO^4 с различными количествами воды, при чем относительное количество обоих веществ выражено в весовых процентах, отложенных по горизонтальной оси. Наибольшее повышение температуры достигает 149°. Оно отвечает и наибольшему выделению тепла (которое дано среднею кривою), отвечающему определенному объему (100 куб. сант.) происходящего раствора. Верхнею кривою выражено сжатие, соответствующее также 100 объемам происходящего раствора. Наибольшее сжатие отвечает, как и наибольшее повышение температуры, образованию тригидрата $H^2SO^42H^2O$ (= 73,1% H^2SO^4), что, вероятно, в подобном же виде повторяется и при других растворах, хотя все явления (сжатие, отделение тепла и повышение температуры) очень сложны и зависят от многих влияний. Должно однако думать, судя по приведенному примеру, что все прочие влияния

действуют слабее химического притяжения, особенно тогда, когда оно столь значительно, как между H^2SO^4 и H^2O.

[59] Если измерен объем газа v при давлении h мм ртути (при 0°) и при температуре $t°$ Цельсия, то при 0° и 760 мм давления он будет по совокупности законов Бойль-Мариотта и Гей-Люссака равен произведению v на h, деленному на произведение 760 на $1 + \alpha t$, где α есть коэффициент расширения газов, равный 0,00367. Вес газа будет равен его объему, найденному для 0° и 760 мм, умноженному на плотность по отношению к воздуху и на вес одного объема воздуха при 0° и 760 мм, а вес литра воздуха при этих условиях = 1,293 грамма. Если плотность газа дана по отношению к водороду, то разделяя ее на 14,4, получим плотность по отношению к воздуху. Если измерен газ, насыщенный водяными парами, то по правилам, приведенным в дополнении 33, найдется объем и вес сухого газа. Если давление определено высотою ртути, имеющей температуру t, то разделяя ее на $1 + 0{,}00018\,t$, получим высоту столба при 0°, если газ находится в трубке, и в ней выше уровня стоит жидкость, высота которой = H, а плотность ее равна D, то давление, под которым находится газ, равно барометрическому без $\frac{HD}{13{,}59}$, где знаменатель есть плотность ртути. Такими способами определяют **количество газа** и наблюдаемый подъем газов приводится к нормальным условиям или переводится в весовое количество. Физические сведения, касающиеся паров и газов, должны быть постоянно в виду при обращении с газами и при их измерении. Начинающим необходимо приобрести полный навык в подобных расчетах, касающихся газов.

При давлении 1 атмосферы 100 об. воды поглощают объемов газа (измеренных при 0° и 760 мм) по Бунзену, Л. Винклеру, Тимофееву и др.:

	1	2	3	4
0°	4,82	2,35	2,15	179,7
20°	3,10	1,54	1,83	90,1

	5	6	7	8
0°	3,54	130,5	437,1	688,6
20°	2,32	67,0	290,5	362,2

	9	10	11
0°	5,4	104960	7,38
20°	3,5	65400	4,71

1 — кислород, 2 — азот, 3 — водород, 4 — углекислый газ, 5 — окись углерода, 6 — закись азота, 7 — сероводород, 8 — сернистый газ, 9 — болотный газ, 10 — аммиак и 11 — окись азота. Убыль растворимости (от 10° до 20°) для различных газов различна, тем больше, чем больше частичный вес газа. Вычисление показывает, что это уменьшение пропорционально (Винклер в Будапеште) кубическому корню из частичного веса газов, как это видно из следующего сопоставления:

Убыль раствор. на 20° в проц.		Кубич. корень из част. веса	Отношение убыли к кубич. корню из част. веса.
H^2	15,32	1,259	12,17
N^2	34,33	3,037	11,30
CO	34,44	3,037	11,34
NO	36,24	3,107	11,66
O^2	36,55	3,175	11,51

[60] Изменение растворимости CO^2 с повышением давления показывает, что с увеличением давления здесь коэффициент растворимости уменьшается, хотя наступает превращение углекислого газа в жидкость. И, действительно, сжиженный углекислый газ не смешивается с водою. Это показывает, во-первых, что растворение не состоит просто в сжижении, а во-вторых, что растворение определяется особым притяжением воды к растворяющемуся веществу. Вроблевский считает даже

возможным допустить, что растворенный газ остается со своими свойствами газа. Это он выводит из своих опытов, показавших, что скорости распространения газов в растворителе для газов различной плотности обратно пропорциональны квадратному корню из плотностей, как и скорости движения газовых частиц (см. дополнение 63). Сродство же воды H^2O к углекислому газу CO^2 Вроблевский показал тем, что при расширении влажной сжатой углекислоты (сжатой до 10 атм. при 0°) получил (при этом происходит от расширения падение температуры) очень непрочное определенное кристаллическое соединение CO^28H^2O.

[61] Так как, по исследованиям Роско и его сотрудников, аммиак представляет при низких температурах значительные отступления от закона Генри-Дальтона, а при 100° уже малые, то должно думать, что диссоциирующее влияние температуры скажется на всяких растворах газов, то-есть при возвышенных температурах растворы всяких газов будут следовать закону, а при понижении температур во всех случаях будут являться отступления.

[62] Пропорциональность между давлением и количеством растворяющегося газа была указана Генри в 1805 г., а Дальтон в 1807 г. показал применимость этого закона к случаю газовой смеси, введя то понятие о парциальном давлении, без которого закон Генри не мог получить истинного смысла. В понятии о распределении паров в газах (дополн. 33) уже в сущности дано понятие о парциальном давлении, потому что давление влажного воздуха равно сумме давлений сухого воздуха и водяного пара и признается, вслед за Дальтоном, что испарение в сухой атмосфере совершается, как в пустоте. Необходимо однако заметить, что объем смеси двух газов (или паров) только приближенно равен сумме объемов составляющих (то же, конечно, относится и к давлениям), то-есть что *при смешении газов происходит перемена объема*, хотя и малая, но очевидная при точных измерениях. Браун (1888) показал, например, что, смешивая в равных объемах сернистый газ (SO^2) с углекислым (при равных давлениях 770 мм и температурах), замечается уменьшение давления на 3,9 миллиметра. Возможность при подобных смешениях химического воздействия видна из того, что равные объемы SO^2 и CO^2 дают при —19°, по Пикте (1888), жидкость, представляющую слабое химическое соединение (по подобию) или раствор, подобно тому, как соединяется SO^2 с H^2O в непрочное химическое целое.

[63] Начало общепринятой ныне **кинетической теории газов**, по которой частицы их оживотворены быстрым поступательным движением, очень давнее (Бернулли в XVIII ст., Ломоносов и др. уже развили подобное представление), но общепринятою она сделалась после признания механической теории теплоты и развития, сделанного Кренигом (1855), а особенно после математической разработки Клаузиуса и Максвеля. Давление, упругость, диффузия, внутреннее трение, законы Бойль-Мариотта и Гей-Люссака и Авогадро-Жерара не только объясняются (дедуцируются) кинетическою теориею газов, но и выражаются с полным совершенством; так, например, величина внутреннего трения различных газов в точности была предсказана Максвелем, на основании приложения теории вероятности к столкновению газовых частиц. Поэтому кинетическую теорию газов должно считать блестящим приобретением последней половины XIX-го столетия. Скорость поступательного движения газовых частиц для газа, куб. сант. которого весит d граммов, выводится равною, по теории, квадратному корню из произведения $3.\ p.\ D.\ g$, деленного на d; где p есть давление, при котором определено d, выраженное числом сантиметров ртутного столба, D есть граммовый вес куб. сант. ртути ($D = 13{,}59$, $p = 76$, следовательно, нормальное давление=1033 г. на кв. сант.) и g—напряжение тяжести в сантиметрах ($g = 980{,}5$ на уровне моря при широте 45°,=981,93 в Петербурге, вообще изменяется с широтою и высотою места). Отсюда при 0° скорость водорода = 1843, кислорода 461 метров в секунду. Это скорости средние, и (по Максвелю и др.) надо думать, что отдельные частицы имеют скорости разные, то-есть находятся как бы в состоянии различного нагревания, что весьма важно принять во внимание при рассмотрении многих явлений, свойственных веществу. Из указанного определения скоростей очевидно, что различные газы, при одной и той же температуре и том же давлении, обладают средними скоростями, относящимися обратно пропорционально квадратным корням из плотностей, что выводится прямым наблюдением над истечением газов чрез тонкие отверстия и чрез пористые стенки. Этою *различною скоростью истечения* различных газов пользуются

очень часто в химических исследованиях (см. гл. 2 и 7), чтобы разделить два газа, имеющие неодинаковые плотности и скорости. То же различие скоростей истечения определяет явление фонтана, приводимое ниже для демонстрации существования внутреннего движения в газах.

Если бы для некоторой массы газа (совершенного), вполне точно следующего законам Мариотта и Гей-Люссака, изменялись температура t и давление p, то все изменения выражались бы равенством $pv = C(1 + \alpha t)$ или, что все равно, $pv = RT$, где $T = t + 273$, а C и R постоянные, изменяющиеся не только с переменою единиц, служащих для измерения, но и с изменением природы газа и его массы. Но так как существуют отступления от обоих основных газовых законов (о чем сказано будет в одном из след. дополнений), и следует, с одной стороны, принять некоторое притяжение между частицами газов, а с другой, что газовые части занимают сами часть пространства, то для обычных газов при сколько-либо значительных изменениях в давлениях и температурах следует допустить **формулу Ван-дер-Ваальса:**

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R[1 + \alpha t],$$

где α есть коэффициент расширения газов. Формула Ван-дер-Ваальса имеет особо важное значение для случая перехода газов в жидкости, потому что основные свойства газов и жидкостей одинаково хорошо, хотя лишь в общих чертах, выражаются приведенною формулою. Развитие вопросов, относящихся к задетым здесь предметам, имеющим особый интерес для теории растворов, как жидкостей, должно иметь в мемуарах и сочинениях по теоретической и физической химии. Малая часть предмета этого отчасти рассматривается в дополнениях следующей главы.

Хотя самое движение газовых частиц, признаваемое кинетическою теориею газов, нет возможности видеть, но можно сделать очевидным существование этого движения, пользуясь разностью скоростей, долженствующею принадлежать разным газам, имеющим, при равных давлениях, различную плотность. Частицы легчайших газов должны быстрее двигаться, чем частицы более тяжелых газов, чтобы произвести то же давление. Поэтому возьмем два газа: водород и воздух; первый легче второго в 14,4 раза, а потому частицы водорода должны двигаться почти в 4 раза быстрее частиц воздуха (точнее в 3,8 раза). Следовательно, если внутри скважистого цилиндра находится воздух, а снаружи водород, то в данное время внутрь цилиндра успеет вскочить больший объем водорода, чем успеет выскочить воздуха, поэтому давление внутри цилиндра возрастает, пока не получится внутри и снаружи цилиндра газовая смесь (водорода и воздуха) одинаковой плотности. Если же снаружи цилиндра будет воздух, а внутри останется хоть сколько-нибудь водорода, произойдет обратное: в единицу времени выскакивать будет более газа, чем успеет вскочить, а потому в цилиндре давление будет уменьшаться. При этих соображениях, мы заменили понятие о числе частиц понятием об объемах. Мы узнаем далее, что в равных объемах различных газов содержится одинаковое число частиц (закон Авогадро-Жерара) и следовательно, вместо числа частиц можно говорить о числе объемов. Запирая цилиндр водою, можно видеть повышение и понижение давления внутри цилиндра и следовательно сделать опыт наглядным. Проще всего располагается опыт в таком виде, какой дан на прилагаемом рисунке (см. стр. [439]). В одно горло двугорлой (вульфовской склянки A чрез пробку вставляется воронка B, а в другое горло—трубка C, кончающаяся сверху тонким отверстием, внизу же опущенная в жидкость, налитую в склянку доверха. К воронке B примазывается (отверстием вниз) сухой пористый цилиндр D,какой употребляется для гальванических элементов. Примазка должна быть плотною. Для подобной цели, часто встречающейся в лабораторной практике, может служить (лучше чем сургуч, легко отскакивающий от стекла и металлов) легкоплавкая *мастика*, составляемая чрез сплавление 100 частей канифоли и 25 частей воска и чрез прибавку к сплавленной массе 40 частей (все по весу) прокаленной мумии или той красной краски, которою красятся кровли. Эта мастика очень прочно пристает к стеклу, металлам (сперва несколько нагретым и во всяком случае сухим) и т. п. предметам и в описываемом опыте служит для закрепления цилиндра D в воронке B. Когда прибор готов, тогда на цилиндр D надевают колокол E, в который приводится (лучше всего из каучуковой подушки, предварительно наполненной водородом) чрез трубку F водородный газ. Как только он наполнит

колокол, от увеличения давления в цилиндре и склянке, из трубки *C* начинает бить фонтан. Если после этого колокол *E* снять, то чрез трубку *C* входят пузырьки воздуха, вследствие уменьшения давления в цилиндре *D*. Эти видимые движения (фонтан и вход пузырьков воздуха) жидкости произведены здесь невидимым движением, свойственным всяким газам, то-есть представляют не что иное, как превращение одного рода движения в другой.

[64] При растворении газовой смеси могут быть собственно два случая: или атмосфера, окружающая раствор, ограничена или относительно весьма велика, то-есть безгранична, как, например, воздушная атмосфера на поверхности земли. Если атмосфера другого газа, в которую внесен газовый раствор, ограничена (например, закрытый сосуд), точасть газа, содержащегося в растворе, выделяется и таким образом переходит в атмосферу, окружающую раствор, и будет оказывать свое парциальное давление, под влиянием которого и останется часть газа в растворе. Если же атмосфера, в которую введен газовый раствор, будет не только другая, но и безграничная, то растворенный газ, выделяясь, будет распространяться в этой безграничной атмосфере и будет, по своей ограниченности, оказывать в беспредельной атмосфере бесконечно малое давление. Следовательно, под этим бесконечно малым давлением газ не может оставаться в растворе и выделится вовсе из раствора. По этой причине, вода, насыщенная газом, не содержащимся в атмосферном воздухе, будучи выставлена на атмосферный воздух, совершенно лишается растворенного газа. Из раствора испаряется и вода, и очевидно, что могут быть такие случаи, в которых между количеством испаряющейся воды и количеством газа, выделяющимся из раствора, будет постоянное отношение, так что будет испаряться не один газ, а весь газовый раствор. Подобный случай представляется в растворах, не распадающихся при нагревании (например, HCl, HJ), как далее рассматривается.

[65] В тех случаях, когда изменение коэффициента растворимости с температурою недостаточно велико и когда, при температуре кипения, раствор будет выделять известное количество водяного пара и газа, может получаться атмосфера, имеющая такой же состав, как и сама жидкость. В этом случае в такую атмосферу не будет переходить больше газа, чем находится в жидкости, и потому такой газовый раствор будет перегоняться без изменения. Раствор будет представлять тогда жидкость, не изменяющуюся при перегонке, пока не изменится давление, под которым эта перегонка совершается. Так, со всех сторон растворение представляет переходы от слабейших сродств к случаям более тесного химического соединения. **Количество тепла**, выделяемое при растворении равных объемов различных газов, находится в явном соответствии с этим различием в прочности и растворимости газов. 22,3 литра (при 760 мм давления), растворяясь в большой массе воды, развивают (граммовых) единиц тепла: углекислый газ 5600, сернистый 7700, аммиак 8800, хлористый водород 17 400, иодистый водород 19 400. Эти два последних газа, которые кипячением из раствора не выделяются, развивают, приблизительно вдвое больше тепла, чем такие газы, как аммиак, которые можно выкипятить из воды, а газы мало растворимые развивают того меньше тепла.

[66] Проф. Сеченов в своих исследованиях о поглощении газов жидкостями подробно рассмотрел явление растворения углекислого газа в растворах различных солей и пришел ко многим важным результатам, показывающим, с одной стороны, что при растворении CO^2 в растворах солей, на которые может газ действовать химически (например, Na^2CO^3, $Na^2B^4O^7$, Na^2HPO^4), происходит не только увеличение растворимости, но явное отступление от закона Генри-Дальтона, а с другой стороны, что растворы солей (например, хлористые металлы, серно- и азотнокислые соли), не изменяющихся углекислотою, менее поглощают ее (от конкуренции уже растворенных солей) и следуют закону Генри-Дальтона, но все же несомненно представляют прямые признаки химического действия между солью, водою и углекислотою. Серная кислота (коэф. погл. 92 об. на 100) при разбавлении водою поглощает менее CO^2 до тех пор, пока образуется гидрат $H^2SO^4H^2O$ (тогда 66 об.), а далее до воды опять растворимость возрастает.

[67] Для показания сжатия при разжижении растворов Кремерс произвел наблюдение в следующем простом виде: берется узкогорлая склянка с чертою на узком месте (как у литровых колб, служащих для точного отмеривания литра), в нее вливается некоторое количество воды, потом вставляется до дна доходящая воронка с тонкою трубкою, чрез нее осторожно вливается на дно раствор какой-

либо соли и (вынув воронку), дав притти жидкости (в водяной бане) к определенной температуре, доливают сверху воды до черты. Получаются два слоя: снизу тяжелый соляной раствор, сверху вода. Склянку взбалтывают и замечают, что объем становится меньше, если начальная температура сохранялся. Зная уд. вес растворов и воды, можно в этом убедиться расчетом. Так, при 15° куб. сант. 20-типроцентного раствора поваренной соли весит 1,1500 г., следовательно сто граммов занимают объем 86,96 куб. сант. Так как уд. вес воды при 15° = 0,99916, то сто граммов воды занимают объем 100,08 куб. сант. Сумма объемов = 187,04 куб. сант. После смешения происходит 200 г. 10-типроцентного раствора. Его уд. вес 1,0725 (при 15° по отношению опять к воде при наибольшей ее плотности), следовательно, 200 г займут объем 186,48 куб. сант. Следовательно, сжатие тогда равно 0,56 куб. сант.

Сжатия для случая растворения серной кислоты в воде даны в чертеже, помещенном в дополнении 58. Они доходят до 10,1 куб. сант. на 100 куб. сант. образующегося раствора. При растворении 46 весовых частей безводного спирта в 54 частях воды происходит наибольшее сжатие, а именно при 0° оно равно 4,15, при 15° оно равно 3,78, при 30° 3,50. Это значит, что если при 0° взять 46 весовых частей спирта на 54 весовые части воды, то в отдельности объем этих веществ будет равен 104,15, если после смешения объем будет равен 100.

Наиболее достоверные сведения об изменении удельного веса растворов с переменою их состава и температуры собраны и рассмотрены в моем сочинении: Исследование водных растворов по удельному весу (1887 г.). Практический (потому что при помощи уд. веса растворов определяется содержание растворенного вещества как взаводской, так и в лабораторной практике) и теоретический (потому что уд. веса наблюдаются точнее других свойств и от изменения плотностей зависит изменение многих других свойств) интерес этого предмета, так же как и замеченные уже здесь правильности и законности, заставляют желать, чтобы эта область сведений о растворах восполнилась дальнейшими и возможно точнейшими новыми наблюдениями, собрание которых не представляет значительных трудностей, хотя и требует много времени и внимательности.

[68] Сжимаемость растворов поваренной соли, по Грасси, меньше, чем воды. При 18° для воды сжатие миллиона объемов = 48 об. на одну атмосферу давления, для раствора с 15% соли = 32, для раствора с 24% соли = 26 об. Подобные же определения сделаны Брауном (1887) для насыщенных растворов нашатыря (38 об.), квасцов (46), поваренной соли (27) и сернонатровой соли при + 1°, когда сжимаемость воды = 47 на милл. Этот исследователь показал, что вещества, растворяющиеся с отделением тепла или с увеличением объема (как, например, нашатырь), отчасти выделяются при увеличенном давлении из своих насыщенных растворов (опыт с нашатырем очень убедителен), а растворимость веществ, растворяющихся со сжатием и охлаждением, **от увеличения давления** увеличивается, хотя и очень мало. Это последнее раньше того (1863) нашел Сорби для поваренной соли.

[69] Так как мера изменения многих свойств при образовании растворов не велика, то при недостаточной точности наблюдений, в первом грубом приближении, особенно же в узких пределах изменения состава (например, лишь для слабых растворов), может представляться пропорциональность изменения свойств с составом даже там где ее нет. Особенно поучителен в этом отношении пример Мишеля и Крафта, которые в 1854 г. полагали, на основании своих наблюдений, что приращение уд. веса растворов пропорционально приращению содержания соли в данном объеме, что допустимо лишь при определении уд. веса с точностью до нескольких сотых, а такая точность ныне недостаточна даже для заводских определений. Точные измерения не оправдывают ни этой пропорциональности, ни той, которую допускали во многих других случаях, например, для вращательной (по отношению к плоскости поляризации) способности растворов, для их капиллярности и т. п. Судя по тому, что найдено мною по отношению к уд. весам растворов, я думаю, что во многих случаях ближе будет к истине принять пропорциональность изменения свойств растворов не по отношению к содержанию растворенного вещества, а по отношению к произведению этого числа на содержание воды, тем более, что многие химические отношения изменяются именно пропорционально произведению действующих масс как это установлено механикою для многих изученных ею явлений притяжения.

[70] Выделяясь в виде льда или пара, вода дает с раствором гетерогенную систему (из веществ в различных физических состояниях), подобную, например, образованию осадка или летучего вещества при реакциях двойного разложения.

Если растворенное тело нелетуче (например соль, сахар) или мало летуче, то вся упругость выделяющихся паров принадлежит одной воде; если же испаряется раствор летучего тела, например, газа или летучей жидкости, то воде принадлежит только часть давления, а все наблюдаемое состоит из суммы давления паров воды и растворенного вещества. Большинство исследований касается первого случая, о котором сказано далее, а наблюдения Д. П. Коновалова (1881) относятся ко второму. Он показал, что при взаимной растворимости двух летучих жидкостей, когда образуются два слоя насыщенных растворов (например, эфира и воды, как в дополн. 51), оба представляют одинаковую упругость (для указанного случая при 19°,8 упругость обоих равна 431 мм ртути). Далее он нашел, что для растворов, образующихся во всех пропорциях, упругость бывает или более (растворы спирта в воде) или менее (растворы муравьиной кислоты) той, которая отвечает прямолинейному (пропорциональному с содержанием) изменению от упругости воды до упругости растворенного вещества, так что упругость, например, 70% раствора муравьиной кислоты при всех температурах менее упругости воды и самой муравьиной кислоты. Таким образом в этом случае никогда упругость раствора не равна сумме упругостей растворяющихся жидкостей, что показал уже Реньо, отличивший этот случай от того, когда испаряется смесь жидкостей, не способных растворять друг друга. Из этого видно, что при растворении наступает взаимодействие, уменьшающее упругость паров, свойственную отдельным веществам, как и следует ждать, предполагая в растворах образование соединений, потому что при этом упругость всегда уменьшается.

[71] Наблюдения над изменением упругости пара растворов производились многими: наиболее известны данные Вюльнера в Германии (1858—1860) и Таммана в России (1887). Также многочисленны наблюдения над температурою образования льда из разных растворов. Благден (1788), Рюдорф (1861), Де Коппе (1871) положили начало, а главный интерес получил этот род исследований, благодаря работам Рауля во Франции, начатым в 1882 г. для водяных растворов и продолженным затем для растворов в различных других легко замерзающих жидкостях, как, например, бензол C^6H^6 (плавл. 4°,96), уксусная кислота $C^2H^4O^2$ (16°,75) и др. Особый интерес эти **криоскопические** исследования Рауля над **депрессиею** или понижением температуры замерзания получили потому, что он взял для растворения многие хорошо известные углеродистые соединения и нашел простые отношения между частичным весом тел и температурою кристаллизации растворителя, что дало возможность применить этот род исследования к изучению природы веществ. С применением этого способа мы встретимся далее (см. также гл. 7), а теперь приведем лишь вывод: при растворении в 100 граммах растворителя сотой доли того частично-граммового веса, который отвечает формуле (например, NaCl = 58,5, C^2H^6O = = 46 и т. п.), получается понижение для раствора их в воде, близкое к 0°,185, в бензоле 0°,49, в уксусной кислоте 0°,39 или вдвое большее. А так как для слабых растворов депрессия (понижение) пропорциональна содержанию растворенного вещества, то из сказанного определяется понижение для всяких других растворов. Так, например, вес, отвечающий формуле ацетона C^3H^6O, равен 58; раствор в 100 г. воды при содержании 2,42, 6,22 и 12,35 г. ацетона (по определению Бекмана) образует лед при —0°,770, —1°,930 и —3°,820, а эти числа показывают, что при содержании 0,58 г. ацетона на 100 воды понижение температуры образования льда будет 0°,185, 0°,180 и 0°,179. Должно заметить, что закон пропорциональности (между понижением, содержанием и составом) оказывается вообще лишь приближенным и применим только к слабым растворам (Пиккеринг и др.).

Заметим, что теоретический интерес предмета усилился, когда открыта была связь между понижением упругости, понижением температуры образования льда, осмотическим давлением (Вант-Гофф, дополн. 50) и гальванопроводностью растворов, а потому, хотя подробности, сюда относящиеся, составляют предмет более специальных курсов физической химии, дополним сказанное кратким замечанием о способе криоскопических наблюдений.

Для определения **температуры образования льда** (или кристаллизации других растворителей) приготовляют раствор определенного состава; его вливают в ци-

линдрический сосуд, окружённый другим подобным, так чтобы между обоими остался воздух, оболочка которого (как худой проводник) препятствует быстрым переменам температуры (еще лучше, если между двумя стеклянными оболочками будет пустота и стенки обеих будут посеребрены, чтобы передача тепла была очень медленна); внутрь раствора погружают резервуар чувствительного (и проверенного) термометра и загнутую платиновую проволоку, служащую для перемешивания раствора, а затем все охлаждают (перемешивая и погрузив в холодильную смесь) до температуры начала образования льда. Если температура сперва и опустится немного ниже, все же при начале образования льда она становится постоянной. Давая жидкости чуть нагреться, опять охлаждая и замечая вновь постоянство, доходят до точного определения. Еще лучше брать большую массу раствора и вызывать образование льда, бросив в раствор, уже отчасти переохлажденный, маленький кусочек льда, который лишь нечувствительно изменит состав раствора. Наблюдение должно производить только при образовании малейшего количества кристаллов, потому что иначе от их выделения состав раствора изменится. Должно принимать все предосторожности для устранения доступа влаги внутрь прибора, потому что она также может изменить состав раствора или свойство (например, при уксусной кислоте) растворителя.

По отношению к депрессии слабых водяных растворов известно: 1) Депрессия возрастает почти пропорционально количеству растворенного вещества (числа даны далее всегда на 100 ч. воды), например, для KCl, когда его содержание равно 1 ч., депрессия = 0°,45, при 2 ч. = 0°,90, при 10 ч. = 4°,4. 2) Чем выше частичный вес (растворенного вещества), выражаемый формулами (см. гл. 7) и означенный чрез M, тем, при прочих равных условиях, меньше депрессия d, а потому, если концентрацию раствора (весовое количество вещества на 100 воды) назовем чрез p, дробь M/dp или молекулярная депрессия для данного класса веществ есть величина постоянная, напр., для метилового спирта в воде 17,3, для ацетона около 18,0, для сахара около 18,5. 3) Вообще для веществ, водяные растворы которых тока не проводят, молекулярная депрессия около 18,5, а для растворимых кислот, солей и т. п. веществ, проводящих ток, она в i раз более, например, для HCl, KJ, HNO^3, KHO и т.п. около 36 (i близко к 2), для буры около 66 и т.д., где i изменяется сходственно с тем изменением, какое замечается для осмотического давления (дополн. 50). 4) Для различных растворителей (вода, уксусная кислота, бензол и т. п.) получаются свои постоянные величины молекулярной депрессии (находящиеся в некоторой отдаленной связи с их частичным весом), например, для уксусной кислоты вместо 19 (как для воды) получается около 39, для бензола около 49, для метилового спирта около 17 и т. д. 5) Если частичный вес M вещества неизвестен, то, определяя его депрессию d при концентрации p, для непроводящих тока, или для тел известной группы, можно из опыта определить M; например, так для перекиси водорода, тока не проводящей, найден частичный вес M, близкий 34, т.-е. равный H^2O^2 (см. гл. 7).

Подобные же выводы найдены для уменьшения упругости растворов (см. далее) и для повышения температуры их кипения и др. свойств растворенных веществ (гл. 7) и к осмотическому давлению (доп. 50), и везде замечается изменчивость величины i с переходом от растворов, непроводящих ток, к таким, которые его проводят, то естественно было искать здесь причинной связи, которую Аррениус (1888), Оствальд и др. думают найти в предположении, что часть вещества электролитов при самом акте растворения уже разлагается на ионы (например, NaCl на Na и Cl) или на атомы тех отдельных веществ, которые являются при электролизе, чем и думают объяснить увеличение i для тел, проводящих ток. Это предположение, известное под названием гипотезы «электролитической диссоциации», мы не рассматриваем здесь не только по той причине, что оно вполне отвечает специальной части — физической химии и почти ничего не дает для понимания химических отношений растворов (особенно их перехода в определенные соединения, их реакций и самого их образования), но также и потому: 1) что все предшествующие данные (для постоянной депрессии, осмотическое давление и т. п.) относятся лишь к слабым растворам, а к крепким не приложимы; в крепких же растворах химический интерес не менее велик, чем в слабых, и переход от первых ко вторым последователен и неизбежен; 2) потому что во всяком однородном теле (хотя бы и нерастворенном и не электролите) можно предполагать (Клаузиус) часть атомов переходящими от одной частицы к другой (гл. 10) как бы диссоциированных, но считать подобное

явление свойственным лишь растворам электролитов нет оснований; 3) потому что между растворением электролитов и непроводников не замечается ни одной существенной черты различия, а по гипотезе Аррениуса должно бы ожидать; 4) потому что при акте растворения всего вероятнее допустить образование новых сложнейших, но непрочных и легко распадающихся, диссоциирующих соединений, а не распадения, хотя бы и части, взятого вещества; 5) потому что с принятием гипотезы Аррениуса становится необходимым принять в растворе свободные ионы, подобные атомам Cl или Na, происшедшими без видимой затраты энергии, необходимой для их разъединения, и если при этом можно себе уяснить причину того, что тогда $i = 2$, то вовсе непонятно, почему растворы $MgSO^4$ дают $i = 1$, хотя раствор проводит ток; 6) потому что в слабых растворах приближенная пропорциональность депрессии с концентрациею может быть признана при допущении образования гидратов с таким же правом, как и при допущении растворения безводных веществ, а признав при растворении образование гидратов, проще допустить, что часть этих гидратов разлагается, чем принять разложение на ионы; 7) потому что лучшими проводниками тока являются растворы, подобные сернокислым, в которых необходимо признать образование ассоциированных систем или гидратов; 8) потому что в соединении растворенного тела с растворителем можно искать скорее всего причину электропроводности, как видно из того, что (Д. П. Коновалов) ни анилин, ни уксусная кислота в отдельности не проводят тока, раствор анилина в воде проводит мало (здесь и сродства очень малы), а раствор анилина в уксусной кислоте составляет хороший электролит, в котором непременно должны действовать химические силы, влекущие анилин, подобно аммиаку, к соединению с уксусною и всякими другими кислотами, и 9) потому, наконец, что гипотезу электролитической диссоциации в том виде, какой ей придан доныне Аррениусом и Оствальдом, я, вместе со многими из современных химиков, не могу признать отвечающею совокупности химических сведений о растворах и диссоциации вообще. Гипотеза «электролитической диссоциации» (растворенных электролитов — т.-е. распадение их при растворении на воображаемые ионы; по гипотезе эти ионы образуются и без тока), будучи, с грехом пополам, приложима к объяснению увеличения i, но, ничего не прибавляя к пониманию вообще растворов, страдает сверх того стремлением проникнуть в область обычных химических явлений, утверждая, что реагирование происходит обычно лишь между свободными ионами, например, при действии раствора $AgNO^3$ на NaCl свободные ионы Ag, встречая ионы Cl, дают AgCl. Такое воззрение последователи гипотезы приложили ко множеству явлений (например, окрашиванию, распределению и т. п.) и случаев реагирования.

С своей стороны, эту сторону дела я считаю еще менее удовлетворяющею и приложимою к реальности, для показания чего и приведу два (из числа многих) примера: 1) Ливеинг (1900) показал, что спектр поглощения (см. гл. 13) растворов данной соли дидима остается неизменным, несмотря на изменение количества воды (крепости раствора), если проходящий луч света встречает одинаковое количество соли дидима (например, если в литре взято A г. соли и столб раствора длиною n сант., а в другом случае — xA г соли в литре, но взят столб раствора длиною в n/x сант.). По объяснению же последователей гипотезы, во-первых, чем разбавленнее раствор, тем свободных ионов больше, а окрашивание растворов и образование спектра поглощения определяется этими свободными ионами. 2) Л. Каленберг (L. Kahlenberg, 1902) показал, что при смешении растворов, тока не проводящих (а потому, по гипотезе, и не содержащих свободных ионов): сухой олеиновомедной соли CuX^2 (где $X = C^{18}H^{33}O^2$) в сухом бензоле с бензольным же раствором совершенно сухого хлористого водорода 2HCl, тотчас получается осадок хлористой меди $CuCl^2$, потому что она в бензоле нерастворима, а по гипотезе электролитической диссоциации этого никоим образом нельзя было ждать, так как взятые растворы тока не проводят, в них нет свободных ионов, а следовательно нельзя и ждать моментального реагирования. Считая вообще рассматриваемую гипотезу не отвечающею действительности, я воздерживаюсь от ее подробного изложения в этом сочинении, назначаемом для начинающих изучение химии. Хотя таким образом я считаю излишним в своем сочинении подробнее останавливаться над развитием указанного учения о растворах, тем не менее считаю, что для лиц, желающих изучить химию подробнее, весьма поучительно вникнуть в совокупность

сведений, сюда относящихся, которые можно найти в Zeitschrift für physikalische Chemie за годы, начинающиеся с 1888.

Сверх того, считаю неизлишним указать на то, что по всей видимости природа растворов очень сложна и есть повод допускать в них часть веществ в состоянии соединения, а часть — в состоянии распадения, т.-е. в состоянии диссоциации, ничего общего с неясным еще электричеством не имеющей. Считая, что существование диссоциации и ассоциации необходимо будет признать для понимания растворов, я думаю, что современное представление об электрической диссоциации, с одной стороны, тормозит теорию растворения, хотя, с другой стороны, полезно потому, что дает повод к накоплению опытного материала, который должна охватить будущая теория растворов.

Пропорциональность отношения понижения упругости растворов данного тела к упругости воды с содержанием растворенного вещества установлена Гей-Люссаком, Принсеном и Бабо и оправдывается в известной степени позднейшими наблюдениями и служит к тому, что выражают не самое понижение упругости ($p - p^1$), а частное из него на упругость воды $\left(\frac{p-p^1}{p}\right)$. Заметим здесь, что при отсутствии химического воздействия в норме тогда, по закону Дальтона, упругость смеси равна сумме упругостей взятых веществ. Поэтому жидкости, друг друга не растворяющие (например, вода и хлористый углерод), представляют упругость, равную сумме упругостей, им свойственных, а потому такая смесь кипит ниже, чем более летучая жидкость (Магнус, Реньо).

[72] Если в примере поваренной соли понижение упругости разделить на упругость воды, то получаются числа, которые (около) в 105 раз менее величины понижения температуры образования льда. Это отношение было выведено теоретически Гульдбергом на основании приложения механической теории тепла и повторяется для многих исследованных растворов. И здесь мне опять необходимо отослать читателя к физической химии, потому что в нашем кратком и начальном руководстве неуместно входить во все теоретические и практические подробности учения о растворах, сплавах и т. п.

[73] Фричше показал, что растворы некоторых красящих веществ дают бесцветный лед, что ясно доказывает переход в твердое состояние одной воды без подмеси растворенного вещества, хотя возможность этого в некоторых других случаях отрицать нельзя. Заметим далее, что лед, образовавшийся постепенно на море, соли не содержит, но если он представляет смерзшиеся обломки, то включает в себе и часть соленой воды.

[74] Так как растворимость некоторых веществ (например, конина, серноцинковой соли и др.) уменьшается с повышением температуры (между известными пределами, см., например, доп. 55), то эти вещества выделяются из своих насыщенных растворов не при охлаждении, а при нагревании. Так, раствор $MnSO^4$, насыщенный при 70°, при дальнейшем нагревании мутится. Начало выделения растворенного вещества при перемене температуры служит легким средством для определения коэффициента растворимости, чем и воспользовался проф. В. Алексеев для определения растворимости многих веществ. Сущность явления (и прием наблюдения) здесь та же, что и при определении температуры образования льда. Если взять раствор (например, $CaSO^4$, $MnSO^4$) вещества, выделяющегося при нагревании, то при некоторой низкой температуре из него будет выделяться лед, а при некотором нагревании соль. Из этого примера и существа дела ясно, что выделение растворенного тела представляет некоторую аналогию с выделением льда из растворов. В обоих случаях из однородной (гомогенной, жидкой) системы раствора образуется (гетерогенная) система твердого и жидкого вещества.

[75] Легче всего дают пересыщенные растворы те соли, которые способны выделяться с кристаллизационною водою и дают различные кристаллогидраты; но явление гораздо общее, чем прежде думали. Первые сведения дал в прошлом столетии Ловиц, в Петербурге. Многочисленные исследования показали, что пересыщенные растворы от обычных ничем существенным по свойствам не отличаются. Изменение уд. веса, упругости пара, образование льда и проч. совершается и для них последовательно, по обычным законам; а причина образования—отсутствие твердых частиц (твердой фазы), около которых легко совершается кристаллизация (см. доп. 56).

Так как в воздухе, как прямой опыт показывает, содержатся хотя и в очень малом количестве мельчайшие кристаллики солей, а между ними и глауберова соль, то воздух в открытом сосуде может производить кристаллизацию пересыщенного раствора глауберовой соли, но от него не кристаллизуются пересыщенные растворы некоторых других солей, например, уксусносвинцовой. По наблюдениям Лекока, Жернеза и друг., изоморфные соли (сходные по составу) способны вызывать кристаллизацию. Так, сернониккелевая соль в пересыщенном растворе кристаллизуется от прикосновения кристаллов подобных ей солей других металлов Mg, Co, Cu, Mn. Кристаллизация пересыщенного раствора от прикосновения малейшего кристаллика идет от него лучеобразно с определенною скоростию, и очевидно, что образовавшиеся кристаллы вызывают распространение кристаллизации в определенные стороны. Явление это напоминает развитие организмов от зародышей. Подобное подобным притягивается и располагается в определенные сходственные формы.

Ныне распространен взгляд на пересыщенные растворы, как на гомогенные системы, переходящие в гетерогенные (состоящие из жидкости и твердого тела) во всех отношениях точно так, как переохлажденная вода переходит в лед и воду или как расплавленная сера при переохлаждении от кристаллов ромбической серы переходит в ромбическую и от одноклиномерных—в одноклиномерную. Хотя при этом ясно понимаются многие явления пересыщения, но самопроизвольное образование нестойкой 7-миводной соли, вместо более прочной 10-тиводной, указывает на то, что явление по существу сложно и определяется всего вероятнее тем, что между водою и растворенным в ней веществом действуют химические силы, побуждающие к образованию соединений в разных пропорциях и с различным распределением частей (строением).

Одни кристаллогидраты солей (квасцы, свинцовый сахар, хлористый кальций) прямо сплавляются (ничего не выделяя), а другие при этом распадаются подобно $Na^2SO^410H^2O$; последние представляют, быть может, равновесие, обладающее свойством не происходить при температурах высших, чем их точка плавления. Замечу здесь, что при расплавлении кристаллов десятиводной соли образуется, кроме твердой безводной соли, раствор пересыщенный, дающий 7-миводную соль, так что этот переход от 10-тиводной к 7-миводной и обратный ему происходит с образованием безводной (одноводной, быть может) соли.

Притом пересыщение (Потылицын, 1889) имеет место лишь с такими веществами, которые способны давать несколько видоизменений или несколько кристаллогидратов, т.-е. пересыщенные растворы выделяют, кроме прочного нормального кристаллогидрата, гидраты с меньшим содержанием воды, а равно и безводную соль. Сернониккелевая в растворе при 15°—20° выделяет ромбические кристаллы с $7H^2O$, при 30°—40° квадратные кристаллы с $6H^2O$, при 50°—70° моноклинические тоже с $6H^2O$. Способность выделять при внесении в раствор кристалла маловодные кристаллы или безводные соли является общим свойством пересыщенных растворов. Если соль образует пересыщенный раствор, то, согласно приведенному взгляду, нужно ожидать для нее и в свободном состоянии нескольких гидратов или различных видоизменений. Таким образом Потылицын заключил ,что хлорноватo-стронциевая соль, легко дающая пересыщенные растворы, способна к образованию нескольких гидратов, кроме известного безводного соединения, и действительно ему удалось обнаружить существование двух гидратов $Sr(ClO^3)^23H^2O$ и повидимому $Sr(ClO^3)^28H^2O$. Кроме того были получены еще три видоизменения обыкновенной безводной соли, отличающиеся между собой кристаллической формой.

Для понимания пересыщенных растворов, мне кажется, наиболее поучительно следующее наблюдение: если в пересыщенный раствор (например, Na^2CO^3, как в доп. 56-м) бросить сразу кристаллы двух родов (могущие образоваться из этого раствора), то кристаллизоваться будет только форма (твердая фаза), менее растворимая, а та, которая более растворима, перейдет в раствор.

[76] **Эмульсии**, подобные молоку, составляемые из раствора камедистых или им подобных веществ и из маслянистых жидкостей, висящих в растворе в виде капелек, ясно видимых под микроскопом, составляют механический пример образований, подобных растворам. Но различие от растворов здесь очевидно. Есть однако растворы, чрезвычайно близкие к эмульсиям по легкости, с которой из них выде-

ляются растворенные вещества. Давно известно, например, что особое видоизменение берлинской лазури $KFe^2(CN)^6$ растворяется в чистой воде, но от малейших количеств многих солей совершенно свертывается и становится нерастворимым. Если сернистую медь CuS, сернистый кадмий CdS, сернистый мышьяк As^2S^3 (опыты с ним идут очень легко, и раствор получается сравнительно очень прочный) и многие другие сернистые металлы получать путем двойного разложения, осаждая растворы солей сероводородом, а потом тщательно промыть (отстаивая, сливая жидкость с осадка и вновь обливая водою с сероводородом), то нерастворимые в воде сернистые металлы, как показали Шульце, Спринг, Прост и др., переходят в прозрачные (для Hg, Pb, Ag — красно-бурого цвета, Cu, Fe — зеленовато-бурого, для Cd, Sn — желтого цвета и для Zn — бесцветные) растворы, могущие сохраняться (чем слабее, тем дольше), даже кипеть, но все же современем свертывающиеся, то-есть осаждающиеся в нерастворимом виде и тогда становящиеся иногда кристаллическими и уже вовсе неспособными более переходить в раствор. Малейшие количества солей особенно глиноземных или того металла, который находится в растворе, способны свертывать эти растворенные вещества. Грем и др. исследователи показали способность коллоидов образовать подобные гидрозоли или растворы студенистых коллоидов, и, описывая глинозем и кремнезем, мы будем иметь случай остановиться над такими растворами еще раз [49].

При настоящем, еще неполном состоянии сведений о растворении можно считать подобные растворы переходом к эмульсиям. Исследование растворимых металлов, подобных серебру, золоту и т. п. (глава 24), при сильном увеличении под микроскопом прямо показывает, что в растворе висят твердые блестящие частицы металлов, но хотя эти последние и тяжелее, они все же остаются висящими в жидкости, потому что находятся в своеобразном сотрясательном движении, которое прямо видно под микроскопом. Особенно характерно это постоянное движение металлических частиц, виденное мною прежде всего в оптической мастерской Цейсса (в Иене). Стекло, окрашенное золотом (кассиев пурпур) в красный цвет, содержит также (конечно неподвижные на глаз) видимые частички золота. Требуется увеличение микроскопом в несколько сот раз и сильное боковое освещение.

[77] Оффер (1880), исследуя криогидраты, считает их простыми смесями льда и солей, имеющими постоянную точку плавления, как есть сплавы с постоянною точкою плавления и растворы жидкостей с постоянною температурою кипения. Однако при этом не объясняется, в каком же виде содержится соль, например, в криогидрате $NaCl + 10H^2O$. При температурах высших, чем — 10°, поваренная соль выделяется в безводных кристаллах и при температурах, близких к указанной, в соединении с кристаллизационною водою $NaCl2H^2O$, а потому весьма невероятно, чтобы при еще более низких температурах она выделялась без воды. Если же в застывшем криогидрате допустить возможность содержания $NaCl2H^2O$ и льда, то непонятно, почему при этом одно из этих веществ не плавится раньше другого. Если же спирт извлекает из твердой массы воду, оставляя соль, то это наблюдение не доказывает присутствия льда, потому что из кристаллов многих водных веществ (например, из $NaCl2H^2O$) спирт также отнимает воду около температуры их плавления. Сверх того простое наблюдение над криогидратом $NaCl10H^2O$ показывает, что он при самом осторожном охлаждении не выделяет льда после его прибавки, что случилось бы, если бы при застывании образовался лед в смеси с солью. По отношению к криогидратам прибавлю, что многие растворы кислот вполне застывают при должном охлаждении (например, $H^2SO^4H^2O$) и представляют тогда совершенно определенные соединения. Для растворов серной кислоты (см. гл. 20) Пиккеринг получил, например, гидрат $H^2SO^44H^2O$ при —25°. Кислоты HCl, HNO^3 и др. также дают подобные кристаллические гидраты, плавящиеся при низких температурах и представляющие много сходства с криогидратами. Личное мое мнение сводится к тому, что между молекулярно-физическим и химическим воздействием, даже между механическим сопоставлением частиц и их химическим взаимодействием существуют все возможные и различные степени перехода, и криогидраты (как и растворы вообще) принадлежат к их числу, а потому я наибольших научных плодов жду не только от приложения физических воззрений к химии, но и от указаний проявления химических сил в актах частичных явлений физико-механического порядка. Тут должна наступить мировая сделка между понятиями, доныне разрозненными. При изучении теплоты, отделяющейся при образовании сплавов Na

с К, Жоанни (1887) признал сплав состава NaK^2, как наиболее легкоплавкий и наиболее выделивший тепла, за определенное соединение (плавящееся при—12°,5), а в 1901 г. Н. С. Курнаков и Н. А. Пушин, изучая температуры плавления, показали, что сплав состава NaK^2 действительно плавится ниже, чем все остальные сплавы Na с К, и пришли к тому заключению, что здесь имеется лишь криогидратная или эвтектическая точка, а нет определенного соединения, как для криогидратов (см. дополн. 364). Точка зрения на криогидратную (при растворах) или эвтектическую (при сплавах) точку сводится при этом, следуя за Ле Шателье и др., к следующему. Представим раствор или сплав простых или сложных веществ *A* и *B* и обратно. От прибавки *B* к *A* температура плавления последнего понижается тем более, чем более прибавлено *B*, хотя бы *B* плавилось выше чем *A* — как от растворения соли понижается температура образования льда в растворах. Но от прибавки *A* к *B* происходит то же самое (например, при сплавлении олова со свинцом), только в первом случае в твердом виде выделяется *A*, во втором *B*, т.-е. то, что преобладает. Очевидно, что должна быть такая пропорция между *A* и *B*, при которой понижающиеся температуры совпадут, тогда в застывшем сплаве будут и *A* и *B*. Эта температура отвечает эвтектической точке, и в ней признают смесь, а не соединение *A* с *B*. Не решаясь высказаться окончательно, и вообще (вероятно бывают разные случаи) я думаю, что дальнейшее изучение указанного предмета осветит некоторые стороны теории растворов (см. гл. 18).

[78] Вследствие неполного постоянства — при переменном давлении — постоянно кипящих растворов, многие отрицают существование определенных гидратов, образуемых летучими веществами, например, хлористым водородом (или соляною кислотою) и водою. Говорят обыкновенно так: если бы постоянство состава существовало, то оно не менялось бы при перемене давления. Но перегонка постоянно кипящих гидратов несомненно (судя по плотности паров, определенной Бино) сопровождается, подобно перегонке нашатыря, серной кислоты и т. п., полным разложением бывшего соединения, то-есть тела эти не существуют в парах, а продукты распадения (HCl и H^2O) при температуре перегонки суть газы, растворяющиеся в перегоняемой и сгущаемой жидкостях, растворимость же газов в жидкостях зависит от давления, а потому состав постоянно перегоняющихся растворов может и даже должен отчасти меняться с переменою давления, и притом чем менее давление и чем ниже температура испарения, тем вернее получение истинного соединения. Серная кислота H^2SO^4 составляет один из примеров несомненно определенных химических соединений, а между тем, как увидим в главе 20-й, она при нагревании выделяет серный ангидрид и, перегоняясь, разлагается. В исследованиях Роско и Дитмара (1859) оказалось, что при давлении в 3 атмосферы постоянно кипящий раствор содержит 18% HCl, при 1 атм. 20%, $^1/_{10}$—атм. 23%. Пропуская же воздух чрез растворы до неизменности их состава (т.-е. заставляя удаляться избыток водяного пара или HCl вместе с воздухом), при 100° получается кислота с содержанием около 20%, при 50° около 23%, а при 0° около 25%. Из этого видно, что, уменьшая давление и понижая температуру испарения, доходят до одного и того же предела, за который следует принять состав $HCl + 6H^2O$, требующий 25,26% хлористого водорода. Дымящаяся соляная кислота содержит более этого.

Изменение состава постоянно кипящих растворов при перемене давления можно представить так. Тело А, будучи газообразно или легко летуче, дает с некоторым количеством воды nH^2O определенное сложное соединение AnH^2O, прочное до температуры *t*, высшей чем 100°. При этой температуре оно разлагается на два тела А и H^2O. Оба кипят под обыкновенным давлением ниже *t*°, а потому при *t*° перегоняются и в приемнике вновь соединяются. Но если часть тела AnH^2O разложилась или перегналась, в сосуде остается еще часть жидкости неразложенной, которая может отчасти растворять один из продуктов разложения и притом в количестве, изменчивом с давлением и температурою, и потому раствор будет иметь при разных давлениях немного иной состав.

[79] Сухим иодом можно очистить H^2S от подмеси H^3As. Сухой иод этот последний газ разлагает. Для растворов HCl в воде существуют явные различия действия при содержании воды, больше чем в $HCl6H^2O$. Например, крепкие растворы разлагают сернистую сурьму (образуется сероводород H^2S) и осаждают поваренную соль из ее растворов, а слабые этого не производят.

[80] Раствор медного купороса кристаллизуется обыкновенно в 5-тиводных кристаллах $CuSO^4 5H^2O$, и пересыщенный его раствор дает такие кристаллы, если он приведен в прикосновение с малейшим подобным кристаллом. Но если к пересыщенному раствору той же соли, по наблюдению Лекока де Боабодрана, вложить кристалл железного купороса $FeSO^4 7H^2O$, то получаются кристаллы семиводной соли $CuSO^4 7H^2O$. Очевидно, что ни 5-ти, ни 7-миводной соли в готовом виде в растворе не содержится. Раствор представляет собою особую жидкую форму равновесия.

[81] Выветривание, как и всякое испарение, идет с поверхности. Внутри выветрившихся кристаллов часто находится еще невыветрившаяся масса, так что большие выветрившиеся кристаллы соды в изломе представляют прозрачное ядро, окруженное с поверхности выветрившеюся непрозрачною и порошкообразною массою. Замечательно здесь то обстоятельство, что выветривание идет совершенно правильно и однообразно, так что кристаллические углы и плоскости одинакового кристаллографического характера выветриваются одновременно и в этом отношении кристаллическая форма определяет те части кристаллов, в которых начинается выветривание, и тот порядок, в котором оно продолжается.

[82] По Лекеру (Lescoeur, 1883), при 100° сгущенный раствор едкого барита BaH^2O^2, начиная выделять кристаллы (с + H^2O), имеет упругость около 630 мм (вместо 760 мм упругости воды) и уменьшает ее, если раствор испаряется, до 45 мм, когда выделяется вся вода из образующихся кристаллов $BaH^2O^2H^2O$, но и они теряют воду (диссоцируя, выветриваются при 100°), оставляя гидрат BaH^2O^2, который при 100° вовсе не разлагается, то-есть воды не выделяет. При 73° (упругость воды тогда 265 мм) раствор (содерж. $33H^2O$), кристаллизуясь, имеет упругость 230 мм, выделяющиеся кристаллы $BaH^2O^2 8H^2O$ представляют упругость 160 мм, а теряя воду, они дают $BaH^2O^2H^2O$, это же вещество при 73° не разлагается, а потому упругость = 0. Выветривающимися при обыкновенной температуре являются те кристаллогидраты, которые обладают упругостью диссоциации, близкой к упругости водяного пара воздуха (Лекер 1891). К классу подобных соединений принадлежат B^2O^3 (3 + x) H^2O, $C^2O^4H^2$(2 + x)H^2O, BaO(9 + x)H^2O и SrO(9+x)H^2O. Еще большею упругостью обладают $Na^2SO^4 10H^2O$, $Na^2CO^3 10H^2O$ и $MgSO^4$ (7 + x)H^2O. Мюллер-Ерсбах (с 1884 г). определяет упругость (по отношению к воде жидкой), оставляя в эксикаторе одинаково длинные трубки с водою и исследуемыми веществами, при чем скорость потери воды дает относительную упругость. Так, при обыкновенной температуре, кристаллы фосфорнонатровой соли $Na^2HPO^4 12H^2O$ представляют упругость 0,7 сравнительно с водою, пока не потеряют $5H^2O$, затем 0,4, пока не потеряется еще $5H^2O$, а при потере последних паев воды упругость падает до 0,04, сравнительно с водою. Ясно, что различные паи воды удерживаются с неодинаковою силою. Из 5-ти паев воды медного купороса 2 первые выделяются сравнительно легко, даже при обыкновенной температуре (но лишь чрез несколько дней в эксикаторе — по Лачинову), 2 других — труднее, а последний пай удерживается прочно и при 100°. Отсюда можно усмотреть способность $CuSO^4$ к образованию трех гидратов: $CuSO^4 5H^2O$, $CuSO^4 3H^2O$ и $CuSO^4 H^2O$. Исследование Andreae над упругостью диссоциации водной серномедной соли это доказали (1891).

[83] Уксуснонатровая соль $C^2H^3NaO^2 3H^2O$ плавится и застывает (только от прикосновения с кристаллами, так что можно охладить даже до 0° и применять для получения постоянной температуры) при 58° (Жанель, скрытая теплота плавления около 28 калорий, теплота растворения — 35 к. по Пиккерингу). Эта соль сплавленная кипит при 123°, то-есть тогда упругость выделяющегося пара равна атмосферной.

[84] Для понимания растворов необходимо допустить проникновение (полное однородное смешение) двух жидкостей: воды и жидкого соединения растворенного вещества с водою. Но если газы и пары всякого рода смешиваются между собою во всех пропорциях в силу подвижности частиц, упругости и коренного сходства в строении всяких паров и газов, то в этих свойствах нельзя отказать и жидкостям, так как многое у них сходно с газами, и если жидкости подобны друг другу, то можно допустить и смешение или проникновение их частиц, так как даже в кристаллах сходственных (изоморфных) веществ могут быть смешаны частицы разнородных веществ.

[85] Некоторые вещества способны между собою образовать лишь одно соединение, другие несколько и разнообразнейшей степени прочности. Таков случай

соединения воды. При растворении должно признать образование нескольких определенных соединений, но многие из них или по сих пор не получены в отдельности, или даже, быть может, их нельзя получить в ином (например, твердом) виде, кроме жидкого, то-есть растворенного, подобно тому как существуют многие несомненно определенные соединения, которые существуют только в одном физическом состоянии. Есть такие и между гидратами. Соединение $CO^2 8H^2O$ (см. дополн. 60), по Вроблевскому, существует только в твердом виде. Гидраты, подобные H^2S12H^2O (Форкран и Виллар), $HBr2H^2O$ (Бакгуис-Розебом), должны быть признаны, на основании изменения упругости, но представляют также вещества, чрезвычайно мимолетные, к отдельному прочному существованию не способные. Даже сама серная кислота H^2SO^4, представляющая несомненно определенное соединение, в жидком виде дымит, выделяя ангидрид SO^3, то-есть представляя равновесие очень непрочное. Кристаллогидраты хлора $Cl^2 8H^2O$, сероводорода H^2S12H^2O (при 0° образуется, при + 1° уже совершенно разрушается, так как тогда 1 об. воды растворяет только 4 об. H^2S, а при 0°,1 около 100 об.) и многих других газов представляют примеры гидратов очень малой стойкости.

[86] Растворам подобны и другие неопределенные химические соединения, например, сплавы металлов. Это тела твердые или застывшие растворы металлов. Среди них также существуют определенные соединения, и могут содержаться избытки одного из металлов. (По опытам Лаури (1888), сплавы цинка с медью в отношении электровозбудительной силы в гальванических элементах относятся совершенно, как цинк, если его пропорция в сплаве не превосходит данного %, то-есть пока не достигается определенное соединение, потому что в них тогда есть еще частицы свободного цинка, а если взять медную поверхность и на ней поместить лишь тысячную долю поверхности цинка, то в гальваническом элементе действовать будет только цинк).

Состояние растворов, в смысле кинетической гипотезы вещества (то-есть в предположении внутреннего движения частиц и атомов), можно представить в следующем виде. В однородной жидкости, например воде H^2O, частицы ее находятся в некотором, хотя подвижном, но прочном равновесии. При растворении в ней тела A, его частицы образуют с несколькими частицами воды системы AnH^2O, столь непрочные, что они в среде частиц воды разлагаются и вновь происходят, так что A переходит от одних масс частиц воды к другим и частица воды, бывшая в этот момент в согласном движении с A в виде системы AnH^2O, в следующий момент быть может уже успевает отделиться. Прибавка воды или частиц A может или только изменять количество свободных и входящих в системы AnH^2O частиц или может вводить за собою условия для возможности сложения новых систем AmH^2O, где m больше или меньше n. Если в растворе будет отношение частиц именно такое, как в системе AnH^2O, то прибавка новых частиц воды или A должна влечь за собою образование новых частиц AnH^2O. Относительное количество, прочность и состав этих систем или определенных соединений должны изменяться от одних растворов к другим. Такое воззрение на растворы составилось у меня (1887, Пиккеринг впоследствии развивал подобное же воззрение) при ближайшем изучении изменения их удельных весов, чему посвящено мое сочинение, упомянутое в 49-м дополнении. Вещества A, растворы дающие, тем и отличаются, что могут давать такие нестойкие системы AnH^2O, но кроме них они могут давать и другие, гораздо более стойкие системы An_1H^2O. Так, маслородный газ C^2H^4, растворяясь в воде, вероятно дает систему $C^2H^4nH^2O$, легко распадающуюся на C^2H^4 и H^2O, но он дает и систему спирта $C^2H^4H^2O$ или C^2H^6O, сравнительно прочную. Так, кислород может растворяться в воде и с нею соединяться, образуя перекись водорода. Скипидар $C^{10}H^{16}$ не растворяется в воде, но с нею соединяется в сравнительно прочный гидрат. Иными словами, химическое строение гидратов или определенных соединений, в растворах содержащихся, отличается не только своеобразными особенностями, но и разнообразием прочностей.

Принятое нами представление о растворах и других определенных соединениях исключает особо самостоятельное существование этих последних, считая их особым состоянием определенных соединений, чрез что получается то единство химических понятий, какого не может быть при допущении физико-механического понятия о неопределенных соединениях. Постепенность перехода от типических растворов (газов в воде, слабых растворов солей) к определенным (но однако не-

стойким и жидким) соединениям, каковы соли и их кристаллогидраты в расплавленном виде, столь нечувствительна, что, отвергая принадлежность растворов к числу определенных, но диссоциированных соединений, мы рискуем отрицать определенность атомического состава таких веществ, как серная кислота или сплавленный кристаллогидрат. Повторяю, однако, что понятие еще нельзя считать теорию растворов стоящею прочно. Вышеизложенное мнение о них не более как гипотеза. Подводя растворы под дальтоновы понятия атомизма, я надеюсь, что мы достигаем не только до общего стройного химического учения, но и до того, что в вопросе о растворах являются новые поводы к исследованиям и наблюдениям, которые должны будут или подтвердить предполагаемое, или поставить на его место учение более полное и верное.

[87] При соединении с водою 1 весовой части извести выделяется 245 ед. тепла. Температура получается высокая только потому, что теплоемкость происходящего продукта не велика. Окись натрия Na^2O, реагируя с водою H^2O и образуя едкий натр NaHO, отделяет 552 ед. теплоты на каждую весовую единицу окиси натрия, и происходящий гидрат при накаливании разлагается весь ранее, чем выделит воду.

[88] Чертеж, данный в выноске 58-й, показывает выделение тепла при смешении серной кислоты или одноводного гидрата (H^2SO^4, т.-е. $SO^3 + H^2O$) с различными количествами воды на 100 об. происходящего раствора. На 98 г. серной кислоты (H^2SO^4) выделяется тепла при прибавлении 18 г. воды 6379 ед. тепла, при двойном и тройном количестве воды — 9418 и 11 137 ед. тепла, а при беспредельно большом количестве воды — 17 860 ед. тепла, по определениям Томсена. Он же показал, что, когда H^2SO^4 образуется из SO^3 (= 80) и H^2O (18 вес. ч.), развивается 21 308 ед. тепла на 98 вес. частей происходящей серной кислоты.

[89] Для различных гидратов прочность, с какою они удерживают воду, весьма неодинакова. Некоторые гидраты весьма слабо держат воду и, соединяясь с нею, выделяют мало тепла. От других же никакою степенью жара нельзя отделить воды, даже если они и образуются из ангидрида (т.-е. безводного вещества) и воды с малым отделением тепла; например, уксусный ангидрид, соединяясь с водою, отделяет незначительное количество тепла, но из него уже нельзя выделить воду. Если сильно разогревать образующийся чрез такое соединение гидрат (уксусную кислоту), то он или перегоняется без изменения, или разлагается на новые вещества, но первоначальных веществ, т.-е. ангидрида и воды, прямо не дает. Вот такие-то случаи и дают повод называть воду, входящую в гидраты, конституционною. Такова, напр., вода, находящаяся в так называемом едком натре или в гидрате натрия (см. доп. 87). Но есть гидраты, которые легко выделяют воду; однако, эта вода не считается кристаллизационною не только потому, что такие гидраты не имеют иногда кристаллического вида, но и потому, что в совершенно аналогических случаях образуются весьма прочные гидраты, способные к особым видам химических реакций, как узнаем впоследствии. Таков, например, непрочный гидрат окиси меди, не образующийся из воды и окиси меди, а происходящий так же (двойным разложением растворов солей со щелочами), как и гораздо более прочные гидраты, например, водная окись бария BaH^2O^2, равная $BaO + H^2O$. Словом, нет резкой границы ни между водою гидратной и кристаллизационной, ни между растворением и гидратациею.

Необходимо заметить, что, выделяясь из водного раствора, многие тела, не имея кристаллической формы, удерживают воду в таком же состоянии непрочном, как и в кристаллогидратах; только эту воду нельзя назвать кристаллизационною, если выделяющееся тело не имеет кристаллического вида. Примером подобных непрочных гидратов могут служить соединения глинозема и кремнезема с водою. Если из водного раствора эти вещества выделяются чрез химический процесс, то они всегда выделяются (сперва) с содержанием воды. Здесь особенно очевидно образование нового химического соединения с содержанием воды, потому что глинозем и кремнезем в безводном состоянии представляют иные химические свойства, чем в соединении с водою, и притом они с водою прямо вовсе не соединяются. Целый ряд коллоидальных тел, выделяясь из воды, образует такие соединения, имеющие вид студенистых твердых тел, лишенных кристаллического вида. В застывшем клее, в сваренном белке удерживается вода в значительном количестве. Прижиманием ее нельзя оттуда выделить; значит, здесь произошло какое-то соединение тела с водою. Эта вода, однако, легко выделяется при высушивании, но

только не вся, — часть удерживается, и эта удерживаемая часть воды принадлежит, как говорят, гидрату, хотя определенные соединения с водою здесь получить весьма трудно, если только возможно. В таких примерах ясно видно вышеупомянутое отсутствие резких границ между растворами, кристаллогидратами и обычными гидратами, т.-е. между определенными и неопределенными химическими соединениями.

Глава XX. Сера, селен и теллур

Стр. 338—340

Серная кислота в сущности **нелетуча**, а при так называемой температуре кипения она разлагается на свой ангидрид и воду; ее температура кипения (338°) есть не что иное, как температура разложения. Продукты этого разложения $SO^3 + H^2O$ — вещества, кипящие гораздо ниже температуры разложения серной кислоты. Такое заключение можно вывести на основании наблюдений Бино над плотностью паров серной кислоты. Эта плотность, отнесенная к водороду, оказывается вдвое меньше той плотности, какую должна бы иметь серная кислота по своему частичному весу H^2SO^4, а именно, она должна была бы иметь плотность 49, а наблюденная плотность ее равна 24,5. Сверх того, Марньяк показал, что в первой перегоняемой порции серной кислоты заключается меньше элементов воды, чем в той порции, которая остается от перегонки или перегоняется под конец. Это объясняется тем, что часть воды, происходящей чрез разложение, удерживается остальною массою серной кислоты, а потому в дестиллате сперва получается смесь серной кислоты с SO^3, т.-е. дымящая серная кислота. Повторяя перегонку несколько раз и собирая только первую порцию дестиллата, можно получить довольно явственно дымящую серную кислоту. Для получения определенного гидрата H^2SO^4 должно сгущенную, чистую кислоту сильно охлаждать, предварительно прибавив малое количество серного ангидрида; H^2SO^4 с небольшою подмесью (долей процента по весу) воды замерзает лишь при очень сильном охлаждении; серная же кислота H^2SO^4 нормальная, чистая застывает при охлаждении ниже 0°, а потому из вышеуказанной серной кислоты сперва кристаллизуется нормальная. Повторяя несколько раз замораживание и отливая незастывшую часть, можно получить чистый **нормальный гидрат** H^2SO^4, который плавится при +10°,4. Он при 40° уже отделяет заметный дым, т.-е. начинает выделять SO^3, а потому даже в сухой атмосфере гидрат H^2SO^4 становится слабее, пока не получится с содержанием $98^1/_2$ H^2SO^4 и $1^1/_2$% воды [541].

В сгущенном виде серная кислота носит в практике название **купоросного масла**, потому что получалась долгое время из железного купороса и потому, что имеет маслообразный вид. При смешении серной кислоты с водою выделяется весьма значительное количество тепла [542]. Кроме нормального гидрата H^2SO^4 известен еще **другой определенный гидрат** $H^2SO^4H^2O$ (84,48% H^2SO^4), кристаллизующийся на холоду большими шестигранными призмами чрезвычайно легко (ранее 1°) и плавящийся около +8°,5; при нагревании до 210° он уже теряет воду [543]. Если же гидраты H^2SO^4 и $H^2SO^4H^2O$ существуют

при низких температурах, как определенные кристаллические соединения, если таким же свойством обладает и пиросерная кислота $H^2SO^4SO^3$, если при повышении температуры, все они, в большей или меньшей мере, легко разлагаются, выделяя или SO^3, или H^2O, и в обычном виде представляют все свойства простых растворов, то от SO^3 до H^2O существует последовательный ряд однородных жидкостей или растворов, между которыми должно отличать *определенные соединения*, а потому между SO^3 и H^2O совершенно законно искать иных определенных соединений — помимо условий для перемены состояния. В этом отношении можно руководствоваться изменениями свойств, происходящими при изменении состава растворов, но лишь немногие свойства растворов серной кислоты определены с достаточною для того точностью. В тех же свойствах, которые определены для многих растворов серной кислоты, можно видеть действительно, что вышеуказанные определенные соединения отличаются своеобразными определенными признаками. Для примера рассмотрим величину изменения уд. веса с переменою температуры (т.-е. производную $K = ds/dt$, если s есть уд. вес и t температура). Для нормального гидрата H^2SO^4 эта величина определяется легко из того, что: $s = 18\,528 - 10{,}65\ t + 0{,}013\ t^2$, где s есть уд. вес при t, если уд. вес воды при $4° = 10\,000$. Поэтому $-K = 10{,}65 - 0{,}026\ t$. Это значит, что при 0° уд. вес H^2SO^4 на каждый градус возрастания температуры уменьшается на 10,65, при 10° на 10,39, при 20° на 10,13, при 30° на 9,87 (например, если дано, что при 19° уд. вес $H^2SO^4 = 18\,330$, то при 20° он $= 18\,330 - (20-19) \cdot 10{,}13 = 18\,320$). Для растворов же, содержащих немного более SO^3, чем H^2SO^4 (т.-е. для дымящей серной кислоты), равно как и для растворов, содержащих более воды, величина — K больше, чем для H^2SO^4. Так для раствора $SO^32H^2SO^4$ при 10° — $K = 11{,}0$. При разбавлении H^2SO^4 водою эта прибыль величины K идет до образования раствора $H^2SO^4H^2O$ ($-K = 11{,}1$ при 10°), а затем при дальнейшей прибавке воды опять убывает. Следовательно, оба гидрата H^2SO^4 и $H^2SO^4H^2O$ выразились здесь переменою величины K. Это показывает, что в растворах, изучая изменение их свойств (без перемены состояния), можно узнавать содержание или образование определенных гидратных соединений, а потому точное изучение свойств растворов, напр., их удельного веса, должно давать в этом отношении прямые указания [544]. Средний результат достовернейших определений этого рода сведен в прилагаемых таблицах. В первой из них даны удельные веса (в безвоздушном пространстве, считая воду при $4° = 1$) при 0°, 15° и 30° для растворов, представляющих состав $H^2SO^4 + nH^2O$ (n дано в 1-м столбце) и содержание p (2-й столбец) процентов (по весу в пустоте) H^2SO^4

n	p%	0°	15°	30°
100	5,16	1,0374	1,0341	1,0292
50	9,82	1,0717	1,0666	1,0603
25	17,88	1,1337	1,1257	1,1173
15	26,63	1,2040	1,1939	1,1837
10	35,25	1,2758	1,2649	1,2540
8	40,50	1,3223	1,3110	1,2998

n	p%	0°	15°	30°
6	47,57	1,3865	1,3748	1,3632
5	52,13	1,4301	1,4180	1,4062
4	57,65	1,4881	1,4755	1,4631
3	64,47	1,5635	1,5501	1,5370
2	73,13	1,6648	1,6500	1,6359
1	84,48	1,7940	1,7772	1,7608
0,5	91,59	1,8445	1,8284	1,8128
H^2SO^4	100	1,8529	1,8372	1,8221

Во второй таблице даны в столбцах: 1) процентное содержание по весу (p) H^2SO^4, 2) вес в граммах (s_{15}) литра (при 4° вес литра воды = = 1000 г.) раствора при 15°, 3) изменение (ds/dt) этого веса при перемене темпер. на 1°,4) изменение (ds/dp) этого веса (при 15°) при перемене содержания H^2SO^4 на 1%, 5) разность веса литра при 0° и 15° ($s_0 - s_{15}$) и 6) разность веса литра при 15° и 30° ($s_{15} - s_{30}$).

p%	s_{15}	$-ds_{15}/dt$	ds_{15}/dp	$s_0 - s_{15}$	$s_{15} - s_{30}$
0	999,15	0,148	7,0	0,7	3,4
5	1033,0	0,27	6,8	3,1	5,0
10	1067,7	0,38	7,1	5,2	6,4
20	1141,9	0,58	7,7	8,6	8,9
30	1221,3	0,69	8,2	10,4	10,4
40	1306,6	0,75	8,8	11,3	11,2
50	1397,9	0,79	9,9	11,9	11,8
60	1501,2	0,86	10,8	13,0	12,7
70	1613,1	0,93	11,6	14,1	13,8
80	1731,4	1,04	11,0	15,8	15,4
90	1819,9	1,08	5,4	16,4	16,0
95	1837,6	1,03	+1,7	15,8	15,1
100	1837,2	1,03	—1,9	15,7	15,1

Числа этих таблиц дают возможность по уд. весу определять содержание H^2SO^4 в растворах и могут показать, что некоторым определенным соединениям H^2SO^4 с H^2O отвечают «особые точки» в изменении уд. весов с переменою как температуры, так и процентного состава. Наилучше становится это видным в изменении производных (ds/dt и ds/dp) по температуре и содержанию (столбцы 3 и 4 табл. 2-й). Производная ds/dp (показывающая, насколько возрастает уд. вес при возрастании количества H^2SO^4 на 1%) указывает на следующие три явления: 1) Переходя от 98% к 100% производная отрицательна и при 100% около — 0,0019 (т.-е. при 99% уд. вес около 1,8391, а при 100% около 1,8372, при 15°; содержание H^2SO^4 возросло, а уд. вес уменьшился), но лишь только к образовавшемуся определенному соединению H^2SO^4 прибавится некоторое количество SO^3 (т.-е. лишь произойдет «дымящая» кислота), уд. вес возрастает (например, для H^2SO^4 0,136 SO^3 уд. вес при 15° = 1,866), т.-е. производная становится положительною (а именно, более +0,01), и следовательно при образовании определенного гидрата H^2SO^4 существует явный и большой разрыв сплошности (скачок) производной. 2) Производная ds/dp, возрастая при переходе от слабых растворов к крепким, достигает наибольшего значения (при 15° около 0,012) около $H^2SO^42H^2O$, т.-е. около гидра-

та, предвидимого из формы SX^6, свойственной соединениям серы, так как $S(OH)^6 = H^2SO^42H^2O$; тот же гидрат отвечает составу гипса $CaSO^42H^2O$, и ему соответствует наибольшее сжатие и наибольшее повышение температуры при смешении H^2SO^4 с H^2O (см. гл. I, доп. 58). 3) Изменение производной ds/dp происходит при некоторых изменениях состава столь равномерно правильно и настолько различно от изменения, существующего при иных содержаниях H^2SO^4, что вся совокупность перемен ds/dp выражается рядом прямых, если по оси абсцисс отложить p, а по оси ординат отложить ds/dp. Так, например, для 15° при 10% $ds/dp = 0{,}0071$, при 20% = 0,0077, при 30% = = 0,0082, при 40% = 0,0088, т.-е. на каждые 10% возрастание производной близко к 0,0006. Такие перемены производной совершаются опять, повидимому, около определенных гидратов, а именно: $H^2SO^44H^2O$, $H^2SO^42H^2O$ и $H^2SO^4H^2O$. Все это, указывая на специальное химическое сродство серной кислоты к воде и представляя немалое значение для понимания природы растворов (см. гл. 1 и гл. 7), содержит еще немало частностей, требующих подробной разработки, трудность которой определяется тем, что здесь требуется большая точность в большом числе опытных данных.

Дополнения к главе XX

Стр. 707—712

[542] Количество тепла, отделяющееся при смешении H^2SO^4 с водою, выражено диаграммою, данною на стр. 431-й среднею кривою, для которой абсциссами служат процентные содержания H^2SO^4 в получаемом растворе, а ординатами — количества единиц тепла, отвечающие образованию 100 куб. сант. раствора (при 18°). Основанием для такого расчета служили определения Томсена, из которых выводится, что 98 г. или частичное количество H^2SO^4, соединяясь с m частицами воды (то-есть с m 18 г. воды), развивают следующие количества ед. тепла R.

$m =$	1	2	3	5	9
$R =$	6379	9418	11137	13108	14952
$c =$	0,432	0,470	0,500	0,576	0,701
T =	127°	149°	146°	121°	82°

$m =$	19	49	100	200
$R =$	16256	16684	16859	17066
$c =$	0,821	0,914	0,954	0,975
T =	45°	19°	9°	5°

В строке c дана теплоемкость $H^2SO^4mH^2O$ (по Мариньяку и Пфаундлеру), а под знаком T - те повышения температуры, которые происходят при смешении H^2SO^4 с mH^2O. Упомянутая диаграмма показывает, что сжатие и повышение температуры идут почти параллельно друг другу.

Пиккеринг (1890) показал: а) что слабые растворы серной кислоты примерно до $H^2SO^4 + 10H^2O$ выделяют лед при —0°,12, когда на H^2SO^4 содержится $2000H^2O$, при —0°,23, когда $+ 1000H^2O$, при — 1°,04, когда $+ 200H^2O$, при —2°,12, когда $+ 100H^2O$, при —4°,5, когда $+ 50HO$, при —15°,7, когда $+ 20H^2O$ и при —61°, когда состав раствора $H^2SO^4 + 10H^2O$, б) что при большей концентрации от значительного охлаждения выделяется кристаллическое соединение $H^2SO^44H^2O$, плавящееся при —24°,5, и если к нему прибавить воды или H^2SO^4,

температура кристаллизации понижается, так что раствор состава $12H^2SO^4 + 100H^2O$ дает кристаллы вышеуказанного гидрата при —70°, $15H^2SO^4 + 100H^2O$ при —47°, $30H^2SO^4 + 100H^2O$ при —32°, $40H^2SO^4 + 100H^2O$ при —52°; в) если содержание H^2SO^4 еще более возрастает, то выделяется уже гидрат $H^2SO^4H^2O$, кристаллизующийся при + 8°,5, прибавление же к нему воды или серной кислоты понижает температуру кристаллизации, так что кристаллизация $H^2SO^4H^2O$ из раствора $H^2SO^4 + 1{,}73H^2O$ происходит при —22°, $H^2SO^4 + 1{,}5H^2O$ при —6°,5, $H^2SO^4 + 1{,}2H^2O$ при + 3°,7, $H^2SO^4 + 0{,}75\ H^2O$ при + 2°,8, $H^2SO^4 + 0{,}5H^2O$, при —16°, г) когда на 100 H^2SO^4 будет менее $40H^2O$, при замораживании выделяется нормальный гидрат H^2SO^4, плавящийся при + 10°,35 и притом раствор состава $H^2SO^4 + 0{,}35\ H^2O$ выделяет его кристаллы при —34°, $H^2SO^4 + 0{,}10H^2O$ при —4°,1, $H^2SO^4 + 0{,}5\ H^2O$ при + 4°,9, дымящая же кислота состава $H^2SO^4 + 0{,}05\ SO^3$ около + 7°. Таким образом по температуре выделения кристаллов ясно различаются четыре указанных области, и в пространстве от $H^2SO^4 + H^2O$ до $25H^2O$ выделяется особый гидрат $H^2SO^44H^2O$, открытый Пиккерингом, определения которого заслуживают полного внимания и дальнейшей разработки. Замечу здесь, что существование гидрата $H^2SO^44H^2O$ замечено было в моем сочинении 1887 г. (Исследование водных растворов, стр. 120) на основании того, что ему при всех температурах отвечает меньшее — противу соседних (по составу) растворов серной кислоты — значение определителя расширения k в формуле $s_t = s_0(1 - kt)$. Раствору же, близкому по составу к $H^2SO^410H^2O$, отвечает постоянство k при всех температурах (для более слабых растворов k возрастает с t, а для более крепких — уменьшается). Этот самый раствор (с $10H^2O$) представляет переходную степень между слабейшими растворами, выделяющими воду при замораживании, и теми, которые дают кристаллы $H^2SO^44H^2O$. Исследования Книтша (1901) над температурами плавления крепкой и дымящей серной кислоты показывают, что от $H^2SO^4H^2O$ до SO^3 замечается 4 maximum'a и между ними 3 минимума, а именно:

Состав	Темпер. плавл.
$H^2SO^4H^2O$	+ 8° (max.)
$(H^2SO^4)^2H^2O$	— 35° (min.)
H^2SO^4	+ 10° (max.)
$SO^3(H^2SO^4)^4$	— 11° (min.)
$SO^3(H^2SO^4)$	+ 34° (max.)
$(SO^3)^2H^2SO^4$	— 0°,8 (min.)
SO^3 (полимер.)	+ 40° (max.)

По понятиям, которых ныне придерживаются многие (см. гл. I, доп. 77), определенные соединения отвечают только высшим температурам, а низшие суть эвтектические смеси. Но здесь, как и во множестве других случаев (особенно в металлических сплавах), точки эти приходятся на вещества, представляющие определенный частичный (простой) состав. Поэтому, со своей стороны, я считаю, что эвтектическим точкам (низшим температурам плавления), если не всегда, то во множестве случаев отвечает строгая определенность состава и простота отношений в числе частиц, как для настоящих определенных соединений. Причину этому должно искать в зависимости всяких физико-механических свойств от тех сил и отношений, которыми определяется химическое взаимодействие, т.-е. от массы действующих химических частиц. Если между двумя определенными соединениями, обладающими max. t, должен быть где-то состав с min. t, то его, по мне, вероятнее всего ждать при некотором простом отношении между числом частиц образующихся веществ, ибо все их свойства должны быть в связи с их частичным весом. Таков дух всех химических учений со времени укрепления понятий об атомах, частицах, периодичности элементов и пр. При изучении растворов и сплавов не должно упускать из внимания те явления, которые выступают между водою и серною кислотою. В них еще не все ясно, но многое яснее, чем в других растворах или в сплавах. А. В. Сапожников показал, что прибавка к крепкой серной кислоте уд. веса 1,842 азотной уд. веса 1,4—1,5 увеличивает уд. вес, например, до 1,86,

[543] $H^2SO^4H^2O$, как и нормальный гидрат, с избытком снега дает охлаждающую смесь, потому что поглощает много тепла (насчет скрытого тепла плавления).

При плавлении частица H^2SO^4 поглощает 960 единиц тепла, частица $H^2SO^4H^2O$ 3680 единиц тепла. Если смешать, например, 1 частицу этого гидрата, взятого в твердом виде, с 17 частицами снега, то произойдет поглощение 18 080 единиц тепла, потому что $17H^2O$ поглотят 17. 1430 единиц тепла, а соединение моногидрата с водою разовьет 9800 единиц тепла. Так как теплоемкость происходящего соединения $H^2SO^418H^2O=0{,}813$, понижение температуры будет = 52°,6. Так можно действительно достигать при помощи серной кислоты и снега сильного холода.

[544] Несмотря на множество отрывочных и систематических исследований, сделанных (Пэрксом, Юром, Бико, Кольбом, Лунге, Мариньяком, Кремерсом, Томсеном, Пернигом и др.) для определения отношения между уд. весом и составом растворов серной кислоты, среди наилучших данных встречаются разноречия, достигающие и даже превосходящие 0,002 в уд. весе. Например, при 15°/4° раствор состава $H^2SO^43H^2O$ имеет уд. вес 1,5493 по Перкину (1886), 1,5501 по Пиккерингу (1890) и 1,5525 по Лунге (1890). Поэтому приводимые далее уд. веса представляют лишь средний, вероятнейший вывод, в котором погрешность, особенно для 30—80%, может быть не менее $\pm$ 0,0010 (считая воду при 4° за 1).

Судя по лучшим из существующих определений (Мариньяка, Кремерса и Пиккеринга) для растворов серной кислоты (особенно для содержащих более 5% H^2SO^4), в пределах от 0° до 30° (даже до 40°), совершенно (в пределе точности существующих определений) точно можно выражать изменение уд. веса с температурой t равенством: $s_t = s_0 + At + Bt^2$. При этом заметим, что 1) три уд. веса вполне определяют изменение плотности с t; 2) $ds/dt = A + 2Bt$, т.-е. производная по температуре выражается прямою линиею; 3) величина A (если p более 5%) отрицательна и численно гораздо более B; 4) величина B для слабых растворов, содержащих менее 25%, отрицательна, для растворов состава близкого к $H^2SO^43H^2O$ равна 0, а для растворов более крепких B положительна; 5) производная ds/dt при всех температурах около $H^2SO^4H^2O$ достигает *наибольшего значения*; 6) деля ds/dt на s_0 и получая чрез то определитель (модуль) расширения k, получается minimum около H^2SO^4 и $H^2SO^44H^2O$, а maximum при $H^2SO^4H^2O$ — для всех t.

Производная ds/dt между 95 и 100% проходит чрез 0, т.-е. уд. вес достигает наибольшего значения около 98%. Это открыто было Кольраушем и подтверждено Шертелем, Пиккерингом и др.

Вопрос об уд. весе смеси серной кислоты с водою за последние годы (1897—1904) подвергся подробной разработке в Берлинском нормальном учреждении для мер и весов (Normal-Eichungs-Kommission) и в результате I. Domke und W. Bein, исследовав 22 смеси (примерно чрез 5% от H^2SO^4 до H^2O) по отношению удельного веса и процентного содержания (p) H^2SO^4 и 11 смесей по отношении к изменению плотности с температурою, от 0° до 15° и от 15° до 50° (около 0°, 5°, 10°, 15°, 26°, 38° и 50°), дали следующую таблицу (даем ее в сильно сокращенном виде), которую ныне должно считать наиболее достойною доверия. В ней уд. вес воды при 15° принят за 10 000 и даны числа для 0°, 15°, 30° и 50°.

% H^2SO^4	0°	15°	30°	50°
0	10007,7	10000,0	9965,4	9889,5
5	10372,8	10340,6	10290,2	10201,3
10	10743,9	10690,3	10626,7	10526,4
20	11519,9	11433,5	11345,1	11224,2
30	12337,0	12230,8	12125,9	11987,9
40	13190,1	13076,7	12964,6	12816,9
50	14121,9	14002,1	13884,5	13731,0
60	15167,6	15037,4	14910,9	14747,6
70	16306,8	16165,1	16028,0	15852,1
80	17497,0	17338,6	17184,7	16985,4
90	18377,1	18213,5	18053,2	17844,8
95	18559,8	18404,0	18252,0	18055,3
100	18533,0	18372,9	18220,5	18028,8

Эти данные, будучи получены и затем сличены с соблюдением всевозможных предосторожностей и совершенно независимые от определений других наблюдателей того же предмета, в сущности утверждают то, что выше изложено в отношении

к растворам серной кислоты, показывая, что, изучая свойства водных растворов данного вещества, можно получить понятие о соединениях, образуемых им с водою, что здесь явно подтверждается над отдельным существованием и кристаллизациею гидратов, особенно же $H^2SO^4H^2O$.

Данные числа для уд. веса чистой серной кислоты и ее соединений с водою приложимы и к обычной серной кислоте, при том условии, чтобы не было иных подмесей кроме воды, чему в достаточной мере (для обычной степени точности) удовлетворяет заводская серная кислота, которой уд. вес обыкновенно выражают градусами ареометра Боме. Заметим, что при 15°:

Уд. вес	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8
Град. Боме . . .	0	13	24	33,3	41,2	48,1	54,1	59,5	64,2

66° Боме (самая крепкая заводская серная кислота или купоросное масло) отвечает уд. весу 1,84. Само собою разумеется, что, пользуясь 2-ю таблицею (по способам интерполирования), можно узнать уд. вес при данной температуре (от 0° до 30°) для всякого процентного содержания H^2SO^4, а следовательно, и обратно: по уд. весу узнать % H^2SO^4.

Существуют ли или нет при других гидратах (например, $H^2SO^4H^2O$ и $H^2SO^44H^2O$), как при H^2SO^4, подобные же (хотя бы и малые) разрывы (скачки) сплошности производной ds/dp, ныне, при недостатке точных данных, сказать нельзя. В своем исследовании (1887) этого предмета я допускаю их предположительно и исключительно опираюсь на существование несомненного разрыва производной при H^2SO^4, руководясь наблюдениями К. Винклера над уд. весами дымящей серной кислоты.

В 1887 г., изучая совокупность наблюдений, известных в то время для температуры 0°, я дал полную схему изменения производной ds/dp при 0°. И тогда (1887 г.). я не придавал этой схеме абсолютного значения, а ныне, после того, как явились два ряда новых определений (Лунге и Пиккеринга в 1890 г.), во многом между собою очень несогласных, я считаю полезным совершенно ясно сказать, что определения Лунге и Пиккеринга не увеличили точности сведений об изменении уд. веса растворов серной кислоты, и что предмет этот заслуживает новой тщательной разработки, потому что касается передового в нашей науке вопроса о растворах и вводит в него особый прием — изучения дифференциальных изменений в свойстве, столь просто наблюдаемом, — как уд. вес жидкости.

H. Crompton (1888) в гальванопроводности растворов серной кислоты, Тамман в упругости паров, а Курилов (1891) в образовании перекиси водорода при электролизе растворов серной кислоты нашли соответствие с гидратами, указываемыми, судя по предыдущему, изучением удельного веса. Но все же весь вопрос так сложен и опытные данные еще так не полны, что ни число, ни точный состав многих гидратов нельзя считать окончательно установленными.

[545] Клетчатка, например, неклееная бумага или миткаль, очень крепкою серною кислотою прямо растворяются; при разбавлении ее около $^1/_2$ об. воды превращаются (если действие непродолжительно) в растительный пергамент (доп. 49), а при действии слабых растворов серной кислоты клетчатка превращается в гидроцеллюлозу, при чем волокна лишаются связности и становятся хрупкими. При продолжительном действии крепкая серная кислота обугливает клетчатку, слабая же переводит в глюкозу. Если серная кислота хранится в открытом сосуде, то в нее попадает органическая пыль, носящаяся в воздухе, и оттого серная кислота чернеет, обугливая органические вещества пыли. Если сохранять серную кислоту в склянке, закупоренной обыкновенной пробкой, то нередко ее куски попадают в кислоту, и она тоже чернеет. Очевидно из предыдущего, что серная кислота должна действовать, как сильный яд, когда она содержит мало воды; в очень же разбавленном состоянии она употребляется иногда как удобрительное средство для растений и как составная часть некоторых лекарств.

Таково же по существу действие нагретой серной кислоты на органические азотистые соединения, что применено в способе Кьельдаля (стр. 98). Когда H^2SO^4 действует окислительно, очевидно, образуется SO^2. Действие серной кислоты на спирты совершенно сходно с действием щелочи, потому что спирты, подобно щелочам, реагируют с кислотами: частица спирта с частицею серной кислоты выде-

ляет воду и дает *кислый* эфир, то-есть, происходит эфирное соединение, соответствующее кислым солям. Так, например, при действии на обыкновенный спирт C^2H^5OH серная кислота H^2SO^4 дает воду и так называемую серновинную кислоту $C^2H^5HSO^4$, то-есть серную кислоту, в которой 1 пай водорода замещен остатком этилового спирта или, что все одно и то же, в спирте водород замещается остатком (сульфоксилом) серной кислоты: $C^2H^5OSO^2(OH)$.

[546] Вебер (1884) получил для K, Rb, Cs, Tl ряд солей $R^2O8SO^3nH^2O$.

По отношению к серной кислоте Дитт (1890) делит все металлы на две группы: к первой принадлежат — серебро, ртуть, медь, свинец и висмут, на которые действует только концентрированная и нагретая кислота. При этом без всяких побочных реакций выделяется сернистый ангидрид. Ко второй группе относятся марганец, никкель, кобальт, железо, цинк, кадмий, алюминий, олово, таллий и щелочные металлы. Они реагируют с серной кислотой при всякой температуре и концентрации: при низкой температуре выделяется водород, при высшей (и при значительной концентрации) одновременно с водородом и сернистый ангидрид.

[547] Заметим разность сульфокислот от серноспиртовых кислот (доп. 545): первые трудно дают обратно серную кислоту, вторые легко. Так, серновинная кислота, нагретая с избытком воды, дает обратно спирт и серную кислоту. Это станет понятно из следующего представления. Оба эти рода кислот происходят чрез замену водорода одноэквивалентным остатком серной кислоты SO^3H, но при образовании сернокислот он заменяет водород водяного остатка, находящегося в спирте, тогда как при образовании сульфокислот HSO^3 заменяет водород углеродистого водорода. Это различие ясно проявляется в существовании двух кислот состава $SO^4C^2H^6$. Одна из них есть вышеупомянутая серновинная кислота, или спирт C^2H^5OH, в котором водород водяного остатка заменен сульфоксилом $=C^2H^5OSO^3H$, а другая представляет спирт, в котором пай водорода в этиле C^2H^5 замещен сульфоксилом, т. е. $= C^2H^4(SO^3H)OH$. Эта последняя называется исетионовою кислотою. Она прочнее серновинной. Подробности, касающиеся этих интересных соединений, должно искать в органической химии, но считаю необходимым обратить внимание на один из общих способов образования подобных кислот. Сернистощелочные соли, например, K^2SO^3, при нагревании с галоидными продуктами металепсии, дают галоидную соль и соль сульфокислоты. Так, болотному газу CH^4 отвечает CH^3J, он с раствором K^2SO^3 при 100° дает KJ и CH^3SO^3K, то-есть соль сульфокислоты. Это показывает, что сульфокислоты также могут быть относимы к сернистой кислоте, потому что между серною и сернистою кислотою существует связь, которая выразится проще всего тем, что в серной кислоте сульфоксил соединен с OH, а в сернистой кислоте с H, так как $H^2SO^3 = H(HSO^3)$.

[548] Шене получил соединения перекиси бария с перекисью водорода. Если BaO^2 растворить в холодной соляной (или уксусной) кислоте или прямо взять раствор перекиси водорода и прибавлять к раствору едкого барита, то осаждается чистый гидрат, который имеет состав BaO^28H^2O (считают иногда состав BaO^26H^2O). Это наблюдал еще Тенар. Проф. Шене показал, что если перекись водорода будет в избытке, то осаждается кристаллическое соединение обеих перекисей $BaO^2H^2O^2$. Таким образом BaO^2 соединяется как с H^2O, так и с H^2O^2. Это очень важно заметить для понимания состава других перекисей.

Безводная **перекись серы** S^2O^7 получается при продолжительном (8—10 часов) действии тихого разряда значительного напряжения (в приборе, подобном изображенному на 72 стр.) на смесь кислорода с сернистым газом или с парами серного ангидрида. Получается S^2O^7 в виде жидких капель или, после охлаждения до 0°, в форме длинных призматических кристаллов, напоминающих видом серный ангидрид. Безводная S^2O^7 (как и водная) долго не сохраняется, выделяет кислород и SO^3. Прямой опыт с измерением объемов SO^2 и O^2 приводит к формуле S^2O^7. Это вещество растворимо в воде и тогда дает надсерную кислоту $S^2O^7H^2O=S^2H^2O^8$.

Чтобы ясно видеть возможность перекисной формы для кислот, должно упомянуть о том, что Броди давно получил так называемую **перекись ацетила** $(C^2H^3O)^2O^2$, действуя окисью ацетила $(C^2H^3O)^2O$, то-есть уксусным ангидридом, на перекись бария. Известен и ей соответственный гидрат. Давно известна подобная высшая степень окисления хрома Cr^2O^7.

Когда действию гальванического тока подвергается кислота $SH^2O^46H^2O$, сперва образуется лишь надсерная кислота, а потом, когда концентрация около положитель-

ного полюса дойдет до $SH^2O^4 3H^2O$, начинает образовываться смесь перекиси водорода и $H^2S^2O^8$. Между количеством этих веществ наступает, наконец, равновесие, отвечающее пропорции S^2O^7 на $2H^2O^2$, что отвечает как бы новому соединению. Но признать его нельзя, потому что перекись серы можно легко отличить в растворе от перекиси водорода тем, что первая не действует на кислый раствор марганцовокалиевой соли, а перекись водорода с ним выделяет кислород как свой, так и марганцовой кислоты, превращая ее в закись марганца, что дает возможность определить относительные количества S^2O^7 и H^2O^2. Общее же их свойство выделять из кислого раствора иодистого калия иод позволяет определить сумму деятельного кислорода в них обеих. Эльбс (1895) по опыту нашел, что при электролизе более всего образуется $H^2S^2O^8$, когда взятая серная кислота уд. веса от 1,35 до 1,5, т.-е. в гидратах от $+ 7H^2O$ до $+ 3H^2O$.

Более подробно образование надсернокислых солей изучил Маршаль (1891). Он подвергал насыщенный раствор кислой сернокалиевой соли электролизу током в 3—$3^1/_2$ ампера; перед электролизом к жидкости, окружающей отрицательный полюс, прибавляется разведенная серная кислота, и во время процесса раствор на аноде охлаждается. Электролиз длился без перерыва в течение двух дней, и при этом на аноде выделялся кристаллический осадок. Во избежание разложения последний фильтруется не чрез бумагу, а чрез платиновую пластинку с отверстиями и высушивается на пористых пластинках. Маточный раствор с прибавленным свежим раствором кислой сернокалиевой соли вновь подвергается электролизу, и вновь отделяются образовавшиеся кристаллы и т. д. Полученную соль можно перекристаллизовать, для чего ее вносят в горячую воду и быстро охлаждают после фильтрования, при чем происходит незначительное ее разложение. Состав соли определяется, с одной стороны, чрез прокаливание до образования сернокалиевой соли, а с другой — титрованием действующего кислорода хамелеоном, при чем состав этот оказался отвечающим соли надсерной кислоты $K^2S^2O^8$. Раствор соли реагирует нейтрально, с солями других металлов осадков не дает. $K^2S^2O^8$ представляется наиболее нерастворимою из солей надсерной кислоты. С азотнокислым серебром образуется соль, при действии воды дающая перекись серебра по уравнению: $Ag^2S^2O^8 + 2H^2O = Ag^2O^2 + 2H^2SO^4$. Сощелочным раствором солей окиси меди (фелинговою жидкостью) образуется красный осадок перекиси меди. Марганцовые и кобальтовые соли дают осадки MnO^2 и Co^2O^3. Закисная соль железа окисляется быстро; иодистый калий при обыкновенной температуре медленно выделяет иод. Все эти реакции показывают сильную окислительную способность $K^2S^2O^8$. Окисляя в присутствии воды, она дает в остатке $KHSO^4$. Разложение сухой соли начинается при 100° и не оканчивается даже при 250°. Свежеприготовленная соль не обладает запахом, но оставленная в закрытой колбе развивает особый запах, отличный от озона. Способом, подобным приведенному, получается и аммиачная соль $(NH^4)^2S^2O^8$. Она растворяется в количестве 58 частей на 100 весовых частей воды. Разложением аммиачной соли гидратом окиси бария получается баритовая соль надсерной кислоты $BaS^2O^8 4H^2O$; 100 ч. воды растворяют при 0° 52,2 ч. водной соли. Кристаллы не расплываются на воздухе и разлагаются в течение нескольких дней. Растворы чистой соли при обыкновенной температуре разлагаются медленно. Для полного разложения этой соли должно кипятить раствор продолжительное время. Алкоголь растворяет твердую соль, но из раствора выделяется не безводная соль, а гидрат с 1 ч. воды $BaS^2O^8H^2O$, растворимый в воде; в абсолютном алкоголе последняя соль нерастворима. Твердая надсернобариевая соль разлагается уже при слабом нагревании: при обработке соли серной кислотой получается раствор свободной кислоты, который может служить для приготовления других солей. Из него получена свинцовая соль PbS^2O^8, кристаллизующаяся с двумя или тремя частицами воды. Растворимая в воде, она расплывается на воздухе и со щелочами дает осадок гидрата окиси, который быстро окисляется в двуокись.

Траубе, до работы Маршаля, полагал, что при электролизе растворов серной кислоты получается не S^2O^7, а окисел состава SO^4. Повторив прежние исследования (1892), Траубе считает весьма вероятным, что соли, полученные Маршалем, отвечают кислоте $H^2SO^4 + SO^4$, т.-е. что безразличный окисел SO^4 обладает способностью присоединяться к серной кислоте и давать особые солеобразные соединения. Траубе однако стал сильно сомневаться в верности такого заключения, но оно потом (1901) легло в основание заключения Baeyer und Villiger, признавших

самостоятельность особой кислоты $H^2SO^5 = H^2O + SO^4$. Немного ранее (1900) Lowry and West, исследуя тот же продукт, пришли к заключению, что перекись водорода дает три степени соединения: $H^2O^2 + 1$ или 2 или $4SO^3$. Первая степень есть H^2SO^5, которую только-что упомянули, вторая $H^2S^2O^8$ общепринятая, а третью $H^2S^4O^{13}$ авторы считают образующеюся при электролизе. Вопрос этот еще нельзя считать окончательно решенным. Кислоту состава $H^2SO^5 = H^2O^2SO^3$ называют «реактивом или кислотою Каро (Caro)». Он получил ее чрез смешение $K^2S^2O^8$ со слабою серною кислотою; такая кислота сильно окисляет, переводит анилин в нитробензол и т. п. Если представить, что $H^2S^2O^8$ соединяется с H^2O^2, образующеюся из той же надсерной кислоты, то можно понять и появление H^2SO^5, потому что $2H^2SO^5 = H^2S^2O^8 + H^2O^2$. Вопросы, сюда относящиеся, подлежат разработке. Кислоте Каро иногда приписывается состав $H^2S^2O^9$. Она получается при действии H^2SO^4 на мелко раздробленную $K^2S^2O^8$ при охлаждении смесью льда и соли.

Если один из тех воображаемых ионов, который является при разложении серной кислоты действием гальванического тока, а именно на положительном полюсе, считать за HSO^4 (а другой H), то надсерная кислота представляет соединение — частицу, составленную из этих ионов, которые лучше и проще понимаются по закону замещения.

Если это верно, то должно ждать следующих перекисных гидратов: для фосфорной кислоты $(H^2PO^4)^2 = H^4P^2O^8 = 2H^2O + 2PO^3$, для углекислоты $(HCO^3)^2 = H^2C^2O^6 = H^2O + C^2O^5$, для свинца истинная перекись будет также Pb^2O^5 и т. п. Эти перекисные формы, судя по примеру перекиси бария, вероятно, будут соединяться между собою. Для выяснения перекисей мне кажутся особо поучительными соединения, полученные Fairley для урана. При действии в кислом растворе перекиси водорода на окись урана UO^3 происходит перекись $UO^4 4H^2O$, но если действовать перекисью водорода на окись урана в присутствии едкого натра, то от спирта осаждается кристаллическое соединение, содержащее $Na^4UO^8 4H^2O$; оно, вероятно, есть соединение перекисей натрия Na^2O^2 и урана UO^4. Весьма возможно, что первая перекись $UO^4 4H^2O$ содержит элементы перекиси водорода и перекиси состава U^2O^7 или даже $U(OH)^6H^2O^2$. Так и в другом случае, например, перекисная форма олова (стр. 300) содержит $Sn^2O^5H^2O^2$. Меликов и Писаржевский (1898) оправдали состав UO^4. Химия перекисей ныне разрабатывается многими химиками, а в 1902 г. Л. Писаржевский в сочинении «Перекиси и надкислоты» (Одесса, 1902) собрал важнейшие сведения об этом интереснейшем предмете, который продолжают разрабатывать многие.

Zeitschrift für Chemie, 8 Jahrg., Neue Folge, Bd. 1, S. 257—264. Ueber die Verbindung des Weingeistes und Wasser.

О СОЕДИНЕНИИ СПИРТА С ВОДОЮ

Статья является рефератом сочинения „Рассуждение о соединениях спирта с водой", помещенным Ф. Бейльштейном, проф. Технологического Института, где Д. И. проводил свое исследование.

Можно думать, что этот реферат был просмотрен Д. И., что видно из появления в нем фраз, не имеющихся в самой диссертации, например:

«В виду того, что здесь идет дело о точном определении удельного веса, я счел необходимым ввести изменения и улучшения в существующие методы. Затем постарался найти все ошибки наблюдения, вычислить пределы ошибок в конечных результатах. Следовало принимать во внимание лишь наблюдения, лежащие в пределах этих ошибок. Согласно этим требованиям проверить и оценить уже существующие наблюдения».

Реферат непривычно велик для «Zeitschrift für Chemie» и приводит все основные мысли и данные Д. И. (*В. К.*).

Редактор *Е. Д. Волова.* Корректор *Р. С. Шпиро.* Техред *Б. П. Спиро.*

Сдано в набор 10/IX 1935 г. Подписано к печ. с матриц 1/X 1936 г.
Формат бумаги 62 × 94 Количество бум. листов 16
Автор. лист. 40 Колич. печ. зн. в 1 бум. л. 10 100.
Леноблгорлит № 65. Заказ № 595. Тираж 3 000 экз.

3-я тип ОНТИ. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ

СОЧИНЕНИЯ, т. IV

ОНТИ, Химтеорет, Ленинград, 1937

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	*Строка*	*Напечатано*	*Следует читать*
28	3 снизу	Mémoire sru	Mémoire sur
33	6 „	емкость до 0 делений 6,256 куб. сант.	емкость до 0 делений 6,256 куб. сант.)
33	5 „	емкость одного	(емкость одного
70	1 сверху	воздуаха	воздуха
75	6 снизу	или двух	(или двух)
127	13 сверху	Так как, при p = 100.S	Так как, при p = 100,S
140	15 „	все проценты изменены	все проценты
146	18 снизу	при $t = 15 \cdot S_t = S_{15}$	при $t = 15$, $S_t = S_{15}$
152	1 сверху	О соединении спирта	О соединении спирта
153	22 „	соли и окристаллиза-ционной воде	соли и о кристаллиза-ционной воде
153	14 снизу	Номера приведенных в текстс	Номера приведенных в тексте
254	8 „	Назовем чрез ∂ (C), ∂ (Д).	Назовем чрез ∂ (C), ∂ (D),