АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ

СОЧИНЕНИЯ

т. V

Под общей редакцией академика В. Г. Хлопина
Куратор тома проф. В. Я. Курбатов

1947
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
ЛЕНИНГРАД МОСКВА

D Mendulief

ЖИДКОСТИ

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

От редакции 3
О молекулярном сцеплении некоторых органических жидкостей. 5
Частичное сцепление некоторых жидких органических соединений . . . 18
Заметка о расширении гомологичных жидкостей 33
О сцеплении некоторых жидкостей и значении молекулярного сцепления при химическом взаимодействии тел. 37
О сцеплении некоторых жидкостей и об отношении частичного сцепления к химическим реакциям. 40
О расширении жидкостей от нагревания выше температур кипения. . . 56
Выписки из 1-го издания „Основ химии". 65
Глава I. Вещества и явления, изучаемые химией 65
Глава III. О воде в природе и ее физических свойствах. 85
Глава IV. О соединениях воды и особенно о растворах. 98
Глава XII. Аммиак или азотистый водород NH^3. 104
Глава XIV. Законы объемных отношений, понятие о пае и частице 105
Замечания по поводу работы Эндрьюса над сжимаемостью углекислоты . 107
Формула для расширения ртути. 113
О новом устройстве дифференциального термометра 114
Об новом чувствительном дифференциальном термометре 115
О расширении ртути по опытам Реньо. 116
Расширение жидкостей. 137
Об отношении модуля расширения к температуре абсолютного кипения жидкостей 146
О расширении жидкостей в связи с их температурою абсолютного кипения 149
Еще о расширении жидкостей. 157
Изменение плотности воды при нагревании. 172
Вода. 205
Вода сточная. 227

Стр.

Выпаривание 234

О изменении удельного веса воды при нагревании от 0° до 30° 251

Еще об изменении удельного веса воды 264

Колебания при истечении 267

Выписки из 7-го издания „Основ химии" 271

Глава I. Свойства воды . . . . . —

Глава II. Критические явления 289

Глава V. Жидкий воздух 299

Глава VI. Жидкий аммиак 303

Глава VIII. Вязкость жидкостей 307

Глава XIV. Теплоемкость жидкостей 308

Глава XX. Мягкая сера 309

ОТ РЕДАКЦИИ

Дмитрий Иванович Менделеев в области учения о жидкостях первый указал на неизбежность наличия для каждой жидкости „температуры абсолютного кипения", которую сейчас называют „критической температурой". Для некоторых жидкостей он правильно предвычислил ее величину из изменения поверхностного натяжения с температурой. Он указал на необходимость связи между химическими свойствами и величиной поверхностного натяжения. Для нахождения математических формул зависимости объема воды и ртути от температуры им проведен ряд исследований.

В связи с недостатком данных для расширения жидкостей выше температуры кипения Дмитрий Иванович исследовал ход расширения некоторых жидкостей выше температуры кипения. Он интересовался не только зависимостью объемов от температуры, но и самими объемами, что проявлялось как в его диссертации „Удельные объемы" (Соч., т. I, стр. 139—311), так и в его статье „О связи некоторых физических тел с их химическими реакциями" (Соч., т. I, стр. 325—347). В этой последней статье приведены данные для ряда жидкостей.

В настоящем томе содержатся, кроме вышеуказанных материалов, выписки из „Основ химии" и статьи о воде из „Энциклопедического словаря" Брокгауза—Ефрона.

Перед рядом работ, о которых Дмитрий Иванович писал в „Списке моих сочинений, помещенных в этом и следующих томах", даны выписки из этого списка („Литературное наследство", 1939). „Нумера, подчеркнутые и стоящие слева,[1] относятся к тем статьям, которые я считаю настолько самостоятельными, что могу признать их своими. Два и три раза подчеркнуто то, что я считаю более важным".

Списокъ

многихъ чудесныхъ помѣщенныхъ во этомъ и слѣдующемъ листахъ.

Примѣръ надѣрнутыхъ и сто дней сидѣвшихъ (x) 10 индѣйскихъ къ пенно стоявшихъ, которыхъ я сейчасъ настоявъ самостоятельными, тамъ могу представить Очень. Два и трое разъ надѣрнуто что и я сдѣлалъ бывалъ.

Февр. 1842 г. Д. Менделеевъ.

Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences, t. L, Paris, 1860, 52—54.
Перевод В. Курбатова.

О МОЛЕКУЛЯРНОМ СЦЕПЛЕНИИ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Сцепление смачивающих жидкостей выражается формулою

$$2F = a^2 dg,^1$$

где dg—удельный вес жидкости и a^2—капиллярная постоянная, т. е. величина постоянная, входящая в каждое уравнение капиллярности и зависящая только от природы жидкости и температуры. Эту постоянную можно определить разными приемами. Так, зная вес p в граммах, необходимый для разрыва сцепления жидкости к большому горизонтальному диску с радиусом в 1мм, выводят из формулы Лапласа:

$$p = \pi dg\left(l^2 \sqrt{2\,\frac{a^2}{100}} - \frac{a^2}{100}\,\frac{l}{3}\right)$$

величину

$$a^2 = 50\left(\frac{p}{\pi l^2 dg}\right)\left[1 + \frac{1}{3}\,\frac{p}{\pi l^2 dg} + \frac{5}{36}\left(\frac{p}{\pi l^2 dg}\right)^2 + \frac{7}{108}\left(\frac{p}{\pi l^2 dg}\right)^3 + \cdots\right].$$

Можно еще проще определить величину a^2, наблюдая высоту h мм от нижней точки мениска в капилляре радиуса r мм:

$$h = \frac{3a^4}{3a^2 r + r^3},^2$$

откуда

$$a^2 = r\left(h + \frac{r}{3} - \frac{r^3}{9h} + \frac{2r^3}{27h^2} - \frac{5r^4}{81h^3} + \cdots\right).$$

Обозначая через $2F$ сцепление жидкости, можно выразить молекулярное сцепление C формулою

$$C = 2FP = Pa^2 dg,$$

где P—вес химической молекулы.

---

[1] Ed. Desains. Ann. de chim. et de phys. (3) LI, 396.
[2] Там же, стр. 401.

Я сделал ряд опытов для определения величин C, и в первых исследованиях были изучены некоторые органические жидкости определенного состава. В наблюдениях над капиллярностью этих жидкостей я применял способ Гей-Люссака. Одновременно я определял удельный вес каждой жидкости, принимая удельный вес воды при 4° равным 1 или при 0° равным 0.99988.[1]

В следующей таблице молекулярного сцепления различных жидкостей удельный вес приведен к 15° на основе данных Коппа или моих собственных опытов.

	Молекулярный вес	Уд. вес при 15°	Капиллярная постоянная	Молекулярное сцепление
Спирт метиловый CH^4O**	32	0.80652	6.016 при 15°.0	155.3
„ этиловый C^2H^6O	46	0.79580	5.944 при 15°.0	217.6
„ амидовый $C^5H^{12}O$	88	0.81417	6.006 при 15°.0	430.3
Кислота уксусная $C^2H^4O^2$	60	1.06069	5.576 при 15°.6	354.9
„ масляная $C^4H^8O^2$	88	0.96726	5.746 при 16°.0	489.1
„ валериановая $C^5H^{10}O^2$	102	0.95581	5.655 при 15°.5	551.3
Уксусно-этиловый эфир $C^4H^8O^2$	88	0.89813	5.684 при 10°.4	449.2
Масляно-этиловый эфир $C^6H^{12}O^2$	116	0.88938	5.727 при 14°.5	590.9
Муравьино-амиловый эфир $C^6H^{12}O^2$	116	0.88090	5.929 при 12°.1	605.8
Уксусно-амиловый эфир $C^7H^{14}O^2$	130	0.87623	5.959 при 10°.8	678.8
Масляно-амиловый эфир $C^9H^{18}O^2$	158	0.86825	6.037 при 11°.4	828.2
Валерьяно-амиловый эфир $C^{10}H^{20}O^2$	172	0.85957	6.050 при 12°.1	894.5
Бензальдегид C^7H^6O	106	1.05043	7.929 при 12°.3	882.9
Куминовый альдегид $C^{10}H^{12}O$	148	0.97507	7.526 при 12°.7	1086.1
Глицерин $C^3H^8O^3$	92	1.26355	10.765 при 13°.0	1251.4
Щавелево-этиловый эфир $C^6H^{10}O^4$	146	1.08239	6.147 при 10°.9	971.2
Уксусный ангидрид $C^4H^6O^3$	102	1.07925	6.121 при 12°.7	673.8
Молочная кислота $C^3H^6O^3$	90	1.24851	6.713 при 12°.8	754.3
Салициловая кислота $C^7H^6O^2$	122	1.17251	7.640 при 10°.1	1092.9
Гаультеровая кислота $C^8H^8O^3$	152	1.18453	6.945 при 11°.4	1250.1

** H = 1; O = 16; C = 12.

Из предыдущих данных следует, что:

a) Молекулярное сцепление гомологов растет при увеличении химической молекулы, так что $n \times 69$ (приблизительно) соответствует $n \cdot CH^2$.

b) Метамерные тела имеют приблизительно одинаковую величину молекулярного сцепления.

c) Число, выражающее молекулярное сцепление, не равно сумме молекулярных сцеплений элементов, потому что, напр., увеличение эквивалентов углерода то повышает, то понижает величину сцепления.

[1] Для калибрирования капиллярных трубок применялся микроскоп с длинным капиллярным винтом, изготовленный Сальероном; для измерения высот h я использовал катетометр Перро; наконец, удельный вес тел был определен аппаратами новой конструкции работы Гейсслера в Бонне.

d) **Капиллярная** постоянная не может быть выражена формулою

$$a^2 = const.p^{\mp m}.dg^{\mp n}.$$

Примечание. Для приведения наблюденного веса Q любого вещества к весу его же в пустоте нужно знать вес e_1 куб. сантиметра воздуха. Для этого я применяю каждый раз большой сосуд, для которого объем V и абсолютный вес S определены. Назовем S_1—вес сосуда в воздухе и через Δ—плотность разновесок, тогда

$$e_1 = \frac{S - S_1}{V - \frac{S_1}{\Delta}},$$

а приведенный вес тела равен

$$Q + \left(W - \frac{Q}{\Delta}\right)e_1,$$

где W—его объем. Именно при помощи этого приема введения поправки я определил удельный вес большинства тел, помещенных в таблице, и ошибка не превышает $\frac{1}{20000}$ числа.

Горный журнал, 1860 г., часть I, стр. 365—381. Химический журнал Н. Соколова и А. Энгельгардта, 1860, т. III, 81—97.

ЧАСТИЧНОЕ СЦЕПЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Волосные явления *прилипающих* жидкостей дают возможность судить об их относительном сцеплении (Synaphie Франкенгейма). Это положение, много раз уже высказанное, вытекает из изучения совокупности законов, которым подчиняются волосные явления. Припомним же главнейшие из этих законов, добытые или прямыми опытами, или приложением математического анализа к теории названных явлений.

a) Уже в половине XVII столетия ученым галилеевой школы было известно, что высоты жидкости в узких трубках обратно пропорциональны радиусам трубок.

Если чрез H обозначим высоту поднятой жидкости и чрез r радиус трубки, то по этому закону:

$$rH = a^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 1$$

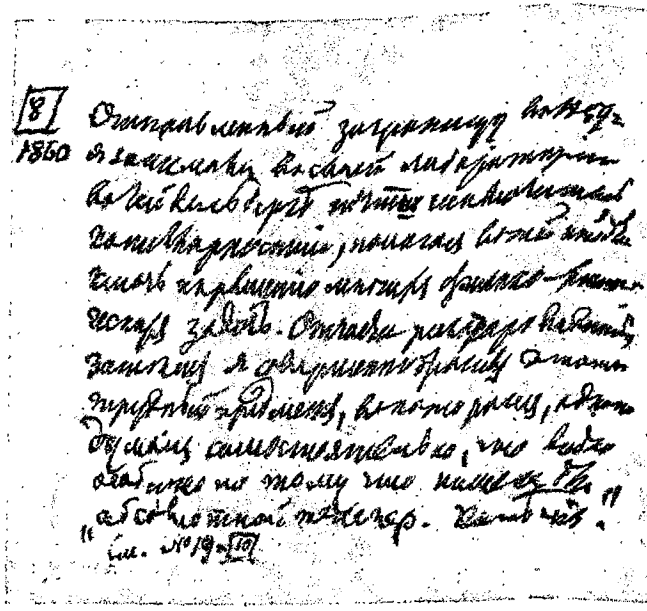
Чрез a^2 мы обозначаем ту постоянную величину, которою определяются все явления прилипания данной жидкости. Назовем ее коэфициентом сцепления или коэфициентом волосности. Она обозначается чрез a^2 у Пуассона и Десеня, $\frac{1}{\alpha}$ у Ляпляса, D и S у Франкенгейма и 2α у Давидова.[1]

b) Так как поверхность жидкости в капиллярной трубке образует мениск, то высота H цилиндрического столбца поднятой жидкости равна высоте (очевидно над уровнем жидкости в широком сосуде, в котором стоит трубка) h нижней части мениска $+\frac{k}{3}$ высоты цилиндра, равнообъемного с мениском

$$H = h + \frac{k}{3}.$$

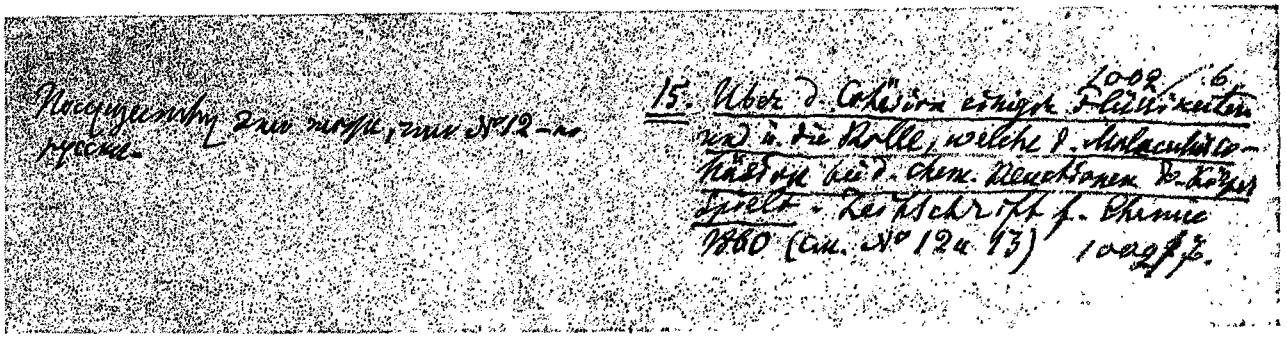
---

[1] Laplace. Mécanique céleste. 1806. Supplément au X livre.—Poisson. Nouvelle théorie de l'action capillaire. Paris, 1831.—M. L. Frankenheim. Die Lehre von der Cohäsion. Breslau, 1835.—Poggendorff's Annalen der Phys. und Chemie, 1847, LXXII, 177—А. Давидов. Теория капиллярных явлений. Москва, 1851.—Ed. Desains. Ann. de chim. et de phys. (3), 1857, LI, 385.



[8] Отправленный за границу в 1859 г.
1860 я занимался в своей лаборатории в Гейдельберге почти исключительно капиллярностью, полагая в ней найти ключ к решению многих физико-химических задач. Отчасти разочаровавшись затем я совершенно бросил этот трудный предмет, в котором, однако, думал самостоятельно, что видно особенно потому, что нашел для „абсолютной темпер[атуры] кипения". См. № 19 и [10].

12. Частичное сцепление некоторых жидких органических соединений. В Химическом Журнале Соколова и Энгельгардта, издававшемся при Горном журнале. 1860 или 1861 год. Свод того, что помещено далее (№ 13, 18 и др.), но здесь изложено более подробно. 1002/4


Посуществу это то же, что № 12 — по-русски.

15. Über d. Cohäsion einiger Flüssigkeiten und ü. die Rolle, welche d. Molecularcohäsion bei d. chem. Reactionen d. Körper spielt. Zeitschrift f. Chemie 1860 (см. № 12 и 13) 1002/7

[1860] По существу это то же, что № 12 по-русски.

15. Über d. Cohäsion einiger Flüssigkeiten und ü[ber] die Rolle, welche d. Molecularcohäsion bei d. chem. Reactionen d. Körper spielt. Zeitschrift f. Chemie 1860 (см. № 12 и 13) 1002/7

Здесь k означает высоту самого мениска (flèche de ménisque), т. е. расстояние от его верхних точек до плоскости, проходящей чрез низшую точку. Нетрудно доказать, что если верхняя поверхность мениска есть плоскость вращения полукруга или полуэллипса, то высота цилиндра, равнообъемного мениску, $=\frac{k}{3}$. В пределах наших ошибок наблюдения можно допустить, что при радиусе трубки, меньшем 0.6 мм, поверхность мениска есть полушар. Это первое приближение, найденное и теоретическим путем Ляплясом, показывает, что высота мениска k равна радиусу волосной трубки r. Потому:

$$H = h + \frac{r}{3} \text{ и } a^2 = r\left(h + \frac{r}{3}\right) \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{II}$$

Для трубок с большим радиусом это приближение недостаточно. Прямые измерения (Поррото, Гагена, Десеня и др.) показали, что чем больше r, тем более k отличается от r, а именно:

Радиус трубки:

r . . . . 0.620, 2.627, 4.039, 5.960, 7.83, 17.5 мм

Высота мениска воды, по Десеню:

k . . . . 0.589, 2.218, 3.024, 3.577, 3.858, 4.126 мм

Другие наблюдения показывают, что k зависит от a^2. Так при радиусе $=2.25$, по наблюдениям Вольфа:

$k = 1.955$ для воды при 18°, когда $a^2 = 14.82$
$k = 1.87$ „ „ „ 100°. „ $a^2 = 12.5$
$k = 1.80$ для эфира при 18°, „ $a^2 = 4.86$
$k = 1.60$ „ „ „ 100°, „ $a^2 = 2.7$

Мои наблюдения показали, что даже в трубке, которой $r = 0.490$, при 15° заметно различие в высотах мениска:

для воды . . . . . $k = 0.480$ и $a^2 = 14.90$
„ глицерина . . . . . $k = 0.478$ и $a^2 = 10.76$
„ амилевого алькоголя . . . $k = 0.470$ и $a^2 = 6.60$
„ эфира . . . . . $k = 0.466$ и $a^2 = 4.99$

Эту зависимость высоты мениска от r и a^2 для трубок, имеющих даже радиус в 4 мм, с достаточною точностью выражает формула, предложенная Десенем:

$$k = \frac{3a^2 r}{3a^2 + r^2}.$$

По этой формуле видно, что с увеличением a^2 возрастает и k, что при $a^2 = 0$ и $k = 0$, что и показали опыты, о которых мы будем вскоре говорить. Эта формула показывает также, что k

всегда меньше r, каково бы ни было a^2, потому что $\frac{k}{r}$ есть всегда правильная дробь $=\frac{3a^2}{3a^2+r^2}$. Она удовлетворяет и тому, что при уменьшении r мало по малу k приближается к r, т. е. $\frac{k}{r}$ к 1. Принимая эту формулу для k, имеем, что:

$$H=h+\frac{a^2r}{3a^2+r^2} \text{ и } a^2=r\left(h+\frac{a^2r}{3a^2+r^2}\right).$$

На основании ее выводим, что

$$a^4-rh\cdot a^2=\frac{r^3h}{3},$$

$$a^2=\frac{rh}{2}+\sqrt{\frac{r^2h^2}{4}+\frac{r^3h}{3}}=r\left(\frac{h}{2}+\sqrt{\frac{h^2}{4}+\frac{rh}{3}}\right)$$

или, разлагая в строку:

$$a^2=r\left[h+\frac{r}{3}-\frac{r}{9}\left(\frac{r}{h}\right)+\frac{2r}{27}\left(\frac{r}{h}\right)^2-\frac{5r}{81}\left(\frac{r}{h}\right)^3+\cdots\right] \quad \text{III}$$

Эта строка будет сходящеюся, если h больше r. Преимущества этой формулы пред I и II столь очевидны, что мы и употребляли ее во всех тех случаях, когда точность наблюдения превышала точность формулы II. Должно заметить, что формулы I и II представляют только первые члены строки III.

c) Высота жидкости в волосной трубке зависит от радиуса трубки только в том месте, где находится мениск, как показали еще наблюдения прошлого столетия. Эта высота не зависит ни от длины трубки, ни от атмосферного давления.

d) Коэфициент сцепления (и удельный вес) служит к определению того веса, который необходим для разрыва жидкого столбца данного диаметра. Всем известно, что если горизонтальную пластинку (радиуса l мм) смочить жидкостью и положить на поверхность жидкости, то нужно употребить для отрыва пластинки силу, равную некоторому весу (p мг).

Для измерения этого веса пластинку прикрепляют к одному плечу весов, а разрыв производят, прибавляя мало по малу тяжесть на чашку другого плеча весов. При этих опытах в самом деле определяется сила, необходимая для разрыва жидкого столбца, а не сила, необходимая для отрыва твердого тела от жидкости, потому что и после отрыва пластинка остается смоченною. Если это так, то очевидно, что материал пластинки не имеет влияния на p. И действительно, опыты Дамура (1780 г.) и Ге-Люсака показали, что деревянные, медные, стеклянные и др. пластинки (доски) равного радиуса отрываются с равною силою от одной и той же жидкости. Уже это одно обстоятельство

показывает, что мы можем определить относительную силу сцепления жидкостей на основании опытов подобного рода. Но эти опыты, несмотря на кажущуюся простоту и точность, представляют в действительности много затруднений, до сих пор не побежденных, а потому останавливаются обыкновенно на опытах в капиллярных трубках, определяют a^2 и по нему уже находят вес p. Лаплас дал формулу, по которой видна зависимость p мг от l мм, от a^2 (квадратные миллиметры) и от удельного веса жидкости dg (=весу в миллиграммах одного кубического миллиметра жидкости).

$$p=\pi\cdot dg\left(l^2\sqrt{2a^2}-\frac{a^2 l}{3}\right).$$

Опыты Ге-Люсака подтвердили справедливость этой формулы, приложимой, впрочем, только по тем случаям, когда l гораздо больше a^2. Так, по его опытам, при 8°.5, a^2 для воды =15.131. Для отрыва же пластинки радиуса l=59.183 мм при 8°.5 потребовался вес p=59 400 мг. Вычисляя p по формуле Ляпляса и принимая dg=0.99980 и π=3.1416, получаем, что p=59582. Разность между вычисленною и наблюденною величиною p около 3/1000 величины p. По наблюдению веса p легко, значит, определить и a^2. Из формулы Ляпляса выводим:

$$a^2-3\cdot\sqrt{2}\cdot l\cdot a+\frac{3p}{l\cdot\pi\cdot dg}=0.$$

$$a^2=9l^2-\frac{3p}{\pi\cdot dg\cdot l}-3l\sqrt{9l^2-\frac{6p}{\pi\cdot dg\cdot l}}.$$

$$a^2=\frac{1}{2}\left(\frac{p}{\pi\cdot l^2\cdot dg}\right)^2\left|1+\frac{1}{3}\left(\frac{p}{\pi\cdot l^3\cdot dg}\right)+\frac{5}{36}\left(\frac{p}{\pi\cdot l^3\cdot dg}\right)^2+\right.$$

$$\left.+\frac{7}{108}\left(\frac{p}{\pi\cdot l^3\cdot dg}\right)^3+\ldots\ldots\right| \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{IV}$$

Так, по наблюдениям Ге-Люсака, p=59 400, l=59.183 и dg=0.99980, откуда вычисляем, что a^2=15.037. Это число отличается от 15.191 только 6/1000 величины a^2. Следовательно, коэфициент сцепления a^2 можно определить как из наблюдения высот жидкости в волосных трубках, так и из силы, необходимой для разрыва жидкости. Его можно определить также и из наблюдения других явлений, например: высоты жидкости у смоченной вертикальной пластинки, из веса или объема капель, медленно образующихся на конце тонкой трубки є толстыми

стенками, и. т. д. Но теория многих из этих явлений еще мало развита или же наблюдения очень затруднительны, а потому не станем говорить о них подробнее.

е) Все упомянутые явления происходят по тем законам, о которых мы упомянули, только тогда, когда жидкость вполне смачивает твердое тело. Не все жидкости одинаково способны к этому. Вода, например, гораздо труднее смачивает стекло, чем эфиры. Если на стекло налить немного воды, она образует плоскую каплю, но не расплывается по стеклу в такой мере, как большая часть эфиров. Ртуть так вовсе не смачивает стекла. Это замечание весьма важно как для практики, так и для понимания сущности описываемых явлений. Для практики оно важно потому, что, наблюдая явления в нехорошо смоченных сосудах, мы получаем данные, весьма разноречащие между собою, а следовательно, исчезает законность, существующая между этими явлениями. Этим объясняются многие из неудачных опытов с волосностью. Для теории это замечание имеет следущее значение. Если твердый предмет облечен жидкостью, то, значит, все наблюдаемое явление зависит от действия жидких частиц на жидкие, а не от действия, происходящего между твердым телом и жидким. В самом деле, здесь реагируют частичные силы, сфера действия которых распространяется только на столь незначительное пространство, что в сравнении с ним измеримые для нас пространства бесконечно велики, и если уже твердое тело облечено жидкостью, то те части ее, которые удалены на заметное пространство от края твердого тела, находятся уже вне сферы действия этого тела, на них действуют только ближайшие части жидкости. Это доказывается многими соображениями. Уже то, что вес p (при отрыве пластинок) не зависит от природы твердого тела, может быть ясным наведением для этого. Десень в работе, выше цитированной, показал, что зависимость между высотою h воды в капиллярных трубках и радиусом r трубок одинакова как для трубок, имеющих радиус в 4.639 мм, так и для трубок, для которых r=0.620 и даже 0.074. Вот его числа. Все наблюдения переведены к 8°.5, когда a^2 по наблюдениям Ге-Люсака=15.13, а по Десеню a^2=15.11 (различие обоих чисел находится в пределах ошибок наблюдения). По наблюдениям Десеня:

в трубке, которой	$r = 4.639$, $h = 2.161$	Вычисляя
„ „ „	$r = 2.627$, $h = 4.998$	
„ „ „	$r = 0.620$, $h = 24.140$	
„ „ „	$r = 0.074$[1], $h = 206.969$	

[1] Эта трубка была немного коническая и эллиптическая, следовательно, в формулу для зависимости a^2, h и r надо ввести некоторые поправки, указанные в статье Десеня. Так мы и нашли оба последние числа для этой трубки.

$$\text{по формуле } h = \frac{3a^4}{3a^2r+r^3} \begin{cases} a^2 = 15.13, & a^2 = 15.11 \\ h = 2.212, & h = 2.209 \\ h = 4.999, & h = 4.992 \\ h = 24.198, & h = 24.166 \\ h = 205.180, & h = 204.908 \end{cases}$$

Разность между наблюденными и вычисленными высотами h находится в пределах ошибок наблюдений, об определении которых мы будем говорить далее. Из этого следует именно то, что говорит Десень (стр. 406): „le rayon d'activité moléculaire est encore tout à fait négligeable devant une longueur de 0.074 mm". В самом деле, если бы сфера действия стенок распространялась даже на 0.005 мм, то тогда при радиусе в 0.074 высота была бы заметно больше наблюденной и вычисленной. А если сфера действия твердого тела так незначительна, то спрашивается, какие же силы заставляют подыматься жидкость в узких трубках? Очевидно, что эта сила тождественна с той, которая препятствует разрыву жидкого столбца, что это есть сила, по которой жидкие частицы удерживаются друг возле друга, притягивают друг друга, словом—это есть сила сцепления однородных жидких частиц.

Из изучения явлений прилипания, значит, можно судить о силе сцепления жидкостей—вот то положение, которое мы и высказали сначала. Теперь нам будет понятно, почему при всех опытах столь важно иметь совершенно смоченное твердое тело.

В подтверждение нашего первого общего положения можно привести еще несколько наблюдений и соображений, [1] но прибавим только еще одно доказательство, сила которого мне кажется весьма значительною.

Давно известно, что с нагреванием высоты жидкостей в капиллярных трубках уменьшаются. Франкенгейм и его ученики, Бруннер и Вольф, изучили зависимость изменения a^2 от температуры для очень многих жидкостей. Общий вывод состоит в том, что a^2 быстрее изменяется, чем удельный вес. Так, если для воды при 0° a^2 и dg положим равными 1, то при 50° $dg=0.985$ и $a^2=0.906$. Отношение между температурою и a^2 выражается по большей части (с точностью в пределах ошибок наблюдений) уравнением прямой:

$$a^2_t = A - Bt.$$

Так, для воды от 8° до 80° справедливо уравнение:

$$a^2_t = 15.33 - 0.0282t.$$

---

[1] Так, например, в „Pogg. Annalen" (LXXI, 463) находится краткое письмо Гольцмана об этом предмете.

Для эфира (по Бруннеру):

$$a_t^2 = 5.35 - 0.0280t.$$

Для других жидкостей надобно принять уравнение параболы:

$$a_t^2 = A - Bt \pm Ct^2.$$

Так, по Франкенгейму, для алькоголя:

$$a_t^2 = 6.05 - 0.0116t - 0.000051t^2.$$

Подобные формулы очевидно показывают, что при некоторой температуре a^2 сделается $=0$. Так, по приведенным формулам видно, что для воды a^2 будет равно 0 при 543°, для эфира при 191° и для спирта при 249°. Что же произойдет при этих температурах с жидкостями? Когда $a^2=0$, то очевидно, что высота мениска k станет $=0$, т. е. поверхность жидкости в волосной трубке будет плоскою. Когда $a^2=0$, то и $h=0$, т. е. уровень в капиллярной трубке и широком сосуде будет один и тот же. Если a^2 служит для характеристики силы сцепления жидких частиц, то при a^2 равном 0, т. е. когда сцепление будет $=0$, жидкость должна сделаться телом без сцепления—газом, т. е. превратиться в пар, несмотря на малость пространства. Это ясные заключения из всего, что было сказано выше. Они вполне оправдываются опытами. Опыты Каньяр-Лятура показали, что для выше названных жидкостей существуют температуры, при которых они вполне выпариваются в запаянных трубках, объем которых немногим больше объема жидкости, следовательно существование предела, когда сцепление жидкостей $=0$, этим доказывается. Вольф в 1857 г.[1] показал, что около температуры, при которой эфир весь превращается в пары в запаянной трубке, мениск исчезает и уровень эфира в капиллярной трубке и в широкой становится одинаковым; но он сделал при своих наблюдениях несколько ошибок. Их исправил Дрион.[2] Вольф показал, что вогнутый мениск эфира мало по малу превращается в плоский, а потом, пред моментом превращения в пары, становится выпуклым и тогда уровень жидкости в капиллярной трубке ниже уровня в широкой. Дрион объяснил это явление тем, что жидкости, как это известно теперь, нагретые выше точки кипения, расширяются весьма быстро, часто даже быстрее, чем газ. При нагревании широкой трубки, в которой налита жидкость и помещена капиллярная трубка, сперва нагреется жидкость широкой

[1] Wolf. Annales de chimie et de phys. (3), XLIX, 259.
[2] Drion. Ibid., 1859, LVI, 221.

трубки, а потом капиллярной. Расширившаяся жидкость широкой трубки очевидно будет стоять выше, чем жидкость в менее нагретой волосной трубке. Если нагревание производить медленно, то в момент самого превращения всей жидкости в пары мениск уничтожается и уровни жидкости в обеих трубках сглаживаются, т. е. когда a^2 становится равным 0, тогда и $k=0$, и $h=0$, и сцепление$=0$. Температура этого превращения жидкости в газ, эта абсолютная температура кипения, когда $a^2=0$, для эфира лежит около 190°, как находим и по формуле:

$$a_t^2=5.35-0.0280t.$$

Если из изучения явлений волосности можно получить понятие о сцеплении жидкостей, то спрашивается, что служит мерою сцепления жидкостей? Этот вопрос требует строгого математического ответа, который едва ли возможно дать при настоящем состоянии наших сведений о молекулярных силах. Одно несомненно, что коэфициент сцепления a^2 должен входить множителем в выражение величины сцепления, потому что при $a^2=0$ и сцепление равно нулю. В последующих исследованиях я принял за меру сцепления функцию:

$$a^2 \cdot dg,$$

т. е. произведение из удельного веса на коэфициент сцепления. Эта функция служит мерою силы, с какою одинаковой длины ряд частиц жидкости, лежащей в верхнем краю мениска, действует на остальную массу жидкости, поднятой в волосной трубке. Возьмем цилиндрическую волосную трубку радиуса r. Объем поднятой жидкости равен (ограничиваясь приближением по формуле Ляпляса II):

$$\pi r^2 \left(h+\frac{r}{3}\right)=\pi r a^2,$$

и вес Q поднятой жидкости:

$$Q=dg\cdot\pi\cdot a^2\cdot r.$$

Для равновесия, которое существует в волосной трубке, нужно, чтобы этот вес Q был равен силе R, заставляющей жидкость подыматься. Эта сила есть сцепление жидкости. Какие части ее действуют? Очевидно, что действуют только верхние части мениска. В самом деле, если мы вообразим частицу внутри столбца, то притяжение частей, вверху находящихся, совершенно соответствует притяжению нижних частиц, хотя бы внизу было больше жидкости, чем вверху, и очевидно по тому, что сфера действия молекулярных сил распространяется на весьма малое расстояние.

Следовательно, все действие принадлежит верхним частицам мениска. Если чрез F обозначим силу, с какой действует ряд частиц, длина которого=1, то сила всех вверху находящихся частиц будет равна длине окружности, умноженной на F, т. е.:

$$R=2\pi\cdot r\cdot F.$$

А как Q должно быть равно R, то:

$$2\pi\cdot r\cdot F=dg\cdot\pi\cdot a^2\cdot r,$$

откуда:[1]

$$2F=a^2\cdot dg.$$

Зная $2F$, легко определить меру волосных явлений. Так, вес жидкости, поднятой в волосной трубке радиуса r, равен:

$$\pi r\cdot 2F;$$

объем ее $=\frac{\pi r\cdot 2F}{dg}$; высота поднятого столбца$=\frac{2F}{r\cdot dg}$; высота h нижней части мениска (с приближением по формуле II) =

$$=\frac{2F}{dg\cdot r}-\frac{r}{3};$$

вес p_1, необходимый для разрыва каждого столбца жидкости в 1 кв. мм сечения, при бесконечно большом радиусе l пластинки, служащей для опыта, $=\sqrt{2dg\cdot 2F}$ и т. д. Последняя величина, равная $p_1=dg\sqrt{2a^2}$, пропорциональна величине, названной у Франкенгейма модулем синафии (или сцепления)— Modulus der Synaphie oder Gewichtssynaphie.

Произведение из $2F$ на вес химической частицы P я называю частичным сцеплением M:

$$M=P\cdot a^2\cdot dg.$$

---

[1] Десень в своей статье (стр. 394 и след.) выводит эту формулу в общем ее виде: $\cos w=\frac{2F}{a^2dg}$, для прилипающих жидкостей в смоченной трубке $\cos w=1$, следовательно, $a^2dg=2F$.

Вводя вес химической частицы в изучение сцепления жидкостей определенного химического состава, я имел в виду определить зависимость между весом частицы и сцеплением, подобно тому как найдена зависимость между весом частицы и удельным весом пара, теплоемкостью, удельным весом жидких тел и т. п. Между весом частиц и мерою их взаимного притяжения без сомнения должно существовать строгое отношение, которое и будет несомненно открыто, когда соберется достаточное число наблюдений и когда теория сцепления будет еще более разработана. Собрание материала, необходимого для этого, составляет предмет моих настоящих занятий и здесь предлагаются первые их результаты.

(Продолжение следует)

Горный журнал, 1860 г., часть I, стр. 557—582; Химический журнал Н. Соколова и А. Энгельгардта, 1860, т. 1, стр. 145—170.

ЧАСТИЧНОЕ СЦЕПЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Окончание)

Для начала выбраны были мною органические соединения, особенно гомологи, для которых законность в физических свойствах открывается столь легко. Так как чистота продуктов составляет первое главное условие для успеха исследования, то я и скажу в немногих словах о способах, употребленных мною для очищения изученных жидкостей.

Метилевый алькоголь был исследован в двух порциях. Одна очищена посредством хлористого кальция (с которым, как известно, метилевый алькоголь образует соединение) и обезвожена известью. При перегонке собрана была только первая часть, не мутящаяся с водою. Эта часть была еще раз перегнана, после прибавления небольшого количества натрия, для удаления последних следов влажности. Другую порцию, очищенную по способу Кариуса (превращая древесный спирт в бензойнокислый метиль), доставил мне г. Мерк, фабрикант химических продуктов в Дармштате. Этот алькоголь не мутился с водою и был обезвожен известью. Обе порции дали почти одинаковые числа для a^2.

Этилевый алькоголь был лишен последнего количества влажности посредством натрия и после перегнан.

Амилевый алькоголь, уже очищенный г. Тромсдорфом в Эрфурте, был обезвожен натрием и перегнан с вюртцевскою трубкою, причем собрана только средняя порция.

Чистую, легко кристаллизующуюся уксусную кислоту я получил также от г. Тромсдорфа, многие препараты которого, по моим наблюдениям, отличаются тщательностью приготовления. Эта кислота по испытанию оказалась чистою, хотя при перегонке и не имела совершенно постоянной точки кипения. При исследовании были взяты обе порции, но различие в точке кипения не оказало влияния на a^2 большего, чем точность наблюдений.

Масляная и валериановая кислоты, уксуснокислый и масляно-кислый этиль, все от Тромсдорфа, были очищены повторенною перегонкою.

Здесь говорится, в сущности то, что сказано в № 12 и 19.

18. Sur la cohésion moléculaire [de quelques liquides et sur le rôle, qu'elle joue dans les réactions chimiques des corps]. Bulletin de la Soc. Chimique de Paris 1860. То же 1011/12 1002/10

Четыре амилевых эфира от Мерка были высушены хлористым кальцием и перегнаны. Собраны были только те части дистиллята, которые перегонялись при известных точках.

Бензойный альдегид очищен сперва окисью ртути, потом перегонкою над хлористым кальцием.

Куминовый альдегид получен был по способу Бертаньини (с кислым сернистокислым натром) из куминового масла. Исследованный альдегид имел слабобурый цвет и не был высушен.

Уксусный ангидрид приобретен от Маркварта в Бонне, очищен двукратною перегонкою.

Молочная кислота превращена была в кристаллическую баритовую соль $C^3H^5BaO^3 + C^3H^6O^3$, раствор которой был разложен слабою серною кислотою. Полученный раствор молочной кислоты сушился под колоколом воздушного насоса над серною кислотою до тех пор, пока перестал убывать вес.

Чистый глицерин с английской фабрики, из магазина Dinnerford a. Comp. (London), был по всей вероятности получен при разложении жиров перегретым водяным паром. Он совершенно бесцветен, перегоняется при малом давлении легко без разложения и без остатка, кислот не содержит. На воздухе кипит при 290° (по ртутному термометру с поправками, без поправок около 280°), не давая запаха акролеина, но желтеет; точка кипения (в парах) очень постоянна. Количество воды, в нем заключающееся, столь ничтожно, что глицерин, стоявший 2 недели под колоколом воздушного насоса над серною кислотою, при давлении не большем 15 мм, имел удельный вес, различающийся от продажного только в четвертой десятичной цифре. Для опытов употреблен был конечно этот окончательно высушенный глицерин.

Гаультеровая кислота (кислый салицилевокислый метил) и щавелевокислый этиль, оба от Тромсдорфа, были перегнаны и постоянство точки кипения убедило в чистоте дистиллята.

Салицилистая кислота, также от Тромсдорфа, перегонялась, после высушивания, при 178°.2 (сюда введены все поправки, употребляемые Коппом). Исследования были произведены немедленно, так что продукт успел только едва окраситься розовым цветом.

Для каждой жидкости был определен прежде всего удельный вес, т. е. вес, в граммах, одного кубического сантиметра жидкости. Он был определен или только при одной температуре (близкой к обыкновенной), или при нескольких, если не был известен коэфициент расширения жидкости. Удельный вес определялся в приборе, сделанном г. Гейсслером в Бонне. Этот прибор состоит из стеклянного цилиндра, в который впаян чувствительный термометр, мною сверенный с моим нормальным термометром. В верхней части этого цилиндра припаяны с двух сторон две тонкие трубочки, одна из которых наверху расширяется и запирается пробкою. Эта последняя трубочка имеет

черту, до которой каждый раз и наливалась жидкость. Вторая трубочка облегчает наполнение сосуда жидкостью, мытье и сушение сосуда. Она герметически запирается длинною и тонкою стеклянною пробкою. Когда сосуд наполнен жидкостью,[1] вторая трубочка запирается пробкою, так конечно, чтобы в ней не осталось воздуха. Затем сосуд ставится в воду желаемой теплоты. Когда жидкость в сосуде (судя по впаянному термометру) примет температуру водяной ванны, тогда излишек жидкости вынимается пропускною бумагою так, чтобы нижняя часть мениска была у черты. Затем трубочка, на которой черта и расширение (служащее для помещения избытка жидкости при расширении ее), запирается, сосуд вытирается и оставляется на некоторое время в шкапу весов, чтобы сосуд и жидкость приняли температуру весов.[2] Тогда производилось взвешивание.

Для поправки полученного веса s, т. е. для получения абсолютного веса s', я употребил новый способ, которого выгоду показала мне долговременная практика. Чтобы объяснить его, припомним, что истинный вес предмета равен весу в воздухе s+вес воздуха, вытесненного предметом,—(минус) вес воздуха, вытесненного гирьками. Следовательно, если вес одного кубического сантиметра воздуха при опыте равен e_1, объем предмета$=v$ и объем гирек$=\frac{s}{d}$, где d есть удельный вес гирек, то

$$s'=s+e_1\left(v-\frac{s}{d}\right) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; V$$

Наружный объем моего прибора для удельного веса$=31.61$ куб. см при 11°, удельный вес моих разновесок $=8.27$ при 10°. Изменение этих величин от различия температур весовой комнаты столь ничтожно, что им можно по справедливости пренебречь. Остается знать каждый раз изменчивое значение e_1, т. е. вес кубического сантиметра воздуха. Для определения его нужно знать: $t°$ — температуру воздуха, H мм — приведенную к 0° высоту барометра, Q — давление водяных паров, соответствующее $t°$, и R—влажность воздуха, или же, вместо последних двух данных, нужно знать z — количество (по весу в граммах) водяных паров, заключающихся в 1 куб. см воздуха (z находится прямо при химическом способе определения влажности, а QR определяется гигрометрами).

---

[1] Чтобы жидкость при наполнении сосуда не приходила в прикосновение с воздухом, вторую трубочку надо погружать в жидкость и из первой вытягивать воздух, тогда жидкость наполнит сосуд.

[2] Пробки прибора столь плотно пришлифованы, что нельзя опасаться выпаривания. Я оставлял эфир в этом приборе на 2 суток при температуре около 16° С и после того потеря не превышала 2 мг на 15 г.

$$e_1 = e \cdot \frac{1}{1+\alpha t} \cdot \frac{H - \frac{3}{8} QR}{760} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{VI}$$

или

$$e_1 = e \cdot \frac{1}{1+\alpha t} \cdot \frac{H}{760} - \frac{3}{5} z \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{VII}$$

e есть вес 1 куб. см воздуха при 0° и 760 мм давления, $e = 0.0012927$, α есть коэфициент расширения воздуха $= 0.003665$. Следовательно, для получения точного взвешивания нужно каждый раз, кроме веса s, определить еще $t°$, H мм и R. Это столь затруднительно, что обыкновенно и не делается, а бросают некоторые поправки, например на влажность. Но если уже делать поправку, то нельзя пренебрегать влажностью, как видно из примера. Если $v - \frac{s}{d} = 400$ куб. см, то при 25° и $H = 720$, поправка $= 0.4489$ г, когда воздух сух, а если воздух насыщен влажностью, т. е. $QR = 23.55$ мм, то поправка $= 0.4434$ г. Для избежания столь сложных наблюдений, необходимых для поправки взвешивания, я употребляю большой стеклянный или, еще лучше, металлический легкий запаянный шар. Предварительными опытами, раз навсегда, определяю его истинный вес s', т. е. наблюдаю вес в воздухе s_1, наблюдаю t, H мм и количество или давление водяных паров под колпаком моих весов, т.е. RQ или z. Потом определяю объем этого шара и, зная коэфициент кубического расширения β материала, из которого сделан шар, нахожу объем его v при 0°. Теперь, если мне нужно при данном взвешивании сделать поправку, я взвешиваю снова этот же шар (он лежит всегда в шкапу весов, чтобы быть в равных условиях с ними), нахожу вес его в воздухе s_2 и замечаю температуру t термометра при весах. По уравнению V:

$$s' = s_2 + e_1 \left[v(1 + \beta t) - \frac{s_2}{d} \right].$$

Здесь мне известны уже все величины, кроме e_1, т. е. веса одного куб. см воздуха:

$$e_1 = \frac{s' - s_2}{v(1 + \beta t) - \frac{s_2}{d}}.$$

Следовательно, я узнаю этим одним взвешиванием ту неизвестную величину e_1, которая столь необходима для поправки взвешивания и для отыскания который обыкновенно должно было наблюдать весьма много данных. Один из шаров, употребленных мною, имеет истинный вес $s' = 24.9649$ г, наибольшая ошибка в этой величине $= 0.0005$, т. е. немного больше ошибки моих весов. Объем этого шара при 0° $v = 354.903$ куб. см.

Maximum веса в воздухе, наблюденный мной, был 24.5693, minimum — 24.5072, следовательно, при объеме в 355 куб. см различие в весе простиралось до 6 сантиграммов, что составляет около 1 400 веса.

Только вводя постоянно точные поправки для каждого взвешивания, можно получать для удельного веса числа, согласные между собою до наибольшего предела точности весов, иначе вся тщательность опыта пропадает.

Выше описанный прибор для удельного веса имеет при 0° внутренний объем до черты = 20.8275 куб. см, абсолютный вес его = 15.3261, коэфициент расширения его = 0.0000271. Зная эти данные и вес (абсолютный или поправленный) s' жидкости, вмещающейся в сосуд при температуре T, получим, что удельный вес испытуемой жидкости при $T°$

$$dg_t = \frac{s'}{20.8275\,(1+0.0000271\,t)}.$$

Так, например, при определении удельного веса глицерина получены были следующие числа:

Наполненный глицерином прибор был доведен до температуры	$T = 16°.60$ C
Вес глицерина + прибор в воздухе	$s = 41.5987$ г
Температура весов	$t = 11°.2$ C
Вес шара в воздухе	$s_2 = 24.5327$ г

Отсюда выводим, что истинный вес глицерина + прибор = = 41.6314, а вес глицерина = 26.3053, откуда удельный вес глицерина при 16°.60

$$dg_{16°.6} = \frac{26.3053}{20.8369} = 1.26244.$$

Наибольшая ошибка этого числа = 0.00006, что составляет не более 1/20000 величины удельного веса. Это определено по формуле:

$$(\Delta dg) = \frac{(\Delta v)}{v}(1 + dg),$$

где (Δdg) означает ошибку в удельном весе, (Δv) — ошибку в объеме сосуда или, проще, ошибку взвешивания, чувствительность весов. Для моих весов, при нагрузке в 50 г, изменение веса на 0.0002 г дает отклонение на 1 деление циферблата, следовательно, ясно видно. Но я положил (Δv) даже = 0.0005.

В доказательство того, что точность при определении удельного веса доведена, посредством предложенных выше средств, до 1/20000, могу привести то, что три раза повторенное определение удельного веса амилевого алькоголя дало числа, согласные между собою до четвертой десятичной и разнящиеся не более как на 3, стоящих на пятом месте.

Для определения a^2 я выбрал наблюдения высот в волосных трубках, как способ наиболее точный в настоящее время. Опишу сперва способ, употребленный мною для определения радиусов трубок, а потом скажу о самом способе наблюдения и об определении ошибок наблюдения.

Первое приблизительное калибрирование трубки давало мне возможность судить о правильности или неправильности изменения в ней радиусов. Трубки с пузырьками и с быстро или неправильно изменяющимися радиусами не были употребляемы. Выбранная трубка подвергалась потом точному калибрированию. Для этого служит мне микроскоп с нитями. Этот микроскоп может быть приводим в движение посредством микрометрического винта, судя по числу и долям оборотов которого можно судить о пути, пройденном нитями микроскопа, с точностью до 0.005 мм. Он сделан Саллероном в Париже. В измеряемую трубку вводится капля ртути, длиною не более как в 20 мм. Трубка прикрепляется на линейке с делениями на миллиметры. Каучуковая трубка служит для передвижения капли. Эту последнюю передвигаю от одного конца трубки, где на линейке стоит 0 мм, до другого и при каждом положении капли определяю: a) расстояние c конца капли от 0 мм линейки (это расстояние отчитывается, глядя в микроскоп, под которым лежит линейка и трубка); b) длину f капли при каждом ее положении; c и f в миллиметрах. Сделавши много подобных наблюдений, составляю кривую, соответствующую изменениям радиуса, принимая длину радиуса в одном каком-либо месте за 1. Если в средине капли, длина которой есть f_n и расстояние от 0 мм $= c_n + \frac{1}{2} f_n$, принимаю радиус r_n за 1, то радиус трубки в том месте, где длина $= f_m$ и расстояние средины капли от 0 мм $= c_m + \frac{1}{2} f_m$, определится по отношению квадратных корней из длины. В самом деле объемы капель равны:

$$\pi r^2_n f_n = \pi r^2_m \cdot f_m,$$

а как r_n принимаем $= 1$, то

$$r_m = \sqrt{\frac{f_n}{f_m}}.$$

Так получу изменение величин радиуса для всей трубки. Откидывая $c_i = c_i + \frac{1}{2} f_i$ по абсциссам, а соответствующее значение r_i как ординаты, получу кривую, выражающую изменение радиуса моей трубки. Чертеж делается в большом масштабе, напр. $r_n = 1$ берется в 1000 мм. Теперь остается только определить абсолютную величину того радиуса, который мы принимаем за 1. Для этого беру длинную каплю, например длиною около 200 или 400 мм, определяю положение ее концов[1] c_1 и c_2, сле-

[1] При этом измерении мениск принимается в расчет.

довательно, знаю ее длину $c_2 - c_1$, замечаю температуру t и потом выливаю каплю на часовое стекло и взвешиваю, определяя абсолютный вес q. Из этих данных нахожу абсолютный радиус R, соответствующий цилиндрической трубке:

$$R = \sqrt{\frac{q \cdot (1 + 0.0001795t)}{13.59593 \cdot \pi \cdot (c_2 - c_1)}}.$$ [1]

Чтобы получить средний абсолютный R в миллиметрах, надобно, чтобы q было в миллиграммах. Затем узнаю по кривой, которую составил, средний относительный (т. е. принимая r_n за 1) радиус r, соответствующий пространству от c_1 до c_2, другими словами, беру интеграл от выражения моей кривой между пределами c_1 и c_2 и делю его на $c_1 - c_2$. Для этого измеряю плоскость, очерченную сверху кривою, выражающею изменение радиуса, снизу — осью абсцисс и с боков — ординатами, соответствующими c_1 и c_2. Полученную величину плоскости делю на $c_1 - c_2$. Найдя средний относительный r, легко определяю абсолютную величину r_n, принятую за 1.

$$R : r_n = r : 1, \text{ откуда } r_n = \frac{R}{r}.$$

Зная абсолютную величину r_n, нахожу, конечно, и абсолютные величины для радиусов всех точек трубки, отстоявших от 0 мм на $c_i + \frac{1}{2} f_i$. Для поверки абсолютную величину r_n определяю раза 2 или 3 для каждой трубки. Этим повторением определяется и точность величин радиусов. Так, для одной из трубок (длина ее около 800 мм) получены были следующие величины для r_n:

0.481335
0.481600
0.481439

Потому полагаю ошибку в r, т. е. $(\Delta r) = 0.00025$. При другой трубке, которой радиус около 0.134, ошибка $(\Delta r) = 0.00021$. Вообще ошибка (Δr) не более 0.0003. Такую изученную трубку промываю сперва слабою азотною кислотою, потом слабым аммиаком, водою, спиртом и, наконец, эфиром, затем высушиваю и разрезываю в заранее определенных местах. Таким образом получаются трубки, в которых в каждом месте (через интерполирование) мне известен радиус. Замечу здесь еще, что трубки, даже с слабо эллиптическим разрезом, я не употреблял, чтобы не вводить новой поправки, ибо в эллиптических трубках, при рав-

[1] 0.0001795 есть коэфициент расширения ртути при обыкновенной температуре, 13.59593 есть удельный вес ртути при 0°.

ной плоскости разреза с круглыми, высоты больше, чем в круглых, и тем больше, чем больше эксцентриситет.

Высоты жидкостей в волосных трубках определяются точнее всего катетометром. Я имею катетометр, сделанный у г. Perreaux de l'Orne в Париже. Его модель мне кажется наиболее практическою и строго обдуманною, она описана в „Курсе физики" Жамена (том I, стр. 36). Выполнение инструмента безукоризненно. Большие высоты (до 300 мм) h определяются с точностью до 0.04, как показала мне долгая практика. Если h менее 20 мм, то я употребляю микрометр, находящийся при инструменте, и тогда точность в h достигает до 0.007. Зная ошибки (Δr) и (Δh), легко уже определить приблизительно ошибку в a^2, т. е. (Δa^2).

$$(\Delta a^2)=r(\Delta h)+\frac{(\Delta r)}{r}a^2.$$

Очевидно, что при данном a^2 некоторый радиус будет наивыгоднейший. Для определения выгоднейшего r имеем по формуле II:

$$a^2+(\Delta a^2)=[r+(\Delta r)]\cdot\left[\frac{a^2}{r}-\frac{r}{3}+(\Delta h)\right]+\frac{(r+\Delta r)^2}{3}.$$

Для получения наименьшего значения (Δa^2) берем производную относительно r:

$$0=(\Delta h)+\frac{(\Delta r)}{3}-\frac{(\Delta r)}{r_i^2}a^2,$$

откуда определяется величина выгоднейшего радиуса r_i (т. е. такого, при котором (Δa^2) имеет наименьшее значение).

$$r_i=\sqrt{\frac{(\Delta r)}{(\Delta h)+\frac{(\Delta r)}{3}}a^2}$$

и при этой величине радиуса ошибка наблюдения:

$$(\Delta a^2)_i=2\sqrt{(\Delta r)a^2\left[(\Delta h)+\frac{(\Delta r)}{3}\right]}+(\Delta r)\left[(\Delta h)+\frac{(\Delta r)}{3}\right].$$

Так что $(\Delta r)=0.0003$ и $(\Delta h)=0.04$, имеем:

$$r_i=0.0835\sqrt{a^2}.$$

Так как большинство тел, названных выше, имеет a^2 между 5.0 и 7.0, то выгоднейший радиус для них есть от 0.19 до 0.23. Наименьшая вероятная ошибка в a^2 от 0.016 до 0.058, т. е. от

$\frac{1}{312}$ до $\frac{1}{120}$ величины a^2. Действительно во многих моих наблюдениях ошибка в a^2 не превышает вычисленной ошибки. Так, например, для глицерина при 13°0 получены следующие числа:

$r=0.2930$, $h=36.62$, откуда $a^2=10.758$, $(\Delta a^2)=0.023$
$r=0.13446$, $h=80.06$, „ $a^2=10.770$, $(\Delta a^2)=0.029$

Наблюдения могли бы считаться удовлетворительными, если бы даже разность между a^2 была=0.05, но она равна только 0.012. Но не для всех тел получались столь согласные числа. Наиболее различные числа отличались на 1/50 величины a^2; такие наблюдения я обыкновенно оставлял. Принимались только те наблюдения, где различие a^2 не превышало 1/100 величины a^2.[1]

Способ наблюдения, выбранный мною, тождествен с известным способом Ге-Люсака, описанным во всех учебниках, напр. в физике Жамена (стр. 219, т. I). Уровень жидкости в широком сосуде определялся посредством винта с острым концом. Этот винт прикреплен к особому стативу, так что при конце опыта, когда острие винта доведено до поверхности жидкости, можно отнять сосуд с жидкостью и наблюдать острие не чрез стенку стеклянного сосуда, а непосредственно чрез воздух. Так поступал я для избежания ошибки от преломления света в стенке сосуда. Сосуды, употребляемые для наблюдений, имели диаметр от 200 до 70 мм. Для опыта были употреблены трубки из обыкновенного стекла, но предварительные опыты показали, что капиллярные высоты одинаковы (в пределах точности наблюдения) как в этих, так и в хрустальных (с окисью свинца) трубках. В остальных приемах наблюдения я следовал советам, высказанным Франкенгеймом в его „Die Lehre von der Cohäsion".

Приводя полученные мною числа для a^2, я должен заметить, что для каждого из тел было сделано по крайней мере три наблюдения и каждый раз в 2 или 3 трубках. Если наблюдения сходствовали до 1/100, то я брал среднюю величину. Для предохранения от доступа влажности жидкостей, легко поглощающих ее, капиллярная трубка сверху сообщалась с трубкою, напол-

[1] Определяя по вышепредложенным мною формулам точность a^2, мы видим, что числа, полученные Десенем (они приведены были выше) для воды находятся в пределах ошибок наблюдения. Если Артюр (Théorie élémentaire de la capillarité. Paris, 1842) делает несколько ложных заключений (напр. стр. 81 и след.), то это зависит от того, что он обращает внимание на различие чисел, вполне согласных в пределах точности его наблюдений. Эта ошибка тем разительнее, что автор сам дает все средства для определения точности своих наблюдений. Многие наблюдатели старались отвергать закон отношения между r, h и a^2 на основании своих опытов, не опредeливши предварительно точности своих наблюдений. Для убеждения в справедливости этого закона я делал опыты с амилевым алькоголем, уксусною кислотою и водою, брал каждый раз 6 трубок, радиусом от 0.09 до 3.5, и закон оказался точным в пределах ошибок наблюдения.

ненною хлористым кальцием. Для вычисления a^2 я брал конечно тот радиус, который имеет трубка при вершине мениска. Чтобы знать его, при каждом наблюдении, измерялось расстояние от вершины мениска до какой-либо черты, положение которой мне было известно при калибрировании. Практика показала мне, что для получения точных чисел в большей части случаев лучше всего брать каждый раз свежие трубки, что полное очищение трубки может быть произведено только накаливанием ее, а тогда радиус иногда изменяется, как я не раз заметил.

Для сравнения величин частичного сцепления $M = Pa^2dg$ наблюденных тел я взял температуру 15° С, как близкую к средней температуре всех наблюдений. Потому в следующей таблице удельный вес тел взят при 15°. Если удельный вес при $t° = dg_t$, то при 15° он равен

$$dg_t + \alpha(t - 15).$$

Если коэфициент сцепления при $t° = a^2_t$, то при 15° он равен

$$a^2_t + A(t - 15).$$

Для тех соединений, для которых мне не известно изменение a^2 на $t°$, т. е. A, я оставил выше приведенное значение a^2_t, потому что произведение $A(t-15)$ обыкновенно находится в пределах ошибок наблюдения, т. е. не более $\frac{a^2}{100}$. Замечу, что в предлагаемой таблице паи P взяты по Герару, т. е. С=12, Н=1 и О=16. Тела приведены в том же порядке, как и в первой таблице.

К этим телам мы можем прибавить еще воду и эфир, данные для которых заимствуем от Коппа (удельный вес и коэфициент α) и Бруннера (коэфициент сцепления и A). Эти данные весьма согласны с собственными моими наблюдениями.

	P	dg_t	α	a^2_t
Вода H^2O	18	0.99922 (15°)	0.00014	14.840 (15°.75)
	A	$2F = a^2dg$	$P_1 = dg\sqrt{2a^2}$	$M = Pa^2dg$
	0.0286	14.836	5.445	267.0
Эфир $C^4H^{10}O$	74	0.71987 (15°)	0.00160	1.966 (15°)
	0.0280	3.596	2.276	266.1

Кроме этих (кислородных) соединений я исследовал еще несколько углеродистых водородов и галоидных органических соединений, о чем и сообщу, когда соберется достаточное количество наблюдений над жидкостями этих групп.

	Удельный вес по моим наблюдениям при показанных t^o
1) Метилевый алькоголь	0.80012 (21°.6)
2) Этилевый алькоголь	0.79458 (16°.4)
3) Амилевый алькоголь	0.81203 (17°.7)
4) Уксусная кислота	1.05942 (16°.1)
5) Масляная кислота	0.96621 (16°.0)
6) Валериановая кислота	0.95410 (16°.7)
7) Уксуснокислый этиль	0.90132 (12°.4)
8) Маслянокислый этиль	0.88552 (11°.5)
9) Муравьинокислый амиль	0.88090 (19°.0)
10) Уксуснокислый амиль	0.87292 (18°.3)
11) Маслянокислый амиль	0.86825 (17°.5)
12) Валериановокислый амиль	0.85390 (21°.2)
13) Бензойный альдегид	1.05397 (11°.4)
14) Куминовый альдегид	0.97005 (21°.0)
15) Уксусный ангидрид	1.08095 (13°.6)
16) Молочная кислота	1.25197 (11°.2)
17) Глицерин	1.26244 (16°.6)
18) Гаультеровая кислота	1.18659 (13°.0)
19) Щавелевокислый этиль	1.08589 (12°.1)
20) Салицилистая кислота	1.17251 (11°.6)
Обозначения этих чисел:	dg_t

[1] Если при температуре t^o, близкой к 15°, удельный вес = dg, то при температуре 15° удель-
считать изменения удельного веса пропорциональными возрастанию температуры. Для трех тел:
удельного веса, зная плотность этих тел выше 15° и ниже ее. Так, для глицерина при 160.6 dg =
удельный вес и вне этих пределов при 25°.5 = 1.2668, вычисляя по dg и α удельный вес при
[2] Коэфициент изменения удельного веса этих двух амилевых эфиров взят приблизительно.
Коппом: *Коэфициент изменения удельного веса мало по малу уменьшается по мере увеличения*
правильности нельзя заметить при сравнении коэфициентов расширения гомологов, как видно

Кислоты	Муравьиная	Уксусная
Коэфициент расширения от 0 до 10°	0.00100	0.00106
Коэфициент измен. уд. веса от 0 до 10°	0.00122	0.00114

Зная коэфициент расширения (т. е. коэфициент изменения объемов на 1°) β, легко опреде
разделить на объем (считая объем при 0° = 1) $\alpha_t = \beta_t \cdot \frac{d_t}{v_t}$; для низких температур α_t прибли

Коэфициент сцепления	Коэфициент изменения удельного веса около 15° С	Изменение коэфициента капиллярности
6.100 (9°.4)	0.00096 Кр	0.015 Mf
5.891 (19°.1)	0.00087 Кр	0.013 Fr
6.067 (11°.8)	0.00079 Кр	0.019 Mf
5.576 (15°.6)	0.00116 Кр	—
5.746 (16°.0)	0.001 5 Кр	—
5°655 (15°.5)	0.00100 Кр	—
5.084 (10°.4)	0.0 123 Кр	0.017 Mf
5.727 (14°.5)	0.00110 Кр	—
5.929 (12°.1)	0.00110 [1]	—
5.959 (10°.8)	0.00100 Кр	—
6.037 (11°.4)	0.00094 [2]	—
6.050 (12°.1)	0.00091 Кр	—
7.929 (12°.3)	0.00099 Кр	0.024 Mf
7.526 (12°.7)	0.00084 Кр	0.022 Mf
6.121 (12°.7)	0.00122 Кр	—
6.713 (12°.8)	0.00091 Mf	—
10.765 (13°.1)	0.00070 Mf	—
6.945 (11°.4)	0.00103 Кр	—
6.146 (10°.9)	0.00121 Кр	—
7.640 (10°.1)	0.00092 Mf	—
α^2_t	α	A

ный вес будет $= dg + \alpha\ (t - 15)$, потому что в небольших пределах изменения температуры можно молочной кислоты, глицерина и салициловой кислоты я определил α, т. е. коэфициент изменения $= 1.26244$, а при 60° $dg_1 = 1.26949$, откуда $\alpha = \frac{dg_1 - dg}{10.1} = 0.000698$. Для поверки определен был 25°.5, получаем 1.25623. Те числа, при которых стоит Кр, вычислены по данным Коппа.

Основанием служило следующее замечание, ясно вытекающее из сравнения данных, наблюденных *пая в целом ряде гомологов и для низших гомологов изменяется быстрее, чем для высших*. Этой из следующего примера для температур от 0° до 10°.

Пропионовая	Масляная	Валериановая
0.00110	0.00105	0.00105 Копп
0.00112	0.00104	0.00100

лить коэфициент изменения удельного веса α, стоит первый умножить на удельный вес тела и

женно $= \beta_t d_0$.

	P	$2F = a^2dg$	$p = \cdot dg\sqrt{2a^2}$	$M = P \cdot a^2 \cdot dg$	(ΔM)[1]
1) CH^4O	32	4.852	2.798	154.9	Не была определена
2) C^3H^6O	46	4.730	2.744	217.6	1.3
3) $C^5H^{12}O$	88	4.890	2.822	430.3	2.4
4) $C^2H^4O^2$	60	5.914	3.542	354.9	3.4
5) $C^4H^8O^2$	88	5.558	3.279	489.1	2.9
6) $C^5H^{10}O^2$	102	5.405	3.214	551.3	3.9
7) $C^4H^8O^2$	88	5.034	3.007	443.0	3.2
8) $C^6H^{12}O^2$	116	5.094	3.010	590.9	3.9
9) $C^6H^{12}O^2$	116	5.249	3.049	608.9	4.1
10) $C^7H^{14}O^2$	130	5.221	3.025	678.8	4.3
11) $C^8H^{18}O^2$	158	5.256	3.060	830.4	4.9
12) $C^{10}H^{20}O^2$	172	5.201	2.990	894.5	5.0
13) C^7H^6O	106	8.261	4.106	875.6	3.2
14) $C^{10}H^{12}O$	148	7.289	3.770	1078.7	Не была определена
15) $C^4H^6O^3$	102	6.606	3.776	673.8	2.7
16) $C^8H^6O^3$	90	8.381	4.575	754.3	3.0
17) $C^8H^8O^3$	92	13.601	5.863	1251.4	2.9
18) $C^8H^8O^3$	152	8.226	4.805	1250.4	7.0
19) $C^6H^{10}O^4$	146	6.652	3.795	971.2	5.2
20) $C^7H^6O^2$	122	8.934	4.571	1089.9	10.2

[1] Чрез (ΔM) мы обозначаем вероятную наибольшую ошибку наблюдений или вероятную точность числа M, т. е. истинное значение M находится в пределах $M + (\Delta M)$ и $M - (\Delta M)$. Для определения (ΔM) нам служила формула:

$$(\Delta M) = (\Delta a^2)\ P \cdot dg + (\Delta d)\ Pa^2.$$

Конечно (ΔM) зависит не только от (Δa^2) и (Δd), но также и от точности величины пая, от чистоты исследованного вещества, может быть от природы употребленных трубок, но для определения величин этих неизбежных неточностей мы не имеем до сих пор средств и эти величины без сомнения ничтожны пред (ΔM).

Сравнение выше приведенных чисел привело к следующим заключениям:

1) Величина частичного сцепления гомологических жидкостей увеличивается почти пропорционально увеличению пая, так что разность в составе на $n \times CH^2$ условливает разность в частичном сцеплении около $n \times 70$. Это правило оправдывается над алькоголями, кислотами и эфирами жирного ряда и над альдегидами ароматического ряда. Этот закон, впрочем, не совершенно точен, а только приблизительный, — как и все законы, до сих пор известные в физической химии. Что он не абсолютно точен, видно из того, что разности между величинами частичного сцепления гомологов изменяются не в пределах наибольших вероятных ошибок.

2) Частичное сцепление метамерных тел (5 и 7, 9 и 10), наблюденных мною, мало отличается, но для полимерных тел (как уксусная кислота и молочная) оно сильно различается.

3) Частичное сцепление сложных тел неравно, даже не приближается к сумме частичного сцепления элементов, потому что одна и та же разность в составе (например, на несколько паев углерода), при различии химического отправления сложных тел, иногда влечет положительную, иногда отрицательную разность в величинах частичного сцепления. Например, разность между составом глицерина и молочной кислоты$=H^2$, разность между величинами их частичного сцепления$=1251.4-754.3=+497.1$. Состав уксуснокислого амиля и салицилистой кислоты отличается на H^8, а их частичное сцепление на $678.8-1089.9=-411.1$, т. е. в одном случае с прибавлением водорода увеличилось *M*, а в другом уменьшилось. То же должно заметить и об изменении *M* с прибавлением углерода и кислорода. Должно полагать, что равная разность в составе определяет почти одинаковое изменение в *M* только тогда, когда сравниваются соединения, имеющие сходственные химические реакции, т. е. гомологи и изологи (или аналогические соединения, разнящиеся только по количеству углерода и водорода).

4) Зависимость между коэфициентом сцепления, удельным весом и паем не может быть выражена функциею вида:

$$a^2=\text{const.}\cdot P^n\cdot(dg)^m,$$

где n и m могут быть положительными или отрицательными, целыми или дробными. Если бы подобная функция выражала зависимость между a^2, P и dg, то при равном P, с увеличением dg, или бы постепенно увеличивался, или бы последовательно уменьшался a^2, но, на самом деле, коэфициент сцепления в этих обстоятельствах то увеличивается, то уменьшается и притом без всякой последовательности. Например:

Амилевый алькоголь	$P=88$;	$dg=0.812$;	$a^2=6.067$
Уксуснокислый эфир	$P=88$;	$dg=0.901$;	$a^2=5.684$
Масляная кислота	$P=88$;	$dg=0.966$;	$a^2=5.746$
Молочная кислота	$P=90$;	$dg=1.252$;	$a^2=6.713$
Глицерин	$P=92$;	$dg=1.262$.	$a^2=10.765$

Еще лучшим доказательством неприложимости вышеописанной формулы служит то, что уксусный ангидрид и щавелевокислый эфир имеют почти одинаковые a^2 и dg, но паи их очень различны.

Уксусный ангидрид	$P=102$;	$dg=1.081$;	$a^2=6.121$
Щавелевокислый эфир	$P=146$;	$dg=1.086$;	$a^2=6.146$

Я испытывал выше упомянутую формулу, желая знать, не есть ли сила сцепления следствие только веса частиц и плот-

ности тела (т. е. расстояния и веса частиц). Ведь Вертгейм принимает же, что E упругость металла зависит только от удельного его веса и пая:

$$E = \text{const.}\left(\frac{dg}{P}\right)^{\frac{7}{3}}.$$

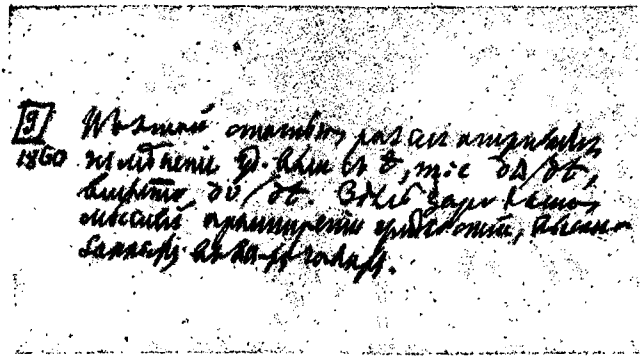
Избирая сцепление жидкостей предметом своих занятий, я именно и полагал, что оно подчинено подобному же закону. Продолжая исследования этого предмета, я имею в виду прежде всего собрание данных. Мера сцепления тел, без сомнения, есть свойство более характеристическое, чем, например, точка кипения, а мы имеем до сих пор весьма мало данных о нем. Впоследствии, вероятно, откроется зависимость между сцеплением и многими другими физическими свойствами, например удельным весом, расширением, [1] теплоемкостью, скрытою теплотою и т. п. При развитии молекулярной механики мера сцепления должна войти как необходимое данное при решении большинства вопросов.

---

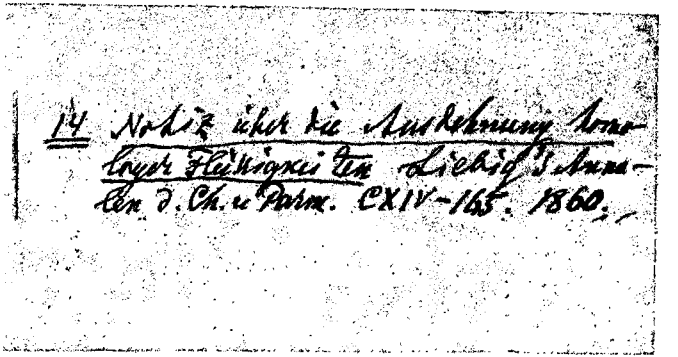
[1] Замечу здесь, что α коэфициент изменения удельного веса воды (между телами, приведенными в таблицах), есть самый меньший из всех, а a^2 воды есть наибольший; для эфира α есть наибольший, a^2 наименьший из всех.

	Для воды	Для глицерина	Салициловая кислота	Гаультеровая кислота	Уксусный эфир	Эфир
a^2	14.8	10.7	7.6	6.9	5.6	5.0
α	0.00014	0.00070	0.00092	0.00103	0.00123	0.00160

Подобная последовательность в возрастании α и в уменьшении a^2 не есть, впрочем, совершенно общее явление, судя по вышеприведенной таблице.



9 В этой статье рассматривал изменение уд. веса с t, т. е. $\partial\Delta/\partial t$ вместо
1860 $\partial v/\partial t$. Здесь зародыш мыслей о расширении жидкостей, высказанных в 80-х годах.


14 Notiz über die Ausdehnung homologer Flüssigkeiten Liebig's Annalen d. Ch. u. Pharm. CXIV-165. 1860.

14. Notiz über die Ausdehnung homologer Flüssigkeiten, Liebig's Annalen d. Ch[emie] und Pharm[acie] CXIV—165. 1860.

Annalen der Chemie und Pharmacie. B. 114, 1860, S. 165—169. Перевод Е. Д Воловой.

ЗАМЕТКА О РАСШИРЕНИИ ГОМОЛОГИЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Изменение объема при нагревании может быть выражено формулой

$$V_t = 1 + at + bt^2 + ct^3 + \ldots \qquad \text{I}$$

в которой объем при 0° принят = 1 и при t° равным V_t. Это указывает на то, что коэфициент расширения α для различных температур не остается постоянным. При t° истинный коэфициент расширения[1] равен

$$\alpha_t = \frac{dV}{dt} = a + 2bt + 3ct^2 + \ldots \qquad \text{II}$$

Когда рассматривают гомологичные ряды, то легко заметить, что правильному изменению состава каждого члена совершенно несоответствует такое же изменение его коэфициента расширения. С увеличением эквивалента в некоторых рядах гомологов растет и коэфициент расширения α (напр. при 0° для бензойнометилового эфира $\alpha = 0.000897$, для бензойноэтилового эфира $\alpha = 0.000931$; в других, наоборот, коэфициент расширения падает с увеличением эквивалента (напр. для спиртов). Наконец, в ряду жирных кислот имеет место и то, и другое явление[2]

Муравьиная кислота	α (при 20°)	0.001095 по Коппу	
Уксусная	„ „ „ „	0.001076 „ „	
Пропионовая	„ „ „ „	0.001117 „ „	0.001063 по Пьерру
Масляная	„ „ „ „	0.001075 „ „	
Валериановая	„ „ „ „	0.001046 „ „	

Но если сравнивать друг с другом коэфициенты изменений удельных весов всех до сих пор исследованных гомологов, то

---

[1] Coefficient réel de dilatation à t°. Regnault. Relation des expériences... des machines à vapeur. Paris, 1847, t. I. p 328.

[2] Численные значения взяты из „Jahresbericht von Liebig und Kopp" (1847 и 1848, стр. 61 и т. д.; 1851, стр. 49 и 1855, стр. 34).

применим следующий закон: *с повышением эквивалента у гомологов вышеупомянутый коэфициент падает.*

Последняя величина выражает изменение удельного веса на 1°Ц. Для определения этой величины нужно знать только удельный вес тела при 0° ($=D_0$) и формулу I изменения объема при нагревании. Если удельный вес при t° равен D_t, а искомая величина β_t, то

$$D_t : D_0 = V_0 : V_t = 1 : (1 + at + bt^2 + ct^3 + \ldots),$$

откуда

$$D_t = \frac{D_0}{1 + at + bt^2 + ct^3 + \ldots}$$

и

$$\beta_t = \frac{dD_t}{dt} = -D_0 \frac{a + 2bt + 3ct^2 + \ldots}{(1 + at + bt^2 + ct^3 + \ldots)^2} \quad \ldots\ldots \text{III}$$

При малых величинах t° приближенно:

$$\beta_t = -D_0 [a + 2(b - a^2)t + 3(c + a^3 - 2ab)t^2] \quad \ldots\ldots \text{IV}$$

Если известны удельные веса D_1 и D_2, соответствующие близлежащим температурам t_1 и t_2, то можно приравнять

$$\frac{\beta_{t_1 + t_2}}{2} = \frac{D_1 - D_2}{t_1 - t_2}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{V}$$

так как для большинства тел β очень медленно и правильно изменяется с изменением температуры. Так, например, для спирта, для которого по Коппу $D_0 = 0.80950$ и $V_t = 1 + 0.00104139\ t + 0.0000007836\ t^2 + 0.000000017618\ t^3$.

Значит по III (точно) $\beta_{20}^\circ = -0.000847$,
„ IV (приближенно) „ $= -0.000851$,
„ V (приближенно) „ $= -0.000850$,
когда $D_{15}^\circ = 0.79687$ и $D_{25}^\circ = 0.78837$.

Разница в числах лежит, конечно, в пределах ошибок наблюдений.

Для некоторых жидкостей я рассчитал β по формуле V; при этом я стремился возможно точнее определить удельный вес. Для моих опытов средняя ошибка наблюдений $= \frac{D}{20\,000}$.[1]

В качестве примера я привожу глицерин. Это тело было прозрачно, свободно от примесей (воды, кислот, жиров и минеральных веществ) и перегонялось под вакуумом без следов разложения.[2] Если принять удельный вес воды при 4° = 1 (при

[1] Compt. Rend., 1860, No. 1.

[2] Исследованный мною глицерин кипит очень постоянно при давлении 759.7 мм (исправл.) при 290°: эта температура измерена в парах и исправлена по Коппу. (Эти „Ann". XCIV, стр. 262).

0° = 0.99988), то для глицерина D_1 при 16°.6 = 1.26244 и при 6°.7 D_2 = 1.26949; отсюда при 11°.6 для глицерина β = — 0.000698. Для очищенной салициловой кислоты (исправленная температура кипения = 178°.2 при нормальном давлении) для 16°.0 β = —0.00092.

Так как численные значения для всех тел (кроме воды и водных растворов вблизи температуры плавления воды) отрицательны, то можно при сравнении этих величин не обращать внимания на знак.

Подтверждением приведенного закона связи β с эквивалентным весом гомологов могут служить следующие примеры:

Муравьиная кислота	для 20°	β = 0.001204	для 100°	β = 0.00128	по Коппу.
Уксусная „	„ „	= 0.001110	„ „	= 0.00120	„ „
Пропионовая „	„ „	= 0.001087	„ „	= 0.00110	„ „
Масляная „	„ „	= 0.001019	„ „	= 0.00105	„ „
Валериановая „	„ „	= 0.000978	„ „	= 0.00104	„ „

	Метиловый спирт[1]	Этиловый спирт	Амиловый спирт
При 0° по Коппу	0.000923	0.000842	0.000802
„ „ „ Пьерру	0.000973	0.000855	0.000736
„ 20° „ Коппу	0.000935	0.000847	0.000763
„ „ „ Пьерру	0.000975	0.000876	0.000752

Для сложных эфиров по Коппу при 20° β

	Метиловый эфир	Этиловый эфир	Амиловый эфир
Муравьиной кислоты	0.001442	0.001269	Неизвестно
Уксусной „	0.001299	0.001190	0.000989
Пропионовой „	Неизвестно	0.001164	Неизвестно
Масляной „	0.001108	0.001071	„
Валериановой „	0.001031	Неизвестно	0.000880

Щавелевокислый метил при 100°	β = 0.001273 по Коппу		
этил „ „	„ = 0.001210 „ „		
Янтарнокислый „ „ „	„ = 0.001071 „ „		
Бензойнокислый метил при 20°	„ = 0.000991 „ „		
„ этил „ „	„ = 0.000959 „ „		
„ амил „ „	„ = 0.000831 „ „		
Бензойный алдегид „ „	„ = 0.000939 „ „		
Куминовый алдегид „ „	„ = 0.000813 „ „		
Уксусный алдегид при 0°	„ = 0.001238 „ „		0.001331 по Пьерру
„ „ „ 20°	„ = 0.001368 „ „		0.001512
Валериановый алдегид при 0°	„ = 0.000983 „ „		
„ „ „ 20°	„ = 0.001026 „ „		
Бензол по Коппу при 0°	„ = 0.001056 при 20°		0.001060
Кумоловый алдегид „ „	„ = 0.000825 „ „		0.000813
Хлористый этилен при 20°	„ = 0.001436 по Пьерру		
Хлористый бутилен „ „	„ = 0.001103 „ Коппу		

[1] При температуре кипения: метиловый спирт (65°.2): β = 0.000989; этиловый спирт (78°.4) = 0.001001; амиловый спирт (при 131°.6) = 0.001104 по Коппу.

При 0° по Коппу (К) и Пьерру (Р) для галоидопроизводных эфиров: β

Для	хлоро-	бромо-	иодо-производных
Метила	Неизвестно	0.002349 Р	0.002637 Р
Этила	0.001451 Р	0.001970 Р	0.002251 Р
Амила	0.001049 Р и К	0.001192 Р	0,001416 К

Приведенные числа одновременно показывают, что у низших членов ряда падение величины β идет быстрее с изменением состава на группу CH^2 (C = 12, H = 1), чем у высших членов.[1]

Гейдельберг, 3 февраля 1860.

---

[1] Мои исследования сцепления жидкостей делают весьма правдоподобной внутреннюю связь между сцеплением и расширением жидкостей. Дальнейшие исследования оставляю поэтому за собой.

Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences, t. LI, Paris, 1860, 97—99.
Перевод В. Курбатова.

О СЦЕПЛЕНИИ НЕКОТОРЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ЗНАЧЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО СЦЕПЛЕНИЯ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТЕЛ

Для решения вопросов о причинах, вызывающих различные химические реакции и определения различия в физических свойствах тел, нужно знать прежде всего величину молекулярного сцепления тел. Именно для определения этой величины я продолжал исследования („C. R.", 1860, 1-й семестр, № 1) капиллярности и удельного веса жидкостей.

В таблице приведены численные данные моих последних исследований.

	Вес химической молекулы, $= P$	Удельный вес при t_0, $= dg$	Капиллярная постоянная при t_0, $= a^2$	Молекулярное сцепление при t_0, $= P \cdot dg \cdot a^2$
Бензол C^6H^6	78.0	0.84407	6.817 (15°.0)	470.1
Толуол C^7H^8	92.0	0.8[illegible]636	6.654 (15°.0)	524.3
Ксилол C^8H^{10}	106.0	0.83087	6.626 (15°.0)	583.5
Кумол $C^{10}H^{14}$	134.0	0.86519	6.586 (15°.7)	763.5
Амилен C^5H^{10}	70.0	0.65167	5.380 (16°.5)	245.4
Цетен $C^{16}H^{32}$	224.0	0.78932	7.002 (15°.2)	1237.6
Бромистый этил C^2H^5Br	106.0	1.41893	3.436 (15°.0)	516.8
Иодистый этил C^2H^5J	156.0	1.93[illegible]90	3.014 (15°.0)	907.9
Хлористый амил $C^5H^{11}Cl$	106.5	0.87442	5.616 (15°.3)	523.0
Бромистый амил $C^5H^{11}Br$	148.0	1.20587	4.317 (15°.7)	770.5
Иодистый амил $C^5H^{11}J$	198.0	1.50868	3.825 (15°.8)	1142.6
Бензойно-метиловый эфир $C^8H^8O^2$	136.0	1.09208	7.112 (12°.3)	1056.5
Бензойно-этиловый эфир $C^9H^{10}O^2$	150.1	1.05170	6.986 (14°.1)	1099.2

	Вес химической молекулы, $= p$	Удельный вес при t^0, $= dg$	Капиллярная постоянная при t^0, $= a^2$	Молекулярное сцепление при t^0, $= p \cdot dg \cdot a^2$
Хлористый бензоил C^7H^5OCl	140.5	1.21790	6.679 (13°.8)	1143.0
Хлористый кремний Si^2Cl^4	170.6	1.49276	2.797 (15°.0)	712.3
Кремнеэтиловый эфир $(C^2H^5)^4Si^2O^1$	208.6	0.93393	4.736 (22°.5)	921.7
Хлорокись фосфора $POCl^3$	153.7	1.66200	3.922 (19°.5)	1001.9
Этило-амиловый эфир $C^7H^{16}O$	116.0	0.80357	5.820 (14°.7)	542.5
Ацетон C^3H^6O	58.0	0.80080	6.133 (15°.0)	284.9

Эти результаты, подтверждая выводы моей первой статьи, показывают, кроме того, что не всегда величина $n \times 69$ отвечает $n \times CH^2$, но что разница между величинами молекулярного сцепления гомологов может изменяться в пределах от $n \times 50$ (как, например, для бензола и толуола) до $n \times 90$ (например для амилена и цетена.)

При сравнении чисел для C^2H^5J и $C^5H^{11}Br$ видно, что молекулярное сцепление иодистого соединения превышает сцепление бромистого почти на 380 единиц.

Приведу несколько данных, показывающих, что определение величины молекулярного сцепления может заметно помочь пониманию явлений, вызывающих химические взаимодействия.

Известно, что жирные кислоты взаимодействуют при обычной температуре значительно медленнее, чем при повышенной температуре. Это можно проще всего объяснить так. Взаимодействие происходит, в двух случаях, потому что сумма величин, выражающих молекулярное сцепление конечных продуктов (сложный эфир и вода), всегда больше, чем соответственная сумма вступающих во взаимодействие веществ (спирт и кислота). Ввиду того, что взаимодействие более энергично при более высокой температуре, следует думать, что сумма величин, определенная для веществ, вступающих в реакцию, падает при повышении температуры быстрее, чем сумма величин, полученных для продуктов реакции. Действительно, численные данные подтверждают это представление. Например при 15°:

Молекулярное сцепление этилового спирта	$= 218$
„ „ уксусной кислоты	$= 355$
Сумма для веществ, вступающих в реакцию	$= 573$
Молекулярное сцепление уксусно-этилового эфира	$= 449$
„ „ воды $= 18 \times 0.9992 \times 14.82$	$= 267$
Сумма для продуктов реакции	$= 716$

Эта последняя сумма в 1.249 раз больше, чем сумма для тел, вступающих в реакцию. Отношение между суммами повышается с температурой; при 75° она уже 1 : 1.265.

Молекулярное сцепление при 75°:

Этилового спирта	$= 46 \times 0.742 \times 4.96 = 169$
Уксусной кислоты	$= 60 \times 0.997 \times 4.55 = 272$
	Сумма = 441
Уксусно-этилового спирта	$= 88 \times 0.823 \times 4.49 = 327$
Воды	$= 18 \times 0.975 \times 13.18 = 231$
	Сумма = 558

При 100° отношение несомненно превысит 1.31. Поэтому реакция идет значительно быстрее, чем при обычной температуре.

Известно, что при обычной температуре действие уксусной кислоты на амиловый спирт медленнее, чем на этиловый. Это объяснимо тем, что в первом случае отношение между суммами молекулярных сцеплений для тел, вступающих в реакцию, и для тел, получающихся, равно 1 : 1.206 (=785 : 947), а во втором = 1 : 1.249.

Чтобы доказать существование соотношений между коэфициентами капиллярности (или сцепления) и другими физическими свойствами, сравним коэфициент капиллярности со скрытою теплотою испарения при температуре кипения.

	Температура кипения T_0	Коэфициент капиллярности при T_0	Скрытая теплота испарения при T_0
Вода	100°	12.47 Бруннер	536.5 Реньо
Спирт метиловый	66°	5.25 Менделеев	264.0 Фавр и Зильберман
„ этиловый	78°	5.12 „	209.0 „
„ амиловый	131°	4.60 „	121.0 „
Уксусно-этиловый эфир	74°	4.51 „	106.0 „
Этиловый эфир	35°	4.37 Бруннер	91.0 „
Иодистый этил	70°	2.46 Менделеев	47.0 Эндрьюс

Из этих данных видно, что количество тепла, нужное для испарения, падает при понижении коэфициента сцепления. Этот результат вполне соответствует мнению, что скрытая теплота испарения ничто иное, как работа тепла, нужная для преодоления сцепления жидкости.

Химический журнал Н. Соколова и А. Энгельгардта, 1860 г., т. IV, стр. 65—95, Горный журнал, 1860 г., часть I, № 8, стр. 191—221.

О СЦЕПЛЕНИИ НЕКОТОРЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ОБ ОТНОШЕНИИ ЧАСТИЧНОГО СЦЕПЛЕНИЯ К ХИМИЧЕСКИМ РЕАКЦИЯМ

Продолжая[1] исследования над капиллярностью и удельным весом прилипающих жидкостей, для определения их сцепления, я изучил следующие соединения.

Бензин,[2] приготовленный г. Тромсдорфом из бензойной кислоты, для очищения был промыт раствором едкого кали, высушен и перегнан. Постоянство температуры кипения и полное окристаллизование при охлаждении (температура плавления по моим трем опытам = 5°.4) служили мне ручательством в чистоте продукта. Желая сравнить свойства бензина со свойствами изомерного ему парабензоля,[3] я старался получить его из легкого каменноугольного масла, следуя способу, описанному A. H. Church, но ничего не получил. Та часть углеродистых водородов, которая кипит около 97°, состояла из бензина и толюоля, как я убедился в том, подвергая эту часть многократным перегонкам. Каждая порция начинала кипеть около 80° и кончала около 110°. Собирая первые и последние порции перегонок, я убедился по физическим свойствам, что они суть бензин и толюоль. Средние же порции, кипящие от 90° до 100°, никогда не получались с постоянными свойствами и при новой перегонке начинали кипеть при 80°. Таким образом можно заключить, что если существует парабензоль, то не во всяком каменноугольном масле.[4]

Толюен получен был из той части легкого каменноугольного масла, которая кипела при первой перегонке от 100° до 120°. Этот продукт, равно как и та часть масла, из которой был извлечен ксилен, получены были в лаборатории г. доктора Кариуса (в Гейдельберге) при перегонке большого количества

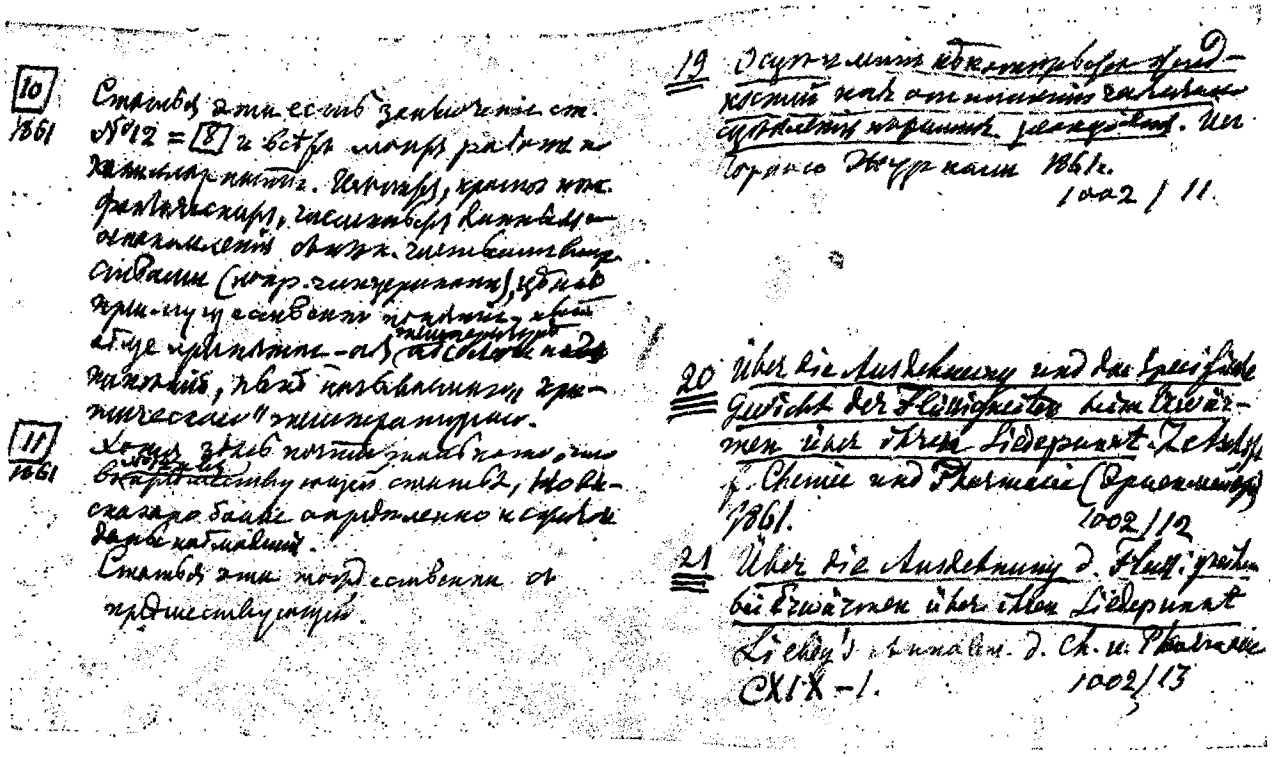
---

[1] Хим. журн., III, 81 и 145.

[2] Бензол (*В. К.*).

[3] A. H. Church. Liebig's Ann. der Chem. und Pharm., CIV, 111.

[4] Д. И. М. называет в этих статьях, по обычаю эпохи, бензином — бензол, толюолем и толюеном — толуол, ксиленом — ксилол, цименом — кумол (*В. К.*).



10 Статья эта есть заключение ст. № 12 = [8] и всех моих работ по
1861 капилларности. Из них, кроме нек[оторых] фактических численных данных и ознакомления с нек[оторыми] чистыми веществами (напр. глицерином), ценно преимущественно понятие—ныне общепринятое—об температуре абсолютного кипения, ныне называемой „критическою“ температурою.

11 Хотя здесь почти только то, что в № 12 и в предшествующей статье,
1861 но высказано более определенно и сжато и даны наблюдения.

Статья эта тождественна с предшествующей.

19. О сцеплении некоторых жидкостей и об отношении частичного сцепления к химическим реакциям. Из „Горного Журнала“, 1861 г.
1002/11

20. Über die Ausdehnung und das specifische Gewicht der Flüssigkeiten beim Erwärmen über ihren Siedepunkt. Zeitschr. f. Chemie und Pharmacie (Erlenmeyer) 1861. 1002/12

21. Über die Ausdehnung d. Flüss. pr. bei Erwärmen über ihren Siedepunkt Liebig's Annalen d. Ch. u. Pharmacie CXIX-1. 1002/13

легкого каменноугольного масла. Считаю приятным долгом благодарить г. Кариуса за ту готовность, с какою всегда снабжал он меня продуктами, полученными в его лаборатории. Для очищения сырого толюоля он был смешан с крепкою серною кислотою (причем выделялись смолистые вещества), оставлен стоять с кусками смоченного едкого кали, потом с хлористым кальцием, и, наконец, подвержен перегонке. Так как при этом произведено было довольно полное исследование разных частей перегонки, то я и привожу некоторые подробности, тем более полезные, что многие показания о толюоле разноречивы. Так, например, точка кипения толюоля по Пеллетье и Вальтеру 108°, по Noad 109—110°.5, по Девилю 108°, по Вильсону 110°, по Герару 114°, по Church 103°.7.[1] При первой перегонке [2] сухого не чистого толюоля получены были три порции: A) От 80° до 100°. Судя по удельному весу (0.8803 при 16°) и по точке кипения, это есть смесь толюена с весьма большим количеством бензина. Впрочем, при охлаждении до —17° из этой смеси выделилось очень немного кристаллов бензина. Эта порция не подвергалась дальнейшему исследованию. B) От 100° до 110°. Удельный вес при 15°.9=0.8544. C) От 110° до 120°. Удельный вес при 15°.0=0.8554. При перегонке порции B кипение началось при 93°, кончилось при 110°. При перегонке порции C кипение началось при 103°, кончилось при 130°, наибольшая часть перегонялась около 110° и тогда изменение температуры кипения совершалось очень медленно. Из обеих порций B и C собраны четыре продукта: a) 93° до 102°. Удельный вес при 15°.7=0.8630. Количество этого продукта было очень невелико и он при новой перегонке начинал кипеть около 80°, следовательно, содержит бензин. b) 102°—109°. Удельный вес при 15°=0.8573. При новой перегонке кипение начиналось от 90° и кончалось при 111°. Собирая одни средние продукты перегонки, все-таки не удалось получить жидкости с постоянною точкою кипения, из чего и заключил я, что более чистый толюоль находится не в этой порции. c) 109°—111°. При этих температурах получилось большое количество дистиллята. Он имел удельный вес 0.8568 при 15°.0. При новой перегонке кипение началось при 107° и кончилось при 113°, из чего и видно, что в этой порции заключается наибольшая порция толюена. d) 112°—117° и выше. Удельный вес при 15°.0=0.8521. При новой перегонке кипение началось при 109° и постоянно возвышалось до 130°. Для исследования взято было три порции, полученные из части c. Одна кипела от 109°.0 до 109°.8, другая от 109°.8 до 110°.2 и третья от 110°.2 до 110°.6. При новой перегонке вторая и третья части сохранили свои точки кипения,

---

[1] Показания взяты из „Jahresberichte" и Gerhardt „Chimie organique".

[2] Все перегонки, при которых надобно отделять тела, имеющие близкую температуру кипения, я произвожу с помощью вюртцевской трубки.

а в первой кипение началось при 107°.8. Удельный вес всех трех продуктов был совершенно почти одинаковый.

Часть, кипящая от 109°.0 — 109°.8, удельный вес при 14°.02 = 0.857238.
Часть, кипящая от 109°.8 — 110°.2, удельный вес при 13°.61 = 0.857646.
Часть, кипящая от 110°.2 — 110°.6, удельный вес при 13°.59 = 0.857660.

Приведя к одной и той же температуре, на основании наблюденного мною расширения толюена, имеем, что при 14°.00 первая порция имеет удельный вес 0.85726, вторая — 0.85729 и третья — 0.85728. Капиллярные высоты трех операций были тождественны в пределах точности наблюдений. Замечу здесь, что я исследовал всегда две или три порции, кипевшие при разных температурах, когда тело не имело очень ясной и постоянной точки кипения, как толюен. Постоянство физических свойств (удельного веса и капиллярности) давало мне возможность судить о том — богато ли тело примесями, или нет. Так, например, подмесь $^1/_{20}$ бензина к толюену изменила бы его удельный вес в 0.8627 при 14°, считая, что удельный вес бензина при 14° = 0.8851.

Так как до сих пор не было известно расширение толюена, то я и определил его посредством дилятометра, придерживаясь способов, употребленных Коппом. Принимая истинный объем при 0° за единицу, имеем, что при t° Цельсия объем толюена

(от 0° до 100°)

$$V_t = 1 + 0.0010560\ t + 0.000001027\ t^2 + 0.00000000592\ t^3$$
$$\lg = 0.02368 - 3;\ \lg = 0.01174 - 6;\ \lg = 0.77199 - 9$$

Объем при 0° для бензина, по исследованиям Коппа, 1.0000; для толюена, по моим наблюдениям, 1.0000; для цимена, по Коппу, 1.0000.

Объем при 10° для бензина по исследованиям Коппа 1.0119; для толюена по моим наблюдениям 1.0107; для цимена по Коппу 1.0094.

Объем при 50° для бензина по исследованиям Коппа 1.0630; для толюена по моим наблюдениям 1.0561; для цимена по Коппу 1.0486.

Объем при 80° для бензина по исследованиям Коппа 1.1064; для толюена по моим наблюдениям 1.0941; для цимена по Коппу 1.0801.

Объем при 100° для толюена по моим наблюдениям 1.1218; для цимена по Коппу 1.1028.

Удельный вес при 0°, принимая воду при 0° за 1: Бензин 0.8991 Кп., Толюен 0.8703 Мд., Цимен 0.8778 Кп.

Изменение удельного веса при 0°. [1] Бензин 0.001056 Кп. Толюен 0.000919, Мд. Цимен 0.000825 Кп.

[1] Подробности об этом предмете помещены мною в „Liebig's Annalen d. Chemie u. Pharm." (CXIV, 165).

Из этих чисел видно, что изменение удельного веса и объемов для толюена меньше, чем для бензина, и больше, чем для цимена, но удельный вес толюена меньше удельного веса и бензина, и цимена.

Ксилен был извлечен из той части сырого продукта перегонки каменноугольного масла, которая кипела от 128° до 139°. Предварительная обработка его была та же, что и для толюена. Количество продукта, не переменявшего точку кипения при новых перегонках, оказалось очень незначительно. Исследованы были порции (после пяти перегонок), кипевшие от 129° до 131°, от 131° до 134° и от 134° до 137°. Все три имели почти одинаковый удельный вес, а капиллярность их была тождественна в пределах точности наблюдений.

Цимен был извлечен из куминового масла и очищен перегонкою над сплавленным едким кали, высушиванием и новою перегонкою. Исследованный продукт кипел при 175°.1. [1]

Амилен, с примесью амилевого алькоголя, получен от г. Маркварта, очищен перегонкою. Исследованы были три порции: от 33° до 35°, от 35° до 38° и от 38° до 42°. Первая и последняя вероятно содержат больше подмесей, чем вторая порция, потому что только вторая порция сохранила при новой перегонке те же пределы кипения. В первой порции вероятно есть подмесь водородистого амиля, в последней — амилевого алькоголя. Удельный вес первой порции 0.64861 при 15°.85, второй 0.65167 при 15°.81 и третьей 0.69830 при 15°.83. Замечу при этом, что удельный вес водородистого амиля при 14°.2 по Франклянду = 0.6385 (кипит при +30°), амилена при 12°.0 по Дюруа = 0.661 (кипит при +35°).

Цетен получен был г. Кариусом при сухой перегонке спермацета и обработан крепким нагретым раствором едкого кали. При перегонке собраны были продукты, кипящие от 165° до 175° и от 175° до 180°. Количество обоих продуктов было впрочем столь незначительно, что для определения удельного веса нельзя было употребить прибор, описанный в первой статье. В подобных случаях я употребляю сосуды, имеющие объем около 3 куб. см, и определение производится по способу, описанному Коппом. В таких случаях, конечно, ошибка наблюдения гораздо больше; она достигает до 1/2000. Удельный вес обеих порций цетена получен следующий: от 265° до 275° = 0.7814 при 16°.9, вторая порция от 275° до 280°, удельный вес при 17°.1 = 0.7893. Так как первая порция при второй перегонке начала кипеть при 230°, а вторая сохранила свою точку кипения, то я и принял эту последнюю порцию за чистый цетен, тем более, что по показаниям Дюма цетен кипит при 275°.

[1] Все точки кипения, приводимые в этой статье, поправлены на калибрирование термометра по правилам Коппа. Температуры кипения наблюдались в парах.

Очищение бромистого (точка кипения=38°.1) и иодистого этиля, приготовленных Тромсдорфом, было произведено высушиванием и перегонкою.

Хлористый амиль получен был г. Кариусом при действии хлористой серы на амилевый алькоголь.[1] Испытание показало его чистоту.

Бромистый и иодистый амиль, приготовленные другом моим г. Олевинским, очищены были промыванием раствором едкого кали, высушиванием и перегонкою. Так как до сих пор существует разноречие в показаниях об свойствах трех галоидных амилевых эфиров, то приводим сделанные наблюдения с некоторою подробностью. Точка кипения хлористого амиля=101°.2 при давлении 753.6 мм. По Коппу при 748.6 мм=100°.9, по Пьерру=101°.75 при 752.4, по Кариусу при 754.2 мм=100°.7. Удельный вес хлористого амиля=0.87576 при 13°.99. По Коппу при 13°.99=0.8716, по Пьерру при той же температуре=0.88115. Для чистого бромистого амиля найденная мною температура кипения лежит между 121°.7 и 123°.0. Только этот продукт не имеет фосфористого запаха и не мутится при стоянии на воздухе. Оставаясь на солнце, он не пожелтел в течение дня, как низшие продукты перегонки. Температура кипения бромистого амиля по Пьерру=118°.7 при 763.4 мм. По всей вероятности Пьерр имел не чистый продукт. Удельный вес бромистого амиля по Пьерру=1.1538 при 10° и 1.1479 при 15°. По моим определениям та порция бромистого амиля, которая кипела от 115° до 118°, при 15°.11 имеет dg=1.16271, порция от 118° до 121°.5 dg=1.19713, а та часть, которая кипит постоянно от 121°.7 до 123° и не изменяется на воздухе, имеет при 15°.41 удельный вес=1.20623. Для иодистого амиля точка кипения по Коппу изменяется от 147°.2 до 147°.7, по моим определениям от 147°.1 до 148°.0 при 760.3 мм. Удельный вес иодистого амиля (показания всех переведены к 15° С и принимая воду при 4° за 1) по Франклянду=1.5061, по Гримму 1.5008, по Коппу 1.4491, по моим наблюдениям 1.5076. Из этого должно полагать, что продукт, исследованный Коппом, был не чист.

Бензойнокислый метиль получен мною от г. Кариуса. Кипит очень постоянно при 198°.5 при 750 мм.

Бензойнокислый этиль приготовлен при действии хлористого бензоиля на безводный алькоголь и очищен промыванием с едким кали, высушиванием и перегонкою. Точка кипения=213° при 752.3 мм.

Хлористый бензоиль получен с фабрики г. Маркварта и очищен перегонкою. Удельный вес его я не определил, а заимствовал от Коппа.

---

[1] Annalen d. Chemie u. Pharm., CIX, 3.

Хлористый кремний был приобретен в Париже на фабрике г. Фонтеня. Окрашенный хлором, при перегонке этот хлористый кремний дал бесцветный дистиллят, кипящий около 58°.

Действуя безводным алкоголем на хлористый кремний, по способу Эбельмена, был получен кремнекислый этиль. Весь ход реакции совершенно точно описан у Эбельмена, только с одним исключением. Эбельмен замечает, что реакция сопровождается большим понижением температуры, тогда как в действительности при смешении температура возвышается и понижение начинается только при отделении газа (хлористого водорода). При второй перегонке продукта реакции оказалось, что эфир кипит от 168°.6 до 170°.3 (давление 752.7 мм). Разлагая 0.6600 г этого продукта спиртовым раствором едкого кали, я получил 0.1956 кремнезема, т. е. 29.6 процента; по формуле $(C^2H^5)^4Si^2O^4$, считая пай кремния = 14.3, должно получиться 29.1 процента. Определяя расширение этого эфира от 15° до 100°, найдено было, что истинный объем при температуре $t°$, считая объем при 0° = 1, равен

$$V_t = 1 + 0.0010222\, t + 0.000002479\, t^2$$

$$\lg = 0.00954 - 3; \quad \lg = 0.39424 - 6.$$

Удельный вес при 16°.15 = 0.93964, следовательно при 0° он равен 0.9555, при 20° = 0.9279, а по Эбельмену удельный вес кремнекислого этиля при 20° = 0.933. Кремнекислый этиль $(C^2H^5)^4Si^2O^4$ должно считать истинным средним эфиром кремнезема, если хлористый кремний есть галоидное соединение, соответствующее кремнезему. В обоих этих летучих соединениях кремний Si^2 есть истинный четырехатомный радикал, потому что формулы Si^2Cl^4 и $(C^4H^5)^4Si^2O^4$ соответствуют двум объемам пара. При действии пятихлористого фосфора на кремнекислый эфир мне не удалось весь кремний превратить в хлористый, как я того ожидал. Взявши смесь

$$(C^2H^5)^4Si^2O^4 \text{ и } 4(PCl^5),$$

я надеялся получить $4(C^2H^5Cl)$, Si^2Cl^4 и $4(POCl^3)$, но половина пятихлористого фосфора не взошла в реакцию и не получилось нисколько хлористого кремния, хотя и произошли хлористый этиль и хлорокись фосфора. Кроме них получилось еще летучее тело, содержащее кремнезем, хлор и этилевую группу. Недостаток в продукте помешал мне точнее исследовать эту реакцию и новое тело, при ней образующееся. Судя по одному, сделанному мной определению кремнезема, должно полагать, что происшедшее тело имеет состав $(C^2H^5)^2Si^2O^2Cl^2$ и что реакция идет следующим путем:

$$(C^2H^5)^4Si^2O^4 + 2(PCl^5) = (C^2H^5)^2Si^2O^2Cl^2 + 2(C^2H^5Cl) + 2(POCl^3).$$

Со временем я намерен обратиться к изучению этой реакции и вообще к реакциям летучих кремневых соединений, потому что из них можно будет получить понятие об четырехатомных радикалах и может быть этим путем удастся разъяснить роль углерода в многих химических соединениях.

Хлорокись фосфора, от Маркварта, была очищена двукратною перегонкою.

Окисью амиль-этиля $(C^2H^5)(C^5H^{11})O$ снабдил меня г. Кариус. Она была приготовлена в лаборатории г. Кариуса при действии хлористого амиля на натровый алькоголь. Малое количество продукта не дозволило мне изучить это тело так, как бы мне того хотелось. Постоянство точки кипения (от 111° до 113°) служило некоторым ручательством за его чистоту, но удельный вес (0.80357 при 13°.8) заставляет меня несколько сомневаться в том, потому что он больше удельного веса и этилевого эфира и амилевого, тогда как, по всей вероятности, он должен был бы быть средний между ими обоими.

Исследованный мною ацетон получен от г. Тромсдорфа и очищен двумя способами: a) высушен над известью и подвергнут фракционированной перегонке. Чистота полученного продукта оказалась [недостаточною] потому, что главная масса перегонялась в пределах между 56°.4 и 58°.0. Так как последние порции перегонки имели высший удельный вес, чем первые, то они оставлены были на 2 недели с хлористым кальцием, чтобы узнать, не зависит ли это от примеси воды. И действительно, в это время образовалось в жидкости несколько блестящих кристаллов, состоящих из соединения ацетона с водою и хлористым кальцием. Отцедивши от них жидкость и перегнавши ее, я получил ацетон того же удельного веса, как и тот, который перегонялся при 56°.4. b) Желая еще более убедиться в чистоте полученного продукта, я очистил другую порцию продажного ацетона, превративши ее в кристаллическое соединение с кислым сернистокислым натром. Ацетон, выделенный из этого соединения, был высушен сперва известью, потом хлористым кальцием и перегнан. Удельный вес этого ацетона при 14°.40=0.80148. Ацетон, очищенный по первому способу, имел удельный вес при 16°.80=0.79870, т. е. при 14°.40=0.80134; другая порция его (очищенная хлористым кальцием) при 12°.02=0.80416, следовательно (определяя изменение по Коппу) при 14°.40 удельный вес=0.80154. Сходство этих данных служило мне ручательством в чистоте продукта. Средний удельный вес при 14°.40=0.80145, следовательно при 0° удельный вес ацетона=0.81748, а по Коппу при 0° удельный вес ацетона=0.81440, считая воду при 0° за 1, или 0.81430, считая, как принято при наших наблюдениях, воду при 4° за единицу удельного веса. На основании того, что полученный мною удельный вес отличается от данного Коппом более, чем на 1/250 (что больше суммы вероятных ошибок коч-

повских и моих наблюдений), должно заключить, что Копп имел дело с менее чистым ацетоном.

Следуя в калибрировании трубок и в наблюдении капиллярных высот способам, описанным в первой статье, должно было изменить способ наблюдения капиллярности для тел, столь летучих, как бромистый этиль, хлористый кремний и т. п., тем более, что многие из вновь исследованных тел быстро изменяются от влажности воздуха, как хлористый бензоиль, хлористый кремний и хлорокись фосфора. При исследовании летучих тел должно было отстранить их быстрое испарение, потому что оно производит охлаждение и чрез то жидкость в капиллярной трубке возвышается и тем более, что, по справедливому замечанию Магнуса, испарение в капиллярной трубке происходит еще с большею быстротою, чем в широком сосуде, несмотря на малость испаряющей поверхности. При жидкостях, легко изменяющихся от действия воздуха, должно было устранить доступ воздуха. Для удовлетворения этих условий был употреблен цилиндрический сосуд, диаметром в 30 мм; в него вливалась жидкость и тогда вставлялась пробка, чрез которую проходил термометр и винт с острием для определения уровня. Винт этот имел черту на расстоянии 3.76 мм от острия. Черта эта служила для определения уровня, потому что самое острие винта нельзя наблюдать трубою катетометра: оно закрыто тем слоем жидкости, который пристает к стенкам сосуда. Капиллярная трубка прикреплялась к пробке, но конечно так, чтобы верхний конец ее мог сообщаться с воздухом, заключенным под пробкой (чтобы давление на жидкость везде было равномерно), а нижний был погружен в жидкость. Этим способом удалось получать результаты, согласные в пределах вероятных ошибок наблюдения.

О небольшом изменении в определении удельного веса жидкостей я намерен сказать в другом месте.

Теперь привожу две таблицы наблюдений и выводов, совершенно соответствующих двум таблицам первой статьи.

Для определения величин последнего столбца употреблен был в этих и предыдущих исследованиях следующий способ.

Избиралась капиллярная трубка очень узкого диаметра, обыкновенно от 0.08 до 0.12, и определялось в ней изменение радиусов, т. е. она подвергалась калибрированию. Такая трубка вставляется в широкую пробирную трубку, куда помещается и термометр, и все запирается пробкою. Такую пробирную трубку помещают в воду, имеющую температуру ниже 15° (обыкновенно около 7°—10°), и наблюдают высоту столба (и температуру t_1°) h_1, когда температура внутри трубки достигнет minimum, а высота жидкости в капиллярной трубке достигнет maximum. Затем та же пробирная трубка помещается в теплую воду (от 30° до 50°) и замечается высота жидкости h_2, когда термометр покажет maximum t_2°, а высота жидкости будет minimum. Эти наблюдения

	Удельный вес по моим наблюдениям при показанных температурах. dg_t	Коэфициент сцепления при показанных температурах, a_t^2	Коэф. изменения уд. в. около 15° С или по форм Коппа, или Пьерра, или моим, η	Изменение коэфициента капиллярности около 15° по моим набл., A
1) Бензин	0.88276 (16°.24)	6.849 (13° 0)	0.00106 Кр.	0.0159
2) Толуен	0.85765 (13°.60)	6.663 (14°.6)	0.00092 М.	0.0023
3) Ксилен	0.83377 (11°.7)	6.626 (15°.0)	0.00086 [1]	—
4) Цимен	0.85895 (23°.0)	6.586 (15°.7	0.00081 Кр.	—
5) Амилен	0.65167 (15°.80)	5.380 (17°.3)	—	—
6) Цетен	0.78932 (17°.1)	7.002 (13°.4)	—	—
7) Бромистый этиль	1.41598 (16° 52)	3.458 (14°.1)	0.00197 Pr.	0.0245
8) Иодистый этиль	1.92930 (15° 70)	3.047 (11°.7)	0.00225 Pr.	0.0100
9) Хлористый амиль	0.87576 (13°.99)	5.516 (15°.3)	0.00103 Pr.	—
10) Бромистый амиль	1.20623 (5°.41)	4.317 (15° 7)	0.00119 Pr.	—
11) Иодистый амиль	1.51011 14°.82)	3.825 (15°.8)	0.00143 Кр.	—
12) Бензойнокислый метиль	1.08990 (14° 48)	7.112 (12°.3)	0.00099 Кр.	—
13) Бензойнокислый этиль	1.05010 (15°.50)	6.968 (14°.1)	0.00096 Кр.	—
14) Хлористый бензоиль	[1.2142(19°.0)Кр.]	6.679 (13°.8)	0.00105 Кр.	—
15) Хлористый кремний	1.50068 (10°.98)	2.720 (20°.4)	0.00197 Pr.	0.0142
16) Сред. кремнекисл. этиль	0.93964 (16°.15)	4.736 (22°.5)	0.00105 М.	—
17) Хлорокись фосфора	1.66202 (19°.5)	3.995 (13°.1)	—	0.0114
18) Амилеэтиловый эфир	0.80357 (13°.8)	5.820 (25°.7)	—	—
19) Ацетон	0.80148 (14°.40)	6.043 (19°.8)	0.00113 Кр.	0.0187

[1] Коэфициент изменения удельного веса ксилена определен приблизительно на основании замечаний, помещенных в „Liebig's Ann. der Chemie u. Pharm." (1861, Mai, S 165).

совершаются очень легко, потому что в трубу катетометра очень ясно видно малейшее изменение в положении мениска. Зная h_1 и h_2, t_1 и t_2 и a_t^2 (определенное другими более точными опытами), находим, что во взятой трубке повышение температуры на 1° производит уменьшение в высоте на $\frac{h_1 - h_2}{t_2 - t_1}$. С помощью этого определяем высоту h, соответствующую температуре t^0, при которой сделано было определение a_t^2.

$$h = h_1 - \frac{h_1 - h_2}{t_2 - t_1}(t - t_1).$$

Так как радиус взятых трубок очень мал, то можно в пределах ошибок наблюдения положить, что a^2 изменяется пропорцио-

нально изменению h, т. е. при температуре t_1; $a^2_{t1}:a^2_t=h_1:h$, откуда $a^2_{t_1}=a^2_t\frac{h_1}{h}$ и следовательно $a^2_{t_2}=a^2_t\frac{h_2}{h}$. Зная коэфициент сцепления a^2 при температурах t_1 и t_2, находим, что изменение его на каждый градус

$$A=\frac{a^2_{t_1}-a^2_{t_2}}{t_2-t_1}=\frac{a^2_{t_2}(h_1-h_2)}{h(t_2-t_1)}=a^2_t\cdot\frac{h_1-h_2}{(t_2-t_1)\left[h_1-\frac{h_1-h_2}{t_2-t_1}(t-t_1)\right]}$$

или

$$A=a^2_t\frac{h_1-h_2}{h_1(t_2-t)+h_2(t-t_1)}\quad\ldots\ldots\ldots\quad \text{V}$$

Хотя способ этот и имеет некоторые недостатки, но все-таки результаты, получаемые при нем, совершенно достаточны для той цели, с какою я отыскивал их—именно для поправки величины a^2 и для приведения ее к 15°. Для примера приведу наблюдение с эфиром. При $t_1=13°.2$ высота $h_1=46.30$ мм, при $t_2=32°.2$ высота $h=41.46$; притом из опытов Бруннера известно, что при $t=15°.0$ для эфира $a^2=4.996$, по формуле V находим из этих данных, что для эфира $A=0.0278$. По Бруннеру коэфициент $A=0.0280$, по Франкенгейму $=0.0254$. Только для немногих тел, как уксусная кислота, амилевый алькоголь и др., сделаны были мною несколько опытов для определения коэфициента A.

Так как из всех наблюденных до сих пор жидкостей хлористый кремний, при обыкновенной температуре, имеет наименьший коэфициент сцепления, то я и полагал, что для хлористого кремния при невысокой температуре должно быть $a^2=0$, т. е., что его абсолютная точка кипения[1] лежит невысоко. Для определения ее были сделаны сперва наблюдения над изменением капиллярных высот при нагревании хлористого кремния, для того, что абсолютная точка кипения есть температура, при которой капиллярная высота и a^2 равны нулю. Опыты при температурах $t_1=16°.6$ и $t_2=37°.0$ ($h_1=31.00$ и $h_2=27.76$) показали, что для хлористого кремния $A=0.01421$, т. е. коэфициент сцепления при температуре t^c равен

$$a^2_t=3.010-0.01421\,t.$$

По этой формуле видно, что при $t=212°$ коэфициент сцепления должен быть $=0$ Конечно трудно судить по опытам, сделанным не выше 40°, об явлениях при 200°; можно только приближаться к истине. В самом деле, прямые наблюдения (я брал три запаянных трубки с хлористым кремнием и без воздуха и нагревал их в парафиновой ванне) показали мне, что при

[1] Хим. журн., III, 81 и 145.

температуре между 235 и 240° хлористый кремний весь превращается в пар. Разность между вычисленною абсолютною точкою кипения и между наблюденною очень незначительна, что служит между прочим подтверждением достаточной верности способа, употребляемого мною для определения A. Замечу здесь, что прямые опыты показали мне, что абсолютная точка кипения не зависит ни от радиуса трубки, в которой запаяна жидкость, ни от отношения между объемами жидкости и вместимостью трубки.

Предлагаемая таблица составлена в виде последней таблицы первой статьи Хим. журн., III, 165.

Вес частицы P		$2F = a^2 \cdot dg$	$P_1 = dg \cdot \sqrt{2a^2}$	$M = P \cdot a^4 \cdot dg$	(ΔM)
1) C^6H^6	78	6.027	3.264	470.1 (15°)	3.5
2) C^7H^8	92	5.698	3.123	524.3 (15°)	4.6
3) C^8H^{10}	106	5.504	3.025	583.5 (15°)	6.1
4) $C^{10}H^{14}$	134	5.698	3.140	763.5 (15°7)	7.3
5) C^5H^{10}	70	3.505	2.138	245.4 (10°5)	2.4
6) $C^{16}H^{32}$	224	5.527	2.954	1237.6 (15°2)	13.7
7) C^2H^5Br	106	4.876	3.720	516.8 (15°)	8.7
8) C^2H^5J	156	5.820	4.741	907.9 (15°)	15.1
9) $C^5H^{11}Cl$	106.5	4.911	2.931	523.0 (15°3)	7.3
10) $C^5H^{11}Br$	148	5.206	3.544	770.5 (15°7)	10.1
11) $C^5H^{11}J$	198	5.771	4.173	1142.6 (15°8)	16.2
12) $C^8H^8O^2$	136	7.766	4.119	1056.5 (12°3)	13.3
13) $C^9H^{10}O^2$	150	7.328	3.926	1099.2 (14°1)	26.5
14) C^7H^5OCl	140.5	8.135	4.451	1143.0 (13°8)	12.0
15) Si^2Cl^4	170.6	4.175	3.531	712.3 (15°)	6.4
16) $C^8H^{20}Si^2O^4$	208.6	4.419	2.872	921.7 (22°5)	10.0
17) $POCl^3$	153.7	6.518	4.655	1001.9 (19°5)	6.9
18) $C^7H^{16}O$	116	4.677	2.742	542.5 (14°7)	5.8
19) C^3H^6O	58	4.911	2.803	284.9 (15°)	2.1

Сравнение величин, полученных для частичного сцепления гомологов, показывает, что не всегда частичное сцепление гомологов разнится на $n \times 70$, при разности в составе на $n \times CH^2$. В самом деле, частичное сцепление бензина и толюена разнится на 54.2, толюена и ксилена на 59.2, ксилена и цимена на 2×90.0, иодистого этиля и амиля на 3×76.2 и т. д. Принимая во внимамание пределы ошибок наблюдений, должно, на основании известных до сих пор фактов, принять, что частичное сцепление высших гомологов больше частичного сцепления низших гомологов и что разность в составе гомологов на $n \times CH^2$ определяет в частичном сцеплении разность от $n \cdot 50$ до $n \times 90$.

Замещение хлора бромом и брома иодом производит, судя по известным мне до сих пор фактам, постоянно следующие явления: a) увеличение удельного веса; b) уменьшение коэфициента сцепления; c) увеличение частичного сцепления. Сравнивая числа, полученные для C^2H^5J и C^2H^5Br, с числами, полученными для

$C^5H^{11}J$ и $C^5H^{11}Br$, видим, что в обоих случаях частичное сцепление иодистоводородного эфира около на 380 более, чем частичное сцепление соответствующего бромистоводородного эфира. Разность для C^2H^5J и $C^2H^5Br = 907.9 - 516.8 = 391.1$, а для $C^5H^{11}J$ и $C^5H^{11}Br = 1142.6 - 770.5 = 372.1$.

Главную цель предпринятых мною исследований над капиллярностью и удельным весом жидкостей составляет, как было то высказано в первой статье, собрание материалов, необходимых для молекулярной механики. Полагаю, что для успехов этой науки, долженствующей впоследствии изъяснить нам физические свойства и химические реакции тел, прежде всего необходимо иметь следующие точные данные: 1) *Вес частицы*, определяемый химическим анализом, реакциями и плотностью пара. 2) *Удельный вес* твердых и жидких тел и его изменение от нагревания. Это данное дает возможность судить об относительном расстоянии центров частиц, если справедливо, что тела состоят из совокупности отделенных друг от друга частиц. Если P есть вес таких частиц и dg удельный вес тела, то относительное расстояние центров частиц должно быть равно $\sqrt[3]{\frac{P}{dg}}$. Вес и расстояние частиц недостаточны для решения вопросов частичной механики твердых и жидких тел, потому что в них расстояния частиц должны быть не столь велики, чтобы можно было пренебречь их формою и величиною. Лучшим доказательством этого, по моему мнению, служит то, что сцепление в кристаллах неравномерно по разным направлениям (по осям). Не останавливаясь над этим, замечу, что ближайшим средством для успехов частичной механики может служить определение 3) *сцепления тел*, потому что оно, очевидно, стоит в прямом и близком соотношении с мерою взаимного притяжения частиц, а это-то притяжение, конечно, и обусловливает физические и химические явления. Приводим некоторые примеры, чтобы указать, что и при немногих ныне известных данных (для сцепления) уже можно видеть, что сцепление, определяемое волосными явлениями, может служить к пониманию некоторых физических и химических явлений.

Очевидно, a priori, что при прочих равных условиях для разрыва частиц жидкости и для превращения жидкости в пар нужно употребить тем больше работы, чем больше сцепление жидкости. Работа, необходимая для превращения жидкости в пар, выражается числом единиц теплоты, необходимых для превращения единицы веса жидкости в пар, т. е. тем числом, которое называется скрытою теплотою испарения (chaleur latente de vaporisation). Следовательно, если при прочих равных обстоятельствах уменьшается сцепление, то и скрытая теплота испарения должна уменьшаться. Подтверждение этого легко видеть из того, что с возвышением температуры уменьшается

сцепление и скрытая теплота испарения. Если при 0° коэфициент сцепления (15.33) воды примем за 1, то при температурах:

0°; 20°; 40°; 60°; 80° и 100°

коэфициент сцепления воды будет равен, по Бруннеру:

1.000; 0.963; 0.925; 0,888; 0.851 и 0.814.

Если скрытую теплоту испарения воды при 0° принять за единицу (=606.5), то по Реньо при вышеозначенных температурах скрытая теплота будет равна:

1.000; 0.977; 0.954; 0.931; 0.907 и 0.885.

Следовательно, по мере уменьшения сцепления уменьшается и количество теплоты, необходимой для испарения. Это подтверждается и для других тел:

	Температура кипения T^o C	Коэфициент сцепления при температуре T^o		Скрытая теплота испарения при T^o	
Вода	100°	12.17	Бруннер	536	Реньо
Метилевый алькоголь	66°	5.32	Менделеев [1]	264	Фавр и Зильберман
Этилевый алькоголь	78°	5.12	„	2[illegible]9	
Амилевый алькоголь	131°	4.60	„ [2]	121	
Уксуснокислый этиль	74°	4.51	„	1[illegible]6	
Этилевый эфир	35°	4.37	Бруннер	91	
Иодистый этиль	70°	2.46	Менделеев	47	Эндрьюс

[1] Изменение коэфициента капиллярности метилевого алькоголя, по двум новым наблюдениям, равно 0 0137 на каждый градус от 10° до 60°.

[2] Это число приближенное, потому что наблюдения сделаны были только между 12° и 70°.

И из этих примеров видно, что по мере уменьшения сцепления уменьшается скрытая теплота испарения. Должно предполагать тесную зависимость между обоими, хотя в настоящее время и нет достаточно данных, чтобы ее отыскать.

Коэфициент изменения удельного веса, о котором было сообщено мною в „Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie" (1860, Mai), есть без сомнения величина, также зависящая от величины сцепления. Эту зависимость можно предугадывать и потому, что в большей части случаев по мере увеличения коэфициента сцепления уменьшается коэфициент изменения удельного веса. Для большинства тел с повышением температуры коэфициент изменения удельного веса увеличивается, а коэфициент сцепления уменьшается.

Например для эфира, по Коппу, при

0°, при 20° и при 35°

коэфициент изменения удельного веса равен:

0.00109, 0.00115 и 0.00120,

а по Бруннеру коэфициент сцепления при тех же температурах:

5.354, 4.802 и 4.372.

Подобное же возрастание коэфициента изменения удельного веса по мере уменьшения сцепления можно заметить и при сравнении многих соединений. Выше приведенные тела (вода, метилевый алькоголь и т. д.) при точках кипения имеют следующие коэфициенты изменения удельного веса: вода (100°) 0.00073 Копп; метилевый алькоголь 0.00099 (при 66°) Копп; этилевый алькоголь (78°) 0.00100 Копп; амилевый алькоголь (131°) 0.00110 Копп; уксуснокислый эфир (74°) 0.00117 Копп; эфир (35°) 0.00120 Копп; иодистый этиль (70°) 0.00250 Пьерр. Хотя и можно видеть некоторую зависимость между сцеплением, скрытою теплотою и расширением, но нет возможности отыскать точного между ними отношения, потому конечно, что нам еще мало известны данные, необходимые для решения вопросов, рождающихся при отыскании подобных точных отношений. Для того необходимо знать между прочим теплоемкость паров и жидкостей при разных температурах.

В подтверждение того, что изучение частичного сцепления может содействовать к объяснению причин химических реакций и их относительной энергии, в настоящее время мы можем привести также несколько указаний и примеров, взявши, конечно, самые простейшие случаи, например: реакции алькоголей с кислотами.

Алькоголь и кислота образуют сложный эфир и воду. Это замещение (сочетание) происходит, как общеизвестно, и при обыкновенной температуре, хотя при нагревании оно происходит гораздо быстрее, чем при обыкновенной температуре. Известно также, что реакция уксусной кислоты с этилевым алькоголем идет при обыкновенной температуре гораздо быстрее, чем реакция амилевого алькоголя с уксусною же кислотою. Эти факты объясняются следующим самым простейшим, как мне кажется, толкованием: все *эти* реакции идут потому, что сумма частичных сцеплений происходящих тел превышает сумму частичных сцеплений действующих тел; реакции эти идут тем быстрее, чем больше относительный перевес первой суммы над второю. Это объяснение, в котором не участвует неизвестная нам сила сродства, подтверждается численными данными, извлеченными из наблюдений над волосностью и удельным весом тел, вступающих в реакции и происходящих при ней. Действительно, сумма частич-

ных сцеплений сложного эфира и воды больше суммы частичных сцеплений алькоголя и кислоты, чрез сочетание которых происходит эфир.

Реагируют

Этилевый алькоголь и уксусная кислота

$M = 218$ $M = 355$

Сумма = 573

Этилевый алькоголь и масляная кислота

$M = 218$ $M = 489$

Сумма = 707

Амилевый алькоголь и уксусная кислота

$M = 430$ $M = 355$

Сумма = 785

Амилевый алькоголь и валериановая кислота

$M = 430$ $M = 551$

Сумма = 981

Происходят

Уксуснокислый этиль и вода

$M = 443$ $M = 267$

Сумма = 710

Маслянокислый этиль и вода

$M = 591$ $M = 267$

Сумма = 858

Уксуснокислый амиль и вода

$M = 679$ $M = 267$

Сумма = 946

Валериановокислый амиль и вода

$M = 894$ $M = 267$

Сумма = 1161

Ежели амилевый алькоголь реагирует с уксусною кислотою медленнее, чем этилевый алькоголь, то это зависит от того, что отношение между суммами (перевес сумм сцепления) в первом случае меньше, чем во втором. При реакции амилевого алькоголя сумма частичных сцеплений действующих тел относится к сумме частичных сцеплений происходящих тел так, как 785:946, т. е. так, как 1:1.205; при реакции этилевого алькоголя это отношение=573:710, т. е. так, как 1:1.239.

Быстрота указанных реакций при нагревании зависит от того, что перевес суммы частичных сцеплений происходящих тел над

суммою частичных сцеплений реагирующих тел увеличивается при нагревании. При 75° частичное сцепление:

Этилевого алькоголя	$= 46 \times 0.742$	(по Коппу)	$\times\ 4.96 = 169$
Уксусной кислоты	$= 60 \times 0.997$	„	$\times\ 4.55 = 272$
Уксуснокислого этиля	$= 88 \times 0.823$	„	$\times\ 4\ 49 = 327$
Воды	$= 18 \times 0.975$	„	$\times\ 13.18 = 231$

Следовательно при 15° отношение сумм = 1 : 1.239, при 75° оно (441 : 558) = 1 : 1.265. При 100° это отношение точно не изъяснено, но приблизительно, принимая, что расширение алькоголя и уксуснокислого этиля выше точки кипения следует формулам Коппа, оно равно 384 : 504 = 1 : 1.31.

Должно полагать, что многие реакции и их относительная энергия могут быть объяснены подобным же образом, но нельзя утверждать, что подобное объяснение будет справедливо для всех возможных случаев, потому что факты, известные до сих пор, очень ограничены. Как пример приложения выше объясненного понимания причин реакций приведу следующее. Известно, что эфир не реагирует на воду при обыкновенной температуре. Тогда сумма молекулярных сцеплений эфира и воды = 266 + 267 = = 533, а двойное частичное сцепление алькоголя ($C^4H^{10}O + H^2O = = 2C^2H^6O$) = 2 × 218 = 436; следовательно, реакция нейдет потому, что частичное сцепление происходящего тела меньше частичного сцепления реагирующих тел. Спрашивается: не пойдет ли реакция при 100°, при 200°? Судя по приближенным величинам частичного сцепления, реакция не должна еще итти при 100°, потому что тогда есть еще значительный перевес на стороне действующих тел. И действительно, восьмичасовое нагревание в запаянной трубке смеси эфира с водою при 100° не послужило к образованию ни малейшего количества алькоголя. О том, каково будет отношение между суммами частичных сцеплений реагирующих и происходящих тел при 200°, не было возможности судить, потому что мы не знаем плотности входящих тел при 200°. Прямые же опыты показали, что реакция эфира с водою нейдет ни при нагревании до 120°, ни при продолжительном нагревании до 200°.[1] Этим путем значит нельзя превратить эфир в алькоголь.

---

[1] Опыты эти были произведены в лаборатории г. Карпуса.

Горный журнал, 1861 г., часть II, кн. IV, стр. 141—152.

О РАСШИРЕНИИ ЖИДКОСТЕЙ ОТ НАГРЕВАНИЯ ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУР КИПЕНИЯ[1]

Удельный вес должен войти необходимым данным для определения сцепления, а следовательно, как мне кажется, и для решения вопросов о причинах химических реакций. В наше время многие реакции производятся в запаянных трубках, при температурах выше точек кипения жидкостей, но до сих пор мы не имеем еще данных о расширении самых обыкновенных жидкостей при температурах выше их кипения. Знание удельного веса жидкостей при этих температурах может в то же время служить материалом для решения некоторых вопросов механической теории теплоты. Для пополнения этого недостатка и предпринято было предлагаемое исследование, составляющее часть продолжаемых мною работ о сцеплении жидкостей.[2]

Для первых опытов были взяты эфир, алькооль или этилевый спирт и вода.

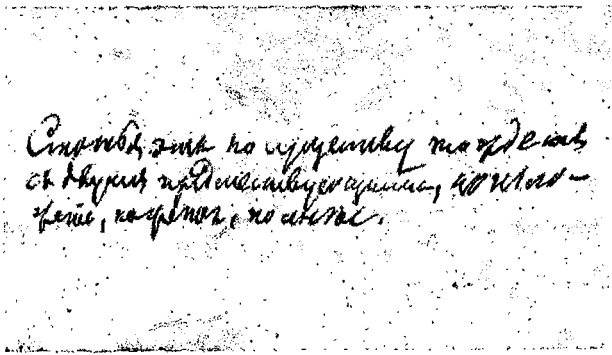
Для наблюдений служили стеклянные трубки длиною около 300 мм; толщина стенок около 2 мм, диаметр отверстия около 4 мм.

Когда такая толстостенная трубка хорошо запаяна, то она выдерживает продолжительное и часто повторенное давление более чем в 20 атм. При опытах ни разу не было разрыва трубок, хотя и прогревался в них эфир до 157° и выше. На верхнем конце трубок были сделаны деления на миллиметры. Посредством взвешивания трубок со ртутью было произведено их калибрирование и определена была емкость. Для каждой трубки был найден коэфициент расширения, определяя вес ртути, вылившейся из вытянутого верхнего конца трубки, при нагревании ее от 0° до 100°. Средний коэфициент расширения = =0.0000277. Эти данные давали возможность (при всякой температуре и всякой высоте жидкости в трубке) знать объем

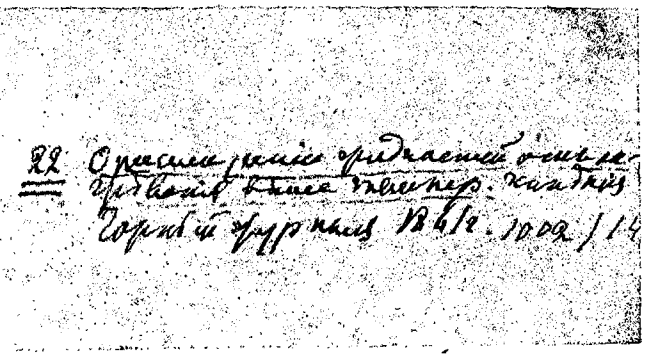
---

[1] Перевод статьи „Ueber die Ausdehnung der Flüssigkeiten beim Erwärmen über ihren Siedepunkt" (Annalen der Chemie und Pharmacie B. CXIX 1861, I) не помещен, так как повторяет данную статью (*В. К.*).

[2] C. R., L, 52 и LI, 97. — Горный журнал, 1860 г.



[1861] Статья эта по существу тождественна с двумя предшествующими, но изложение, кажется, полнее.



22. О расширении жидкостей от нагревания выше темпер[атур] кипения. Горный журнал. 1861 г. 1002/14

жидкостей. Можно было предполагать, что емкость трубки значительно изменяется при опыте, [1] потому что тогда изнутри действует сильное давление. Но следующий опыт показывает, что происходящее изменение ничтожно: три четверти трубки были наполнены ртутью, потом она была нагрета до кипения и в парах воды (при 99°.87) была определена высота ртути. Потом поверх ртути налит эфир и трубка запаяна при кипении эфира. Такая запаянная трубка со ртутью и эфиром вновь была нагрета в парах воды (при 99°.80) и вновь была определена высота ртути. Разность в отчетах была 0.05 мм, что составляет, при длине ртутного столбца в 220 мм, ошибку не более 0.00025, тогда как разность во внутреннем давлении при обоих опытах равна 5.5 атм. Наблюденная разность в высотах ртути зависит конечно не от одного изменения емкости сосуда, но также и от сжатия ртути. [2] Те же ошибки, т. е. сжимаемость жидкости и расширение сосуда от давления, во всех сделанных наблюдениях уменьшают объем жидкости. Руководствуясь опытами Грасси, я старался по возможности поправить ошибку от сжимаемости жидкостей, допустивши, что сжимаемость пропорциональна давлению и что коэфициент ее правильно возрастает (для эфира и алкооля) или уменьшается (для воды) с возвышением температуры. Так, например: зная, что для эфира при 0° и 8 атм. давления коэфициент сжимаемости $= 0.00013$, а при 13°.8 и том же давлении $= 0.00015$, было допущено, что при температуре t коэфициент сжимаемости эфира $= 0.00013 + 0.00000145\,t$. Для алкооля $= 0.00008 + 0.0000024\,t$ и для воды $= 0.00005 - 0.0000000113\,t$. Если V есть объем жидкости, f—давление паров в атмосферах и k—коэфициент сжимаемости, то исправленный объем жидкости $= V\,[1 + (f - 1)\,k]$.

Когда испытуемая жидкость была запаяна (при кипении жидкости так, чтоб внутри не осталось воздуха), тогда определялся объем ее при 0° или при обыкновенной температуре, что могло служить для определения веса жидкости. Впрочем при конце опытов этот вес определялся прямым взвешиванием трубки, сперва с жидкостью, потом без нее.

При каждом отчитывании объемов трубка с жидкостью уставлялась вертикально и наблюдалось: 1) расстояние нижней части мениска d от ближайшей низшей черты. Это определялось микрометром точного катетометра, сделанного Перро; 2) высота мениска, т. е. расстояние от низшей его точки до той черты, где жидкость сливается со стенками; 3) показание термометра, помещающегося рядом с трубкою. Термометры, употребленные для этой цели, были мною калибрированы и пред опытами

[1] Андреев (Annalen der Chemie u. Pharm., 1859, CX, 4) показал, впрочем, что при цилиндрических толстостенных трубках это изменение ничтожно.

[2] Производя поправку на сжатие ртути, ошибка в опыте $= 0.00008$, что весьма немногим превышает неизбежную ошибку отчитывания.

вновь проверены их постоянные точки, так что наибольшую ошибку в температурах (конечно после поправок) до 100° должно принять 0°02, а после 100° около 0°.10. Всякое отчитывание производилось только тогда, когда и жидкость в трубке и ртуть термометра приняли постоянные уровни, что легко заметить с помощью перекрестных нитей катетометра.

Чтобы нагреть трубки до известной постоянной температуры, были употреблены пары безводного алкооля, воды, амилевого алкооля и очищенного терпентинного масла. Не было возможности, по весьма многим причинам, взять обыкновенные водяные или масляные ванны. При опытах пропускалась быстрая струя паров упомянутых жидкостей чрез широкую трубку, в которой были укреплены запаянная трубка и термометр. Пары жидкости, нагрев трубку, проходили в холодильник. Подобное расположение опыта весьма удобно в практике и есть едва ли не единственное, при котором можно получить постоянную температуру на долгое время, что необходимо для нагревания толстостенной трубки. Отчитывание чрез слой паров и чрез слой жидкости, сгущающейся на стенках трубок, имеет неудобство только тогда, когда употребляют водяные пары, потому что, охлаждаясь, они сгущаются капельками, тогда как другие жидкости, легко смачивающие стекло, стекают равномерным слоем, не препятствуя отчитыванию. Для удаления капелек воды, сгущающихся на трубке, должно было немного снаружи нагреть ту часть трубки, которая приходится противу мениска, и делать затем наблюдения. Иногда часть жидкости, заключающейся в запаянной трубке при начале опыта подымалась до верхнего конца трубки и там оставалась. Для удаления ее должно было нагревать верхнюю часть трубки, не останавливая притом тока паров. Тотчас после каждого опыта определялась высота барометра, что служило поверкою для температуры паров. После окончания опытов, когда определен был вес P жидкости, заключающейся в трубке, она наполнялась вновь ртутью до самого верху, чтоб узнать емкость V всего сосуда. Для одной из трубок сделано было новое калибрирование после конца опытов, посредством которого можно было убедиться, что во время опытов не происходит изменения ни в емкости, ни в калибре трубок.

Эти данные дали возможность определить для каждого наблюдения и объем и вес жидкости, следовательно, и удельный вес. Сперва вычислялся объем жидкости. Объем мениска принимался равным $\pi r \frac{l}{3}$, где r есть радиус трубки (в сантиметрах) и l высота мениска. Это выражение для объема мениска совершенно точно в пределах ошибок наблюдений, при трубках, которых радиус не более 2 мм, как показали опыты Десеня [1]

[1] Annales de Chimie et Physique, 1857, t. LI, p. 402 и 422.

и мои наблюдения. Это выражение объема мениска основано на том, что поверхность мениска есть или поверхность полушара (тогда $l=r$, Ляпляс), или поверхность полуэллипсоида вращения (тогда $l=\frac{3a^2r}{3a^2+r^2}$ по Десеню, где a^2 есть коэфициент капиллярности). Последнее выражение для высоты мениска весьма близко к действительности, в чем удостоверился я предварительно многими опытами, совершенно согласными с опытами Десеня. Это выражение справедливо и при высших температурах, когда a^2 значительно уменьшается, доказательством чему служат также несколько опытов. Так, например, в трубке радиуса 1.94 мм, при 100°, эфир имел мениск высотою 1.22 мм; по вычислению он должен быть 1.30 мм.

Итак, выражение $\pi r\frac{l}{3}$ дает объем жидкости, находящейся выше той горизонтальной плоскости, которая проходит чрез низшую точку мениска.[1] Объем жидкости, находящейся под этою плоскостью, определяется, зная емкость и калибр трубки.

Сделавши потом поправку на сжимаемость жидкости и на расширение трубки от теплоты, мы получим истинный объем жидкости. Для примера привожу одно наблюдение с водою в трубке, калибрирование которой дало следующие результаты при 15°.2:

Емкость до высоты (над первою чертою)	11.46 мм	= 1.8493	куб. см.
» » » » » »	44.09 »	= 2.2353	» »
» » » » » »	62.49 »	= 2.4527	» »
» » » » » »	83.68 »	= 2.7043	» »

Следовательно, слой жидкости высотою в миллиметр занимает в первом промежутке объем = 0.01183, во втором промежутке объем = 0.01182, в третьем = 0.01187. Средний радиус трубки над низшею чертою = 0.1942 см. При температуре 130°.8 (с поправкою) положение низшей точки мениска = 21.43 мм, высота мениска = 1.43. Следовательно, объем мениска = 0.00565, объем жидкости от высоты 21.43 мм до 11.46 мм = 0.01183 × 9.97 = = 0.11795, а объем той части жидкости, которая ниже 11.46, = = 1.8493. Следовательно, объем всей жидкости, без поправок на расширение сосуда от теплоты и сжатие жидкости:

$$\begin{array}{r} 0.00565 \\ 0.11795 \\ 1.8493 \\ \hline 1.9729 \end{array}$$

Принимая в расчет расширение сосуда от теплоты, должно этот объем умножить на $1+0.0000277\ (130.8-15°.2)=1.00320$,

[1] При калибрировании трубок ртутью поправка на ртутный мениск произведена была с помощью таблицы Десеня (p. 432) и интерполирования.

а принимая сжатие, — еще на $1+1.74\times0.00004$, потому что давление водяного пара, при 130°, равно 2.74 атмосферам,[1] следовательно, перевес внутреннего давления = 1.74 атмосферам. Таким образом исправленный объем жидкости равен:

$$1.9729\times1.00320\times1.00007=1.9793.$$

Вес жидкости, занимающей найденный объем, равен весу P вещества, заключающегося в трубке, без веса p паров. Вес P известен нам из прямого взвешивания[2] и из объема, занимаемого жидкостью при 0°, если только известен удельный вес жидкости при 0°. Вес паров p можно достаточно точно определить, зная объем, занимаемый парами. А этот объем равен разности между емкостью всего сосуда V и объемом v, занимаемым жидкостью. Если $V-v$ есть объем паров, то их вес приближенно равен

$$(V-v)\frac{e\cdot d\cdot H}{760(1+\alpha t)}=p,$$

где $e=0.00129$, т. е. весу одного куб. см воздуха при 0° и 760 мм давления, d = плотность паров и $\alpha=0.00367$. Это выражение веса паров основано на допущении справедливости законов Мариота и Гей-Люсака. Хотя в действительности насыщенные пары и не следуют этим законам, как показывает механическая теория теплоты, но это можно было допустить для той небольшой поправки, которую приходилось производить. Следующий опыт убедил меня в достаточности употребляемой мною поправки на взвешивание. В трубке, которой емкость $V=2.743$ куб. см, сделано было два наблюдения с эфиром в парах воды. При первом исправленный объем жидкости, при 99°.93, $v_1=2.6873$, следовательно вся почти трубка была наполнена жидкостью, $V-v=0.056$ и поправки на взвешивание $p_1=0.0011$ г. При втором опыте при 99°.90 в той же трубке более трети трубки было наполнено парами, $v_2=1.7523$, $V-v=0.991$ и поправка $p_2=0.0156$. Вес эфира при первом опыте $P_1=1.6364$, при втором $P_2=1.0813$. Из этих данных находим, что по первому опыту удельный вес эфира $=\frac{P_1-p_1}{v_1}=0.6085$, по второму $=\frac{P_2-p_2}{v_2}=$ $=0.6082$. Из согласия этих чисел можно заключать о достаточности введенной поправки. Обыкновенно вливалось столько жидкости, чтоб пространство, занимаемое парами, было по возможности мало, оттого и поправка p становилась очень малою.

---

[1] Для определения давления паров я руководствовался таблицами и формулами, данными Реньо.

[2] При взвешивании производилась точная поправка на безвоздушное пространство, так что ошибка в весе не более 0.0002 г.

Зная исправленный вес жидкости $P-p$ и ее объем v, при температуре t, получаем ее удельный вес $\frac{P-p}{v}$. Если известен удельный вес d_0 жидкости при 0° и если, положим, объем при $0°=1$, то объем жидкости при $t° = \frac{d_0 v}{P-p}$.

Точность, какой могли бы достичь подобные определения, еслиб можно было избежать стольких необходимых поправок, равна ± 0.0001 в объемах, потому что, при обыкновенной длине столбца жидкости в 220 мм и с помощью катетометра и микрометрического винта при нем, можно ясно видеть изменение в высоте на 0.02 мм.

Сличая между собою отдельные результаты, выведенные из полных наблюдений, я никогда не находил в объемах разности более 0.0006. Принимая в соображение все неточности, происходящие от отчитывания, калибрирования, взвешивания, от расширения сосуда, от поправок на мениск и на сжатие, принимая, наконец, в соображение и неточность термометра, должно допустить, что наибольшая возможная ошибка в величине объемов есть ± 0.0020.

С большою вероятностью можно полагать, что полученные объемы немного менее действительных, потому что не было сделано поправки на расширение сосуда от давления.

Результаты опытов с эфиром:

	Исправленные данные опытов: Температура	Уд. вес, принимая вес воды при 4° за 1	Средняя температура $t°$	Средний уд. вес при $t°$, полагая вес 1 куб. меры воды при 4° за 1	Средняя величина объема при $t°$, принимая объем при 0° за 1
1)	0°	0.73642	0°	0.73644	1.0000
2)	0°	0.73646			
3)	78°.12	0.64002	78°.21	0.63994	1.1508
4)	78°.30	0.63987			
5)	99°.75	0.60920	99°.82	0.60908	1.2091
6)	99°.90	0.60896			
7)	1 0°.8	0.56047	131°.2	0.56003	1.3150
8)	131°.6	0.55958			
9)	157°.0	0.51735	157°.0	0.51735	1.4235

Для безводного алкооля, употребленного к опытам, получен при 16°.40 удельный вес 0.79458, следовательно, по данным Коппа о расширении алкооля, при 0° удельный вес его=0.80832.

10)	16°40	0.79458	0°	0.80832	1.0000
11)	99°83	0.71611	99°87	0.71571	1.1294
12)	99°92	0.71530			
13)	130°8	0.67950	130°9	0.67955	1.1895
14)	131°1	0.67960			

Опыты с водою дали следующие данные (удельный вес при 0°=0.99988).

15)	99°.80	0.95903	99°.8	0.95903	1.0426
16)	130°.8	0.93078	131°.0	0.93079	1.0722
17)	131°.0	0.93123			
18)	131°.1	0.93035			
19)	156°.7	0.90811	156°.8	0.90770	1.1016
20)	156°.7	0.90783			
21)	157°.0	0.90715			

Рассматривание этих данных неожиданно показало, что эмпирические формулы, выражающие расширение эфира, алкооля и воды до их температур кипения, в точности применяются и к температурам гораздо высшим. Особенно поразительно это для эфира. Формула Коппа для определения изменения объемов эфира:

$$V=1+0.00148026\ t+0.00000350316\ t^2+0.000000027007\ t^3$$

выведена им из наблюдений от 0 до 33°, но она точно выражает расширение и при 157°, что можно видеть из сличения данных опыта с величинами, найденными для объемов по формуле Коппа.

Для эфира:

Температуры	Объемы по опыту	Объемы по формулам Коппа	Разность
78°.21	1.1508	1.1501	+0.0007
99°.82	1.2091	1.2095	−0.0004
131°.2	1.3150	1.3155	−0.0005
157°.0	1.4235	1.4233	+0.0002

Для алкооля:

99°.87	1.1294	1.1294	+0.0000
130°.9	1.1895	1.1893	+0.0002

Наконец, принимая формулу, данную Коппом для расширения воды от 75 до 100°, имеем:

99°.8	1.0426	1.0429	−0.0003
131°.0	1.0722	1.0716	+0.0006
156°.8	1.1016	1.1014	−0.0002

Следовательно, нигде разность опыта и вычисления не превышает той разности, какая видна и между отдельными наблюдениями.

Желая убедиться в общности замеченного согласия эмпирических формул расширения и опытов, я сделал два опыта— один с бензином,[1] другой с хлористым кремнием. Результаты

[1] Бензолом (*В. К.*)

обоих опытов должно считать менее точными, чем результаты предыдущих опытов, потому что неизвестна сжимаемость этих жидкостей, и для хлористого кремния надобно было примерно вычислять давление пара, потому что оно неизвестно.

22) Бензин при 99°.6 имеет по опыту объем 1.1380, удельный вес при 0°= 0.89911. По формуле Коппа объем должен быть 1.1376.

23) Хлористый кремний, имеющий при 10°.98 удельный вес=1.500668, при 99°.9 имеет по опыту объем=1.1929, а по формуле Пьерра объем=1.1919.

Вследствие этого должно полагать, что замеченное выше согласие вычислений и опыта распространяется на многие, если не на все жидкости.

Из этого ясно следует, что закон расширения жидкостей до и после температуры кипения один и тот же, что коэфициент расширения беспрерывно и постепенно увеличивается с уменьшением сцепления жидкости, т. е. с повышением температуры. При некоторой температуре он достигает до величины коэфициента расширения газов. Так, для эфира это происходит около 133°, когда коэфициент расширения = 0.00367. Коэфициент расширения эфира достигает до 0.0054 при температуре своей „абсолютной точки кипения", т. е. около 190°. Абсолютною температурою кипения должно считать ту температуру: 1) при которой сцепление жидкости = 0; 2) скрытая теплота выпаривания также=0 и 3) при которой жидкость превращается в пар, несмотря ни на давление, ни на объем (опыты Каньяр-Латура, Вольфа, Дриона и др.). Абсолютная температура кипения эфира около 190° (Вольф), хлористого кремния около 230° (мои наблюдения), хлористого этиля около 170° (Дрион). Для алкооля она должна лежать около 250°, для воды около 550°, судя по изменению капилларности этих жидкостей от нагревания.

Следующая таблица содержит величины, показывающие изменение объемов испытанных жидкостей, руководствуясь формулами Коппа, [1] потому что они согласны с моими наблюдениями.

	Эфир	Алкооль	Вода
При 0° объем	1.0000	1.0000	1.0000
„ 25° „	1.0396	1.0268	1.0027
„ 50° „	1.0861	1.0562	1.0118
„ 75° „	1.1421	1.0899	1.0254
„ 100° „	1.2101	1.1296	1.0430
„ 125° „	1.2[illegible]20	1.1768	1.0[illegible]54
„ 150° „	1.3920	1.2333	1.0930
„ 175° „	1.5111	1.3007	1.1259

[1] Jahresberichte, 1847 und 1848, стр. 66.

В числе выводов предлагаемой статьи должно заметить и то, что эмпирические формулы расширения

$$V_t = at + bt^2 + ct^3,$$

хотя выведены не на основании изучения сущности явления, но однако с достаточным для нашего времени совершенством выражают и общность, и частности наблюденных фактов расширения. Формулы, могущие служить для вычисления объемов воды, спирта и эфира, суть:

Для эфира (от 0°) $V_t = 1 + 0.0014803\ t + 0.000003503\ t^2 + 0.00000002701\ t^3$.
Для алкооля (от 0°) $V_t = 1 + 0.0010414\ t + 0.000000784\ t^2 + 0.00000001762\ t^3$.
Для воды (от 75°) $V_t = 1 + 0.0000865\ t + 0.000003189\ t^2 + 0.00000000245\ t^3$.

Основы химии, 1-е издание, 1869 г., часть I, стр. 9—18.

ВЫПИСКИ ИЗ 1-го ИЗДАНИЯ „ОСНОВ ХИМИИ"

Глава первая

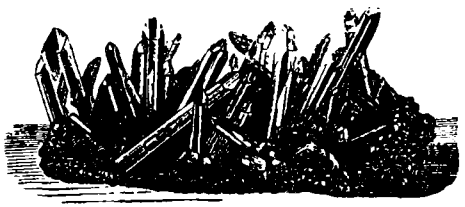
Вещества и явления, изучаемые химиею

Важнейшее свойство **твердых**[1] тел состоит в том, что они сохраняют свою форму и представляют более или менее значительное сопротивление всякий раз, когда какие-нибудь силы стараются изменить эту форму. Нужно известное напряжение силы, чтобы отделить одну часть твердого тела от другой. Это показывает уже, что частицы твердого тела взаимно удерживаются внутреннею силою, называемою сцеплением. Эта сила есть особый вид силы притяжения. Она действует только на незаметно малых расстояниях (такие силы называются частичными). В самом деле, имея два куска твердого тела, нельзя заставить их образовать одно сплошное тело, прикладывая один кусок к другому. Это зависит от того, что при этом между кусками остается еще весьма большое расстояние сравнительно с тем, при котором начинается действие силы сцепления. Уменьшая это расстояние, мы можем достигнуть такого сближения поверхностей обоих кусков, что сила сцепления начинает оказывать свое действие. По этой причине трудно оторвать друг от друга два полированных стекла, сложенных вместе. Сковывая два куска железа, сближают их поверхности и заставляют действовать силу сцепления. Сцепление частиц у различных твердых тел весьма различно, что можно испытать многими способами, так, например, разрывом или разломом одинаковых полос, сделанных из разных веществ. По той же причине различные тела представляют неодинаковую твердость, т. е. неодинаковое сопротивление разрезыванию. Очевидно, что более твердое тело может резать и чертить более мягкое; этим способом обыкновенно испытывается твердость каменистых веществ. Так, алмаз оставляет черту на стекле и всех других камнях, значит он имеет наибольшую твердость. Всякому известно, что сталь

[1] Эта выписка из „Основ" о кристаллах приведена здесь: 1) для ясности начала следующей главы о жидкостях (стр. 75), 2) как указание на важность, придаваемую Д. И. кристалличности — основной характеристике твердого тела. Под рисунками номера те же, что в „Основах" (*В. К.*).

тверже железа, железо тверже свинца и олова и так далее. Сцепление частиц большей части твердых тел неодинаково в различных направлениях, что можно видеть, например, из того, что твердость многих твердых тел с различных сторон неодинакова. Слюда может служить лучшим примером различия степени сцепления по разным направлениям: куски ее делятся на тонкие и гибкие пластинки. Это значит, что частицы слюды имеют значительное сцепление по направлению пластинок, а по направлению, перпендикулярному к ним, сцепление слюдяных частиц гораздо меньше. Большинство твердых тел представляет подобное же явление, хотя и не столь ясно. Делимость твердых тел на отдельные части, ограниченные параллельными плоскостями, столь ясно замечаемая в слюде, называется спайностью или листопрохождением.

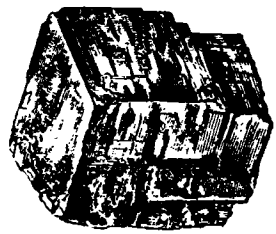
Раскалывая чугун, сахар, мрамор и тому подобные твердые тела, легко заметить, что поверхность кусков представляет множество мелких и перепутанных блестящих пластиночек, которые, в сущности, зависят от той же причины, от которой происходит делимость слюды на большие пластинки. Вещества, имеющие неодинаковое сцепление по разным направлениям, называются кристаллическими. Однако не все твердые тела имеют кристаллическое сложение, и тогда, когда не представляют видимых следов кристалличности, носят название *аморфных* (бесформенных) тел. Тела, способные к образованию кристаллических форм, называются кристаллоидами. Такие тела, при особых условиях, могут являться *кристаллами*, т. е. в виде тел, ограниченных правильными плоскостями, наклоненными друг к другу под известными углами. Для незнакомого с этим делом такие кристаллы кажутся как бы нарочно отшлифованными. В гористых странах часто встречаются между камнями кристаллы различных веществ; кристаллы граната и горного хрусталя известны почти всем; последние имеют обыкновенно вид прозрачных шестисторонних призм или столбиков, оканчивающихся шестисторонними пирамидами. Образование кристаллов зависит от той же неравномерности сцепления частиц по разным направлениям, от которой происходит и спайность. Это можно доказать тем, что плоскости спайности иногда совпадают (т. е. параллельны), но всегда находятся в определенном наклонении (например перпендикулярны) с некоторыми плоскостями, ограничивающими кристаллы. Так, напр., есть в природе вещество,



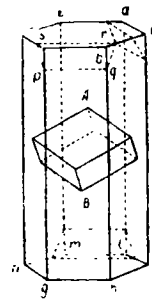
Фиг. 3. Друза (собрание или щетка) естественных кристаллов горного хрусталя в $1/4$ противу натуральной величины.

называющееся известковым шпатом, кристаллы которого обладают ясною спайностью, так что, раскалывая известковый шпат, мы всегда получим кусочки, ограниченные плоскостями. Эти кусочки имеют вид ромбоедров; изображение одного такого куска представлено здесь. Рядом помещено изображение шестигранной призмы, из которой могут быть чрез отколы получены ромбоедры исландского шпата, что и показывает отношение формы кристалла к форме тех отдельностей, какие могут из него получиться.

Образование кристаллов можно произвести искусственно несколькими способами. Во всяком случае необходимо, чтобы частицы твердого тела, пред образованием кристаллов, могли свободно двигаться и располагаться по направлениям, сообразным их взаимному притяжению. Потому кристаллы легче всего образуются при переходе тела из жидкого состояния в твердое (известно, что частицы жидкостей легко подвижны). Кристаллы выростают при этом тем правильнее и достигают тем большей величины, чем медленнее совершается этот переход, т. е. чем медленнее они образуются. Обыкновенно различают три способа получения кристаллов: сплавлением, растворением и возгонкою. Чтобы произвести кристаллизацию через сплавление, твердое тело нагревают до тех пор, пока оно не сделается вполне жидким, и тогда дают ему медленно охлаждаться. При этом образуется первоначально твердая кора на поверхности жидкости и на боках сосуда. Верхнюю кору пробивают и остаток незастывшей массы выливают из сосуда. Когда все остынет, замечают, что на стенках и дне сосуда образовались кристаллы. Таким образом можно получить из расплавленной серы кристаллы, имеющие вид косых призм. Точно так же можно получить кристаллы особого металла, называемого висмутом, и многих других тел. Такой способ образования кристаллов, может быть, повторялся и в природе. Многие факты заставляют думать, что земля была первоначально в расплавленном состоянии, а потом застыла,



Фиг. 4. Кусок известкового (исландского) шпата, отбитый из массы, чтобы видеть листопрохождение.



Фиг. 5. Образование ромбоедра из призмы исландского шпата. Листопрохождение параллельно трем верхним ребрам *ab*, *cd* и *ef* или нижним *ml*, *kh* и *ng*. Углы, образованные плоскостями листопрохождения с гранями призмы, везде одинаковы. Проводя параллельные плоскости или делая отколы, получим ромбоедр *AB*.

и несомненно, что многие каменные породы образовались чрез застывание расплавленных веществ, вышедших из земли подобно лаве. Поэтому условия для кристаллизации путем сплавления могли повторяться. Впрочем, второй способ кристаллизации — растворением — и в природе и в искусствах употребляется гораздо чаще. В своем месте мы будем подробнее говорить о законах растворимости, а теперь напомним только всем известный факт, что многие твердые тела расплываются или растворяются в воде и других жидкостях, подобно тому, как сахар и соль растворяются в воде. Должно заметить, что данное количество воды может растворить в себе только известное количество различных веществ, и это количество, могущее содержаться в растворе, изменяется с температурою воды. Обыкновенно, чем теплее вода или другая жидкость, тем больше может она растворить твердого вещества. На этом основан один из обыкновенных способов кристаллизации растворимых веществ. Берут горячий, насыщенный раствор тела[1] и его медленно охлаждают. При этом часть твердого тела должна выделиться из раствора, потому что холодный насыщенный раствор не может содержать в себе столь много твердого вещества, как горячий. При этом выделении твердое тело обыкновенно образует бо́льшие или меньшие кристаллы. Этим способом получаются кристаллы весьма многих тел. Так, например, кристаллизуют селитру. Если охлаждение происходит медленно и спокойно, то получаются большие кристаллы селитры, если же охлаждение идет быстро и жидкость перемешивается, то образуются мелкие кристаллики селитры. Точно так сахарный раствор, быстро охлаждаемый, выделяет мелкие кристаллики сахара. Таков сахар в виде голов. Если же сахарный раствор охлаждается весьма медленно и только постепенно, а не вдруг переходит из раствора в твердое состояние, то образуются большие правильные кристаллы сахара, известные всем под названием леденцы. Кристаллизацию из растворов часто ведут другим способом, а именно через медленное выпаривание воды или другой растворяющей жидкости. Для этого раствор ставят в теплое место, чтобы жидкость могла испаряться. Когда через это испарение количество жидкости уменьшится и оставшаяся не может содержать в растворе всего количества твердого тела, тогда часть его выделяется из раствора и образует кристаллы. Так, например, получаются кубические кристаллы поваренной соли. Этим способом можно получить из многих растворов отличные кристаллы. Требуется только совершенный покой жидкости, отсутствие пыли и других мелких частиц, постоянство температуры и медленность испарения. Особенно хорошие кристаллы дают следующие вещества из водных раство-

---

[1] Насыщенным раствором называют такой, в котором больше не растворяется уже взятого твердого тела.

ров: квасцы (кубы, октаедры), сегнетова соль, лимонная кислота (фиолетового цвета), серноникелевая соль (синего цвета[1]), медный купорос, сахар, соль Гмелина (красное синькали), кислая хромокалиевая соль (красный хромпик) и др. Оба способа кристаллизации из растворов часто повторяются в природе; так, например, в соленых озерах юго-восточной России в летние жары испаряется столь много воды, что соль выделяется в виде кристаллов, которые известны под названием самосадочной соли. Кристаллизация возгонкою происходит при переходе паров в твердое состояние; так, водяные пары, находящиеся в атмосфере, под влиянием зимних холодов образуют из себя кристаллики снега. Оставивши камфору в склянке, замечают со временем, что в верхних частях ее появляются кристаллики. Это зависит от того, что камфора весьма летуча. Пары ее скопляются в верхних частях склянки и там осаждаются в виде кристалликов. Точно так возгоняется иод, нафталин и множество других тел; в природе и поныне происходят явления этого рода. Так, около вулканов нередко замечаются кристаллы взогнанной серы.

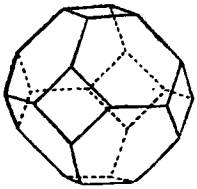
Исследование кристаллических форм привело к их классификации и к открытию нескольких законов, изучение которых составляет предмет кристаллографии. Необходимо заметить здесь, что в каждом кристалле есть известного рода симметрия. Всякой кристаллической плоскости соответствует другая, ей параллельная, иногда мало заметная или даже не развитая (гемиедрия), если, например, кристалл прирос к какому-либо другому телу; но всегда в полно образованном кристаллическом теле такая параллельная плоскость существует для всякой площадки. Две параллельные плоскости каждого кристалла рассматриваются как одна плоскость. Они всегда физически однородны. Оттого восьмигранник, составленный как бы из двух четырехгранных пирамид, рассматривается в кристаллографии как пирамида. Те плоскости кристаллов, которые пересекаются в ребрах, между собою параллельных, взятые вместе, составляют пояс кристалла (*зону*). В кристаллах существует всегда несколько поясов. Каждому поясу соответствует ось, выражающая направление ребер. Для определения кристалла необходимо определить пояса, в которых находится каждая плоскость, углы наклонения плоскостей, входящих в каждый пояс, и наклонение поясных осей. Такое исследование кристаллов производится посредством гониометров, преимущественно отражательных, описываемых в физике. Когда произведено изучение поясов, то можно уже геометрически определить кристаллическую форму.

Те кристаллические формы, в которых все плоскости однородны, носят название простых. Таковы, например, куб, пирамида, призма и т. п. Если на кристалле находятся разнородные

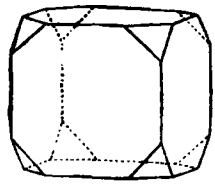
---

[1] Очевидно, описка, потому что нужно „зеленого" (*В. К.*)

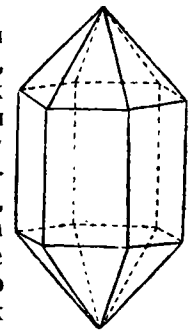
площадки, то такая форма называется комбинациею. Так, например, на фиг. 6 и 7 изображены комбинации куба с октаедром или пирамидою. Форма кристалла всегда бывает замкнутая, т. е. со всех сторон ограниченная, потому призматическая форма, по своему существу бесконечная, открытая, одна не является, а всегда в комбинации или с конечною площадкою или пирамидою, как видно на фиг. 8, изображающей кристаллы горного хрусталя. Являются иногда так называемые волокнистые кристаллы, т. е. призмы тонкие и длинные, концы которых наблюдать нельзя. Таков, например, азбест или горный лен, каменистое волокнистое вещество, отличающееся шелковистым блеском, гибкостью и сходством с растительными волокнами, отчего и получил он свое название. Каждую комбинацию форм можно разбить на несколько простых форм, и мы будем далее говорить только о простых формах. Простейшая кристаллическая форма состоит из двух параллельных плоскостей. Это есть *пинакоид*. Эта форма открытая и потому являющаяся только в комбинациях. Затем следует форма *призмы* с различным числом граней. Призмы бывают или с четырехгранным сечением, или с шестигранным, или удвоенным числом граней. В четырехгранных призмах площади или наклонены под прямыми или под косыми углами. В сечении тогда получится ромб, а потому такие призмы называются ромбическими. Если призма замыкается пинакоидом, перпендикулярным к оси призмы, то призма называется квадратною или ромбическою, если же положение пинакоида наклонно к оси призмы, то призма называется *косою*. Из замкнутых простых форм должно заметить форму *гексоида* или шестигранника. Если его грани взаимно перпендикулярны, то это есть *куб*, если же они наклонны, то *ромбоедр*. Затем следует форма *октаедра* или восьмигранника, образованного четырьмя плоскостями, составляющими пирамиду. Различают прямые и косые пирамиды или октаедры, смотря по тому, перпендикулярна ли ось пирамиды к ее основанию, или наклонна, а между прямыми пирамидами отличают правильную, когда основанием пирамиды служит квадрат



Фиг. 6. Комбинация октаедра с кубом. Преобладает первый. Квасцы, плавиковый шпат, закись меди и др.



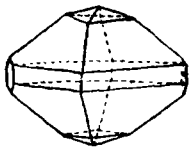
Фиг. 7. Куб с октаедром, преобладает куб. Те же тела, какие упомянуты и при фиг. 6.



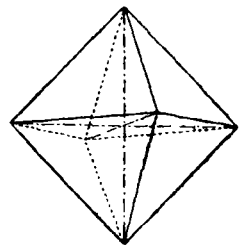
Фиг. 8. Геометрическая форма кристаллов горного хрусталя. Гексагональной системы призма и пирамида.

с диагоналями, вдвое бо́льшими, чем высота пирамиды. Квадратною пирамидою называют такую прямую пирамиду, в которой полудиагонали основания равны между собою, но не равны с высотою пирамиды; остальные же прямые формы пирамиды называются ромбическими.

Из этого поверхностного обзора простейших форм, а особенно же из взаимного их отношения, очевидно, что таких форм безграничное количество. Но каждому телу свойственны только определенные кристаллические формы и комбинации. При том в комбинацию между собою входят не все возможные формы, а только некоторые. Так, в комбинацию с кубом никогда не вступает косая пирамида, а из пирамид только правильный октаедр, как и видно на изображенных кристаллах квасцов. Это дает возможность разделить все простые кристаллические формы на системы. Простые формы одной системы являются во взаимной комбинации и нередко данное тело является в разных комбинациях, но принадлежащих к одной системе. Так, алмаз является в весьма разнообразных формах и комбинациях правильной кристаллической системы. Формы, относящиеся к каждой системе, имеют много общего, известную степень однообразия в симметрии и могут быть произведены друг от друга чрез простое геометрическое построение. Так, из ромбической пирамиды можно произвести такую же призму, представляя, что высота первой сделалась бесконечно большою относительно размеров основания. Оттого-то на ромбическом октаедре ромбическая призма является в виде площадок, притупляющих основные ребра октаедра, как видно на фиг. 9. Сверх того необходимо заметить, что при комбинации призмы с пирамидою они имеют всегда общую ось, а при комбинации нескольких пирамид между собою оси их находятся всегда в простом соизмеримом между собою отношении. На фиг. 9 изображена комбинация двух пирамид. Площадки большие принадлежат так называемой главной пирамиде, наиболее развитой. Если ее



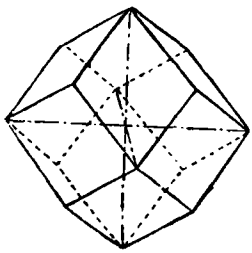
Фиг. 9. Ромбической системы комбинация призмы, вертикального пинакоида и двух пирамид: главной (большие площадки) и такой, у которой вертикальная ось = = 1/2 оси первой пирамиды. Форма безводной сернонатровой соли. Угол пирамиды в горизонтальном ребре 122°43′.



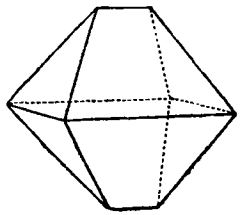
Фиг. 10. Правильный октаедр или восьмигранник.

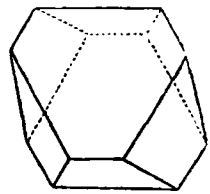
вертикальную ось назовем чрез a, то площадки пирамиды, видной на концах, получатся, если мы вообразим себе, что при том же основании ось главной пирамиды сократилась в три раза, т. е. ось этой пирамиды будет $\frac{a}{3}$.

Разнообразные законности, определяющие кристаллические формы тел, допускают их точное изучение, позволяют прилагать к ним геометрические соображения и составляют вследствие всего этого одну из лучших, наиболее совершенно развитых, страниц естествознания. Правильность, прелесть и законченность кристаллических образований привлекают к себе весьма



Фиг. 11. Гранатоедр или двенадцатигранник правильной системы.

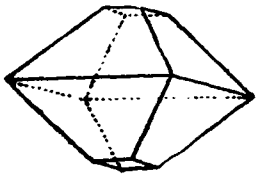




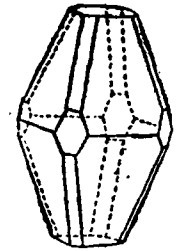
Фиг. 12 и 13. Октаэдры квасцов с неодинаково развитыми плоскостями.

многих точных исследователей, посвящающих себя исключительно этому делу. Их трудами кристаллография и выработалась как весьма точная наука. Изучение оптических, электрических, магнитных и термических свойств кристаллов оказало великую помощь этому изучению и дало возможность проникнуть еще глубже в понимание сущности кристаллического образования тел, хотя и до сих пор еще не могла выработаться в этом отношении теория, дающая возможность предугадывать все особенности кристаллообразовательной способности тел. Не входя в дальнейшие подробности, укажем здесь, что на основании степени симметрии и наклонности кристаллических осей друг к другу кристаллические формы делятся на несколько систем. В телах правильной системы существует симметрия наиболее полная: в телах этих можно провести 3 перпендикулярные плоскости равной симметрии. К формам правильной системы относятся октаэдр, куб, гранатоедр, тетраедр или четырегранник и тому подобные формы.

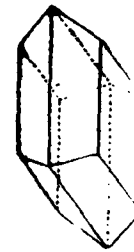
Геометрическое изображение некоторых из этих форм представляю здесь на рисунке. Нужно заметить, что действительные кристаллы редко представляют столь правильные геометрические формы, какие изображены на приложенных рисунках; так, например, квасцы, кристаллизующиеся октаэдрами, редко имеют



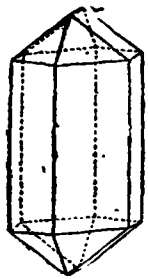
Фиг. 14. Квадратная пирамида в комбинации с горизонтальным пинакоидом (конечною площадкою).



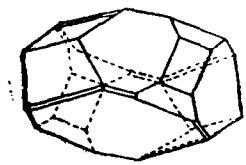
Фиг. 15. Серноникелевая соль, ромбической системы. Комбинация пирамиды (углы между плоскостями в горизонтальных ребрах 139°17'), пирамиды второго рода, призмы второго рода и горизонтального пинакоида.



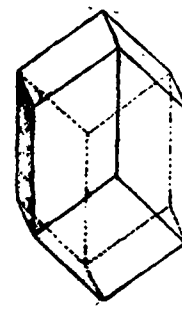
Фиг. 16. Геометрическа форма кристаллов угле-баритовой соли. Ромбическая система. Комбинация вертикального пинакоида вертикальной и горизонтальной призм.



Фиг. 17. Геометрическое изображение кристаллов солей серной кислоты, образованных металлами магнием, цинком и никелем. Ромбической системы. Комбинация пирамиды, вертикальной и горизонтальной призм и вертикального пинакоида.

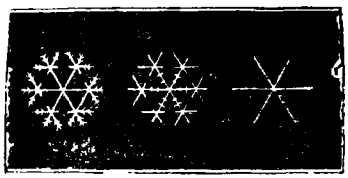


Фиг. 18. Кристаллическая форма винной кислоты, одноклиномерной системы. Комбинация горизонтальных пинакоида и призмы, вертикальной призмы и др. форм.



Фиг. 19. Комбинация шестигранной призмы с ромбоэдром. Форма природного соединения сернистой сурьмы ссернистым серебром.

равные плоскости треугольников, как видно на фиг. 12 и 13, изображающих обыкновенные формы квасцов. Но при всех подобных изменениях грани одной и той же формы остаются физически однородными, а углы между плоскостями, ограничивающими кристалл, остаются одинаковыми. Так, например, угол между двумя соседними плоскостями в правильном октаедре равен 109°28¼. В каждом кристалле квасцов заметно то же самое, как показали точнейшие наблюдения. Итак, при определении кристаллической формы нужно обращать внимание не столько на внешний вид кристалла, сколько на углы, под которыми наклонены соседние плоскости, и на пояса, в которых располагаются площади. Чтобы дать примеры тел правильной системы, заметим, что поваренная соль, плавиковый шпат кристаллизуются кубами, квасцы — октаедрами, а гранат—гранатоедрами.



Фиг. 20. Увеличение изображения снежинок или сростков ледяных кристаллов.

Если правильный октаедр считать представителем форм правильной системы, то удлиненный или укороченный восьмигранник (квадратный октаедр) нужно считать представителем второй или квадратной системы. Изображение октаедра этой системы с конечною плоскостью представлено на фигуре 14. По этой фигуре видно, что в телах квадратной системы уже нет той полной симметрии, как в телах правильной системы, и потому вершинные углы не равны боковым. Оси этой системы взаимно перпендикулярны, две равны между собою, но третья ось не одинакова с ними. Уменьшая число симметричных плоскостей и углов последовательно, получим кристаллические системы, называемые ромбическою, одно-, дву- и триклиномерными. В триклиномерной системе симметрия существует только между двумя диаметрально противоположными частями кристалла; все оси неравны и все наклонены не под прямыми углами. На прилагаемых чертежах изображены комбинации некоторых форм, свойственные этим системам. Кроме названных пяти систем форм, существует еще одна, не имеющая октаедрической основной формы и называемая гексагональною или ромбоедрическою системою. Шестигранная пирамида, шестигранная призма и ромбоедр составляют примеры форм этой системы.[1] Кварц, снег и исландский шпат — примеры (фиг. 5, 8, 19 и 20).

---

[1] Учение о кристаллических формах составляет особую, весьма выработанную и весьма поучительную для натуралиста науку. Здесь только намек на нее.

Основы химии, 1-е издание, 1869 г., часть I, стр. 22—32.

Глава первая

Вещества и явления, изучаемые химиею

Точные опыты показали, что взаимное сцепление частиц каждого тела при нагревании уменьшается. Это будет весьма понятно, если мы примем, что нагревание состоит в известной напряженности колебания частиц взятого тела, а подобное предположение вытекает из изучения явлений теплоты, особенно же из исследования связи между световыми, теплотными и механическими явлениями. При увеличении напряжения колебаний связь частиц, очевидно, должна уменьшаться. Это уменьшение доходит наконец до того, что твердое тело превращается в жидкость. Взаимное притяжание жидких частиц во все стороны одинаково, что доказывается тем, что жидкость, изъятая от действия тяжести, принимает форму шара или капли, как показывают, между прочим, известные опыты Плато. Другое отличительное свойство жидкостей состоит в том, что части их, вследствие малейшего усилия, легко переменяют свое положение, т. е. они не имеют твердости. Оттого-то земля, когда она была в расплавленном состоянии, приняла форму сплющенной капли, сжавшейся по оси вращения вследствие действия центробежной силы. По причине то же легкой подвижности жидкость, под влиянием притяжения к земле, принимает форму сосуда, в который налита. Но из того, что частицы жидкости легко движутся друг около друга, не должно заключать, что для их отрыва не должно употребить никакой силы. Для разрыва столба жидкости нужно употребить известное усилие, как и для разрыва столба твердого тела, что показывает существование сцепления жидких частиц между собою. Следующий опыт доказывает это: привесим к одной чашке весов пластинку и, уравновесив ее гирьками, положим ее на поверхность жидкости. Тогда нужна будет некоторая сила, некоторый вес, чтобы оторвать пластинку от жидкости. Эту силу можно определить, постепенно накладывая на другую чашку весов тяжесть, пока не произойдет разрыва. Многие думают, что при этом сила тратится для отрыва жидкости от твердого тела, для преодоления

притяжения между пластинкою и твердым телом, но это несправедливо, потому что после отрыва на пластинке остается слой жидкости и притом, заменяя стеклянную пластинку разными другими, равными ей по величине плоскости, заметим, что вес, нужный для отрыва, остается тот же самый, потому что разрывается столб жидкости равной толщины. Если при этом опыте преодолевалось притяжение жидкости к твердому телу, то очевидно, что для разных твердых тел притяжение было бы различно. Напротив того, сила, нужная для разрыва, изменяется (при пластинке данной величины) только при изменении жидкости, что и показывает, что жидкости имеют различное сцепление. Опыты показали, что из всех жидкостей вода имеет наибольшее сцепление частиц. Оттого-то вода подымается в капиллярной (волосной или имеющей малое отверстие) трубке выше всех других жидкостей. Известно, что в капиллярной трубке жидкости, смачивающие стенки трубки, подымаются до известной высоты. Это зависит от следующей причины. Вообразим себе внутренние стенки тонкой трубочки смоченными водою. Это смачивание зависит от притяжения между жидкостями и стенками трубки. Смачивающий слой незаметно мал, что зависит от того, что смачивание происходит вследствие частичной силы, а частичные силы действуют только на незаметное расстояние. Каждая частица, смачивающая стенки трубочки, притягивает к себе другие частицы жидкости и заставляет их подыматься. Это поднятие продолжается до тех пор, пока сумма сил всех действующих частиц (а действует только верхний ряд прилипших к стенкам частиц) не будет уравновешена тяжестью поднятого столба жидкости. Из развития этого предположения ясно вытекает следствие, что высоты жидкости обратно пропорциональны диаметру трубки, что и подтверждают точные измерения, которые показали, что с уменьшением диаметра трубки увеличивается высота жидкости. Итак, опыты с разрывом жидкого столба и с капиллярными трубками дают понятие о величине сцепления жидкостей. Эти опыты ясно доказывают, что сцепление жидких частиц меньше сцепления твердых частиц. Вследствие подвижности жидких частиц происходит то, что давление, оказанное на какую-нибудь часть жидкости, передается во все стороны. Одним из общих свойств жидкостей должно тоже считать их весьма малую сжимаемость от давления, чем они отличаются от газов.

Признаками, по которым обыкновенно отличают жидкости друг от друга, служат: их удельный вес, определяемый весьма легко многими способами, их расширение при нагревании, их температура затвердевания, т. е. температура перехода в твердое состояние, и температура кипения. Удельный вес жидкостей определяется весьма легко, и потому очень часто пользуются этим способом для того, чтобы определять природу жидкостей, их качество, а иногда и количественное содержание некоторых

веществ в жидкостях. Удельный вес жидкостей определяют нередко ареометрами или волчками, из которых наиболее употребимый ареометр принадлежит Бомé. Он устроен из стекла и имеет шейку, разделенную на градусы таким образом, что в воде прибор погружается до 0°, а в жидкости, содержащей 15, по весу, процентов соли, он погружается до 15-го деления. Пространство между этими двумя точками и разделено на равные части, называемые градусами Бомé. Для жидкостей более легких, чем вода, устраивается другой ареометр Бомé: нуль поставлен при начале стержня, тотчас за резервуаром. Здесь нуль определяется, погружая ареометр в раствор 10 частей поваренной соли в 90 частях воды. Погружая этот прибор в воду, отмечают 10-е деление; пространство же между 0 и 10 делится на равные градусы, которые и продолжаются вверх. Ареометры Бомé устраиваются для температуры 12° Ц. Употребляют чаще ареометр для тяжелых жидкостей; для легких жидкостей употребляют нередко спиртомеры или волчки, назначенные для определения крепости спиртовых жидкостей, содержащих смешение спирта, более легкого, чем вода, с самою водою. Прилагаемая таблица показывает отношение между градусами Бомé, удельным весом и показаниями спиртомера:

Показание ареометра Бомé для жидк., более тяжелых, при 12° Ц	Удельный вес жидкости, принимая воду при этой темп. за 1	Показание ареометра Бомé для легких жидкостей при 12° Ц	Соответственный удельный вес при 12° Ц	Показания спиртомера Траллеса при 15.5 Ц	Соответственный уд. вес, принимая воду при 15.5 Ц за 1	Показание ареометра Бомé для жидк., более тяжелых, при 12° Ц	Удельный вес жидкости, принимая воду при этой темп. за 1	Показание ареометра Бомé для легких жидкостей при 12° Ц	Соответственный удельный вес при 12° Ц	Показания спиртомера Траллеса при 15.5 Ц	Соответственный уд. вес, принимая воду при 15.5 Ц за 1
0°	1.00	10°	1.00	0°	1.000	60°	1.71	40°	0.82	60°	0.913
10	1.07	15	0.97	10	0.987	70	1.94	45	0.80	70	0.870
20	1.16	20	0.93	20	0.976	—	—	50	0.78	80	0.864
30	1.26	25	0.90	30	0.966	—	—	—	—	90	0.834
40	1.38	30	0.87	40	0.955	—	—	—	—	100	0.795
50	1.52	35	0.85	50	0.934	—	—	—	—	—	—

Употребление ареометров Бомé на практике так уже укоренилось, что в настоящее время трудно скоро истребить его. Это зависит от той причины, что определение посредством ареометров производится чрезвычайно быстро и удобно; но можно было бы, конечно, иметь вместо ареометров с делениями столь произвольными, как на приборе Бомé, приборы с делениями, отвечающими удельным весам, или удельным объемам, т. е. объемам разных весов. Имеются, конечно, ареометры и такого рода; но они еще мало распространены. Ареометрическое определение не может быть доведено до полной точности, потому что многие

причины имеют влияние на показания ареометра. Точные определения удельных весов жидкостей представляют не мало затруднений и требуют весьма тщательных взвешиваний и многочисленных поправок. Сущность приемов, при таких точных определениях, состоит в том, что берут сосуд известного объема и определяют его емкость или число кубических сантиметров, помещающихся в нем до известной черты, а потом определяют вес данной жидкости, вмещающейся в этом объеме. Разделяя эту последнюю величину на первую, узнаем вес одного объема жидкости, что и составляет ее удельный вес. Но так как объем сосуда и вес вмещающейся в нем жидкости изменяются с температурою, то нужно принимать всегда во внимание эту последнюю и, говоря об удельном весе, упоминать, при какой температуре было сделано определение. Относительный вес жидкости, при данной температуре, показывает отношение между весами равных объемов данной жидкости и воды. Он отличается от удельного веса при всех температурах, кроме температуры наибольшей плотности воды, потому что вес одной кубической меры воды меняется также с температурою, как и всех других жидкостей. Для того чтобы определить объем сосуда, а следовательно жидкости, вмещающейся в нем, употребляется способ взвешивания пустого сосуда и сосуда, наполненного водою, при данной температуре. Найденный вес необходимо исправить на взвешивание в воздухе и потом поправить, зная удельный вес воды при температуре наблюдения. Объем всегда будет равняться весу, делимому на вес одного объема данной жидкости, и потому объем сосуда равняется весу помещающейся в нем воды, деленному на удельный вес воды, при температуре наблюдения. Этот способ прилагается не только к определению объема сосуда, назначаемого для определения удельных весов, но также и во всех тех случаях, где требуется определить емкость прибора до известной, резко на нем назначенной черты. Для этого, впрочем, нередко употребляется ртуть, которая представляет в этом отношении то удобство, что ее удельный вес весьма высок, следовательно, при равной степени точности взвешивания, посредством нее определяется более точный объем, и сверх того, она не смачивает стенок и может быть вылита из прибора весьма удобно. Определение емкости посредством жидкости называется калибрированием приборов. Очевидно из сказанного, что для калибрирования необходимо знать удельные веса ртути и воды при обыкновенных температурах с большою точностью, и потому на прилагаемой таблице даны эти удельные веса. Удельный вес в этом случае показывает или вес одного кубического сантиметра в граммах, или вес одного литра в килограммах.

Самые легчайшие жидкости в два раза легче воды, самая тяжелейшая из жидкостей — ртуть, почти в 14 раз тяжелее воды. Между этими пределами, как видно весьма широкими, изменяются

Температура Цельзия	Удельный вес воды или вес одного кубического сантиметра, в граммах	Удельный объем воды или 1, деленная на удельный вес	Удельный вес ртути	Объем ртути, принимая объем при 0° за 1
0°	0.99987	1.00013	13.5959	1.00000
10	0.99973	1.00027	13.5716	1.00179
20	0.99818	1.00181	13.5473	1.00359
30	0.99567	1.00434	13.5230	1.00539

удельные веса жидкостей и могут, значит, служить для их характеристики.

Другим характерным признаком для жидкостей служит их коэфициент расширения с температурою, т. е. изменение единицы объема при нагревании на 1° (Ц). Коэфициент расширения для каждой жидкости непостоянен, т. е. при различных температурах изменяется; так, например, при 10° коэфициент расширения воды равен 0.00008, а при 90° 0.00072. Для некоторых жидкостей, впрочем, он довольно постоянен: так, например, при 0° коэфициент расширения ртути равен 0.000179, а при 100° он равен 0.000181. Многие жидкости расширяются несравненно сильнее ртути и воды, и нередко жидкости, имеющие весьма близкие удельные веса, расширяются весьма неодинаково с температурой, так что коэфициент расширения может служить для характеристики жидкости. В этом отношении сделаны довольно многочисленные наблюдения; их обыкновенно выражают таким образом, что объем при 0° принимают за единицу и определяют объем жидкости при различных температурах. Это выражается нередко эмпирическою формулою, содержащею несколько постоянных коэфициентов, характеристических для жидкостей; такие формулы имеют вид

$$V = 1 + at + bt^2 + ct^3 + \ldots,$$

где t означает температуру жидкости; так, например, для расширения спирта служит выражение:

$$V = 1 + 0.001041\ t + 0.00000088\ t^2 + 0.0000000176\ t^3.$$

По этой формуле можно, например, вычислить, что при температуре 30° объем спирта будет равен 1.0342, а потому, если удельный вес при 0° = 0.8062, то при 30° он = 0.7810. Коэфициент расширения, т. е. изменение объема на 1°, найдется из формулы, употребляемой для выражения расширения, следующим образом:

$$K = a + 2bt + 2ct^2 + \ldots$$

Если бы коэфициент расширения был постоянен, то тогда он не зависел бы от температуры. Должно заметить, что коэфициент расширения жидкостей весьма значительно меняется; он даже иногда становится отрицательным, как, например, для воды при температурах ниже 4°, т. е. с повышением температуры здесь объем уменьшается, а не увеличивается. Для некоторых маслянистых жидкостей он возрастает до значительной величины с температурою; вообще же коэфициент расширения увеличивается при нагревании. Между коэфициентом расширения и коэфициентом сжатия жидкостей от давления существует некоторая связь.

Далее, для характеристики жидкостей может служить температура, при которой они переходят в твердое состояние, или температура затвердевания; ее определяют непосредственно, погружая термометр в застывающую жидкость. В этом отношении жидкости весьма различаются между собою; так, вода застывает, как известно, при 0°, ртуть при —40°; некоторые летучие масла́ не застывают при температурах столь низких, какие только могли получить. Есть жидкости, которые застывают очень легко или при температурах, сравнительно, весьма высоких; так, например, некоторые виды жирных масел. Необходимо заметить, что температуру застывания нередко отличают от температуры плавления, хотя в сущности они тождественны; это зависит от того, что при превращении в твердое состояние жидкость не сразу переходит в него, а только мало по малу, потому что отделяет, при переходе в твердое состояние, некоторое количество тепла или, так называемую, скрытую теплоту, которая не позволяет жидкости сразу переходить в твердый вид. Известно притом, что воду и многие другие жидкости можно охладить гораздо ниже температуры застывания, если охлаждение производить постепенно, и тогда при сотрясении или прибавлении кристаллика затвердевшей жидкости вся масса быстро застывает.

Но самым важным признаком для жидкостей служит их летучесть, потому что этим признаком не только пользуются для характеристики жидкостей, но и для разделения их друг от друга. В этом отношении жидкие, как и твердые тела, разделяются на летучие и нелетучие. Первые испаряются при обыкновенной температуре, вторые не оказывают давления пара при обыкновенной температуре и при нагревании испаряются только разве при температурах весьма высоких. Конечно, это разделение жидкостей не резко и представляет только степени изменения летучести. Масло может сохраняться неопределенно долгое время, не улетучиваясь; напротив того, вода, как известно каждому, высыхает или испаряется даже при обыкновенной температуре и даже при низких температурах.

Испарение совершается с поверхности и зависит от способности смешения паров с газами, их окружающими. Полагают,

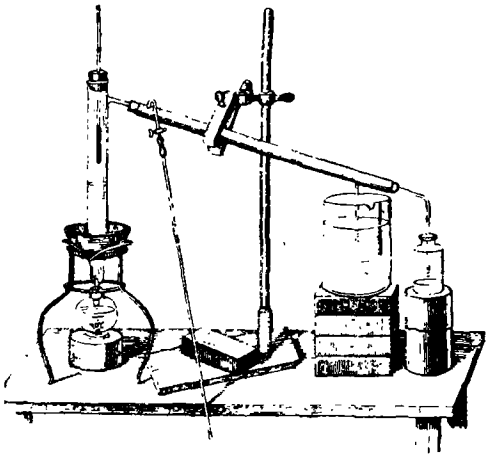
что испарение зависит от того, что на поверхности жидкости частицы ее, находящиеся в движении (колебательном от теплоты), отделяются от массы жидкости, не встречая в этом направлении препятствия. Очевидно из этого, что испарение будет совершаться тем скорее, чем больше поверхность жидкости. Оттого в плоском сосуде оно скорее идет, чем в узком; летучая жидкость, налитая на поверхность твердого тела, улетучивается весьма скоро. В ограниченном пространстве испарение прекращается, когда пространство будет наполнено парами жидкости. Каждой летучей жидкости свойственно выделять определенное количество пара в данный объем, при известной температуре воздуха. Замечательно, что это количество не меняется с заменою воздуха другим газообразным телом и даже тогда, когда испарение происходит в безвоздушном пространстве. Количество пара, выделяемого жидкостью и наполняющее данное пространство, зависит только от температуры, от природы жидкости и от величины пространства. Чем больше оно, тем больше, очевидно, и вмещается в него паров. По причинам, объясненным здесь, будет понятно, отчего летучая жидкость не испаряется в закрытом сосуде, отчего испарение увеличивается при движении воздуха и т. п.

Выделяемый жидкостью пар по своей упругости оказывает давление, изменяющееся с температурою. Если пар наполняет (насыщает) пространство и давление увеличится, например, механически, то часть пара превращается в жидкость. С повышением температуры давление насыщенных паров увеличивается и доходит, наконец, до величины обыкновенного атмосферного давления, и тогда жидкость закипает, т. е. образуются внутри жидкости пузырьки пара, способные преодолевать сопротивление слоя жидкости, находящегося над ними, и тогда распространяющиеся в атмосферу. Если при этом пары будут не в состоянии рассеиваться в пространство, то кипение, как и всякое испарение прекращается; но если пар может смешиваться с беспредельным количеством газа, то тогда оно продолжается до конца. Условились считать за нормальное атмосферное давление то, которое выражается в барометре высотою ртути в 760 мм. Поэтому температурою кипения жидкости должно считать такую температуру, при которой давление ее пара равно давлению столба ртути в 760 мм высоты (измеренному при 0°) или (так как уд. вес ртути = 13.59 при 0°) около 1033 г на поверхность 1 квадратного сантиметра или около 16 фунтов на квадратный дюйм. Температуру кипения необходимо определять в парах, потому что тогда она не зависит ни от природы стенок сосуда, ни от механических подмесей, которые находятся в кипящей жидкости. При таком определении необходимо также знать давление атмосферы, определяемое посредством барометра, потому что с изменением давления температура паров, судя по предыдущему, изменяется;

так, например, для воды температура кипения меняется с давлением следующим образом:

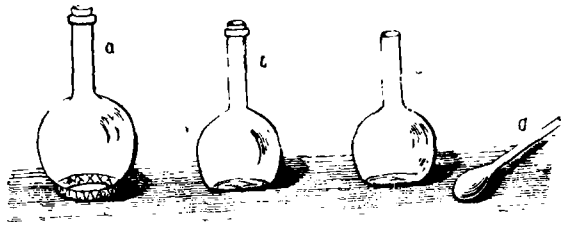
при	температуре	0°	давление	водяного	пара	4.6	мм ртути
„	„	50	„	„	„	92.0	„ „
„	„	98	„	„	„	707.3	„ „
„	„	99	„	„	„	733.2	„ „
„	„	100	„	„	„	760.0	„ „
„	„	101	„	„	„	786.6	„ „
„	„	130	„	„	„	2030.0	„ „

Прилагаемый рисунок показывает прибор, с которым можно производить довольно просто определение температуры кипения данной жидкости. Термометр вставлен в пар, и когда жидкость закипит, его температура покажет температуру кипения. Кипение жидкостей служит нередко для их очищения, например для отделения летучих жидкостей от нелетучих подмесей, или для разделения жидкостей, представляющих неодинаковую температуру кипения. Такое разделение производят в большом виде в огромных металлических аппаратах, а в лабораториях для этого употребляют обыкновенно сосуды, сделанные из тонкого и равномерного стекла и представляющие ту выгоду, что все явления внутри такого сосуда весьма легко наблюдаются. Приборы эти устраиваются, как показывают прилагаемые рисунки; например, если перегонка производится в колбе, то в горло колбы вставляется плотно мятая пробка, в которой делаются два отверстия. В одно из них вправлен термометр, а в другое вставляется стеклянная трубка, наверху изгибающаяся и входящая в холодильник. Холодильник служит для того, чтобы образовавшиеся пары жидкости снова сгустить и превратить в капельное состояние. Устройство холодильников весьма разнообразно. На рисунке (фиг. 23) изображен медный холодильник, в который вставлена стеклянная трубка. Для охлаждения употребляют обыкновенно воду, которая притекает снизу в пространство между

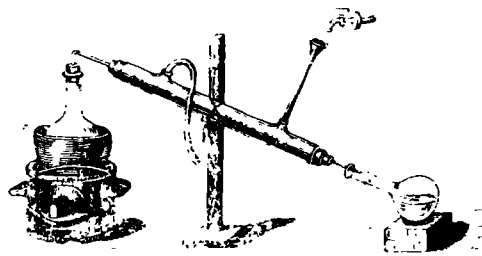


Фиг. 21. Определение температуры кипения; в стеклянную трубку, стоящую в чашке и нагреваемую лампой, налита жидкость, кипящая невысоко. В парах ее термометр. Пары сгущаются в холодильник и собираются в баночку. Размер различный, около 1/3.

наружною широкою трубкою и тою внутреннею трубою, по которой идет пар. Вода, служащая для охлаждения, в этом пространстве между трубками нагревается и, нагретая, выходит из верхней части холодильника, как видно на рисунке. В технике большею частью употребляют холодильники, устроенные в виде змеевика, т. е. изогнутые спирально металлические трубки, погруженные в чан с водою. Когда пары жидкости разъедают пробку, или легко сгущаются из парообразного состояния в твердое, тогда нет возможности употреблять вышеописанный стеклянный холодильник и тогда перегонку производят в ретортах, как показывает фиг. 25. Реторта представляет вытянутое горло, которое вставляется в колбу, а эта последняя охлаждается или снегом, или струею воды, как показано на рисунке. В изображенном снаряде горло реторты вставлено в отверстие колбы, обливаемой водою. В колбе сгущаются пары и потому она служит здесь холодильником. Во всяком случае, при перегонке должно стремиться, чтобы в холодильнике все пары превратились в жидкость, и потому, смотря по степени летучести жидкости, нужно употреблять охлаждение более или менее сильное. Если смешать две жидкости, имеющие весьма неодинаковую температуру кипения, то их можно разделить посредством перегонки. Такой способ перегонки называется фракционированною или дробною перегонкою.



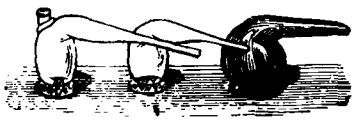
Фиг. 22. Стеклянные колбы, употребляемые для химических исследований, для нагревания и перегонок жидкостей. *Они бывают с круглым (a) или плоским (b и c) дном, во всяком же случае делаются из тонкого стекла, иначе при нагревании трескаются. Нагревать необходимо их на огне, не дающем копоти, иначе, закоптелые, легко лопаются и плохо нагреваются.*



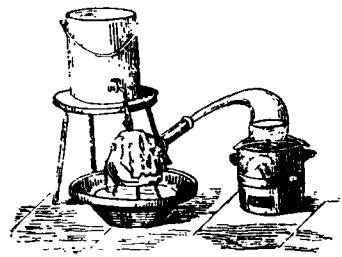
Фиг. 23. Перегонка жидкости в стеклянной колбе, которая вставлена в котелок с песком или маслом, чтобы нагревание было равномерно. В горло колбы вставлена пробка, через которую проходит трубка, идущая в холодильник. Перегоняемая и охлаждаемая жидкость собирается в колбу, служащую приемником.

По отношению к температуре кипения жидкости очень сильно различаются между собою. Так, эфир (входящий вместе со спиртом в состав общеизвестных гофманских капель) кипит при 35°, винный спирт при 78°, вода при 100°, скипидар при 160°, ртуть при 360° по Цельзию.

Совокупность многих других свойств жидкостей служит также нередко для их различия. Сюда относятся: цвет, способность преломлять лучи света, большая или меньшая способность смачивать твердые тела, подвижность, запах и т. п. признаки. Некоторые из них уже изучены довольно полно; но в этом кратком обзоре отличительных признаков мы не имеем возможности остановиться на подробностях этого предмета. Должно однако заметить, что характеризовать жидкость нередко весьма трудно, потому что множество жидкостей представляет большое сходство в своих признаках и только точное исследование в этом случае может указать степень различия подобных жидкостей. Нередко для характеристики свойств жидкости употребляют слова: подвижная, маслянистая и сиропообразная жидкости. Жидкости первого рода легко переливаются тонкою струею, быстро вытекают из отверстий, представляют меньшее сопротивление движущемуся в них телу, по сравнению с жидкостями двух других родов. Таковы, например, керосин, вода, спирт и пр. Маслянистые жидкости льются толстою струею и медленнее вытекают, чем предыдущие. Так, деревянное масло в 20 раз медленнее вытекает, чем вода, из сосуда определенной емкости и определенного отверстия. Примеры сиропообразных жидкостей, еще менее подвижных, также известны каждому из раствора клея, жидкого меда, касторового масла и т. п. Они дают очень толстую струю, когда льются через край, и представляют значительное сопротивление движущемуся в них телу.



Фиг. 24. Реторты, употребляемые для перегонок. Первая — тубулатная, т. е. с горлышком в верхней части, вторая простая. Горлышко назначено для вливания жидкостей, для вставки пробки с термометром и для проведения в реторту газа, в случае надобности. Вытянутое горло реторты или прямо вставляется в приемник, как на фиг. 25, или на него надевается конус, входящий в приемник, как на фиг. 26, или его сообщают со стеклянной или резинковой трубкой, когда в реторте приготовляют газ.



Фиг. 25. Перегонка в нетубулатной реторте, горло которой вставлено прямо в приемник, охлаждаемый струею воды.

Основы химии, 1-е издание, 1869 г., часть I, стр. 109—123

Глава третья

О воде в природе и ее физических свойствах

Только очищенная вышеописанными[1] способами вода имеет постоянные физические и химические свойства. Например, только для такой воды один кубический сантиметр весит ровно один грамм при 4° Ц, т. е. удельный вес только такой чистой воды равен 1.0000 при 4° Ц. Удельный вес нечистой воды выше, чем для чистой воды, даже при содержании одних газов в растворе, что зависит от содержания в ней посторонних тел, более ее тяжелых. То же самое должно заметить и о всех других свойствах воды. Заметим при этом здесь еще раз, что химия изучает, по преимуществу, отдельные чистые вещества, описывает их свойства и реакции, потому все, что далее будет говориться о воде, будет относиться к химически чистой воде, а не к обыкновенной, не вполне чистой. Описывая какое-либо вещество, мы постоянно будем говорить сперва о его физических свойствах, потому что они характеризуют каждое вещество и имеют, как мы видели, важное значение при ходе реакции, а потом будем уже обращать главное внимание на реакции, каким подвергается описываемое вещество.

Вода есть одно из веществ, легко изменяющих свое состояние, легко переходящих, при благоприятных условиях, во все три состояния: парообразное, жидкое и твердое. В этих трех видах вода известна под названием пара, воды и льда или снега. Вода в твердом состоянии образует кристаллы гексагональной системы, что можно видеть по форме снежинок, которые обыкновенно суть правильные звездчатые сростки многих кристаллов, а также по форме полурастаявшего, рассыпавшегося льда, плывущего весною по реке. Лед тогда рассыпается на столбики или призмы, ограниченные углами, свойственными телам гексагональной формы. Температуры, при которых вода переходит из одного состояния в другое, суть постоянные

---

[1] Вышеописанные приемы к вопросам о строении и свойствах воды не имеют отношения и здесь поэтому не приведены (*В. К.*).

точки термометров, а именно температура тающего льда принимается за 0°, а температуру паров, выходящих из воды, кипящей при нормальном давлении барометра (а именно в 760 мм, измеренных при 0°), принимают равною 100° по Цельзию, потому для характеристики воды, как определенного химического соединения, служит между прочим то, что она плавится при 0° и кипит при 100°. Удельный вес льда при 0° менее удельного веса воды, а именно=0.9175, удельный вес водяного пара при 760 мм и при 100°=0.0006 (вес 1 куб. см в граммах), а именно плотность паров в отношении к воздуху=0.62, в отношении к водороду 9.

Эти данные составляют краткую характеристику физических свойств воды, как отдельного тела. Для этой же цели должно прибавить, что вода есть жидкость легко подвижная, бесцветная, прозрачная, не имеющая ни запаха, ни вкуса. В твердом виде она дает бесцветный и прозрачный, обыкновенно не кристаллический *лед*, если образуется из жидкости, и кристаллический *снег*, образованный мелкими кристалликами гексагональной формы, сросшимися между собою в звездчатые сростки (фиг. 20). Пары ее бесцветны и прозрачны. Скрытое ее тепло испарения = 536, плавления = 79 единицам теплоты. Переходя из парообразного состояния в жидкое, среди газов, вода дает пузырьки, образующие туман, облака и т. п. Вот такими немногими словами приходится описывать свойства большинства химических соединений, мало изученных. Эти признаки действительно достаточны для отличия воды от других тел, но они не обозначают особенностей воды, не дают представления о ней, не позволяют предугадывать ее отношений к другим телам. Подробное же описание свойств воды как тела, изученного лучше всех других, возможно и весьма полезно не только как пример такого изучения, какое желательно для многих тел, но также и для того, чтобы понять роль этого вещества в природе и его отношения при химических превращениях. Для этой цели описываю здесь некоторые физические свойства воды в жидком и парообразном состояниях.[1]

Вода из всех известных жидкостей представляет наибольшее сцепление частиц. Действительно, она поднимается в волосных трубках выше других жидкостей, а именно, например, в два с половиною раза выше спирта, почти в три раза выше чем эфир, гораздо выше чем купоросное масло и т. п. В трубке, имеющей радиус в один миллиметр, при 0° вода поднимается на 15.3 мм, считая от уровня жидкости, до $^1/_3$ высоты мениска, при

---

[1] О твердом состоянии воды известно меньше, чем о двух других (по трудности изучения), а потому пришлось бы приводить отрывочные сведения, знание которых до сих пор дает мало. Впрочем, в нескольких местах мы коснемся и сведений об этом состоянии воды.

100° на 12.5 мм. Изменение сцепления с температурою происходит очень равномерно, так что при 50° поднятие равно 13.9 мм, т. е. средней величине поднятия при 0° и 100°. Эта равномерность не нарушается, даже приближаясь к точке замерзания, что весьма замечательно, потому что при этих температурах плотность воды изменяется иначе, чем при высших температурах. Такая равномерность изменения дает повод думать, что и при повышении температуры она будет изменяться столь же правильно или почти так же, как и при обыкновенных температурах, т. е. на 100° падение будет 2.7 мм; следовательно, при 500° высота воды должна быть только около $15.2-5\times2.7=$ $=1.7$ мм, следовательно, сцепления при этих температурах в частицах воды почти не будет. Для других жидкостей, имеющих меньшее сцепление, такое уничтожение сцепления было ясно наблюдаемо, например, для эфира, но для воды о нем можем только сделать вероятное заключение.

Большое сцепление воды при обыкновенной температуре и уменьшение при возвышенной определяют многие ее свойства, как физические, так и химические. Что касается до последних, то мы познакомимся с ними впоследствии. Теперь же скажем только, что при множестве химических превращений, хорошо изученных, замечается образование воды. Можно думать, что одну из причин таких химических процессов составляет большое сцепление происходящих водяных частиц. Примеры тому мы увидим в следующих главах, а теперь обратимся к описанию физических свойств воды, зависящих от сцепления. Последовательно рассмотрим следующие ее свойства: теплоемкость, расширение от теплоты, скрытое тепло испарения, упругость паров, количество работы, доставляемой парами воды, и внутреннюю работу испарения. Эти свойства представляют много взаимных соотношений и связи со сцеплением, свойственным воде.

Количество тепла, потребное для нагревания одной весовой части воды от 0° до 1°, т. е. на 1° (Ц), называется *единицею теплоты*, или calorie; следовательно, **теплоемкость воды** при 0° принимается равною единице. Изменение этой теплоемкости при нагревании воды весьма незначительно по сравнению с тем изменением, которое представляет теплоемкость других жидкостей. Если теплоемкость воды в жидком виде при 0° равняется единице, то при температуре 50° она равна 1.0042; при 100° равна 1.0130; при 150° 1.0262; при 200° 1.0440; что может быть выражено формулою $1+0.00004\,t+0.0000009\,t^2$; при нагревании от 0° до $t°$ потребуется, значит, алгебраическая сумма этих количеств тепла. При изменении температуры от 0° до $t°$ эта сумма равна $t+0.00002\,t^2+0.0000003\,t^3$. При грубых же определениях можно принять, что при обыкновенной температуре теплоемкость воды постоянно $=1$. Сравнивая теплоемкость воды и ее изменения с теплоемкостью других жидкостей, можно заметить: 1) что

теплоемкость воды больше, чем теплоемкость всех других известных жидкостей; так, например, спирт при 0° имеет теплоемкость 0.5475, т. е. количество тепла, нагревающее 55 частей воды на 1°, нагревает 100 весовых частей спирта на 1°; теплоемкость скипидара при 0° равна 0.4106; эфира 0.529; уксусной кислоты 0.5274; ртути 0.033; словом, теплоемкость воды больше, чем теплоемкость всех других, до сих пор исследованных жидкостей (и даже твердых тел). Это значит, что вода есть лучший сгуститель или поглотитель тепла. Такое свойство ее имеет важное значение в природе и практике. Вода препятствует скорому охлаждению и нагреванию, умеряет холод и жар. Большая теплоемкость воды, вероятно, зависит от того, что увеличить напряжение колебания (т. е. нагреть) водяных частиц, по их значительному сцеплению, гораздо затруднительнее, чем других жидкостей, имеющих меньшее сцепление частиц. 2) Сверх того, теплоемкость воды изменяется с температурою весьма незначительно, тогда как увеличение теплоемкости для других жидкостей с температурою происходит гораздо быстрее, а именно, для спирта при 20° теплоемкость равна уже 0.595; при 40° 0.648; при 60° 0.706; при 80° 0.769; для эфира при —30° 0.511, при +30° 0.547; во всяком случае, увеличение несравненно быстрее, чем для воды. Так как сцепление воды изменяется с температурою довольно быстро, как и для других жидкостей, то медленность в увеличении теплоемкости показывает, что поглощаемое водою тепло идет не для одного изменения сцепления.

Заметим здесь притом, что теплоемкость льда гораздо меньше, чем воды, и именно только 0.504. Для всех тел теплоемкость жидкости более, чем твердого тела, оттого, как показал Персон, и происходит поглощение тепла при переходе в жидкость. Если чрез c означим теплоемкость твердого тела, чрез C того же тела в виде жидкости, то скрытое тепло плавления равно $(C-c)(t+160)$, где t есть температура плавления. Для льда вычисляем этим способом скрытое тепло плавления 79.36, а по наблюдениям оно равно 79.25.[1]

Расширение воды при нагревании представляет много особенностей, не повторяющихся для других жидкостей. При низких температурах коэфициент расширения воды весьма мал, сравнительно с другими жидкостями; при 4° он доходит даже до 0; а при 100° он равен 0.0008; ниже 4° он отрицательный, т. е. вода при охлаждении тогда расширяется, а не сжимается. Эти изменения чрезвычайно характерны для воды и имеют великое значение в природе; холоднейшая вода скопляется на

[1] Все жидкости, подобно газам, при увеличении давления уменьшают свой объем, а именно, при увеличении давления на 1 атм. сжатие воды равняется 0.000047; ртути 0.000 00352; эфира 0.00012 при 0°; спирта при 13° 0.000095. Прибавление к воде различных веществ уменьшает сжимаемость и сцепление единовременно.

поверхности во время ее охлаждения и оттого замерзание воды начинается с поверхности; оттого лед образуется на поверхности воды. При переходе в твердое состояние удельный вес воды еще уменьшается; при 0° 1 кубический сантиметр воды весит 0.99988; а лед, при той же температуре, имеет удельный вес только 0.9175. Образовавшийся лед однако при охлаждении сжимается, как и большинство других тел, а не расширяется, как вода при этих температурах. Таким образом 99.988 или 100 объемов льда происходят из 92 объемов воды, т. е. вода при замерзании весьма значительно расширяется, а это расширение, существующее при замерзании, определяет множество явлений в природе. Эта молекулярная расширительная сила, проявляющаяся при замерзании, столь велика, что способна разрывать самые плотные оболочки; так, если пушечное ядро будет наполнено водою при 0° и потом отверстие его плотно забито, а ядро охлаждено так, чтобы вода замерзла, то оно разрывается. То же происходит с горными породами, наполненными трещинами, в которые проникает вода; замерзая, она разрывает горные породы. Таким образом, изменение объемов воды при нагревании представляет много особенностей. Сравнивая с изменением объемов других жидкостей, можно видеть это весьма ясно. Прилагаем здесь таблицу изменений объемов жидкой воды при

Температура	Объем воды, принимая при 4° за 100 000		Температура	Объем воды, принимая при 4° за 100 000		Температура	Объем воды, принимая при 4° за 100 000	
—10°	100 190	Вейднер	11°	100 036	Депре[1]	40°	100 765	Копп
— 9	100 162		12	100 047		45	100 966	
— 5	100 071		13	100 059		50	101 189	
0	100 014		14	100 071		55	101 422	
+ 1	100 008		15	100 088		60	101 671	
2	100 004		16	100 102		65	101 942	
3	100 001		17	100 121		70	102 237	
4	100 000	Плюккер и Гейслер	18	100 139		75	102 553	
5	100 001		19	100 158		80	102 870	
6	100 004		20	100 179		85	103 201	
7	100 008		21	100 200		90	103 552	
8	100 013		22	100 222		95	103 921	
9	100 020		23	100 244		100	104 312	Менделеев
10	100 028		24	100 271		110	105 140	
			25	100 293		130	107 120	
			30	100 433		150	109 150	
			35	100 593				

[1] Числа Депре приведены здесь потому, что они очень сходны с некоторыми новейшими наблюдениями, не отличающимися, однако, достаточною полнотою. Во всяком случае до 40° числа Депре ближе к действительности, чем числа Коппа, как показали и некоторые мои наблюдения, но для высших температур все новейшие определения подтверждают скорее числа Коппа, чем Депре. Наблюдения выше 100° произведены были мною в запаянной трубке.

разных температурах, руководствуясь лучшими из известных нам наблюдений.

Сравнение изменения теплоемкости воды с изменением ее объемов показывает, что для нагревания одинакового объема и одинакового веса воды требуется различное количество тепла, при разных температурах, или, другими словами, что одно и то же количество тепла, прибавленное к воде, производит в ней неодинаковое расширение, значит, водяные частицы, расширяясь или удаляясь друг от друга, изменяются в своем распределении. Это и выражается различием их взаимного сцепления при разных температурах, различием в сопротивлении, которое вода оказывает движению в ней твердого тела при разных температурах, в изменении ее показателя преломления и в других свойствах, которые мы однако здесь не будем перечислять по небольшому значению этого рода определений для нашей цели.

Прилагаем, однако, таблицу показателей преломления света в воде для разных фраунгоферовых линий, потому что она может служить примером для исследования других тел в этом отношении. Числа эти даны Виллигеном (Van der Willigen) и относятся к двум температурам:

Фраунгоферовы линии		*A*	*a*	*B*	*C*	*D*
При 22° 37 Ц	Показатель преломления	1.3288	1.3297	1.3303	1.3310	1.3328
При 16°.58 Ц	„ „	1.3292	1.3300	1.3306	1.3314	1.3333

		E	*b*	*F*	*G*	*H*
При 22°.37 Ц	Показатель преломления	1.3350	1.3354	1.3370	1.3405	1.3431
При 16°.58 Ц		1.3355	1.3359	1.3374	1.3408	1.3436

Средний показатель преломления принимается 1.333. Из наблюдений над солнечными кольцами выводится показатель преломления ледяных кристаллов. Так, наблюдения Корсакова дали числа для красных и фиолетовых лучей: 1.3086 и 1.3283, показывающие, что лед имеет меньший, чем вода, показатель преломления. Показатель преломления водяных паров = 1.000294 (такой же, как воздуха).

Когда жидкая вода превращается в пар, то сцепление ее частиц должно быть нарушено, т. е. частицы должны быть удалены друг от друга на такое расстояние, при котором уже взаимное притяжение не оказывает влияния. Так как сцепление водяных частиц при разных температурах неодинаково, то и количество тепла, расходующееся на преодоление этого сцепления, или **скрытая теплота испарения**, при разных температурах будет неодинаково. Чтобы получить понятие об этой работе или об том количестве тепла, которое расходуется на преодоление этого внутреннего сцепления водяных частиц при разных температурах, нужно рассмотреть, во-первых, все количество тепла, которое расходуется на превращение одной весовой части воды, при разных температурах, в пар и, во-вторых, количество внешней работы, происходящей при этом.

Количество тепла, которое расходуется на превращение одной весовой части воды при разных температурах в пар, определено

было Реньо с большою точностью. Прямые опыты ему показали, что 1 весовая часть воды, взятая при 0°, переходя в пар, имеющий температуру t°, расходует $606.5+0.305t$ единиц тепла, т. е. при 0° расходуется 606.5 единиц тепла; при 50° 621.7; при 100° 637.0; при 150° 652.2; при 200° 667.5. Но в этом количестве заключается также и количество тепла, потребное для нагревания воды от 0° до t°, т. е. кроме скрытой теплоты испарения — еще та теплота, которая идет на нагревание воды в жидком состоянии до температуры t°. Судя по предыдущему, для нагревания от 0° до 50° требуется 50.087; до 100° 100.50; до 150° 151.462 и до 200° 203.2 единиц тепла, а потому скрытое тепло испарения воды при 0° равно 606.5, при 50° 571.6; при 100° 536.5; при 150° 500.7; при 200° 464.3. Значит, при различных температурах, для перевода воды в пар, имеющий ту же самую температуру, требуется весьма неодинаковое количество тепла. Это и зависит от различного сцепления воды при различных температурах; при низших температурах это сцепление больше, чем при высших, а потому при них и требуется больше тепла для преодоления сцепления. Сличая цифры этого количества тепла, можно видеть, что они уменьшаются довольно равномерно, а именно: от 0° до 100° уменьшение равно 70, а от 100° до 200° — 72 единицам тепла. Из этого мы можем заключить, что приблизительно такая же разница будет и для высших температур, а потому при температуре ранее 800° не потребуется вовсе тепла для перевода воды в пар этой же температуры, т. е. вода будет испаряться, не расходуя тепла, следовательно, не обладая сцеплением, и будет при этой температуре, во всяком случае, в парообразном состоянии.[1] Необходимо и здесь заметить, что вода, представляя большое сцепление, требует для перехода в пар большего количества тепла, чем другие жидкости. Так, спирт расходует 208, эфир 90, скипидар 70 и т. д. единиц тепла для перехода в пары.

Но не все то количество тепла, которое расходуется на превращение воды в пар, идет на преодоление сцепления, т. е. на внутреннюю работу, совершающуюся в жидкости: часть этого тепла требуется для механического, так сказать, передвижения водяных частиц; в самом деле, водяной пар при 100° занимает объем в 1650 раз больший, чем вода при обыкновенном давлении; следовательно, часть теплоты или работы идет на поднятие водяных частиц, на преодоление давления или на внешнюю работу, которую можно употреблять с пользою и которую употребляют с пользою в паровых машинах. Чтобы определить

[1] При этой температуре вода, вероятно, разлагается уже, как мы увидим далее. Заметим здесь, что количество тепла, расходующееся на превращение жидкости в пар, может быть вычислено теоретически на основании теории тепла и наблюдений над изменением упругости водяного пара, как увидим далее.

эту работу, нужно знать давление водяного пара, образующегося при различных температурах, и его плотность при разных температурах; тогда можно будет вычислить и количество внешней работы, которое может давать водяной пар. Рассмотрим же в отдельности все потребные для вычисления величины и потом сделаем вывод из сравнения этих величин.

Наибольшее давление или упругость водяного пара, при разных температурах, определены многими наблюдателями уже с большою точностью. Наблюдения Реньо в этом отношении, как и во всех предыдущих, заслуживают, по своей обширности и точности, наибольшего внимания, и потому мы приводим непосредственно результаты этих наблюдений. Давление водяного пара, при разных температурах, приведено в прилагаемой таблице и выражено в миллиметрах ртутного столба, имеющего температуру 0°.

Температура	Упругость	Температура	Упругость	Температура	Упругость
—30°	0.39	50°	92.0	130°	2030
—20	0.93	60	148.8	140	2718
—10	2.09	70	233.1	150	3581
0	4.60	80	354.6	160	4652
+10	9.16	90	525.4	170	5962
15	12.70	100	760.0	180	7546
20	17.39	105	906.4	190	9443
25	23.55	110	1075.4	200	11689
30	31.55	115	1269.4	210	14325
40	54.91	120	1491.3	220	17390

Эта таблица показывает температуру кипения воды при различных давлениях. Так, на высоте Монблана, где среднее давление около 424 мм, вода кипит при 84°.4. В разреженном воздухе вода закипает даже при обыкновенной температуре, но, испаряясь, она отнимает тепло от соседних частей, а потому охлаждается и даже может замерзать, если давление будет не более 4.6 мм и особенно, если будет быстро поглощаться образующийся пар. Для этой последней цели употребляют купоросное масло, которое поглощает водяной пар; заставляют пары, выходящие из воды, проникать чрез сосуд с купоросным маслом. Так получают искусственный лед с помощью воздушного насоса. Та же таблица упругости водяных паров показывает нам, как велика температура воды, заключающейся в закрытом паровом котле, если известно давление образующихся паров. Это давление в паровых котлах определяется с помощью различных манометров, с ними сообщающихся. Так, при давлении в 5 атмосфер (или при давлении в пять раз большем, чем обыкновенное, т. е. 5·760 = 3800) температура воды будет 152°. Та же

таблица показывает то давление, которое на данную плоскость произведет пар, выходящий из паровика. Так, пар, имеющий температуру 152°, окажет на поршень, плоскость которого равна 100 кв. см, давление, равное 517 кг, потому что давление атмосферы на 1 кв. см равно 1.033 кг, а пар в 152° имеет давление 5 атм.

Обратимся, однако, к задаче, нас занимающей. Будем делать исчисления только для температур 0°, 50°, 100°, 150° и 200°, при которых числа уже значительно разнятся между собою. При 0° давление водяного пара равно 4.60 мм ртутного столба, при 50° оно равно 91.98; при 100° 760; при 150° 3581.23, а при 200° 11 688.96 мм. На поверхность одного квадратного сантиметра столб ртути, высотою в 1 мм, давит тяжестью 1.35959 г, следовательно, давление водяного пара при 0° соответствует давлению 6.25 г на квадратный сантиметр. Точно так же вычислим давление для каждой температуры и найдем, что для 100° оно равно 1033.28 г. Это значит, что если мы возьмем цилиндр, в сечении имеющий 1 кв. см, нальем в него воду и закроем поршнем, имеющим вес 1033 г, то до нагревания на 100° паров не будет образоваться, потому что пар не может преодолеть этого давления: а если при 100° мы передадим каждой весовой единице воды 536 единиц тепла, то вся вода превратится в пар, имеющий ту же температуру. Так точно и для каждой другой температуры. Спрашивается теперь: на какую же высоту поднимается наш поршень в этих условиях, т. е., другими словами: какой объем займет водяной пар при известном давлении? Для этого нужно знать **плотность водяного пара** по отношению к воздуху, или, что, все равно, вес одной кубической единицы водяного пара при разных температурах. Наблюдения, сделанные в этом отношении, показали, что плотность водяного пара, не насыщающего пространство, при всевозможных давлениях изменяется весьма незначительно, а именно равняется 0.623.[1] Пар, насыщающий пространство, при разных температурах имеет различную плотность; но это различие весьма невелико, а именно, средним числом плотность его равняется, по отношению к воздуху, 0.64. Примем

---

[1] Вес одного кубического метра водяного пара, насыщающего пространство, поэтому вычислится следующий: при 0° 4.9 г, при 10° 9.4 г, при 20° 17.2 г, при 50° 82.3 г., при 100° 589.2 г, при 150° 2448 г, при 200° 7146 г. Этот вес возрастает столь быстро, что должен достигнуть, при некоторой температуре, веса самой воды. Действительно, вес куб. метра воды при 0° = 999 860 г, при 100° = 958 672 г, при 150° = 915 330 г и т. д. уменьшается все быстрее и быстрее, а вес куб. метра паров, насыщающих пространство, возрастает с температурою. При некоторой температуре (абсолютного нуля,* стр. 45) они должны сделаться равными.

* Здесь очевидно описка, потому что на стр. 45 говорится об „абсолютных температурах перехода в пар". Следовательно — не „абсолютного нуля" но — „абсолютной температуры перехода в пар" (*В. К.*).

для вычисления эту плотность и вычислим для 100° тот объем, который занимает водяной пар, образующийся из воды. Возьмем 1 грамм воды при 100°; он занимает объем приблизительно 1 куб. сантиметра, — немного более, но более на столь незначительную величину, что для точности дальнейшего вычисления это упрощение не будет иметь влияния. Один кубический сантиметр воздуха при 0° и 760 мм весит 0.001293 г; при 100° и том же давлении он будет весить $\frac{0.001293}{1.367}$, т. е. около 0.000946; а следовательно, 1 кубический сантиметр водяного пара, имеющего плотность 0.64, будет весить при 100° 0.000605 г; следовательно, 1 грамм воды займет объем около 1653 куб. см. Из воды, занимавшей объем 1 куб. см, при превращении ее в пар получится около 1653 куб. см водяного пара; следовательно, в цилиндре, имеющем сечение 1 квадратного сантиметра и в котором вода занимала высоту одного сантиметра, по превращении в пар, поршень подымется на высоту 1652 см. Этот поршень весит, как мы говорили, 1033 г, следовательно, **внешняя работа пара**, т. е. та, которую произведет вода, превратившись в пар, при 100° будет состоять в поднятии поршня, имеющего вес 1033 г на 1652 см или работу 17.06516 килограммометров, т. е. в состоянии поднять 17 килограммов на высоту одного метра, или одного килограмма на 17 метров. Один же грамм воды требует для превращения в пар 536.5 единиц тепла, отнесенного к граммам, к килограммам же будет 0.5365 единиц тепла, т. е. количество тепла, поглощаемое при испарении одного грамма воды, равно тому количеству тепла, которое в состоянии нагреть 1 килограмм воды на 0.5365°. Каждая же единица тепла, как показали точные опыты, в состоянии произвести работу 424 килограммометров. Следовательно, испаряющаяся вода в количестве одного грамма расходует работу 424×0.5365* = (почти) 231 килограммометру. Внешней же работы получается только 17 килограммометров, следовательно, на преодоление внутреннего сцепления водяных частиц расходуется 214 килограммометров; следовательно, около 92% расходуемого тепла или работы идет на преодоление внутреннего сцепления. Совершенно таким же образом, по вышеприведенным данным, мы можем вычислить, что при различных температурах для преодоления сцепления внутренних частиц расходуется показанное в табличке количество тепла.[1]

Итак, мы здесь видим, что работа, потребная для преодоления внутреннего сцепления при переходе в пар уменьшается при нагревании, что связывается тесно с уменьшением сцепления

---

[1] По многим неточностям определений, а особенно по допущению одинаковой плотности паров, насыщающих пространство, должно смотреть на приводимые результаты только как на приближенные.

* У Д. И. описка: 0.5435 (*В. К.*).

Температура	Колич. тепла для испарения 1 г. воды	Вся работа испарения в кг/м	Объем 1 г водяного пара в куб. см	Давление насыщенн. пара на 1 кв. см в г	Внешняя работа пара в кг/м	Внутренняя работа пара
0°	0.6065	257	200 560	6.26	12.6	241
50	0.5716	242	11 787	125.1	14.7	227
100	0.5365	231	1 653	1 033	17.1	214
150	0.5007	212	397.6	4 869	18.3	194
200	0.4643	197	136.2	15 892	21.5	176

водяных частиц, происходящим при нагревании; и действительно, изменения, совершающиеся при этом, весьма сходственны с теми, которые замечаются в изменении высот воды в капиллярных трубках при ее нагревании. Очевидно, значит, что количество внешней работы или, как выражаются, полезной работы, которое может доставить вода своим испарением, сравнительно весьма невелико с тем количеством, которое расходуется на превращение ее в пар. Но, впрочем, и в этом отношении, между другими жидкостями, вода дает еще наибольшее количество полезной работы. Из приведенной таблицы видно, что при какой-то высокой температуре для перехода воды в пар не потребуется внутренней работы, следовательно, в воде не будет сцепления. Должно заметить, что при расширении газов внутренняя работа ничтожна, а при расширении жидкостей и твердых тел внешняя работа весьма незначительна.

Над исследованиями, сделанными с водою, можно видеть подтверждение справедливости второго закона механической теории тепла с весьма большою ясностью. Первый закон теории тепла состоит в том, что единица тепла, поглощающаяся телом, производит или внешнюю, или внутреннюю работу, равную 424 килограммометрам, т. е. что количество тепла, потребное для нагревания 1 килограмма воды на 1°, в состоянии поднять 424 килограмма на высоту одного метра. Второй закон теории теплоты дает возможность узнать всю величину поглощаемого тепла или всю работу, идущую для внутренних перемещений, совершающихся в теле, и для наружных его изменений. Для нахождения всей этой работы надо умножить абсолютную температуру, при которой совершается изменение, на изменение внешней работы, соответствующее 1°. Абсолютною же температурою называется (стр. 37) температура, считаемая от —273° Ц). По этому закону можно вычислить количество тепла, потребное для превращения воды в пар, при разных температурах, по изменению внешней работы, даваемой водою при переходе в пар; а для нахождения ее, как видно из предыдущего, нужно только знать давление водяного пара и, следовательно, объем пара, который получается из одного объема воды. Зная, что давление водяного пара при 99° (Ц) равно 733.3 мм и употребляя вышеприведенный способ вычисления, мы найдем, что внешняя работа, производимая паром, при этой температуре, меньше той внешней работы, которая соответствует 100° на 0.61; помножая это изменение во внешней работе, соответствующее одному градусу, на 373, т. е. на абсолютную температуру, соответствующую 100°, получим 227 — всю работу, соответствующую одному грамму воды. Разделяя это на 0.424 (механический эквивалент, соответствующий 1 грамму), получим, что при испарении ее, по второму закону, требуется 536

единиц тепла, что и дают прямые опыты. Здесь ясно видна тесная связь между изменением в давлении водяного пара, скрытою теплотою испарения воды и ее давлением, — связь, справедливая не только для воды, но и для всякой другой жидкости и находящаяся в зависимости от сцепления частиц.[1]

Вышеприведенный очерк физических свойств воды резко выделяет ее от всех других жидкостей; он дает возможность ясно понимать и то значение, которое имеет вода для передачи нагревания. И в виде жидкости, и в виде пара она составляет вещество, заключающее много тепла, есть отличное средство для собрания, передачи и сохранения теплоты. Если водяной пар употребляется для работы механической, то при этом, как мы видели, расходуется только около 7% тепла с пользою; но когда вода употребляется для нагревания в жидком виде или в виде парообразном, то тогда вся теплота может быть расходуема с пользою. Оттого водяной пар употребляется весьма часто в технике для передачи тепла. Если требуется нагреть значительную массу жидкости и притом, если для нагревания требуется употреблять различные сосуды, то было бы весьма дорого устраивать все сосуды металлические и под всяким металлическим сосудом топку для нагревания. А такой случай встречается на каждом шагу в технике. Требуется, например, нагреть значительную массу воды, употребляемой для растворения, требуется из различных сосудов по временам изгонять летучие жидкости, как, например, перегонять спирт из перебродившей жидкости, требуется в различных помещениях производить нагревание, имея одну топку, и т. д. В этих случаях для нагревания употребляют один паровик или один сосуд с водою. Из этого паровика проводят водяной пар в жидкость или вообще в сосуд, который требуется нагреть. Водяной пар, охлаждаясь и превращаясь в жидкость, выделяет из себя всю скрытую в нем теплоту; и так как эта скрытая теплота весьма велика, то малым количеством образованного пара можно произвести значительное нагревание. Требуется, например, нагреть 1000 килограммов воды от 20° до 50°, на что необходимо, приблизительно, израсходовать 30000 единиц тепла. Из паровика станем впускать пар, нагретый, например, до 100°, в воду. В каждом килограмме воды при 50° заключается около 50[2] единиц тепла, а в каждом килограмме водяного пара при 100° заключается 637 единиц тепла, следовательно, каждый килограмм водяного пара, охладившись до 50°, передаст 587 единиц тепла, следовательно, 52 килограмма водяного пара в состоянии будут произвести требуемое нагревание 1000 килограммов воды от 20° до 50°

[1] Приводя здесь некоторые соображения механической теории тепла, я желал в элементарной форме ознакомить читателей с ее методом в применении к парам. Химия в своих дальнейших успехах должна непременно слиться с физикой и всего вероятнее метод ее будет сходен с методом механической теории тепла.

[2] По сравнению с количеством тепла, заключающегося при 0°.

Чтобы дополнить описание физических свойств воды, должно остановиться еще на теплоемкости водяного пара. Один килограмм водяного пара требует для нагревания на 1° при обыкновенном давлении и когда давление во время нагревания не изменяется около 0.4805 единиц тепла, следовательно теплоемкость водяного пара (как и льда) гораздо меньше теплоемкости воды. Это зависит от того, что частицы воды уже разделились и тепло не расходуется больше для преодоления их сцепления, а только для того, чтобы им сообщить более напряженное колебание и чтобы увеличить объем пара. Пар, нагретый выше той температуры, при которой насыщает пространство, носит название *перегретого*, и очевидно, значит, что перегретый пар заключает в себе большое количество тепла, и это тепло в состоянии производить и усиленную работу, и усиленное нагревание противу пара, насыщающего пространство и имеющего ту же температуру. Оттого перегревание пара нередко употребляется в технике, а производится оно посредством пропускания водяных паров через металлические трубы, нагреваемые действием жара.

Нам бы пришлось приводить данные из самых разнообразных частей физики, если бы мы захотели с некоторою полнотою исчислить все свойства воды в ее различных состояниях. Вышеприведенные данные имеют ясное техническое значение и потому мы их только избрали, сведения же о других свойствах, в особенности о световых отношениях воды, мы не считаем нужным передавать здесь. Заметим под конец, что вода, по ее теплотным свойствам, находит применение и в химической практике весьма часто; так, например, очень удобно употреблять воду для нагревания. Для этого, обыкновенно, употребляют металлические сосуды, чашки или котелки, закрывающиеся кольцами, концентрически вкладывающимися друг в друга, их называют водяными ваннами. На эти кольца ставятся предметы нагреваемые, например стаканы и чашки с жидкостями, колбы, реторты и т. д., а ванна с водой нагревается. Выделяющийся пар нагревает дно сосуда и тем производит или перегонку, или испарение, какие необходимы в химической практике. Водяные ванны употребляются нередко также и непосредственно для нагревания в самой массе воды. Для этого погружают в воду сосуд с нагреваемым предметом, и тепло передается первоначально воде, а потом от воды через стенки сосуда нагреваемому предмету, через что нагревание можно вести весьма равномерно. Мы увидим в следующей главе пример одного такого прибора, употребляющегося для высушивания. Весьма полезны также паровые приборы, употребляющиеся в химической практике. Ныне очень часто в аптеках и лабораториях употребляются паровые котлы, в которых образующийся пар проводят в различные жидкости для перегонки и под сосуды, назначенные для испарения.

Основы химии, 1-е издание, 1869 г., часть I, стр. 173—179.

Глава четвертая

О соединениях воды и особенно о растворах

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 кристаллизацион-

ной 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 соединения 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]

[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.

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 не 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 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, содержавшие 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 температуре, а именно при 15°, из раствора, не вполне насыщенного при нагревании, то она содержит 62.9 весовых частей воды в 100 частях соли. Если же раствор той же самой соли выделяет ее при низкой

температуре, около —20°, то в ней содержится на 28.2 части 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 не одинаковы 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 частей воды приходится 2.5 части безводной соли (потому что в 7.0 частях 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 вычислит 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 частей; в кристаллах, выделяющихся при 34°, содержится 45 частей воды, а в кристаллах с наименьшим содержанием воды—9 частей ее, все на те же 53 части безводной соли.[1]

Сравнивая эти содержания 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, нахо-

---

[1] Так, например, в обыкновенной соде 62.9% воды, следовательно безводной соли 37.1, а следовательно, на 53 части безводной соли содержится x, которое найдется по пропорции $x : 53 = 62.9 : 37.1$, откуда x почти 90.

дящиеся 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*, т. е. 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 кристаллизационною, 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 за сим 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 твердых 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.

Основы химии, 1-е издание, 1869 г., часть I, стр. 408.

Глава двенадцатая

Аммиак или азотистый водород NH^3

Давление паров аммиака при —78° = 200 миллиметрам ртутного столба, при —40° = 529, при —30° = 870, при —20° = 1395, при —10° = 2146, при 0° = 3173, при +10° = 4600, при +20° = 6427, при +30° = 8766, при +40° = = 11 670, при +50° = 15 160, при +100° = 46 600 по определениям Реньо. Температура кипения (давление в 760 мм) жидкого аммиака лежит около —32°. Испарением сгущенного аммиака, значит, можно достичь при обыкновенном давлении такой низкой температуры. Сгущение аммиака в жидкость производится не только чрез увеличение давления, но и с помощью охлаждения в хорошо приготовленной смеси льда с хлористым кальцием. Его можно производить в сильные холода наших зим. Применение сгущенного аммиака к движению машин составляет задачу, которая до некоторой степени разрешена французским инженером Телье. Описание его снаряда и разных промышленных применений аммиака можно найти в его книге: „L'ammoniaque dans l'industrie" par Tellier (Paris, 2 ed., 1867). Основная мысль Телье состоит в том, чтобы учредить заводы, доставляющие резервуары сгущенного аммиака. С таким резервуаром можно производить работу в машине, подобной паровой, не употребляя топлива, пользуясь тем, что при обыкновенной температуре (около 25°Ц) сгущенный аммиак имеет давление 10-ти атмосфер. Предполагается отрабатывающий аммиачный пар собирать в воду. При этом развивается тепло, которое будет отчасти передаваться испаряющемуся аммиаку. Полученный же аммиак должен быть на вышеупомянутых заводах лишен воды и превращен в жидкое состояние. Таким образом, получится, по мнению Телье, большая экономия при производстве малой работы в мастерских, для движения тяжести по улице и во многих подобных случаях, что составляет весьма важный социальный вопрос. Однако он едва ли разрешится вышеупомянутым способом, потому что аммиак представляет вещество ценное,[1] а потому потеря части его, неизбежная при употреблении для машин, сделает такой способ движения весьма дорогим.

---

[1] Дешевейшее из аммиачных соединений есть сернoаммиачная соль $(NH^3)^2H^2SO^4$, содержащая около 25% аммиака, стоит не дешевле 30 франков за 100 кг, или 1 р. 50 к. за пуд.

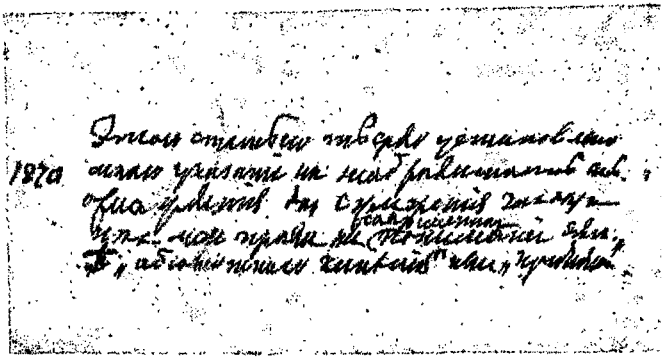
Основы химии, 1-е издание, 1869 г., часть 1, стр. 505—506.

Глава четырнадцатая

Законы объемных отношений, понятие о пае и частице

С представлением о частице простых и сложных тел связан ряд идей, относящихся до атомного состава тел. Основываясь на изучении физических свойств, должно думать, что частички тел находятся в постоянном движении. Так, например, известное теплотное состояние материи мы не можем в настоящее время представить себе иначе, как определенным состоянием движения частичек материи. Можно думать, что все явления, замечаемые нами, суть различные формы движения. Механические движения, например движения частей машины или небесных светил, суть движения больших масс, части которых ясно различаются нами. Физические явления можно представить себе как движения целых частиц, совершающиеся без изменения самих частиц. Так, например, испарение можно представить как удаление частиц друг от друга на расстояние, при котором взаимное притяжение частиц если не уничтожается, то по крайней мере значительно уменьшается. При таком передвижении целых частиц может совершаться и, вероятно, совершается изменение и в движении атомов, составляющих частицу, но все таки не нарушается известное прочное равновесие, существующее в группе атомов, входящих в частицу. Они, не рассыпаясь, группами движутся вместе, как совокупность частиц движется, не разделяясь, при механическом движении целых масс. Химические изменения, в истинном смысле слова, наступают тогда, когда изменяются частицы, когда атомы внутри частицы принимают иное положение, или иную форму движения (метамерность); когда число атомов, образующих частицу, переменяется (полимерность), или когда атомы распределяются в новые частицы, не тождественные с прежними (химические превращения: соединения, распадения, двойное разложение). Когда частица переменилась, должно более или менее измениться и самое движение, и распределение частиц. Оттого при химических изменениях происходит перемена в физических свойствах. Атомы, входящие в частицы, хотя и движутся, но образуют систему, находящуюся в равновесии (подвижное равновесие) при известном положении (состоянии движения) частиц. При перемене в этом последнем может происходить и перемена в самих частицах. Оттого некоторые тела существуют только в твердом или жидком виде, а не в газообразном. Атомы, входящие в частицу, будут ли они разнородны или одинаковы, удерживаются друг другом. Эти и подобные им представления составляют естественные следствия гипотезы об атомном строении вещества, открывающиеся по мере ознакомления с ходом химических изменений. Их польза для химии поныне ограничена, потому что нет еще приемов, дозволяющих применить математический анализ к отысканию следствий, вытекающих из этих гипотез, потому нет и средств их проверки. Тем

не менее они завлекательны, дают повод проникать глубже в сущность предмета и составляют нередко побудительную причину того увлечения, с каким преследуется изучение химических изменений вещества. Естественно стремиться проникнуть в существо предмета, — тогда только может начаться полное им обладание.



1870. Этою статьею твердо установлено мною указание на необходимость силь[ного] охлаждения для сжижения газов и нек[оторые] мои права на современное понимание явл[ения] t „абсолютного кипения“ или „критической“.

51. Bemerkungen zu den Untersuchungen von Andrews über die Compressibilität der Kohlensäure. Pogg. Annalen 1870 Bd. 141 pag. 618.

51. Bemerkungen zu den Untersuchungen von Andrews über die Compressibilität der Kohlensäure. Pogg. Annalen 1870 Bd. 141. pag. 618.

Poggendorff's Annalen der Physik und der Chemie, B. XXI, 1870 г., № 9, стр. 618—626. Перевод А. Н. Горбова.

ЗАМЕЧАНИЯ ПО ПОВОДУ РАБОТЫ ЭНДРЬЮСА НАД СЖИМАЕМОСТЬЮ УГЛЕКИСЛОТЫ*

Эндрьюс произвел замечательные опыты над сжимаемостью углекислоты и нашел, что при 30.9°Ц еще можно ясно уловить переход из газообразного в жидкое состояние при давлении около 74 атм. Он нашел, что при более высоких температурах нельзя вызвать конденсации углекислоты никакими давлениями, между тем как при более низких температурах она вызывается определенным давлением. Температуру в 30°.9 Эндрьюс называет „критической точкой" углекислого газа. Сопоставляя свои наблюдения с опытами Cagniard de la Tour, Эндрьюс приходит к заключению, что его опыты представляют не что иное, как видоизменение опытов последнего, и приходит к заключению, что критическая температура должна существовать для всех тел, что при более высоких температурах пар не может сгущаться и остается газом, а при более низких он превратим давлением в жидкость, так как он является паром. А именно, Эндрьюс говорит по этому поводу следующее: „Мы видели, что переход углекислоты из состояния совершенного газа в состояние совершенной жидкости может быть осуществлен непрерывным процессом и что потому газ и жидкость представляют только удаленные друг от друга стадии длинного ряда непрерывных физических изменений. При известных условиях температуры и давления углекислота находится, хотелось бы сказать, в неустойчивом состоянии и внезапно изменяет с выделением тепла и без повышения внешнего давления объем, который непрерывным путем может быть достигнут, но непосредственно, а длинным кружным путем. При таком внезапно происходящем превращении проявляется значительное различие в оптических и физических свойствах углекислоты, занявшей малый объем, и той, которая еще не изменилась. Потому в этом случае нетрудно различать газ от жидкости. Но во многих других случаях их нельзя отличить; и во многих случаях, которые описаны мною, тщетно стараться решить вопрос, должно ли называть углекислоту газообразной или жидкой. Углекислота при 35°.5 температуры и при давлении в 108 атм. занимает $^1/_{480}$ того объема, который она имела под

давлением одной атмосферы; но если бы кто-нибудь спросил, газообразна ли она, или же находится в жидком состоянии, то думаю, что вопрос остался бы без ответа: углекислота при 35°.5 и под давлением 108 атм. находится в состоянии среднем между газом и жидкостью, и нет достаточных оснований, чтобы приписать ей то или другое состояние предпочтительно".

Из приведенных слов и из ряда других мест статьи Эндрьюса можно бы легко вывести заключение, что при некоторых температурах переход газа в жидкость менее отчетлив и резок, чем при обыкновенных условиях. Неверность такого заключения и отсутствие указания на различие газа от жидкости в статье Эндрьюса заставляет меня выступить с замечаниями по этому предмету, тем более, что подобные работы занимали меня лет десять тому назад. В статье „Сцепление некоторых жидкостей", которая появилась в „Русском химическом журнале" в 1860 г., я высказал следующее: „Давно известно, что нагревание понижает столб жидкости в капилляре, а так как высота этого столба зависит от сцепления частиц жидкости между собою, то отсюда вытекает, что нагревание уменьшает это сцепление. Франкенгейм и его ученики Бруннер и Вольф изучили для многих жидкостей зависимость коэфициента сцепления a^2 от температуры. Общим выводом из их работ, и из моих является, что коэфициент сцепления a^2 претерпевает более сильные изменения, чем удельный вес. Зависимость между температурой и a^2 — большею частью в пределах точности опытов — удается выразить линейной формой: $a^2 = A - Bt$. Так, для воды между 8° и 80° мы имеем уравнение: $a^2 = 15.33 - 0.0282t$; для эфира (по Бруннеру) $a^2 = 5.35 - 0.0280\,t$. Из этих формул несомненно вытекает, что при известной температуре a^2 должно стать равным 0. Так, из приведенных формул ясно, что для воды a^2 станет равным 0 при 543°, для эфира при 191° и для спирта при 249°. Что сделается при этих температурах с жидкостями? Если $a^2 = 0$, то очевидно, что и высота мениска жидкости в капилляре будет = 0, т. е. он будет на одном уровне с жидкостью в широком сосуде. Если a^2 есть мера силы сцепления молекул жидкости, то при $a^2 = 0$ жидкость должна превратиться в тело без сцепления, должна стать газом, т. е. превратиться в пар независимо от его объема. Эти несомненные заключения из вышесказанного всецело подтверждаются опытами. Опыты Cagniard de la Tour показали, что для названных выше жидкостей существуют температуры, при которых в запаянных трубках они нацело переходят в пар, объем которого едва больше объема жидкости; а отсюда вытекает, что существует граница, при которой сцепление жидкостей равно нулю. В 1858 г. Вольф (Ann. de Chim. et de Phys., t. 49, p. 259) показал, что при температуре, при которой эфир в запаянной трубке переходит нацело в пар, мениск исчезает и уровень эфира в капилляре и в широкой трубке сравнивается. Это наблюдение подтверждено и

расширено Дрионом (ibid., 1859, t. 56. p. 221). Температура превращения жидкого эфира в газ и температура его абсолютного кипения, при которой $a^2 = 0$, лежит около 190°, как вытекает и из формулы".

В той же статье „Химического журнала" я даю подробный отчет и по моим работам по капиллярности жидкостей, и там сообщены мои данные по изменению коэфициентов капиллярности для некоторых жидкостей, которые не были определены предшествующими исследователями. Для того чтобы проконтролировать как правильность прежних данных, так и правильность найденной мною зависимости коэфициентов капиллярности от температуры, я проделал несколько опытов по прямому определению температур полного испарения некоторых жидкостей, причем, для того чтобы выяснить, зависит ли эта температура от объема, занятого паром, объем пространства над жидкостью мною менялся. Выяснилось, что явление зависит только от температуры, но не от давления. Между изученными мною жидкостями наименьшей величиной для a^2 обладал хлористый кремний, откуда я заключил, что и температура его независимого испарения будет наинизшей. По моим опытам, коэфициент сцепления для хлористого кремния при 20°.4 = 2.72: изменение его на 1° при обыкновенной температуре = 0.0142, откуда следует, что около 212° его сцепление может стать нулевым. Естественно, было трудно ожидать, чтобы из опытов, произведенных мною при 10°, можно было делать заключения о поведении вещества около 200°, и потому было вероятно, что расчет будет приближенным; однако оказалось, что он достаточно близко отвечает опыту. Я запаял, выкачав воздух, три трубки с хлористым силицием, нагревал их в парафиновой ванне и нашел, что температура полного превращения жидкости в пар лежит между 235 и 240°.

В моем исследовании „О расширении жидкостей при нагревании их выше температуры кипения" („Ann. d. Chem. u. Pharm.", B. 119, S. 11) я по поводу подобных наблюдений высказался так: „За температуру абсолютного кипения мы должны считать точку: 1) при которой сцепление жидкости a^2 становится равным нулю; 2) при которой скрытое тепло испарения жидкости тоже становится равным нулю и 3) при которой жидкость нацело переходит в пар независимо от давления и объема. Температура абсолютного кипения эфира лежит около 190°, хлористого кремния около 230°, хлористого этила около 170°, для спирта она должна находиться около 250° и для воды около 580°".

Температура, которую Эндрьюс назвал *„the critical point"* и которую он характеризует только тем, что при ней не может образоваться жидкость (можно даже сказать, что Эндрьюс как будто и считает, что при ней только незаметно образование жидкости), отличается еще другими ясными признаками, как показано мною десять лет тому назад, когда я эту температуру назвал „температурой абсолютного кипения".

Впрочем цель настоящей заметки заключается не в констатировании, что Эндрьюс не знал моей работы. Он дал такой полный ряд новых интересных наблюдений, вызванных тем, что начинал опыты с газа, а не с жидкостей, как его предшественники, что вопрос приобрел новый интерес. Мне кажется, что изучение температуры абсолютного кипения покажет очень характерные отношения ее с составом тел. Если Копп двинул вопрос вперед, сравнивая объемы тел при температурах их кипения, то несомненно, что сравнение их объемов при температурах, когда их сцепление становится почти нулевым, будет представлять еще более интереса, потому что при этих температурах жидкостям свойствен некоторый определенный предельный объем, который независим, так сказать, от взаимодействия молекул между собою, а который зависит только от атомов.

Далее я хочу напомнить, что температуры абсолютного кипения могут устанавливаться не только прямым наблюдением, но и изучением влияния температуры на коэфициент сцепления (т. е. на высоту столба их в капиллярах), а равно и изучением изменения с температурой скрытого тепла испарения жидкостей. Имеется, следовательно, возможность более многосторонней характеристики этих температур, чем при их непосредственном наблюдении, наблюдение столбов жидкостей в капиллярах будет несомненно наиболее удобным методом.

Несгущаемость некоторых газов, как, например, кислорода, азота, водорода, может быть обусловлена только тем, что опыты были поставлены при температурах более высоких, чем их температуры абсолютного кипения; понижением начальной температуры опытов можно надеяться тогда осуществить их сжимание. Для приблизительного определения температур абсолютного кипения этих газов, мне кажется, можно руководиться изучением тел, им аналогичных. Так, вероятно, что для углеводородов C^nH^{2n+2} можно найти зависимость их температур абсолютного кипения от состава; причем эти температуры для жидких гомологов C^6H^{14}, C^7H^{16} можно определить или непосредственно, или вывести из коэфициентов сцепления. Эту найденную таким образом зависимость можно было бы установить, исходя, по Эндрьюсу, от газообразных членов ряда: C^2H^6, C^3H^8, C^4H^{10}. А отсюда можно бы вывести заключение и о температуре абсолютного кипения водорода, который является первым членом этого ряда. Если в общей формуле C^nH^{2n+2} мы приравняем n нулю, то получим H^2, т. е. водород. Было бы любопытно провести такой же ряд опытов для алкоголей общей формулы $C^nH^{2n+2}O$ (имеющиеся опытные данные слишком неполны) и проконтролировать результат по воде H^2O, которая является первым членом этого ряда гомологов C^nH^{2n+2}.

Наконец, моим сообщением я желал бы предотвратить некоторые ложные заключения, которые могут быть выведены из кое-

каких мест статьи Эндрьюса. Нет никакого повода предполагать, что между жидкостью и газом существует еще нечто среднее. Для этого достаточно хотя бы раз просмотреть опыт Cagniard de la Tour, который очень легко представить для эфира. Если запаять в нескольких капиллярах разные количества эфира и греть их в парафиновой ванне, то около 190° жидкость переходит в пар независимо от давления последнего. Легко при этом убедиться, что даже при равенстве плотностей жидкости и пара, что имеет место, когда жидкость заполняет при температуре абсолютного кипения капилляры нацело, жидкость и пар резко отличны друг от друга не только тем, что между ними имеется определенная поверхность раздела, но и различным светопреломлением, и, что еще важнее, тем, что у жидкости остается сцепление частиц, в силу которого она подымается в капилляре. Можно, следовательно, отличать жидкое состояние от газообразного по сцеплению его частиц. А отсюда жидкости, даже тогда, когда это сцепление очень невелико, все же заметно противостоят давлению: увеличение давления вызывает лишь незначительное уменьшение объема жидкости; даже при бесконечно большом давлении жидкости, надо думать, свойствен определенный объем, который зависит от температуры и от природы жидкости. Для газов же обыкновенно принимается, что они неограниченно сжимаемы, если не превращаются при этом в жидкости, поэтому имеют 2 случая: или газы сгущаются в жидкость, или они безгранично сжимаются. Опыты Эндрьюса показывают, однако, обратное: даже и тогда, когда газы под давлением не переходят в жидкости, все же им свойствен некоторый определенный предельный объем. Чтобы это понять, нужно вспомнить, что по исследованиям Реньо изменение объема газа с изменением давления двойственного характера: одни, как, например, углекислота и азот, сжимаемы больше, чем требуется законом Мариотта, другие, и из них известен пока водород, меньше. Уже Реньо (Relations, 1, 404) высказал предположение, что каждый газ при определенной температуре будет следовать закону Мариотта, при более же низких он будет вести себя подобно азоту, а при более высоких—водороду.[1] Мне кажется очень вероятным, что все газы, нагретые выше их температур абсолютного кипения, при высоких давлениях будут вести себя подобно водороду. Если это так, то их в этих условиях нельзя будет безгранично сжимать, а при сжатии они будут стремиться к некоторому предельному объему, который невозможно будет перейти. Можно допустить, что этот предел при бесконечном давлении будет

[1] Эта температурная граница при малых давлениях не совпадает, однако, с температурой их абсолютного кипения, так как при 100° (и малых давлениях) углекислый газ еще расширяется подобно азоту, а при высоких давлениях — обратно, как видно из данных Эндрьюса.

близок к предельному объему сжимаемости жидкостей. К такому допущению ведут и наблюдения Эндрьюса над сжатием углекислоты при высоких давлениях при температурах выше 31°: объемы газов тогда близки к объемам жидкости. Но из этого не следует обратно, что нет различия между агрегатными состояниями. Подобные явления могут наблюдаться и на самих газах без изменения их состояния. Данная масса газа или пара может занимать один и тот же объем, следовательно, иметь одну и ту же плотность и тем не менее обладать разными физическими и химическими свойствами, если в одном случае она находится под давлением H при температуре T, а в другом под давлением h при температуре t.

Можно, следовательно, признать существование двух границ сжимаемости газов: при низких температурах они сжимаются в жидкость, а при высоких—до предельного объема.

СПб., ноябрь, 1870.

Журнал Русск. хим. общ. и физ. общ., т. VII, вып. 2, часть физ., отд. I, 1875 г., стр. 19.

ВЫПИСКА

из протокола 24-го заседания Физического Общества

7 января 1875 г.

8. Д. И. Менделеев сообщил вывод, сделанный им из данных Реньо для расширения ртути, причем принята была во внимание поправка, не выведенная в расчет ни Реньо, ни Босха, ни Вюльнером, на вес воздуха, заключающегося в соединительной ветви, а также приняты во внимание вес отдельных чисел и возможная погрешность опытов. Расчет был сделан два раза и показал в результате, что для ртути, принимая ее объем при 0° за 100 000, объем при t°:

$$V_1 = 100\,000 + 17.99\ t + 0.002112\ t^2.$$

Формула эта не удаляется от правильно рассчитанных данных Реньо более, как на ±3, тогда как формулы Реньо, Босха и Вюльнера удаляются весьма значительно. Вопрос о расширении ртути особенно важен для определения коэфициентов расширения стекла, ибо в нем при допущении формулы Реньо или Вюльнера даже для 100° имеется погрешность в 2%.

Журнал Русск. хим. общ. и физ. общ. т. VII, вып. 4, часть физ., отд. 1, 1875 г. стр. 61—62.

ВЫПИСКА

из протокола 26-го заседания Физического Общества

4 марта 1875 г.

11) Д. И. Менделеев сообщил об новом устройстве дифференциального термометра со ртутью или с другими малосжимаемыми жидкостями. Прибор состоит из резервуара для жидкости, снабженного двумя восходящими трубками: одна, с делениями, служит для указания перемен температуры, другая, с краном или другим запором, снабжена наверху воронкою. Когда кран отперт, термометр принимает окружающую температуру. С того момента, когда он запрется, начинается изменение уровня жидкости в трубке с делениями, показывающее перемены температур. Чувствительность прибора может быть безграничною, ибо ничто не препятствует увеличить резервуар и уменьшить диаметр трубки, снабженной делениями. Значение одного градуса легко и скоро находится по опыту, наблюдая дифференциальным нефтяным барометром перемену упругости при некотором изменении температуры, когда даны начальные температура и давление.[1] Значение одного градуса в этом термометре ближе, чем в обыкновенном, подходит к значению градуса по воздушному термометру, ибо коэфициенты расширения $\frac{dV_t}{dt}$ ртути и других термометрических жидкостей с температурами возрастают быстрее, чем значения $\frac{dV_t}{dt}\frac{1}{V_t}$, соответствующие градусному делению во вновь устроенном термометре. В калориметрии, при устройстве приборов с постоянными температурами и в наблюдениях над упругостью газов, особенно важно иметь большую чувствительность термометра при различных температурах, что и может быть легко достигнуто при помощи описанного прибора, устроенного г. Менделеевым ныне для его дифференциального барометра.

---

[1] Если они суть H и T, то в приборе с постоянным объемом один градус воздушного термометра выразится столбом жидкости, коей плотность, деленная на плотность ртути, $= d$ (для нефти d около 16), высотою $Hd\frac{\alpha}{1+\alpha T}$, где α есть разность коэфициентов расширения воздуха и сосуда. При опыте необходим другой дифференциальный барометр в ванне с постоянною температурою для показаний могущего произойти изменения в атмосферном давлении. Если $H = 760$, $T = 26°$, $d = 16$ и $\alpha = 0.00366$, то 1° Ц отвечает в дифференциальном барометре 41.47 мм.

Журнал Русск. хим. общ. и физ. общ., т. VII, вып. 4, часть хим., отд. I, 1875 г., стр. 147.

ВЫПИСКА

из протокола заседания Химического Общества

6 марта 1875 г.

1) Д. Менделеев сообщил о новом чувствительном дифференциальном термометре, содержащем ртуть или другую жидкость, с делениями по воздушному термометру. Прибор назначен для точной установки постоянных ванн и может иметь приложение в калориметрии. (См. протокол Физического Общества от 4 марта).

Журнал Русск. хим. и физ. общ., т. VII, вып. 4, часть физ., отд. I, 1875 г., стр. 75—95.

О РАСШИРЕНИИ РТУТИ ПО ОПЫТАМ РЕНЬО

Во многих родах исследований необходимо знать расширение ртути с возможною точностью. После Реньо никто еще не занимался этим предметом и его данные (Relation des experiences, 1—241) должны поныне служить единственною опорою для суждения о расширении ртути. Способ Дюлонга и Пти (Annales de ch. et phys., VII), примененный Реньо, описан во всех руководствах к опытной физике и я ограничусь только приведением средних выводов из 135 определений, сделанных Реньо. Эти наблюдения расположены в 4 серии: в 3-х первых был употреблен способ уравновешения столбов ртути (нагретого до T° и холодного, имеющего температуру t°) сжатым воздухом. Сообщение ртути обоих столбов при этом было вверху. В наблюдениях 4-й серии прямое сообщение между столбами ртути было внизу и на верхние концы действовало атмосферное давление. В каждой серии несколько опытов было произведено при близких температурах T и t и я соединяю, как то делает и Реньо, такие опыты вместе, приводя среднее из таких отдельных наблюдений. При этом m означает число наблюдений, послуживших для получения среднего.

В прилагаемой таблице чрез $H—h$ я означаю высоту холодного столба ртути. Главная часть H этой ртути имеет температуру t, а малая доля h такую температуру t_1, которая немного отличается от t, а потому в таблице результатов даны t и разность $t_1 — t$[1]. Высота нагретого столба ртути, имеющего температуру T, равна $H—h+D$. Значения T приведены прямо те самые, какие Реньо вывел как средние.

В предпоследнем столбце приведены значения средних коэфициентов расширения от 0 до T°, как их вывел Реньо, приняв объем при 0° за миллион, а в последнем даны разности между

---

[1] Означения Реньо; θ—температура столба H, t—температура h, этот столб ртути означается у Реньо чрез $h-(h'+h'')$. Разность высоты, означенная у меня чрез D, означена у Реньо $H'-H$.

1875 Тут сказалась надобность пересчитать многое у Реньо. Делал это тем охотнее, что считать люблю.

1875. Тут сказалась надобность пересчитать многое у Реньо. Делал это тем охотнее, что считать люблю.

94 О расширении ртути по опытам Реньо. Журн. рус. физ.-Х. общ. 1875 (т. 7 pag 75) 1012/15.

94. О расширении ртути по опытам Реньо. Журн. рус. Физ.-Х. общ. 1875 (т. 7 pag 75) - 1012/15.

этим выводом и тем, который принят Реньо за окончательный. Известно, что он дал, на основании своих опытов, следующую формулу для выражения расширения ртути.

$$V = 1 + aT + bT^2, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (R)$$

где V означает объем при T, если объем при $0^\circ = 1$, и где

$$\lg a = 0.2528690 - 4 \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (R)$$

$$\lg b = 0.4019441 - 8.$$

Отсюда средний коэфициент расширения ртути от 0 до T на миллион:

$$k_0^T = 179.01 + 0{,}02523\ T.$$

В последнем столбце приведена разность $K_0^T - k_0^T$ между прямым выводом из опытов и выводом из формулы (R).

Вывод K_0^T, сделанный Реньо из своих наблюдений, как видно из разностей $K_0^T - k_0^T$, далеко не отвечает формуле Реньо. Это зависит от того, что Реньо для определения a и b в формуле (R) взял только два данных для 150° и для 300°, а именно:

$$150^\circ\ V = 1\,027419, \text{ откуда } K_0^{150} = 182.79.$$

$$300^\circ\ V = 1\,055\,973. \quad \text{„} \quad K_0^{300} = 186.58.$$

Между тем данных для 300° вовсе нет, да и те, которые получены при близких высоких температурах, мало надежны, потому что столь высокие температуры трудно поддержать равномерными. Для 150° получаем интерполированием из ближайших данных II серии 182.6, из III 182.8, из IV 183.4, а потому в среднем должно было бы иметь около 182.9, а не около 182.8, как взял Реньо.

Так как формула Реньо плохо отвечает наблюдениям, то появилось несколько статей, в которых из наблюдений Реньо выводится иной, чем у него, результат.

Первое место между учеными, обратившими внимание на необходимость перечисления данных Реньо, принадлежит голландскому профессору Босха (Bosscha, в Дельфте, близ Гааги). В своей статье, помещенной первоначально в „Archives Nèerlandaises", IV, а потом в „Poggendorff's Annalen" (Ergänzungsband V, 276, 1871), Босха совершенно вновь перечислил данные Реньо, сделав два предположения. Первое предположение состоит в том, что при определении температуры t холодного столба ртути Реньо не сделал в показаниях ртутного термометра поправок, необходимых для того, чтобы привести их в согласие с воздушным термометром, коим определялись температуры T нагретого столба ртути. Босха ввел эти поправки, руководствуясь данными

Данные Реньо									Вывод Реньо	
Серия	№	m	$H-h$ мм	h мм	D мм	T	t	t_1-t	K_0^T на миллион	Разность от (R)
I	1	4	1544.5	12.80	16.08	75°18	17°97	+4°1	180.73	—0.18
—	2	4	1540.4	16.87	20.13	90.22	18.03	+4.4	181.36	+0.07
—	3	4	1537.8	19.42	23.00	100.52	18.14	+4.9	181.72	+0.17
—	4	5	1529.3	28.00	31.88	132.15	18.01	+4.5	182.72	+0.38
II	5	4	1547.5	9.77	14.25	68.30	17.60	+1.7	181.06	+0.33
—	6	6	1542.7	14.57	19.11	85.98	17.65	+2.8	181.06	—0.12
—	7	6	1532.2	25.07	29.53	123.46	17.79	+4.2	182.22	+0.09
—	8	6	1525.9	31.33	36.02	147.18	17.95	+5.5	182.52	—0.21
—	9	6	1521.1	36.15	41.29	166.33	18.14	+5.8	182.78	—0.43
—	10	4	1512.2	45.11	50.10	198.79	18.27	+6.3	183.96	—0.01
III	11	5	1531.4	26.25	29.25	124.06	19.33	+6.3	182.07	—0.07
—	12	3	1526.5	31.12	33.38	138.76	19.38	+8.3	182.81	+0.30
—	13	4	1526.7	30.89	33.71	140.12	19.54	+8.4	182.85	+0.31
—	14	4	1521.9	35.69	38.89	159.25	19.77	+8.5	182.81	—0.22
—	15	6	1518.1	39.51	41.78	169.16	19.20	+7.9	183.22	—0.06
—	16	3	1509.1	48.56	51.92	205.57	19.23	+7.2	184.41	+0.21
—	17	6	1505.6	51.39	56.76	223.22	18.58	+4.2	184.02	—0.62
—	18	6	1497.1	59.88	66.28	257.87	18.71	+5.2	185.06	—0.46
—	19	6	1489.6	67.40	74.45	287.45	18.86	+6.1	185.94	—0.32
—	20	4	1486.3	70.65	77.65	299.19	18.88	+5.0	186.33	—0.23
—	21	3	1489.1	67.90	74.95	289.41	18.86	+4.0	185.99	—0.32
IV	22	2	1556.2	1.70	3.83	24.07	10.73	—1.9	182.16	+2.52
—	23	5	1545.6	12.23	15.11	64.19	10.60	—0.4	182.14	+1.51
—	24	4	1542.3	15.58	18.12	77.42	10.63	—0.2	182.53	+1.57
—	25	3	1541.6	16.27	19.49	80.19	10.82	—0.4	181.74	+0,71
—	26	2	1530.2	27.65	31.07	121.46	10.55	+1.7	183.03	+0.95
—	27	2	1530.0	27.89	31.30	122.74	10.72	+1.5	182.63	+0.52
—	28	1	1528.2	29.70	32.97	128.60	10.83	+0.5	183.26	+1.01
—	29	3	1528.4	29.44	32.71	127.72	10.83	+0.5	183.12	+0.89
—	30	3	1523.5	34.39	37.96	146.90	10.99	+0.5	183.37	+0.65
—	31	2	1516.2	41.66	46.06	176.21	10.97	+1.5	183.93	+0.48
—	32	2	1515.3	42.59	46.93	179.64	11.10	+1.8	183.81	+0.27
—	33	3	1509.2	48.68	54.01	205.07	10.99	+1.9	184.35	+0.17
—	34	2	1499.5	58.37	63.94	241.63	11.25	+2.2	185.56	+0.45
—	35	2	1489.4	68.43	74.82	281.00	11.36	+4.3	186.24	+0.14
		135								

Реньо.[1] Средним числом принятая им поправка на $t = +0°1$, ибо показания ртутного термометра всегда меньше воздушного в пространстве от 0° до 100°, а t лежит в этом пространстве. Если не делать поправки, как у Реньо, то, приняв для простоты $t_1 - t = 0$, что и будет справедливо, когда высоту h переведем к той, какую она имела бы, если бы ее температура была $= t$, то из равенства:

$$\frac{H - h + D}{1 + K^T_0 T} = \frac{H - h}{1 + K^t_0 t}$$

получим:

$$K^T_0 = \frac{D + (H - h + D) K_0^t t}{(H - h) T}.$$

Если же ввести в t поправку $+0.1$, то значения K^T_0 увеличатся на величину $\frac{H - h + D}{(H - h) T} K_0^t\, 0.1$, которая близка к $+\frac{18}{T}$ (на миллион). Сверх этой поправки Босха признает еще и другую, относящуюся к T. Реньо для определения T наблюдал сперва упругость воздуха в резервуаре термометра (не при 0°) при температурах 21° и 26°. Босха полагает, что температуры эти наблюдены были опять прямо ртутным термометром. Если счесть, что поправка при них $= +0°.2$, то легко найти, что к T должно прибавить около $0.2\,(1 + 0.2\,\alpha T)$, чтобы получить истинную температуру, а тогда значения K_0^t потребуют поправки около $-0.2\,(1 + 0.2\,\alpha T)\,\frac{K^t_0}{T}$ или около $-\frac{36}{T}$ на миллион. Вся поправка в K^T_0 будет, значит, около $-\frac{18}{T}$, а потому при $100° = -0.18$, при $300° = 0.06$. Незначительность поправки, особенно для высших температур, а также и то обстоятельство, что ныне Реньо (Comptes Rendus, XIX) прямо говорит, что для ртутного термометра поправка для приведения к воздушному термометру была им постоянно применяема, даже для температур ниже 100°, заставляют устранить эту первую гипотезу Босха.

Вторая гипотеза, сделанная этим ученым, состоит в том, что он признает для выражения расширения ртути формулу:

$$V_1 = V_0 \cdot e^{\alpha t}, \qquad (E)$$

а потому определяет только одно постоянное α, выражающее все расширения ртути. Применение формулы (E) к опытам весьма

---

[1] Поправка на показание ртутного термометра по формуле (R) будет $t - \frac{V_t - V_0}{V_{100} - V_0} \cdot 100 = t\,(100 - t)\,0.00014$. При 10° она $= +0.128$, при $20° = +0.224$ (Relation, I, 328). Босха принял для $+18°$ поправку $+0.12$ и $+0.08$ для 10°, судя по данным Реньо, для расширения ртути в его термометрах.

много упрощает их расчет и было бы важным шагом в деле изучения расширения тел от теплоты, если бы оправдывалось опытом. Известно, что многократно, ранее Босха, формулы, подобные (E), предлагались для выражения расширения газов и жидкостей и не удерживались, потому что не имеют преимуществ над обычными параболическими формулами для расширения.

Босха полагает, что опыты Реньо дают повод утверждать, что расширяемость ртути точно, в пределах погрешностей опыта, выражается именно такою формулою (E), где

$$\alpha = 0.00018077.$$

Из данных Реньо, поправленных по первой гипотезе и разочтенных самим Босха, можно извлечь, однако, вывод, несогласный с таким мнением. Действительно: непременное следствие принятия (E) состоит в том, что при всяких температурах T значение α будет постоянно, а надлежащий разбор фактов показывает, что оно не может быть признано таким, ибо изменяется правильно с изменением температуры, когда взято среднее из многих наблюдений, относящихся к температурам, удаленным от обыкновенной. Для температур, к ней близких, погрешность опыта так велика, что нельзя в результате ждать надлежащей точности. Для сличения привожу в 3-х столбцах значения α (в E), вычисленных для температур, близких к 100°, 150°, 200° и 250°, и беру из найденных величин средние сообразно числу (m) наблюдений:

T от 75 до 125			T от 125 до 175			T от 175 до 225			T от 225 до 300		
№	m	α	№	m	α	№	m	α	№	m	α
1	4	0.00018074	4	5	0.00018037	10	4	0.00018032	18	6	0.00018085
2	4	17961	8	6	18017	16	3	18117	10	6	18125
3	4	17992	9	6	18043	17	6	18059	20	4	18140
6	6	17991	12	3	18080	31	2	18094	21	3	18128
7	6	18042	13	4	18072	32	2	18081	34	2	18107
11	5	18026	14	4	18052	33	3	18084	35	2	18154
24	4	18130	15	6	18065						
25	3	18083	28	1	18106						
26	2	18097	29	3	18096						
27	2	18057	30	3	18090						
$\alpha = 0.00018088$ $m = 40$ около 100°			$\alpha = 0.00018067$ $m = 41$ около 150°			$\alpha = 0.00018073$ $m = 20$ около 200°			$\alpha = 0.00018103$ $m = 23$ около 250°		

Различие α для 100° и 250° так велико, что при 100° влечет погрешность в $K_0^{100} = 0.63$ на миллион, а столь большой погрешности в среднем результате опытов Реньо допустить ныне нельзя. Из этого сопоставления несомненно, что α нельзя для

ртути считать величиною постоянною (от 100° до 300°), а приняв зависимость от T (например $\alpha = 0.000180 + 0.000000004\ T$), мы утратим всю ту выгоду, которую могла бы иметь формула (E), ибо тогда вместо одного постоянного пришлось бы искать два, а параболическая формула с двумя постоянными, более удобная для расчета, достаточна для выражения расширяемости ртути по опытам Реньо.

Сверх того формулу (E) легко разложить в строку:

$$V_t = V_0 e^{\alpha T} = V_0\left(1 + \alpha T + \frac{\alpha^2}{2} T^2 + \frac{\alpha^3}{3} T^3 + \ldots\right),$$

откуда, приняв $V_0 = 1\,000\,000$ и $\alpha = 0.00018077$, получаем

$$V_t = 1\,000\,000 + 180.77\ T + 0.01633\ T^2 + 0.000002\ T^3 + \ldots \quad (B)$$

Последний член, очевидно, впадает уже в погрешность опыта, а потому, если формула (E) может выразить опыты Реньо, то очевидно, что они должны выразиться или двучленною формулой, какова (R), или по крайней мере трехчленною, как (B); следовательно нет надобности для ртути прибегать к формулам более сложным, чем для других жидкостей, расширяемость которых, как известно, не может выражаться формулою (E), где α постоянно. В пределе точности наблюдений Реньо расширяемость ртути достаточно точно выражается параболическим уравнением, как (R). Это видно из того, что копенгагенский профессор Гольтен („Commission internationale du mètre". Réunions des membres francais, 1873—1874, p. 69) дает для расширения ртути формулу с T в 3-й степени:

$$V_t = 1\,000\,000 + 180.583\ T + 0.00899\ T^2 + 0.00003285\ T^3 \ldots \quad (H)$$

а формула эта не лучше удовлетворяет опытам Реньо, чем формула с T^2. То же должно сказать и о формуле Вюльнера с T^3, найденной им на основании расчетов и приемов Босха и помещенной в „Poggendorff's Annalen" 1874, No. 11, p. 440.

$$V_t = 1\,000\,000 + 181.163\ T + 0.01155\ T^2 + 0.00002119\ T^3 \ldots \quad (W)$$

Достаточно сопоставить формулы (R), (B), (H) и (W), чтобы видеть, как разноречивы могут быть численные выводы из одних и тех же опытов. Избрать одну из указанных формул предпочтительно пред другою нет никакого права, а вывод приходится делать часто. Так, недавно в моей лаборатории г. Каяндер определял коэфициент расширения стеклянного сосуда, вмещающего при 0° 3772.0 ± 0.1 г ртути. Вес ртути, вылившейся из сосуда от 0° до 100° (после всех поправок, среднее из 4 определений) = 57.023 ± 0.021 г ртути. По весу p вылившейся ртути

и по весу P всей вмещающейся ртути найдем коэфициент расширения сосуда x, если знаем V_{100}, ибо

$$100\ x = \left(V_{100} - 1\right) - V_{100}\frac{p}{P} = V_{100}\ \frac{P-p}{p} - 1.$$

V_{100}	По Дюлонгу и Пти	= 1.018018,	откуда	$100\ x = 0.002629$
„	„ Реньо	(R) = 1.018153	„ „	„ = 0.002761
„	„ Босха	(B) = 1.018241	„ „	„ = 0.002848
„	„ Гольтену	(H) = 1.018181	„ „	„ = 0.002789
„	„ Вюльнеру	(W) = 1.018253	„ „	„ = 0.002860
„	„ формуле	(M) = 1.018210	„ „	„ = 0.002818

Погрешность в P и p влечет за собою в $100\ x$ погрешность только 0.000005, а разноречие в V_{100}, существующее, например, между (R) и (W), достигает до 0.000099, т. е. в 20 раз превосходит погрешность прямого наблюдения.

В виду множества случаев, подобных вышеприведенному, я решился вновь перечислить все наблюдения Реньо для расширения ртути и здесь излагаю способ и результат моих расчетов, предполагая, что тем могу принести пользу и другим наблюдателям, применяющим числа Реньо.

Прежде всего замечу, что все произведенные мною расчеты были сделаны не прямо с объемами или высотами столбов ртути, а с коэфициентами расширения, причем я применял два способа: расчету подвергались коэфициенты от t до T, или от 0 до t. В первом случае не было надобности в предварительном знании расширения ртути от 0 до t°, а во втором оно было необходимо, а потому пришлось сперва сделать приблизительный расчет коэфициентов расширения ртути. Для этого последнего я воспользовался расчетом Босха. Выше было извлечено из всех 40 наблюдений от 75° до 125°, что близ 100° α в (E) = 0.00018038, а потому объем при 100° = 1 018 202, если примем объем при 0° = миллиону. Точно так найдем и другие числа, стоящие в третьем столбце прилагаемой таблицы:

T	α	V	K_0^T по α	K_0^T по (A)
100°	0.00018038	1018202	182.02	182.03
150°	18057	1027456	183.04	183.03
200°	18073	1036807	184.03	184.03
250°	18103	1046297	185.19	185.03

Числа последнего столбца разочтены по формуле:

$$K_0^T = 180.03 + 0.0200\ T.^1 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (A)$$

---

[1] В сочинении моем „Об упругости газов" (стр. 59), вскоре выходящем в свет, подобным же образом выведена формула расширения ртути, мало от этой отличающаяся, а именно:

$$179.71 + 0.02235\ t.$$

Для 100° по ней получаем 181.95, для 150° 183.06, для 200° 184.18, т. е. числа, очень близкие к тем, которые дает формула (A). По (R) для 100° имеем 181.53, (W) 182.53, т. е. числа, очень далекие от (A).

Они совершенно согласны с данными для 100°—200°, а потому формула (A) может быть сочтена, как первое приближение к истине, достаточное для определения расширения от t до 0°. При этом необходимо, однако, сделать одно предположение, а именно, что от 0° до $t=20°$ расширение ртути подчиняется тому же закону, эмпирически выраженному в (A), как от 0° до 200°. Такое предположение нельзя считать проверенным опытами Реньо, потому что: 1) число наблюдений для температур ниже 50° очень мало и, что гораздо важнее: 2) точность этих определений очень невелика. В самом деле, небольшую степень точности можно ждать для данных опыта № 22 ($T=24°.07$), не только потому, что: а) вся разность высот столбов ртути была 3.83 мм, а Реньо по справедливости признает, что погрешность катетометрического отчета в обычных способах наблюдения достигает по крайней мере до $^1/_{20}$ мм, но и в) потому, что воздушный термометр, коим определена T, сам установлен по наблюдению при температуре 26°, по ртутному термометру. По этим причинам я вовсе не рассчитываю далее данных (№ 5, 22 и 23), для коих температуры T ниже 75°. Расчет их дает K_0^T большее, чем следует по формулам, что зависит, конечно преимущественно от погрешностей в T. Если считать, как и следует, что в определениях воздушным термометром у Реньо есть ошибки, достигающие до 0°.1, как можно судить по его термометрическим исследованиям, то влияние этой одной погрешности на K_0^T, при температурах от 20° до 75°, может достигать от 0.90 до 0.24, а потому в значениях K_0^T, полученных при низших температурах, можно ждать погрешности значительно большей, чем для высших температур. При этих последних, конечно, должны являться другие поводы к новым погрешностям, зависящим от непостоянства высоких температур, но все же эти погрешности не могут быть так велики, как при этих температурах.

Основное уравнение равновесия, по которому я производил дальнейшие расчеты, есть следующее:

$$\frac{H-h+D}{1+K_0^T T} = \frac{H-h+hK_t^{t_1}(t_1-t)+D\frac{e}{\Delta}}{1+K_0^t t} \quad . \text{I}$$

В первой части равенства находится высота нагретого столба ртути, имеющего температуру T, приведенная к 0°. Здесь K_0^T есть искомая величина. Во второй части уравнения I в числителе стоит высота холодного столба ртути, уравновешивающая нагретый столб ртути и имеющая температуру t. Для того чтобы привести высоту этого столба ртути к 0°, необходимо знать K_0^t, для чего и служило мне уравнение (A). В числителе, кроме главного члена $H-h$, третий член $hK_t^{t_1}(t_1-t)$ выражает ту малую поправку,

которую должно ввести в наблюденную $H-h$, чтобы привести весь столб к температуре t, ибо ее имел только столб H, а столб h имеет температуру t_1. Очевидно, что если столб ртути имеет при t_1 высоту h, то при t его высота будет $h\,[1+(t-t_1)K_t^{t_1})$, где $K_t^{t_1}$ есть коэфициент расширения от t до t_1, а потому вместо $H-h$ при t будет высота $H-h\,[1+(t-t_1)\,K_t^{t_1}]$ или $H-h+$ $+h\,(t_1-t)\,K_t^{t_1}$, как вставлено в I. Значение $K_t^{t_1}$ определится по (A), ибо по нему

$$V_t=1+0.00018\ t+0.00000002\ t^2$$

и при температуре средней между t_1 и t коэфициент расширения на миллион

$$K_t^{t_1}=180+0.04\,\frac{t+t_1}{2}.$$

Так как h не превышает в опытах Реньо 70 мм, t_1-t менее 10° и t не выше 20° и не ниже 10°, то $K_t^{t_1}$ изменяется не более, как от 180.4 до 180.8, а потому наивысшая поправка не может превосходить 0.25 мм; обыкновенно она ограждена сотыми долями миллиметров, следовательно, $K_t^{t_1}$ можно принять за постоянную величину $=0.00018$. Последний член числителя (в I), а именно $D\,\frac{e}{\Delta}$, необходимо ввести в уравнение равновесия, потому что холодный столб ртути короче горячего и, следовательно, на первый действует столб воздуха высотою $=D$, т. е. разности высот обоих ртутных столбов. Чтобы знать высоту того столба ртути при t, который отвечает столбу воздуха высотою D, должно D умножить на вес e куб. сантиметра воздуха и разделить на Δ плотность ртути при температуре t. В I, II и III сериях опытов воздух, давящий на свободные концы ртути, был под давлением более 3 атм., ибо сверх атмосферного он подвергался давлению ртутного столба высотою от 1486 до 1548 мм. Так как температура была от 20 до 26°, то $\frac{e}{\Delta}$ должно принять здесь $=\frac{0.0036}{13.5}=0.00027$. Вся поправка $hK_t^{t_1}\,(t_1-t)+D\,\frac{e}{\Delta}$ достигает в первых сериях не более как до 0.06 мм, а потому ее значение невелико. Она еще менее в IV серии, ибо в ней давление на свободные концы ртути не превосходило атмосферное, $\frac{e}{\Delta}=\frac{0.0012}{13.5}=0.00009$, и величины t_1-t меньше, чем в предшествующих сериях. Для удобства обозначу чрез N всю поправку числителя, а именно приму:

$$N=\frac{hK_t^{t_1}\,(t_1-t)+D\frac{e}{\Delta}}{H-h}$$

Очевидно, что N будет величиною очень малою.

Поэтому уравнение I получает вид

$$\frac{H-h+D}{1+K_0^T T}=\frac{H-h}{1+K_0^t t}(1+N) \quad \ldots\ldots \quad \text{II}$$

Отсюда определяем искомое K_0^T

$$TK_0^T=\left(1+\frac{D}{H-h}\right)(1+K_0^t t)\left(\frac{1}{1+N}\right)-1.$$

Вследствие незначительности величины N должно допустить:

$$TK_0^T=\left(1+\frac{D}{H-h}\right)(1+K_0^t t)\,(1-N)-1.$$

По той же причине произведением $K_0^t\, t\, N\,(H-h+D)$ можно пренебречь,[1] и тогда имеем:

$$(H-h)\,TK_0^T=D+(H-h+D)\,(K_0^t t-N).$$

Последний член означим чрез d

$$d=(H-h+D)\,(K_0^t t-N).$$

Он означает то приращение в разности высот D горячего и холодного столбов ртути, которое произошло бы, если бы холодный столб ртути имел температуру 0°, а не t. Отсюда

$$K_0^T=\frac{D+d}{(H-h)\,T}\,1\,000\,000 \quad \ldots\ldots \quad \text{III}$$

означает коэфициент расширения от 0° до T, приняв объем при 0° за миллион. В прилагаемой таблице по вышеприведенным данным Реньо разочтены: N, d и K_0^T, означенные под теми же нумерами, как и в первой таблице, однако в порядке по возрастанию T, чтобы ясно видеть зависимость изменения K_0^T от T и степень близости результатов, полученных для разных серий.

Для вывода формулы расширения ртути по величинам K_0^T, найденным из опытов Реньо, я разбил все их на 6 групп. В первую из них, не помещенную в предшествующую таблицу, вошли все опыты (числом 11), в коих T менее 75°. Для извлечения из них результата необходимо знать K_0^T с большею точностью, чем можно ждать от формулы (A), а потому они не служили для вывода окончательной формулы. А остальные 124 опыта разделены

---

[1] Действительно это произведение ни в одном опыте не превосходит величины: $0.00005 \cdot 0.0035 \cdot 1560 = 0.0003$ мм, которые далеко меньше возможных погрешностей определения D.

Серия	Вывод из наблюдений							По формуле (M)	Разность
	№	m	T	N	$K_0^t \cdot t$	d мм	K_0^T на миллион		
I	1	4	75°.18	0.000009	0.003241	5.04	18 .89	181.60	+0.29
IV	24	4	77°.42	1	1914	2.99	182.61	181.65	+0.96
—	25	3	80°.19	1	1949	3.04	182.25	181.70	+0.55
II	6	6	85°.98	8	3183	4.96	181.47	181.82	—0.35
I	2	4	90°.22	13	3251	5.05	181.18	181.90	—0.72
—	3	4	100°.52	15	3271	5.08	181.66	182.11	—0.45
		25	85°.15				181.80		$\sum = \begin{matrix} +6.65 \\ -6.78 \end{matrix}$
IV	26	2	121°.46	0.000007	0.001901	2.96	182.99	182.53	+0.46
—	27	2	122°.74	7	1932	3.01	182.72	182.55	+0.17
II	7	6	123°.46	18	3209	4.98	182.43	182.57	—0.14
III	11	5	124°.06	26	3486	5.40	182.36	182.58	—0.22
IV	29	3	127°.72	3	1952	3.04	183.16	182.65	+0.51
—	28	1	128°.60	4	1952	3.04	183.22	182.67	+0.55
I	4	5	132°.15	21	3248	5.03	182.49	182.74	—0.25
		24	125°.92				182.62		$\sum = \begin{matrix} +3.34 \\ -3.19 \end{matrix}$

III	12	3	138°.76	0.000037	00.003496	5.40	183.07	182.88	+0.19
—	13	4	140°.12	37	3525	5.44	183.02	182.90	+0.12
IV	30	3	146° 90	5	1980	3.03	183.16	183.04	+0.12
II	8	6	147°.18	27	3238	5.02	182.74	183.04	−0.30
III	14	4	159°.25	43	3567	5.49	183.12	183.28	−0.16
II	9	6	166°.33	31	3272	5.06	183.20	183.48	−0.23
		28	151°.37				183.03		$\sum = +1.41$ -3.82
III	15	6	169°.16	0.000044	0.003464	5.33	183.43	183.48	−0.05
IV	31	2	176°.21	11	1977	3.07	183.91	183.62	+0.29
—	32	2	179°.64	13	2000	3.10	183.82	183.69	+0.13
II	10	4	198°.79	42	3296	5.08	183.56	184.08	−0.52
IV	33	3	205°.07	15	1981	3.07	184.44	184.20	+0.24
III	16	3	205°.57	51	3469	5.33	184.56	184.21	+0.35
—	17	6	223°.22	36	3351	5.18	184.30	184.56	−0.26
		26	195°.89				183.96		$\sum = +2.61$ -3.94
IV	34	2	241°.63	0.000019	0.002027	3.14	185.14	184.93	+0.21
III	18	6	257°.87	49	3375	5.20	185.14	185.26	−0.12
IV	35	2	281°.00	40	2047	3.14	186.28	185.72	+0.56
III	19	6	287°.45	65	3402	5.22	186.04	185.85	+0.19
—	21	3	289°.41	46	3402	5.25	186.08	185.89	+0.19
—	20	4	299°.19	56	3405	5.23	186.39	186.08	+0.31
		23	277°.49				185.81		$\sum = +4.49$ -0.72

на 5 групп, по порядку возрастания T, так, чтобы в каждой группе было около $^1/_5$ всех наблюдений. В этом виде и расположена вышеприведенная таблица. Соединяя в одну группу по одинаковому числу наблюдений (от 23 до 26), я имел в виду получить одинаково вероятный результат в среднем выводе, полученном из каждой группы. Для получения такого среднего результата (напечатанного жирным шрифтом) каждое отдельное значение T и K_0^T было умножено на число наблюдений (m) и сумма разделена на общее число наблюдений группы. Так получена следующая таблица.

Средняя T	Средний K_0^T	По (M)	Разность
85.15°	181.80	181.80	0.00
125.92°	182.62	182.62	0.00
151.37°	183.03	183.13	−0.10
195.89°	183.96	184.02	−0.06
277.49°	185.81	185.65	+0.16

Средним значениям T и K_0^T можно придать почти одинаковую вероятность по следующим причинам:

1) Хотя пределы температур для данных, входящих в каждую группу, не одинаковы, но так как зависимость K_0^T от T линейная (в пределе точности опытов), то среднему T из всяких наблюдений будет отвечать среднее K_0^T из этих наблюдений. Действительно, пусть y стоит в линейной зависимости от x, а именно:

$$y = a + bx.$$

Если нам известно, что для x_1 и x_2 значения y суть y_1 и y_2, то при $\frac{x_1 + x_2}{2}$ значение y будет $\frac{y_1 + y_2}{2}$, потому что:

$$y_1 = a + bx_1,$$

$$y_2 = a + bx_2.$$

Откуда:

$$\frac{y_1 + y_2}{2} = a + b\,\frac{x_1 + x_2}{2}.$$

2) Число наблюдений, служившее для вывода каждого среднего, одно или почти одно и то же.

3) Хотя погрешность в K_0^T должно считать уменьшающеюся почти пропорционально возрастанию T, если погрешность в T принять за постоянную, но не подлежит сомнению, что самая погрешность в T возрастает с температурою, потому что получение постоянных температур тогда становится затруднительнее,

а потому необходимо больше доверять определениям низших температур и, следовательно, в результате надо приписать почти одинаковую погрешность K_0^T при значительно различных температурах.

Так, первые два средних при 85° и 125° уже по одному тому заслуживают большего доверия, что лежат близ 100°, т. е. такой температуры, для коей коэфициент расширения газов действительно определен или условно принят за исходный для установки температур по воздушному термометру.

4) Отдельные серии Реньо нередко представляют значительные и постоянные различия в K_0^T при одних и тех же температурах. Так, I и II серии дают числа меньшие, чем III, а IV наибольшие. Средний результат, по возможности, свободен от этого различия, потому что в каждой группе заключаются данные разных серий.

Если же приписать одинаковую вероятность каждому среднему, то легко вывести зависимость K_0^T от T. Пользуясь способом интерполирования Чебышева, из них выводится следующая зависимость:

$$K_0^t = 179.967 + 0.02080\ T \pm 0.07^1 \quad \ldots\ldots \quad (L)$$

Надо заметить однако, что формула:

$$K_0^T = 180.10 + 0.0200\ T \quad \ldots\ldots \quad (M)$$

удовлетворяет с таким совершенством[2] среднему для двух низших температур, что ее я предпочитаю вероятнейшему из всех

---

[1] Продолжая далее интерполирование тех же данных, находим формулу:

$$K_0^T = 180.414 + 0.0151\ T + 0.0000156\ T^2 \pm 0.03 \quad \ldots \quad (D)$$

Она отличнейшим образом удовлетворяет результатам наблюдений, особенно для температур выше 150°, но для 125° она дает значительное отступление, а потому и не представляет выгод пред (M), которая удовлетворяет низшим температурам в совершенстве. Для 100° формула (L) даст средний коэфициент 172.05, по формуле (D) он = 182.08, а по формуле (M) он = 182.10. Следовательно, для наших температур различие этих трех формул ничтожно мало, если обратить внимание на то, что (R) дает для 100° коэфициент 181.53, (B) 182.41, (W) 182.53.

[2] Если предположить, как делает Босха, что Реньо в t не сделал поправки, то все K_0^T должно исправить на $-\frac{18}{T}$, тогда выведем по средним величинам:

T	85°	125°	150°	195°	275°
K_0^T	181.59	182.46	182.88	183.85	185.69
по C =	181.55	182.41	182.95	183.92	185.64
разность	+0.04	+0.05	−0.07	−0.07	+0.05

Тогда, интерполируя K_0^T по способу наименьших квадратов, находим

$$K_0^T = 179.725 + 0.0215\ T \quad \ldots\ldots \quad (C)$$

Результат, очевидно, не лучше того, который дает формула (M), ибо сумма погрешностей здесь = 0.28, а там = 0.32. Притом, как выше объяснено, надо думать, что Реньо исправил свои t.

средних выводу, который, равно как и (M), так близок к предварительной формуле (A), что лучшего совпадения ждать и нельзя. В двух последних таблицах, рядом со значениями K_0^T, выведенными из опыта, поставлены значения K_0^T по формуле (M) и даны разности, показывающие степень соответствия (M) с наблюдениями. В столбце разностей в последней большой таблице, при каждой группе, даны сверх того под знаком Σ суммы положительных и отрицательных разностей для температур группы. Они найдены, помножая полученные разности на соответственное число (m) наблюдений и складывая все положительные в каждой группе вместе. Обзор этих сумм разностей ясно показывает, что + и — распределены довольно равномерно в каждой группе, в чем и должно видеть главное подтверждение справедливости вывода (M). Если подобным же образом сопоставить числа наблюдений с результатами формул (R), (B), (H) и (W), то получится скопление положительных погрешностей или при самых низших, или при самых высших температурах, что и служит указанием несоответствия формул с наблюдениями. Сумма квадратов разностей всех 124 наблюдений определена по группам и в прилагаемой таблице сопоставлены при них величины средних погрешностей отдельных наблюдений:

T	m	Сумма квадратов разностей	Средняя погрешность определения K_0^T	Средняя погрешность, рассчитанная в K_0^T $T(H-h)=D+d$
85°	25	8.55	±0.58	±0.076 мм = ± 0.27°
126°	24	2.[illegible]4	±0.29	±0.056 „ = ± 0.20°
151°	26	1.17	±0.21	±0.048 „ = ± 0.18°
196°	26	2.24	±0.29	±0.086 „ = ± 0.31°
277°	23	1.51	±0.26	±0.107 „ = ± 0.39°
	124	15.71	±0.36	

Так как средняя квадратическая погрешность каждого из 124 опытов для определения $K_0^T = \pm 0.36$, то необходимо уяснить накопление такой погрешности в опытах—погрешностями в определении t, T, $H-h$ и D. Погрешность в t, определенную ртутным термометром, судя по тому, что он отчитывался простым глазом и имел 0° и 100°, нельзя считать меньшею, чем ±0°.03. Средняя погрешность определений T воздушным термометром, судя по данным стр. 183 и 184 первого тома „Relation", достигает до ±0°.07. Об определениях катетометрических сам Реньо отзывается на стр. 280 (того же сочинения), что в них нельзя ручаться более как за = 0.05 мм, а потому такую погрешность должно допустить в D, в величине же $H-h$ должно признать погреш-

ность по крайней мере вдвое большую, ибо она слагается из трех наблюдаемых высот. Называя чрез x погрешность, возможную в K_0^T, и напомнив, что

$$K_0^T = \frac{D + (H - h + D)(K_0^t t - N)}{(H - h)T},$$

для определения x составляем равенство:

$$K_0^T + x = \frac{D + 0.05 + (H - h + D + 0.15)[K_0^t(t + 0.03) + N]}{(H - h + 0.1)(T - 0.07)},$$

откуда находим, пренебрегая величинами высших порядков:

$$x = K\left[\frac{0.10}{T} + \frac{0.15t}{(H-h)T} - \frac{0.10}{H-h} + \frac{0.05}{D+d}\right].$$

Здесь под K подразумевается средний коэфициент расширения ртути, т. е. величина, близкая к 0.00018. Значение $(H-h)$ в опытах Реньо изменяется от 1550 до 1490. Мы подставляем для расчета среднее 1520. Значение t меняется от 10° до 20°, подставляем среднее 15°. Величина $D+d$ приблизительно равна 0.274 T. Подставляя эти величины, имеем для миллиона

$$x = \frac{51.1}{T} - 0.012 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; , \quad (V)$$

откуда находим, что погрешность x в K_0^t должно ждать не менее, как:

при 85°	$x = \pm 0.59$	действительная средняя погрешность	$= \pm 0.58$
„ 126°	„ $= \pm 0.39$		$= \pm 0.29$
„ 151°	„ $= \pm 0.33$		$= \pm 0.21$
„ 196°	„ $= \pm 0.25$		$= \pm 0.29$
„ 277°	„ $= \pm 0.14$		$= \pm 0.26$

Следовательно, средние погрешности опыта при температурах 150° и ниже того не превосходят тех, каких должно ожидать от наблюдений Реньо, а если для высших температур и получаются большие разности, то, во-первых, различия ожидаемых и действительно полученных разностей невелики, а во-вторых, при высших температурах одно их непостоянство достаточно для объяснения замечаемого различия. Наибольшее же убеждение в верности вышеприведенных рассуждений, оправдывающих удовлетворительность формулы (M), получается из рассмотрения тех трех опытов для температур ниже 75°, которые мы выше не расчисляли:

№	m	T	d	K_0^T	По формуле (М)	Разность	
						по опыту	по формуле II возможная
5	4	68°.30	19.20	181.66	181.46	+0.26	± 0.74
22	2	24°.07	6.84	182.61	180.58	+2.03	± 2.11
23	5	64°.19	18.08	182.28	181.38	+0.90	± 0.79
		58°39		182.11	Сумма для 11 опытов	+9.36	±11.13

Следовательно, и эти опыты удовлетворяют в пределе возможных погрешностей формуле (М), а потому ее можно считать простым и верным выражением опытов Реньо. Вероятная погрешность, сопряженная с ее применением, должна быть сочтена не меньшею, чем:

$$\pm 0.674\sqrt{\frac{0.36}{124}} = \pm 0.04.$$

В отдельном числе возможна погрешность

$$\pm\sqrt{\frac{\left(\frac{51.1}{T} - 0.012\right)^2}{124}} = \pm\frac{4.6}{T} \mp 0.001.$$

А так как

$$V_T = 1\,000\,000 + TK_0^T,$$

то в V_T можно ждать погрешности около

$$\pm 4.6 \mp 0.001\ T.$$

Следовательно, расширение ртути, по опытам Реньо, можно выразить формулою:

$$V_t = 1 + 0.0001801\ t + 0.00000002\ t^2 \pm 5. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (M)$$

На основании ее составлена вспомогательная прилагаемая здесь таблица, не требующая дальнейших объяснений.

При этой статье прилагается, для обзора сведений, сообщаемых в ней, приближенное графическое изображение результатов исследований Реньо для средних коэфициентов расширения ртути K_0^t, причем нанесены, сверх данных из опытов, и кривые, которыми выражали эти расширения Реньо (R), Гольтен (H), Босха

Температура воздушного термометра t^{0*}	Объем V_t	Логарифмы объема $\log V_t$	Плотность, считая воду при 4° = 1	Коэфициент расширения при t на миллион объемов, взятых при 0^{**}	t^{0***}
0°	1.000000	0.0000000	13.5959	180.10	180.10
10	1.001803	0.0007823	13.5715	180.50	180.17
11	1.001984	0.0008605	13.5690	180.54	180.18
12	1.002164	0.0009388	13.5666	180.58	180.19
13	1.002345	0.0010170	13.5641	180.62	180.20
14	1.002525	0.0010952	13.5617	180.66	180.20
15	1.002706	0.0011736	13.5592	180.70	180.21
16	1.002887	0.0012519	13.5568	180.74	180.22
17	1.003067	0.0013300	13.5544	180.78	180.23
18	1.003248	0.0014083	13.5519	180.82	180.23
19	1.003429	0.0014866	13.5495	180.86	180.24
20	1.003610	0.0015650	13.5470	180.90	180.25
30	1.005421	0.0022480	13.5226	181.3	180.3
40	1.007236	0.0031312	13.4983	181.7	180.4
50	1.009055	0.0039148	13.4740	182.1	180.5
60	1.010878	0.0046975	13.4497	182.5	180.5
70	1.012705	0.0054829	13.4254	182.9	180.6
80	1.014536	0.0062675	13.4012	183.3	180.7
90	1.016371	0.0070523	13.3769	183.7	180.7
100	1.018210	0.0078374	13.3528	184.1	180.8
150	1.027465	0.0117670	13.2325	186.1	181.1
200	1.036820	0.0157034	13.1131	188.1	181.4
250	1.046275	0.0196458	12.9946	190.1	181.7
300	1.055830	0.0235940	12.8770	192.1	182.0
±0°.07	±0.000005	±0.0000021	± 0.0002	—	—

* Температура, определенная по абсолютному расширению ртути $= \frac{V_t - V_0}{V_{100} - V_0} 100$.

** Он $= \frac{d(V_t)}{d(t)}$.

*** Он $= \frac{d(V_t)\, V_0}{d(t)\, V_t}$.

(B) и Вюльнер (W). Кривая (M), выражающая, по моим выводам, наилучшим образом расширение ртути в опытах Реньо, не нанесена на этот чертеж, чтобы не препятствовать ясности; нанесены же те средние коэфициенты, которые можно вывести из непосредственных опытов Реньо, а не из формулы (M) для 50°, 100°, 150°, 200°, 250° и 300°. Вывод их сделан подобно выводу тех средних, которые служили для нахождения формул (L) и (M). Эти данные по сериям суть:

Серия	50°	100°	150°	200°	250°	300°
I	181.35	181.52	182.86	—	—	—
II	181.28	181.80	182.81	183.59	—	—
III	—	181.85	183.10	184.02	184.97	186.34
IV	181.98	182.79	183.46	184.43	185.32	186.68
Среднее	181.57	182.05	183.05	184.09	185.06	186.39
из m	13	36	41	20	8	15
по (M)	181.10	182.10	183.10	184.10	185.10	186.10
Разность	+ 0.47	— 0.05	— 0.05	—0.01	— 0.04	+ 0.29

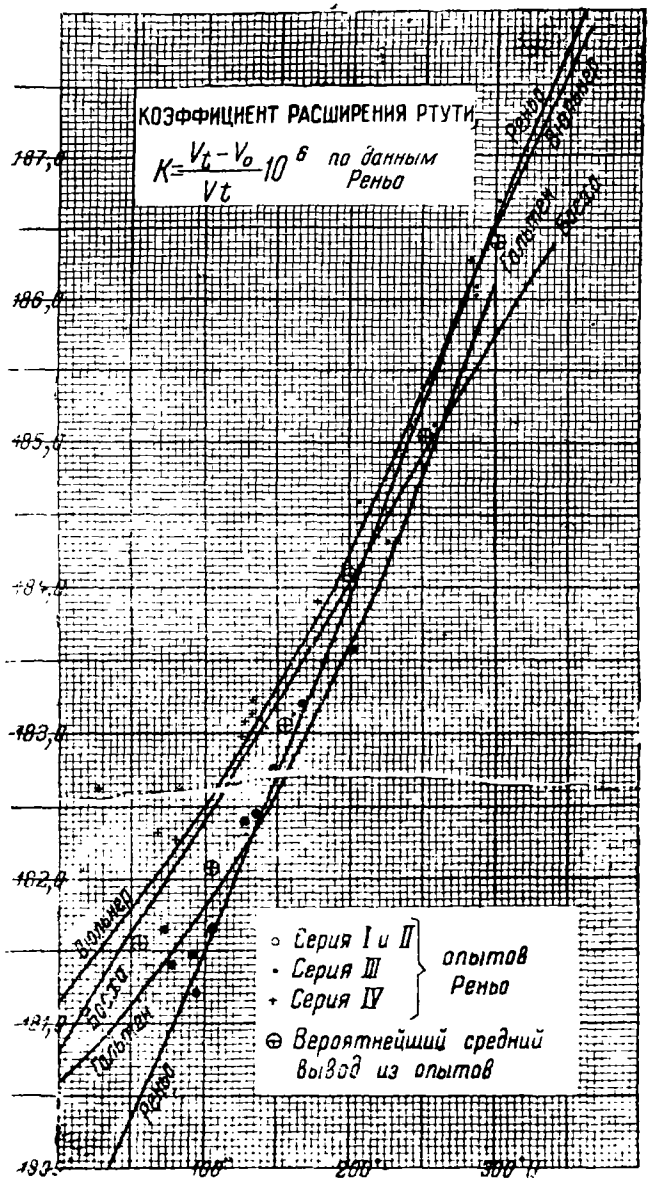
В заключение, нельзя не обратить, вместе с Босха, внимание на ту сомнительность, какую имеют данные Реньо, особенно для температур обыкновенных, от 0° до 100°, для коих особенно важно точное знание расширения ртути. Особенно поразительно то явление, что K_0^t при t ниже 100° выходит в опытах Реньо всегда больше, чем можно ждать по определениям K_0^t при t выше 100°. Если бы не было точных сведений о *правильности кажущегося*[1] расширения ртути между 0° и 100°, то можно было бы думать даже, что в расширении ртути при таких температурах существуют особые изменения коэфициента расширения, подобные тем, какие известны для воды. Это видно из первой таблицы данных Реньо,[2] где ясно, что K_0^t во всех сериях I, II и IV, где есть наблюдения ниже 100°, для этих температур изменяется сперва очень медленно, вовсе не так, как то видно при температурах высших. Это замечание согласуется с тем, что при низших температурах ртуть приближается к переходу в твердое состояние. Потребность в новых данных для выражения абсолютного расширения ртути поэтому особенно ощутительна для низших температур, а именно до 100°. Для всей термометрии такие новые определения кажутся мне настоятельно необходимыми.

Не желая удлинять статью, которая и без того превзошла размерами мои предположения, я не привожу расчетов по другому примененному мною способу, упомянутому на стр. 82, потому что он дает результат совершенно такой же, как способ,

---

[1] См. исследования Реньо, Рекнагеля, Босха, Жоли (Pogg. Ann., Jubelband) и др.

[2] И особенно из прилагаемого чертежа.



Фиг. 24. Коэфициент расширения ртути.

$K = \frac{V_t - V_0}{Vt} 10^6$, по данным Реньо.

изложенный выше. Основываясь на формуле II, считая затем, что средний коэфициент расширения ртути выражается чрез $a+bT$, и обозначая чрез Q в каждом опыте

$$\frac{H-h+D}{(H-h)(1+N)}=Q\,^{1},$$

получаем для определения a и b выражение вида:

$$\frac{Q-1}{T-Qt}=a+b\,\frac{T^2-Qt^2}{T-Qt}\quad\ldots\ldots\ldots\quad(V)$$

Из него очевидно, что значения a и b могут быть определены, вовсе не зная коэфициента расширения ртути от 0 до t°. Расчет по (V) дал для a и b значения, весьма близкие к тем, которые они имеют в выражении (M), что и подтвердило еще раз его удовлетворительность.

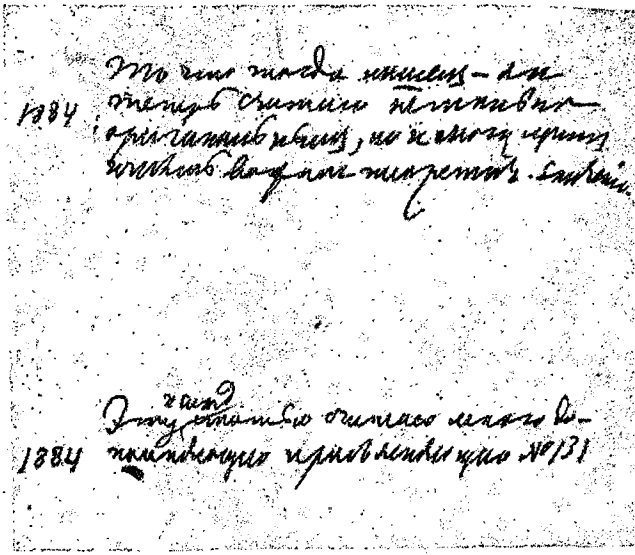
---

[1] В пределах точности наблюдений должно принять

$$Q-1=\frac{D}{H-h}-N,$$

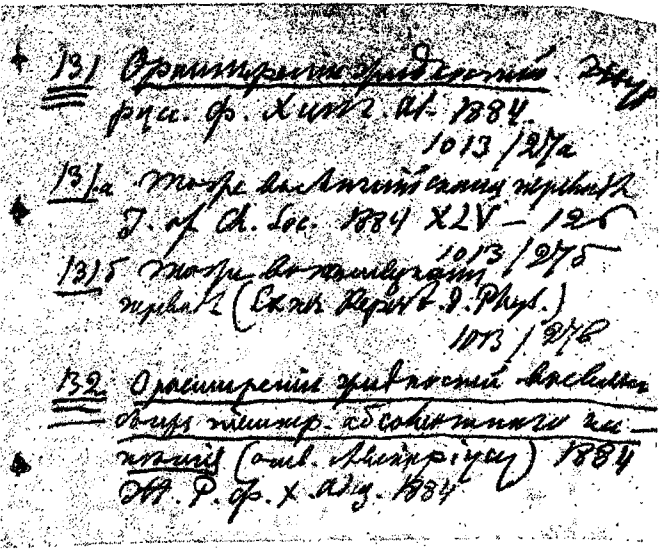
что значительно облегчает расчеты этого рода. Для этой же цели полезно заметить, что в пределе точности опытов:

$$\frac{T^2-Qt^2}{T-Qt}=T+1\,(1+0.00018T).$$



1884. То, что тогда нашел, я и теперь считаю не только оригинальным, но и могущим иметь важное теоретич[еское] значение.

1884. Эту и след. статью считаю много дополняющей и разъясняющей. № 131.



131 О расширении жидкостей. Жур[нал] русс[кого] ф.(-)химич. об. 1884 1013/27а

131а То же в английском переводе J. of Chem. Soc. 1884 XLV—126 1013/27б

131б То же в немецком переводе (Exner. Repert. d. Phys.) 1013/27в

132 О расширении жидкостей в связи с их темпер[атурой] абсолютного кипения (отв. Авенариусу) 1884. Ж. Р. Ф. Х. Общ. 1884.

Журнал Русск. физ.-хим. общ., т. XVI, часть хим., отд. I, 1884 г., стр. 1—10.

169. РАСШИРЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ*

(Из лаборатории СПб. университета)

Хотя каждой жидкости принадлежит особый коэфициент расширения, но уже с давних времен (как можно судить, напр. по рефератам „Fortschritte der Physik", начиная с 1845) старались найти и выразить общность явлений расширения всяких жидкостей. Предлагаемые мною обобщения находятся таким образом в связи с предшествующим движением вопроса и с нарастанием опытного материала, собранного преимущественно химиками для изучения удельных объемов при температурах кипения. В настоящей статье, однако, я ограничиваюсь одною физическою стороною вопроса о расширении жидкостей. Быть может в другой раз обращусь к истории предмета и к рассмотрению зависимости между расширением жидкостей, их составом и другими свойствами.

Запас сведений о расширении жидкостей (Пьерр, Копп, Торпе, Эльзессер и др.) дает уже ныне легкую возможность видеть, что изменение объема V с температурою t для жидкостей различного состава и свойств совершается однообразно и правильно, о чем нельзя сделать прямого суждения по обычным эмпирическим формулам:

$$V = 1 + At + Bt^2 + Ct^3 + \ldots,$$

которыми выражают зависимость V от t. Для объяснения этого в прилагаемой таблице приведены данные[1] дла расширения всех 47 жидкостей, исследованных Торпе (Journal of the Chemical Society, 1880, p. 141, 327); они расположены здесь по порядку возрастания расширяемости и явно указывают правильность и качественное однообразие расширения в жидкостях разнообразнейшей природы.

---

* Эта же статья в переводе Б. Браунера напечатана в Journal of Chemical Society XIV, 1884, 126—135. (*Б. К.*)

[1] Для PBr^3 и AsF^3 опытные данные Торпе вновь разочтены мною, в таблице даны числа по моим расчетам, тогда как для всех других тел прямо приведены цифры по интерполированию самого Торпе. По расчетам объемы PBr^3 при 0°, 30°, 60°, 100°, 150° суть: 1.0085, 1.0258; 1.0528; 1.0914 и 1.1448. Их согласие с ниже приводимою формулою ($k = 0.000841$) не менее, чем у вновь мною разочтенных чисел Для PBr^3 данные Торпе очень близки к Пьерру, что и служит поводом к большой уверенности в числах, относящихся до этой жидкости.

	10°	30°	60°	100°	150°
$PC^6H^5Cl^2$	1.0083	1.0250	1.0507	1.0869	1.1368
PBr^3	85	259	530	916	1450
$NC^6H^5H^2$(1)	87	262	535	925	1473
$SO^2(OH)Cl$	91	273	552	941	1465
C^2HCl^5	95	285	578	994	1585
S^2Cl^2	94	285	584	1016	—
$CHBr^3$	94	287	584	1.1012	1618
ICl(*)	93	283	586	1027	—
C^2H^4ICl	94	286	587	1023	—
$(CH^2Br)^2$	96	293	605	1061	—
$S^2O^5Cl^2$	98	299	616	1074	—
CrO^2Cl^2	97	298	618	1086	—
$VOCl^3$	97	298	618	1087	—
$TiCl^4$	99	301	619	1084	—
NC^6H^7(2)	98	299	620	1097	—
$POBrCl^2$	1.0101	307	630	1098	—
$AsCl^3$	100	306	631	1104	—
$PSCl^3$	102	310	639	1121	—
C^6H^5OCl(3)	103	315	653	1155	—
C^6H^5OH(4)	103	314	660	1204	—
$P(C^2H^5O)Cl^2$(5)	104	324	680	1204	—
C^2Cl^3OCl	110	332	682	1201	—
$CBrCl^3$	109	332	686	1206	—
$POCl^3$	109	333	693	1232	—

	10°	30°	60°	100°	150°
$C(NO^2)Cl^3$	111	337	694	1226	—
Br^2	108	335	698	—	—
C^2Cl^3OH	111	347	719	—	—
$SnCl^4$	117	356	735	1302	—
CH^2ClCH^2Cl	116	356	742	—	—
CS^2	116	360	—	—	—
C^9H^{18}(6)	119	360	745	1331	—
$SOCl^2$	117	360	752	—	—
PCl^3	117	360	755	—	
C^8H^{18}(7)	120	368	771	1401	—
CCl^4	121	372	778	—	—
C^7H^{16}(8)	122	376	792	1439	—
SO^2Cl^2	124	380	797	—	—
C^7H^{16}(9)	125	386	815	—	—
$CHCl^3$	125	387	818	—	—
NC^3H^5(10)	125	388	820	1479	—
CH^3CHCl^2	130	404	855	—	—
CH^2Cl^2	134	417	—	—	—
$SiCl^4$	136	425	904	—	—
AsF^3	144	433	885	—	—
$CO(CH^3)^2$(11)	138	433	910	—	—
C^2H^5OCl	139	433	—	—	—
$(NO^2)^2$	157	—	—	—	—

(1) Анилин. * Для такого тела, как хлористый иод, можно еще допустить вместе с Де Гееном, что оно в жидком состоянии при нагревании уже начинает диссоциировать раньше, чем перегоняться. (2) Пиколин. (3) Эпихлоргидрин. (4) Аллиловый спирт. (5) $PCl^3 + C^2H^5OH = HCl + P(C^2H^5O)Cl^2$. (6) Октан из метил-гексил-карбинола, т. к. 125°.46, уд. вес $0° = 0.71863$. (7) Диизобутил, т. к. 108°.53, уд. вес $0° = 0.71110$. (8) Из *Pinus sabiniana*; т. к. 98°.4, уд. вес $0° = 0.70018$. (9) Этиламил, т. к. 90°.3, уд. вес $0° = 0.69692$. (10) Пропионитрил. (11) Ацетон.

О существовании однообразия в расширении жидкостей можно судить не только из подобного сопоставления, но также из взаимного сличения расширения жидкостей. Сравним, например, расширение ртути и двух из крайних жидкостей, указанных в таблице. Для трехбромистого фосфора Торпе выводит, при

$t =$	10°	20°	30°	40°
$V =$	1.00847	1.01706	1.02577	1.03463

Для ртути (по данным Реньо, пользуясь моим эмпирическим выводом: $V = 1 + 0.0001801T + 0.00000002T^2$ („Ж. Рус. Физ.-Хим. Общ." 1875, ч. физ., 75) те же объемы отвечают температурам:

$T =$	46°.8	93°.7	140°.9	189°.1
$T : t =$	4.68	4.68	4.69	4.72

Точно так же для азотноватого ангидрида:

$t =$	5°	10°	15°	20°
$V =$	1.00789	1.01573	1.02370	1.03196
$T =$	43°.6	86°.5	129°.7	174°.6
$T : t =$	8.72	8.65	8.65	8.70

Отсюда следует, что трехбромистый фосфор в 4.7 раз, а азотноватый ангидрид в 8.7 раз сильнее расширяются, чем ртуть, но в качественном отношении расширение этих, как и других, жидкостей однообразно.[1]

Указанное однообразие в расширении жидкостей оказывается возможным[2] выразить тою же самою формулою:

$$V = \left(1 + \frac{k}{n} t\right)^n, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{I}$$

которая выражает, по закону Гей-Люссака, однообразие в расширении газов. Для газов $n = +1$, для жидкостей надо принять $n = -1$.

Тогда вышеприведенное выражение для жидкостей принимает вид:

$$V = (1 - kt)^{-1} = \frac{1}{1 - kt} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{II}$$

---

[1] Формула $V = e^{\alpha t}$, многократно предлагавшаяся для выражения расширения жидкостей, хотя удовлетворяет замеченному однообразию расширения жидкостей, но оказывается далеко не соответствующей действительности. Так, например, для трехбромистого фосфора из данных Торпе находим, что при $t = 40°$, $\alpha = 0.000851$; для $t = 80°$, $a = 0.000866$; для $t = 120°$, $\alpha = 0.000885$, для $t = 160°$, $a = 0.000907$, а это показывает, что объем жидкости быстрее возрастает с температурою, чем то следует из формулы $V = e^{\alpha t}$. Она при разложении в строку дает: $V = 1 + \alpha t + \frac{1}{2}\alpha^2 t^2 + \frac{1}{6}\alpha^3 t^3 + \ldots$ Обыкновенно же в эмпирической формуле $V = 1 + At + Bt^2 + Ct^3 + \ldots$ величина $B > \frac{1}{2}A^2$ и $C > \frac{1}{6}A^3$.

[2] Свойство формулы I состоит в том, что при всех значениях показателя производная от V по t при 0° равна k.

А так как плотности обратно пропорциональны объемам, то, означив чрез D плотность при t, а через D_0 при 0°, получим:

$$D = D_0(1 - kt) = D_0 - kD_0t \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{III}$$

Это требует, чтобы изменение плотности с переменою температуры, $\frac{dD}{dt}$, было величиною постоянною $= -kD_0$.

Занимаясь в последнее время (см. „Ж. Р. Ф. Х. О." 1880—1883) исследованием продуктов перегонки бакинской нефти, я должен был многократно определять в разных порциях перегонки величину изменения плотности с температурою, $\frac{dD}{dt}$, и каждый раз находил, что она остается почти постоянной[1] в широких пределах температур, как и следует из III. Сверх того считаю не излишним упомянуть о том, что еще в 1860 году (Liebig's Annalen, t. 114, p. 165) я заметил, что коэфициент изменения удельного веса $\frac{dD}{dt}$ проще зависит от состава, чем коэфициент объемного расширения жидкостей $\frac{dV}{dt}$. Указанные обстоятельства навели меня на мысль рассмотреть в этом смысле расширение всех жидкостей, и первый результат сделанных сличений находит свод в простом выражении[2] расширения жидкостей по формуле II. Приведем примеры, показывающие применимость этой формулы.

Расширение трехбромистого фосфора, по данным Торпе, должно выразить эмпирически так:

$t =$	40°	60°	80°	100°	120°	140°
$V =$	1.0348	1.0530	1.0720	1.0916	1.1123.	1.1340

а полагая $k = 0.000841$, по формуле II получим:

$V =$ 1.0348	1.0531	1.0721	1.0918	1.1123	1.1335

[1] Так, например, Е. К. Гутковская определила (в моей лаборатории, 1881 г.) уд. веса американского керосина: при 0° = 0.80.6, при 16° = 0.7940, при 32° = = 0.7824, при 48° = 0.7708, откуда $\frac{dD}{dt} = -\frac{0.0116}{16} = -0.000725$. Для бакинского керосина $D_0 = 0.8278$, а изменение = 0.000760, для смазочного масла Рагозина № 1 : 0° = 0.9131 и $\frac{dD}{dt} = -0.000633$. Для продуктов перегонки бакинской нефти коэфициенты изменения уд. веса kD_0 даны в „Ж. Р. Ф. Х. О." (1883, стр. 189—192).

[2] Я помню, что еще в сороковых годах встречались уже попытки найти общий закон расширения жидкостей и выразить его в зависимости от коэфициента изменения уд. веса. Если не ошибаюсь, первая принадлежала Вильгельми. Ныне я напрасно старался разыскать это забытое исследование. Укажу затем, что Groshans в 1853 г., Ватерстон и Поттер в 1863 г. и др. (см. „Fortschritte d. Physik") предлагали выразить расширение формулою, подобною II. Очевидно, что в свое время предмет этот занимал ученых, но затем забыт и приходится начинать снова, чтобы обратить на него внимание.

Возьмем другой пример из числа сильно расширяющихся жидкостей Торпе, каков хлористый кремний. Для него Торпе дает:

$t=$	10°	20°	30°	40°	50°
$V=$	1.0136	1.0278	1.0425	1.0579	1.0738

Приняв в формуле II $k=0.001360$, получим:

$V=1.0138$	1.0280	1.0425	1.0575	1.0730

Из этих и других примеров видно, что формула II отвечает опытам с точностью до десятитысячных долей объема, а в определении расширения и должно подозревать погрешности именно в таких долях объема, как видно не столько из разбора наблюдений данного исследователя, сколько из сличения данных двух наблюдателей, если они относятся к одной жидкости. Так, например, Копп дает при 100° для анилина объем 1.0915, а Торпе 1.0925; для хлористого кремния Пьерр дает по 50°(по ртутному термометру) 1.0753, а Торпе (по воздушному термометру) 1.0738 (по ртутному будет=1.0735) и т. п.

Придавая в формуле II реальные значения k, получаем:

		10°	30°	60°	100°	150°
$k=0.0009$	$V=1.0091$	1.0277	1.0571	1.0989	1.1561
$k=0.0010$	$=1.0101$	1.0309	1.0628	1.1111	1.1765
$k=0.0011$	$=1.0111$	1.0341	1.0707	1.1236	1.1976

Числа эти соответствуют расширению реальных жидкостей по наблюдениям Торпе (для верхней части таблицы). Так, $k=0.0010$ близко выражает расширение $AsCl^3$ и $PSCl^3$. Все вышеприведенные жидкости, исследованные Торпе, имеют k от 0.00080 до 0.00155.

Однако подобно тому, как для газов выражение $V=1+kt$ отвечает только первому приближению или, так называемому, идеальному газу, так и выражение $V=(1-kt)^{-1}$ отвечает для жидкостей лишь первому приближению, идеальным жидкостям.[1] Реальные газы и жидкости представляют от написанных выражений расширения отступления в ту или другую сторону. Эти отступления в обоих случаях невелики (одинакового порядка относительно k и V) и, как надо ожидать, особенно значительны

[1] По мнению моему, идеальную жидкость, как основу для кинетической теории жидкостей, можно характеризовать в отношении к действию тепла двумя признаками: во-первых, для нее $V=(1-kt)^{-1}$ или отсюда $\frac{dV}{dt}=kV^2$, или же $\frac{dD}{dt}=-kD_0$, а во-вторых, для нее $a^2=a^2_0(1-k_1t)$, где a^2 есть постоянное капиллярности при t, a^2_0 при 0°, откуда $\frac{da^2}{dt}=-a^2_0k_1$. Это последнее — на основании опытов Гей-Люссака, Бруннера, Франкенгейма, моих, Де-Геена и др

близ тех температур, при коих состояние тела меняется. Так пары тел, как известно, близ температуры кипения или в насыщенном состоянии представляют иной коэфициент расширения, чем вдали от превращения в жидкость. Так и жидкости вблизи температуры кипения представляют всегда явное изменение в коэфициенте расширения.[1] Так, трехбромистый фосфор, для которого $k = 0.000841$, при температурах, близких к кипению (173°) расширяется значительнее, чем вычисляется по II. Например, при 160° опыт дает 1.1562 вместо 1.1555 по II. Опытные данные для жидкостей близ температуры отвердевания недостаточно обширны, чтобы можно было с уверенностью сказать, что и близ перехода в твердое состояние жидкости всегда изменяют расширение, но известны случаи, когда такое изменение незначительно. Так Beilby (Journ. of the Chem. Soc., 1883, p. 388) недавно нашел для парафина, плавящегося при 38°, что от 38° до 60° жидкий парафин представляет совершенно постоянное изменение уд. веса, а именно $\frac{dD}{dt} = -0.000727$. Это постоянство показывает, что тогда расширение парафина следует уже формуле III.

Величина отступлений у реальных жидкостей от идеальной формы расширения, судя по многим известным примерам, при прочих равных обстоятельствах, возрастает не только с приближением к перемене состояния, но также и с уменьшением плотности жидкости, с возрастанием сцепления (величины a^2) и с уменьшением веса частиц, или, что все одно, с уменьшением плотности пара.[2] Так, например, если имеются две изомерные жидкости (напр. анилин и пиколин, или CH^2ClCH^2Cl и CH^3CHCl^2 из данных Торпе), то здесь, при равенстве веса частицы, отступления (а также численная величина k) возрастают с уменьшением плотности. Так как вода, из обычных жидкостей, имеет наименьший частичный вес и в то же время для нее температуры замерзания и кипения лежат очень близко, а капиллярное постоянное, выражающее сцепление (a^2), весьма велико, то, мне кажется, что этим в достаточной мере уясняются общеизвестные отступления в расширении воды. Близ 50° величина k для нее близка к 0.00047, около 25°—30° в полтора раза менее, а при 100° в полтора раза более этой величины. Ни для одной другой хорошо исследованной жидкости не замечается подобного быстрого изменения расширения. Сверх того, я думаю, что изучение расширения водяных растворов и развитие наблюдений Грасси (Ann. Ch. et Phys., 3 serie, XXXI, p. 437) над сжимаемостью (она умень-

---

[1] Дальнейшим опытным исследованиям подлежит решение вопроса о том, как и насколько изменяется расширение летучих жидкостей при разных давлениях. Этот теоретически важный вопрос полезно бы подвергнуть опытному разрешению (см. мою статью в „Lieb. Annalen", т. 109, стр. 1)

[2] Для газов эта зависимость указана мною в „Comptes rendus" (1876, fevr. 14) и в „Основах химии" (4 изд., стр. 156 и др.)

шается с возрастанием t до 53°, для всех других жидкостей наоборот—возрастает) воды и растворов могут уяснить те исключительные и единственные значительные отступления (от II и III) в расширении, какие представляет вода.

По отношению к отступлению реальных жидкостей от идеальной формы расширения важнее всего заметить, что величина отступлений обыкновенно численно мала и для разных жидкостей имеет различный знак, подобно, например, отступлениям реальных газов от закона Бойль-Мариотта.

Так, для ртути около 0° $k = -\frac{dV}{V^2 dt} = 0.000180$, при 100° $= 0.000178$, при 200° $= 0.000175$,[1] т. е. численное значение k с возрастанием температуры уменьшается. То же замечается, например, для фтористого мышьяка, если верны наблюдения Торпе над расширением этого редкого вещества. Если же k уменьшается, то, очевидно, и разность уд. весов $\frac{dD}{dt}$ будет уменьшаться в своей абсолютной величине. Действительно, удельный вес ртути при 0° $=$ $=13.596$, при 100° $= 13.353$, при 200° $= 13.113$, при 300° $= 12.878$, что дает kD_0 при 50° $= 0.00243$, при 150° $= 0.00240$, при 250° $=$ $= 0.00235$. Противоположный род отступлений (положительный), т. е. возрастание k с повышением температуры, представляет большинство других жидкостей, особенно же углеводородные жидкости, богатые водородом, и низкокипящие жидкости с большим коэфициентом k. Для примера беру среднее из данных Коппа и Пьерра для эфира:

$t =$	0°	10°	20°	30°
$V =$	1.0000	1.0155	1.0317	1.0489
$D =$	0.7362	0.7250	0.7136	0.7019
$\frac{dD}{dt} =$	-0.00111	-0.00113	-0.00115	$0-.00118$
$k =$	0.00150	0.0015[illegible]	0.00156	0.00159
$V = (1 - 0.00154\,t)^{-1} =$	1.0000	1.0156	1.0318	1.0485

Последняя строка, вычисленная при допущении идеального состояния, т. е. с постоянным $k = 0.00154$, показывает, что разность расчета от опыта и здесь опять очень мала, даже отдельные определения Коппа и Пьерра разнятся между собою гораздо значительнее. Так, для 10° (по приведении к воздушному термо-

[1] Известно, что расширение ртути, определяемое из опытов Реньо, представляет многие несовершенства наблюдения и требует новой проверки этого важного данного. Если расширение ртути расчесть по формуле II, приняв $k = 0.000175$, то при 100° $V = 1.0181$, вместо 1.0182, как следует из опытов, для 300° $V = 1.0562$ вместо 1.0559. Я думаю, что, употребляя способ гидростатического взвешивания платины, с известным коэфициентом расширения, определенным по способу Физо, можно получить данные для истинного расширения ртути—более точные, чем по способу двух сообщающихся трубок или двух барометров. Платиновый ареометр, быть может, будет всего удобнее.

метру) Копп дает 1.0153, Пьерр 1.0156. Как другой пример, беру диизобутил C^8H^{18}. Опыты Торпе дают:

$t =$	0°	20°	40°	60°	80°	100°
$V =$	1.0000	1.0243	1.0498	1.0771	1.1070	1.1401

Значения k здесь быстро возрастают с температурою, что очевидно, если дадим даже средние k от 0° до t°:

$$k = \frac{V-1}{t \cdot V} = 0.001186 \quad 0.001186 \quad 0.001193 \quad 0.001208 \quad 0.001229.$$

Если же и здесь, где отступления значительнее, чем в большинстве других случаев, применить выражение II, то получим:

$$V = (1 - 0.0012t)^{-1} = 1.0246 \quad 1.0504 \quad 0.0776 \quad 1.1062 \quad 1.1364.$$

Поэтому видно, что здесь, особенно вблизи температуры кипения, отступления превышают возможную погрешность опыта,[1] что и доказывает несомненно существование малых положительных отступлений от II, подобно тому как и расширение реальных газов представляет несомненные отступления от выражения $V = 1 + kt$.

Так как наблюдения дают некоторые отступления от идеального расширения в обе стороны, то из этого очевидно, что всякие другие значения n кроме $n = -1$ в общей формуле

---

[1] Определение абсолютного расширения жидкостей представляет, кроме очевидных и случайных опытных погрешностей, элиминирующихся интерполированием, еще следующие: 1) не принимается в расчет изменение коэфициента расширения оболочки (опыты Реньо, Рекнагеля и др. ясно их доказывают) с переменой температуры; 2) определения ведутся обыкновенно в открытых длинных термометрических приборах, а чрез это не только получается возможность уменьшения и изменения части жидкости (что еще можно было бы принять в расчет, но и получается большой столб жидкости, выходящий из ванны, поправка же на его температуру очень сомнительна, да и низкие температуры верхних частей прибора дают токи жидкости, не позволяющие судить об истинном объеме при условии полного температурного равновесия; 3) не вводится поправка на давление, а все жидкости сжимаемы и давления различны при разных высотах жидкого столба в дилатометре и при разных стояниях барометра (следует все данные относить или к нормальному давлению, или к нулевому давлению); по этой причине все данные (особенно для сжиженных газов, дающих жидкости сильно сжимаемые), полученные в запаянных сосудах, где давления сильно изменяются, оказываются не отвечающими действительности; 4) по общепринятому обычаю для вывода вероятного абсолютного расширения берут все данные опытов, хотя бы между ними были очевидно случайно ошибочные отдельные наблюдения. Так, в данных такого прекрасного наблюдателя, как Торпе, взято в расчет для фтористого мышьяка (l. c., p. 352) данное для 12°,5, тогда как оно, очевидно, содержит случайную ошибку; 5) показания ртутного термометра редко (Реньо, Торпе) приводят к воздушному термометру; 6) о полном удалении влажности мало заботятся, а ее присутствие должно уменьшить расширение большинства жидкостей и т. д.

$V=\left(1+\frac{kt}{n}\right)^n$ будут менее[1] удовлетворять действительности и общему однообразию расширения жидкостей, чем предлагаемое первое приближение:

$$V=\frac{1}{1-kt}.$$

Итак: в расширении жидкостей замечается особая правильность и качественное однообразие, а первое приближение к действительности можно выразить равенством:

$$V=(1-kt)^{-1} \text{ или } D=D_0(1-kt),$$

где k есть особый постоянный коэфициент, характеризующий каждую отдельную жидкость, подобно удельному весу, температуре кипения, капиллярной постоянной (a^2) и т. п. основным данным. Так как изомерные жидкости представляют часто значительные различия в величине этого коэфициента k и он меняется вообще с составом, так как сжимаемость от давления, сцепление, удельный вес и температура кипения (наиболее летучие тела имеют больший k, сжиженные газы — весьма большой), равно как и вес частиц, оказываются в очевидной связи с величиною этого коэфициента, то изучение, направленное к определению его величины и изменений в разных условиях (с переменою температуры, давления, состава и электрического состояния), обещает принести новые вклады в механику жидкостей, которая должна выяснить всю сложную зависимость объема от температуры, т. е. найти истинный общий закон расширения жидкостей и объяснить замечаемые отступления от вышеуказанного первого приближения. Однако оно, уже само по себе, достаточно в большинстве физико-химических исследований жидких тел, подобно тому как закон Гей-Люссака, хотя заведомо не абсолютно точен, достаточен для большинства физико-химических работ с газами.

Этот коэфициент k можно назвать определителем или *модулем* расширения. Если известны уд. веса D и D_1 при t и t_1, то $k=\frac{D-D_1}{Dt_1-D_1t}$. Если опыт дает объемы V и V_1 при t и t_1, то $k=\frac{V_1-V}{t_1V_1-tV}$.

13/25 декабря 1883 г.
СПб. университет

---

[1] Де Геен (P. de Heen, Bulletin de l'Acad. Royal des Sciences. Bruxelles, 1882, p. 528) принимает, на основании некоторых предложений, иной закон расширения: $V=\left(\frac{1}{1-1.333\ldots at}\right)^{\frac{3}{4}}$, а всякие отступления от него объясняет одною диссоциацией в физическом или химическом смысле. Но так как отступления для ртути от формулы Де Геена очень значительны и идут в иную сторону (расширения менее велики, чем по формуле), чем требует диссоциация, и так как большинство жидкостей с высокою температурою кипения представляет меньшее расширение, чем требуемое формулою Де Геена, то ее вообще нельзя считать за выражение действительности.

Журнал Русск. физ.-хим. общ., т. XVI, часть хим., отд. I, 1884 г., стр. 452—455.

ВЫПИСКА
из протокола заседания Отделения Химии Р. Ф.—Химического Общества

3 мая 1884 г.

1) Д. Менделеев сообщает об отношении модуля расширения к температуре абсолютного кипения жидкостей следующее:

В „Ж.Р.Ф.-Х.О" (1884, стр. 1) помещена статья Менделеева о расширении жидкостей, где оно выражается формулою:

$$V = \frac{1}{1 - kt},$$

в ней k есть модуль расширения, характеризующий различные жидкости и возрастающий с их летучестью, так что для сжиженных газов он наибольший. Так как всякая жидкость превращается, при температуре t_1 своего абсолютного кипения (см. статью Менделеева в „Lieb. Ann"., 1861, т. 119, стр. 11), в газ, а близ этой температуры представляет свойства сжиженных газов, так как Менделеев показал уже, что даже близ обычной температуры кипения модуль расширения растет, и так как определение расширения жидкостей выше обычной температуры кипения (Андреев, Менделеев, Поттер, Гирн и др.) сопряжено с их сжатием, т. е. совершается не под влиянием одних внутренних сил, то Менделеев считает невозможным распространять свою формулу на случай такого расширения. Но так как температура абсолютного кипения определяется, как и обычное расширение, лишь внутренними силами, свойственными жидкостям, то между этими двумя признаками жидкостей должно ждать взаимной связи. Эту связь указали в журнале английского химического общества (Chemical Society, 1884, Apr., стр. 135) Торпе и Рюккер, исходя: 1) с одной стороны, из вывода Ван-дер-Ваальса:

$$\frac{1}{V_t} \cdot \frac{dV_t}{dt} \cdot \left(t_1 + 273\right) = C,$$

показывающего зависимость коэфициента расширения $\frac{dV_t}{dt}$ от температуры абсолютного кипения t_1, а 2) затем с другой стороны, исходя из формулы Менделеева для расширения жидкостей. Они

1884. Это по Торпе и Рюккеру, которые признали значение моей ст[атьи] № 131.

135 О соотношении модуля расширения ко критич[еской] темп[ературе]. Там же. 1013/30б.

отсюда вывели, что абсолютная температура кипения t_1, считая ее от температуры абсолютного нуля (—273°), находится в зависимости от объема V_t, смеренного при температуре t, и от постоянной величины a, которая, судя по лучшим наблюдениям над величиною абсолютной температуры кипения разных жидкостей, близка для всех их к 1.995 или к 2, а именно:

$$t_1 + 273 = \frac{(t+273)V_t - 273}{a(V_t - 1)},$$

что и проверили с успехом над рядом тел, для которых вычисленная и наблюденная абсолютные температуры кипения оказались очень близкими, в пределе возможных погрешностей опыта. Так как замечательный вывод Торпе и Рюккера касается не только в частности утверждения положений Ван-дер-Ваальса и Менделеева, но и вообще механики жидкостей, и так как Менделеев еще в 1861 г. (1. с.) прямо сопоставил расширение жидкостей в связь с их температурою абсолютного кипения, то Менделеев считает не излишним выразить на основании вышеизложенного в наиболее простом виде связь между температурою абсолютного кипения t_1 (считая от 0°, т. е. на обычной шкале) и модулем расширения k. Связь эта яснее всего выступает, когда расширение газов и жидкостей изобразить

$$V_t = 1 + \alpha t \quad \text{и} \quad V_t = \frac{1}{1 - kt},$$

потому что тогда

$$2t_1 = \frac{1}{k} - \frac{1}{\alpha}\ ^{1)}.$$

Отсюда, приняв a 2, $\frac{1}{\alpha} = 273$, имеем обратно:

$$\frac{1}{k} = 2t_1 + 273,$$

т. е. t_1 и k_1 друг друга определяют.

Если дробь $\frac{1}{\alpha}$, близкая к 273[2], и постоянна, то дробь $\frac{1}{k}$ есть величина переменная для разных жидкостей, а именно для ртути она близка к 5635, для эфира к $\frac{1}{0.00154} = 649$, для 47 жидкостей,

---

[1]) Если в выше приведенном для t_1 выражении Торпе и Рюккера положить $273 = \frac{1}{\alpha}$ и сверх того $273 - a\ 273$ принять, вследствии близости a к 2, за равное — 273, то после надлежащих преобразований и получается эта формула

[2]) Исследования, произведенные Менделеевым и Каяндером над водородом, наиболее совершенным газом, показывают, что коэфициент его расширения приближается к 0.00367 (см. „Основы химии", 4-е издание, стр. 156), а потому для абсолютной температуры идеального газа можно принять как круглое число именно — 273.

исследованных Торпе (см. „Ж.Р.Ф.-Х.О.", стр. 2), изменяется от $\frac{1}{0.00080}$ до $\frac{1}{0.00155}$, т. е. от 1250 до 645, а потому, если $2t_1 = \frac{1}{k} - 273$, температура абсолютного кипения изменяется для жидкостей так, что для ртути она будет близка к $\frac{1}{2}$ (5635 — 273) или к 2680°, а для жидкостей Торпе изменяется от 490° до 185°. Для примера взят $SiCl_4$. Для него $k = 0.00136$ (см. стр. 5)[1], откуда вычисляется $t_1 = \frac{1}{2}(735 - 273) = 231°$, а опыт Менделеева (Lieb. Ann. 1861, т. 119, стр. 11) дал 230°.

Что подобное заключение возможно, видно из примера жидкого сернистого газа, которого температура абсолютного кипения по определениям Зайончевского и Жука = 155°, а потому вычисленный модуль = 0.00172, что близко к определениям Пьерра (1847), которые дают $k = 0.0018$. Определения Андреева (1859), произведенные при высших температурах в запаянной трубке, следовательно и при больших давлениях, дают и больший модуль $k = 0.00196$.[2] За сим для дальнейшего успеха в изучении механики жидкостей должно ждать новых опытных и теоретических исследований о сжимаемости жидкостей при разных температурах и об отношении ее к модулю расширения, потому что в первом более полном, основном уравнении жидкостей должны выразиться отношения объема, температуры и давления, как это видно в уравнении для газов. Законченное же понятие об идеальных состояниях тел должно заключать в себе и отношение их свойств к частичному весу и составу.

---

[1] Ж.Р.Ф.-Х.О., XVI, 1884 (*В. К.*).

[2] Принят во внимание определение Жука (Ж.Р.Ф.-Х.О., ч. физ., 1881, стр. 411) можно даже определить сжимаемость жидкого SO^2 при разных температурах.

Журнал Русск. физ.-хим. общ.,
т. XVI, физ. отд., 1884 г., стр. 282—291.

О РАСШИРЕНИИ ЖИДКОСТЕЙ В СВЯЗИ С ИХ ТЕМПЕРАТУРОЮ АБСОЛЮТНОГО КИПЕНИЯ

(В ответ на статью М. Авенариуса)

Г. Авенариус на стр. 242 и следующих в физ. отделе „Ж.Р.Ф.-Х.О." говорит по поводу моей статьи о расширении жидкостей (ibid., химический отдел, стр. 1, т. XVI, а не XIV, как напечатано, по ошибке, у г. Авенариуса) и его замечания состоят в следующем:

a) „Указывая вообще на литературу", я умалчиваю о работах г. Авенариуса и его учеников, т. е. киевской физической лаборатории.

b) Г. Жук 17 декабря 1883 г. обстоятельно изложил в киевском обществе испытателей природы значение работ киевской физической лаборатории, однако его статья еще не напечатана.

c) В 1877 г. Авенариус дал формулу

$$v = a + b \log (T - t), \quad \ldots \ldots \quad \ldots \quad \text{I}$$

где v есть объем жидкости, расширяющейся под постоянным давлением, называемым г. Авенариусом, „критическим", вплоть до температуры T „абсолютного кипения". Формула эта до сих пор испытана уже г. Авенариусом и др. для пяти жидкостей.

d) Г. Авенариус (стр. 243) считает, что вдали от температуры абсолютного кипения расширение объема можно приблизительно представить прямою, и удивляется, почему я не объясняю отступлений от этого „закона" при „более значительных колебаниях температур".

e) Когда для двух жидкостей значения b в формуле (I) одинаковы (для эфира и для диэтиламина — b близки), выражение, мною предлагаемое, $v = (1 - kt)^{-1}$ „будет более или менее удовлетворяться", но „общим законом не будет" все-таки.

f) Сравнивается расширение эфира от 0° чрез 20°.2 до 187 .8 и демонстрируется, что формула г. Авенариуса удовлетворяет его же опыту, а предложенная мною для температур, не превышающих 36°: $v = (1 - 0.00154t)^{-1}$ — неудовлетворительна.

g) Дальнейшие исследования об общем ходе расширения жидкостей должны быть „произведены не по тому пути, по которому“ иду я, Менделеев, а по тому, „который в состоянии обнять расширяемость жидкостей до температуры абсолютного кипения“.

Очень рад, что статья г. Авенариуса сперва носит характер вопросительный, но еще более тому, что ее конец заключает ясную твердость уверенности. Потому рад, что надеюсь дать надлежащие разъяснения, могущие дополнить мою статью „расширение жидкостей“. Ограничусь однако 7-ю вышеуказанными пунктами, не предполагая и на сей раз входить в подробности, потому что еще не вижу для того надлежащего повода.

Что касается первого пункта, то я в моей статье ясно сказал, что „быть может в другой раз обращусь к истории предмета“ и указал источник (Fortschritte d. Physik), где могут почерпнуть желающие исторические подробности. Правда, я касался предложений Босха ($v = e^{at}$) и Де-Геена и упоминал о Вильгельми, Гроссгансе, Поттере и Ватерстоне, но делал это в выносках и вскользь, потому именно, что не намерен был писать истории предмета, как и сказал с самого начала. Сам г. Авенариус в выноске на стр. 243 говорит, что формула такого вида, как им предложенная в 1877 г., была уже дана Ватерстоном в 1863 г. Так как мне это было известно, то, упоминая имя Ватерстона, я считал даже неудобным прибавить к тому имя Авенариуса. Это тем более, что Ватерстон сделал в 1863 г. также наблюдения над расширением воды выше 100°, а у меня ранее, в 1861 г., были произведены подобные же опыты над несколькими жидкостями. Они помещены в „Lieb. Ann.“ (CXIX, p. 1); ни об чем этом близких данных не распространено, а потому мне и не хотелось входить в подробности. Притом г. Авенариус в издании московского общества испытателей природы в 1873 г., говоря о скрытом тепле и температуре абсолютного кипения, ведь не цитирует же ни моих опытов, ни моего определения этой температуры, ни вообще исследований, касающихся этого предмета, упоминая, кроме Каньяр Латура, лишь Реньо и Цейнера, которые еще не видели истинного смысла температуры абсолютного кипения. На бывшем несколько лет тому назад съезде русских естествоиспытателей в Варшаве г. Авенариус даже восставал против того, мною предложенного термина „absolute Siedepunkt“ (Lieb. Ann., CXIX., p. 11, 1861) или температура абсолютного кипения, который ныне сам применяет, вместо позднее (Эндрюсом) предложенного термина „критическая“ температура. Дело конечно не в термине, а в том, что в 1861 г. мною исследовано расширение эфира до 157° и дано твердое понятие как о быстром росте расширения с приближением к температуре абсолютного кипения, так и о свойствах этой темпе-

ратуры,[1] а г. Авенариус ведь не разбирает же этого, разрабатывая далее предмет. Уже по этому одному не стать ему ставить мне упрек, что я не разбираю отдельно его работ над расширением. Говоря короче—по моему мнению, эти работы г. Авенариуса не вносят ничего нового. Быть может я их и разберу когда-нибудь, когда буду считать нужным писать „историю предмета". Она длинна, сложна, даже скучна. И я думаю, что дело истины самой по себе—гораздо интереснее для изложения, хотя уверен, что знание истории предмета необходимо для правильного движения вперед. По этой последней причине теперь и ранее я делаю столь ясные ссылки на историю предмета, что всякий желающий может по моим указаниям разыскать все главные пункты истории вопроса о расширении жидкостей, чего г. Авенариус не делает.

Строго говоря, мне можно было ограничить свою заметку вышесказанным, но я, хотя кратко, отвечу и на остальные недоразумения г. Авенариуса.

По второму пункту скажу только, что на заседании 17 дек. 1883 г. в киевском обществе я не имел случая присутствовать и что с интересом прочту, если получу, статью г. Жука (тогда сообщенную), когда она будет напечатана, а если стану писать об истории вопроса о расширении жидкостей, быть может приму ее во внимание, когда в ней будет „обстоятельно изложено значение добытых в киевской лаборатории результатов", как говорит г. Авенариус. Моя статья была читана в общем

---

[1] Что это понятие и другими мне приписывается, я узнал с уверенностью из того, как мотивировал Эдинбургский университет назначение мне степени почетного доктора. В напечатанной брошюре (University of Edinburgh, Tercentenary Ceremonial, 17 April, 1884, стр. 28) при моем имени указаны мотивы возведения в степень „Doctor of Laws", а именно: „autor of a Text-Book of Chemistry, and of many papers in scientific journals on the Absolute Boiling-Point, on the Periodic Law of Chemical Elements, and on other chemical and physical subjects". При краткости всяких характеристик этой брошюры все же шотландские ученые не отказали мне в чести упомянуть между моими произведениями мои исследования о температуре абсолютного кипения. Это тем более трогает меня, что Эндрюс, также шотландец, был главным проводником распространения этих понятий и предложил другое название, а я ясно (Pogg. Ann. 1870) высказался о том, что не вопросы приоритета заставляют меня сделать несколько замечаний на статью этого ученого, а необходимость некоторых поправок в понятии, бывшем еще тогда (1870 г.) не ясным, о предмете, который ясно был понят мною еще в 1861 г., как показывает громадный ряд исследований, ныне имеющихся по этому предмету. Приведу еще опытные доказательства того, что в 1861 г. данное мною понятие об абсолютной температуре кипения и ныне верно. Мой опыт (l. c., p. 11) дал для хлористого кремния абсолютную температуру кипения „около 230°". Ныне (см. конец статьи) очевидно, судя по расширяемости, что $SiCl^4$ должен иметь температуру абсолютного кипения, близкую к ацетону, а для него Заночевский дает 232°.8. Там же, далее, я говорю, что температура абсолютного кипения этилового спирта должна быть „около 250°". Г. Жук дает ее (Ж.Р.Ф.-Х.О., 1880,66) сперва 259°.7, потом (1881) 233°.7, г. Штраус (ibid., 1880, стр. 215) 240°.6, гг. Заночевский и Ганнай 234°.3.

собрании Р.Ф.-Х.О. 15 дек. 1883 г., за два дня до г. Жука, а в январе 1884 г. явилась в свете напечатанною.

По третьему пункту (с), т. е. о формуле (I) считаю нужным прежде всего указать, что в ней три постоянных a, b, и T, и я думаю, что с той степенью приближения, с которую формула г. Авенариуса выражает расширение жидкостей — можно выразить всякое расширение параболическою формулою, или, например, формулою 1851 г. Ренкина, где также три постоянных, или гиперболическою формулою Поттера, или др. Дело действительного знания и понимания, словом, истинного прогресса в изучении предметов, подлежащих измерению, по моему крайнему разумению, всегда идет одним путем: всякий предмет исследования сложен по природе и вот является надобность выразить данные опыта; только то выражение, которое просто — ведет к истинному пониманию, хотя со временем и усложняется. Приведу знаменитый пример — закон Бойль-Мариотта. Он не только в точности не удовлетворяет данным опыта, он даже ведет к логическим абсурдам, при крайнем своем применении, а между тем без него нельзя было бы родиться всей массе блестящих исследований и теорий, касающихся газов. Ныне он усложняется, видоизменяется, например хотя бы Ван-дер-Ваальсом, но это не отвергнет основное положение простоты дела — закон простой тверд, потому что отвечает идеалу. Сложным, разнообразным расширение жидкостей признает всякий, в том числе и я, надо будет, быть может, не три, а даже более коэфициентов для выражения *всего возможного* в расширении жидкостей, но я думаю, что эти оттенки не найдутся, пока неясна общая картина однообразия расширения жидкостей. Ее увидев — я сообщаю о ней, не претендуя выразить в общем все возможные частности, не претендуя даже и на то, что я первый даю такую формулу, но закрепляя за собой одно то, что совокупность явления расширения всяких жидкостей охватывается формулою $v=(1-kt)$ [1] с простотою и ясностью, которой до тех пор не видели, и утверждая, что подобно формуле газов $v=1+at$ должны быть, непременно, уклонения и от формулы расширения для жидкостей. Формула же г. Авенариуса (I) сложна и ничего нового не говорит. Другое обстоятельство, касающееся применимости формулы г. Авенариуса, состоит в том, что она относится к расширению при очень больших давлениях, а потому включает в себе сжимаемость жидкостей, а так как с расширением жидкостей надо иметь дело при обычных условиях и так как связь между расширением от теплоты и сжатием от давления не установлена (ее требуется еще, если не найти, то выработать, что я и указываю в своей статье), то вопрос о применимости формулы г. Авенариуса к обычным явлениям требует особого рассмотрения, в которое по очень понятным причинам я здесь не вхожу, далее касаюсь ее лишь вскользь.

В пункте, указанном под знаком (d), г. Авенариус просто делает полемическую ошибку, утверждая, что я должен был объяснить— почему при широких пределах температур изменение объемов не отвечает прямой. Я этого, очевидно, не должен был делать, потому что формула $v=(1-kt)^{-1}$ отвечает не прямой, а кривой линии для отношения v к t. По отношению к 5-му замечанию г. Авенариуса (e) должно сказать, что если бы две жидкости расширялись по (I) и b были бы для них одинаковы, то все же было бы 2 постоянных a и T, для них характерных, и вовсе не было бы выражение $v=(1-kt)^{-1}$ „более или менее удовлетворяться", как говорит г. Авенариус, потому что в этом последнем только одно постоянное. Здесь я вижу, в чем путаница со стороны г. Авенариуса, но не хочу ее распутывать по ее ничтожному значению для сущности дела и нашего разноречия.

По шестому пункту (f), где дано одно численное сличение, я бы мог выставить сотни других, показывающих, как близко удостоверяет выражение $v=(1-kt)^{-1}$ наблюдениям достовернейших исследователей, проверявших друг друга. Но ограничусь эфиром, избранным г. Авенариусом. Интерполяция приведенных им наблюдений дает для эфира (при 40 атм. давления) приближенно:

$t=0°$	20°	40°	60°	80°	100°	120°	140°
$v=1$	1.024	1.054	1.091	1.136	1.181	1.250	1.331

А среднее из определений Пьерра и Коппа — двух весьма почтенных наблюдателей — показывает, что, если объем при 0°=1, то он при 20°=1.0317, мои же наблюдения с эфиром для 100° дают объем около 1.210, позднейшие наблюдения Гирна, такого же знаменитого наблюдателя, как Пьерр и Копп, для 100° дают эфиру объем 1.1997, что сравнительно близко с тем, что получено мною (ближе, чем к опыту г. Авенариуса) и что однако более того, что дает г. Авенариус и его формула. Зная, что условия моих опытов и более поздних определений Гирна (которым я сам более доверяю, чем своим, составляющим лишь первую грубую ориентировку в трудном вопросе, еще ныне далеко не разобранном как следует) — иные, чем у г. Авенариуса, я не думаю утверждать, что числа г. Авенариуса не верны[1] — сличать не с чем, чтобы узнать верность его чисел. Я, например, работал при переменном давлении и делал на него только поправку, да и то грубую, потому что нужны новые опыты для точной поправки, а именно для приведения расширения к нуле-

[1] Неверность можно подозревать уже по одному тому, что действительное очищение эфира от спирта и воды—дело очень трудное, как известно всякому химику, этим предметом занимавшемуся. А достаточно подмеси названных веществ, чтобы расширение вышло *менее* истинного, как оно и вышло в опытах г. Авенариуса.

вому давлению, как и предлагаю делать впредь,[1] тогда как г. Авенариус работал все время при большом и однообразном давлении, как он пишет, но на него поправки никакой не делал, даже и не видел, что она необходима. А что числа, таким образом получаемые, как у г. Авенариуса, действительно иные, чем обычные (от изменений условий опыта?), то это ясно из расширений, наблюдаемых им до температур обычного кипения. Опытные данные и формула г. Авенариуса дают числа ниже обычных и бесспорных. Это ясно из того, что сам г. Авенариус дает на стр. 244 для 20°.2. Его опыт дает объем 1.027, его формула дает 1.0283, а опыты Коппа и Пьерра дают (для t по ртутному термометру) для 20°.2: 1.0315 и 1.0319. Из этого ясно, что формула г. Авенариуса (I) не приложима к обычным явлениям расширения, потому что она отвечает особому случаю расширения. Если уже выбирать что-либо для установки понятия об расширении жидкостей, то, конечно, должно скорее взять массу заведомо (по неоднократной проверке) точных данных и, исходя из них, сделать что-либо для случая, исследуемого г. Авенариусом, лучше, чем исходить из наблюдений над пятью жидкостями, изученными в киевской лаборатории, тем более, что эти опыты не проверены. Так я сам поступил, так советую сделать и г. Авенариусу, если он желает получить понятие об общности явлений расширения всяких жидкостей. Поэтому разность опытов г. Авенариуса от формулы, мною предложенной — не может говорить противу этой последней. И только тогда бы формула г. Авенариуса могла претендовать на истину в примере эфира, если бы она поправила его наблюдения для 20°.2 и показала бы, что при этой температуре объем эфира близок 1.032. Очевидно ныне затем, что: или расширение при давлении около 40 атм. иное, чем при 1 атм., или что в опытах г. Авенариуса над эфиром есть погрешности, им и его формулою не исправленные.

Что касается последнего (g) замечания г. Авенариуса, то я бы имел полное право или промолчать о нем, или повернуть его в сторону самого г. Авенариуса — на основании всего вышесказанного, но я имею одно случайное обстоятельство, которое говорит лучше, чем могут сказать всякие, мои или г. Авенариуса, особые личные соображения и наклонности. Дело в том, что свою статью об расширении жидкостей, как преимущественно опирающуюся на особо точных наблюдениях г. Торпе, я счел

---

[1] Замечу здесь кстати, что куб. дециметр воды при 4°, измеренный под атмосферным давлением, в безвоздушном пространстве займет объем 1000.050 куб. см, если принять коэфициент сжатия около 0.00005, какой дает Грасси для 4°, а измеренный при 50°, когда коэфициент сжатия 0.000044, объем 1000.044, а потому, во-первых, даже при установке нормальных мер и весов следует, если желают точности, принимать во внимание давление, а во-вторых, как и я советую, относить все наблюдения над расширением жидкостей к давлению или = 0 или к малому — определенному.

полезным отправить, в переводе, любезно сделанном г. Браунером, в лондонское химическое общество, где была публикована статья г. Торпе. Моя статья помещена в апрельской книжке журнала названного общества (Journ. of the Chemical Society Apr., 1884, p. 126). В том же нумере того же журнала (стр. 135) тот же г. Торпе вместе с г. Рюккером, исходя, с одной стороны, из выводов Ван-дер-Ваальса, а с другой, из формулы расширения, мною предложенной, сделали заключение (стр. 138), что для всех жидкостей дробь

$$a = \frac{TV_t - 273}{T_1(V_t - 1)}$$

должна быть постоянным числом, если под V_t подразумевать объем при температуре t, считая при $0° = 1$, а $T = 273 + t$, т. е. абсолютная температура, объему V_t отвечающая, а T_1 — абсолютная температура абсолютного кипения (absolute critical temperature). Эту последнюю авторы взяли от Заиончевского и получили для семи жидкостей следующие значения:

Хлор. этил	$a = 1.993$	Уксусн. эфир	$a = 1.981$
Эфир	„ 1.996	Уксусн. метил. эфир	„ 1.999
Бензол	„ 1.996	Хлороформ	„ 2.001
Муравьин. эфир	„ 1.995		

Взяв числа Рамзая для температуры абсолютного кипения, а для расширения диэтиламина числа Удеманса, они получили для эфира $a = 1.952$, для бензола $a = 1.957$, для диэтиламина $a = 1.947$. Ясно, что разность в a находится в пределах возможных ошибок опыта.[1] Масса других измерений утвердила это данное. Отсюда Торпе и Рюккер выводят, что если для газов

$$V_t = V_0 \frac{T}{273},$$

то для жидкостей с таким же почти приближением:

$$V_t = V_0 \frac{2T_1 - 273}{2T_1 - T},$$

а температура абсолютного кипения:

$$T_1 = \frac{TV_t - 273}{1.995\,(V_t - 1)}.$$ [2]

---

[1] По случайности, мне помогающей, между жидкостями, о которых говорят Торпе и Рюккер, есть и эфир, на который так резко указывает г. Авенариус. Есть также и диэтиламин, и хлористый этил.

[2] Отсюда ясно, что зная T_1 температуру абсолютного кипения, знаем зависимость V от t, т. е. что она выражается одною постоянною, как я и утверждаю. Это значит, что модуль расширения k и температура абсолютного кипения t_1 друг друга определяют, а именно стоят в такой простой зависимости

$$at_1 = \frac{1}{k} - \frac{1}{a},$$

где k есть модуль расширения жидкости, а a — коэфициент расширения паров и газов, a—величина постоянная для всех жидкостей и близкая к 2.

Вычисленные по этой формуле значения T_1 для хлористого этила, эфира, бензола и муравьиного эфира отличаются от наблюденных только на доли градуса, для других тел, менее изученных, разности вычисления и опыта доходят до $3°\frac{1}{2}$. Поэтому авторы полагают, что, пользуясь обобщениями, сделанными Вандер-Ваальсом и мною, можно впредь рассчитывать — по измерению расширения — температуру абсолютного кипения. Это истинный успех в деле изучения жидкостей.

Выходит, что дальнейшие исследования над явлением расширения жидкостей и над температурами абсолютного кипения, в противность утверждаемому г. Авенариусом, быть может пойдут именно по пути, по которому находится мое исследование над расширением жидкостей. Так можно думать из тех неожиданно простых и изящных результатов, какие уже получены Торпе и Рюккером. С своей стороны я повторяю еще раз: действительность дает и будет давать для жидкостей отступления от формулы:

$$V=\frac{1}{1-kt};$$

но и газы дают отступления от формулы $V=1+at$, однако простота, общность и приближенность первой из них дает надежду на то, что при ее помощи теория жидкостей подвинется вперед, подобно тому, как теория газов обосновалась на второй формуле. Полною же формулою для расширения жидкостей я назову только ту, которая даст, при разложении в строку V по t, именно первое приближение $V=(1-kt)^{-1}$, а с другими членами строки выразит и то, что наблюдено уже для воды, для эфира, как и для ртути и т. д., словом *для всех жидкостей, расширяющихся под влиянием внутренних сил, им свойственных*, помимо влияния внешнего давления, каково—отвечающее температурам абсолютного кипения. Наблюдения над расширением под этим и вообще под давлением имеют свое значение для механики жидкостей, но уже особое—новое. Пока расширение от теплоты само по себе не будет выяснено — а затем, пока не установится твердое отношение между сжимаемостью и температурою жидкостей, нельзя ждать уяснения вопроса о расширении из рассмотрения случая расширения, изучаемого в киевской физической лаборатории. На это я уже указал в выноске на стр. 9 моей первой статьи и рад тому, что статья г. Авенариуса дала мне возможность еще несколько более развить эту тему.

1884. Тут есть некоторый задор, но он
был вызван, сам я не задевал, но
когда меня заденут, стараюсь не
спустить.

133 Еще о расширении жидкостей (ответ Авенариусу), Там же, 1884.

Журнал Русск. физ.-хим. общ., т. XVI, физ. отд., 1884 г., стр. 475—492.

ЕЩЕ О РАСШИРЕНИИ ЖИДКОСТЕЙ

(Ответ профессору Авенариусу)

В первой книжке Ж.Р.Ф.-Х.О. (1884 г.) напечатана моя статья о расширении жидкостей. Найдя способы сделать очевидным его однообразие, я пытаюсь приложить для его выражения формулу,

$$v=(1-kt)^{-1},$$

как первое приближение к истине, не претендуя ни на новость приема, ни на его абсолютность, что и видно из того, что разбираю отступления реальных жидкостей от приведенной формулы (например при приближении к температуре кипения), уподобляя их отступлениям реальных газов от свойства идеального газа.

В четвертом выпуске того же журнала г. Авенариус с первых строк нападает на меня за то, что я не рассмотрел расширения 5 жидкостей, изученных его лабораториею (хотя эти жидкости изучались при условиях, не отвечающих тем, при которых я считаю полезным сравнивать расширения, и хотя и взял до 50 примеров от лучших наблюдателей), а потом разбирает точную применимость к ним „общего закона", взятого им от Ватерстона. Мне бы не следовало отвечать г. Авенариусу, так как моих доводов он не трогал, своих не приводил в доказательство однообразия явлений расширения и много придал веса числам своих же наблюдений над одною жидкостью. Но я считал полезным уяснить то, что осталось неясным моему оппоненту, а именно: 1) различие в расширении жидкостей под большими внешними давлениями от расширения под влиянием одних внутренних сил, 2) невозможность строгого и общего закона расширения жидкостей, охватывающего все здесь возможные случаи, так как нет еще полных опытных сведений об изменении расширения от давления, и 3) непригодность (по сложности условий) выставленного примера (эфир под давлением в 40 атм.) для целей первоначального изучения общности расширения жидкостей. Преимущественно для этого разъяснения я написал с своей стороны

ответную статью, помещенную в 5-м выпуске (стр. 282[1]). Ныне г. Авенариус в „Известиях Киевского университета" и в 7-м выпуске „Ж.Р.Ф.-Х.О." (стр. 400) опять мне возражает, и опять бы не следовало мне отвечать на его статью по причинам, не только тем же, как прежде, но еще и по многим другим, а именно:

1) Г. Авенариус отвечает не на все, а только на два-три моих замечания.

2) Опять г. Авенариус не ясно видит разность расширения жидкости под некоторым значительным давлением от расширения свободной жидкости.

3) Опять обычные, достовернейшие данные для расширения жидкостей г. Авенариус проходит молчанием и говорит лишь о своих определениях.

4) В промахах своей первой статьи, указанных ему мною, г. Авенариус не сознается,[2] а парирует их, указывая промах моей, не первой основной, а второй, ему ответной, статьи.[3]

5) Опять г. Авенариус, несмотря на спокойный мой ответ ему, пишет свой—в явном раздражении и тоном (что видно из дальнейшего), стремящимся свести дело научного разноречия на такое поле, на которое я не согласен спускаться.

6) Г. Авенариус ставит мне в упрек даже длинноту моего ему ответа.[4]

7) Г. Авенариус печатает свою вторую ответную заметку в Киевских университетских известиях,[5] где не были напечатаны ни мои две, ни его первая статья, что лишает возможности читателей сопоставить мнения[6] и сделать свой вывод.

8) Г. Авенариус в самом начале статьи делает ссылку на Де-Геена, конечно желая внушить, что я упустил кое-что из вида, а между тем в моей первой статье (стр. 9) не только указан, но и разобран вывод Де-Геена и он сам (Journ. of the

---

[1] Предыдущая статья этого тома из Ж.Р.Ф.-Х.О., т. XVI, физ. отд., стр. 282—291 (1884) (*В. К.*)

[2] Напр. уравнение $V=(1-kt)^{-1}$ выходило у г. Авенариуса уравнением прямой.

[3] *Да, я ошибочно сказал, что в уравнении* $v=a+b\lg(T-t)$ три постоянных, их две только, потому что обе части можно, напр., разделить на a. Но, считаю надобным прибавить, что смысл той части моей статьи, где это написано, останется тот же, когда вместо трех счесть два. А именно на стр. 286, выкинув из напечатанного счет постоянных, следует остальное сохранить, как было.

[4] Г. Авенариус претендует на длинноту моего ответа, но ведь я с таким же правом могу претендовать на краткость ответа г. Авенариуса.

[5] Заглавие статьи, напечатанной в Киевских университетских известиях, г. Авенариус сопровождает выноскою, голословно обвиняющею редакцию журнала Русского физико-химического общества в затягивании печатания. Следовало бы дать факты. Замечательно окончание этой выноски, выпущенной автором при посылке статьи в „Ж.Р.Ф.-Х.О.". Г. Авенариус предчувствует, что „в конце года" его статья „потеряет большую часть своего значения".

[6] Для устранения такого неудобства этот свой ответ я прошу напечатать в „Известиях Киевского университета".

University of Edinburgh,
February 1884.

The Senatus Academicus of the University of Edinburgh,

do themselves the honour of inviting

Professor Dmitry Mendeleieff

to receive the Honorary Degree of Doctor of Laws, in Edinburgh, on the 17th April 1884, at the Festival of the Tercentenary of the Foundation of the University.

In name and by authority of the Senatus Academicus.

A. Grant Principal.

An immediate answer is requested, addressed to

"The Secretary, University, Edinburgh."

Приглашение Эдинбургского Университета на празднества для получения почетного звания доктора наук Эдинбургского Университета. 17/IV 1884 г.

Chemical Society, 1884, p. 408) ничего не возражает ни противу формулы $v=(1-kt,)^{-1}$ ни против моих замечаний на его формулу.

9) Г. Авенариус говорит о том, что я написал статью против него „лично", но не против сделанных им мне возражений, тогда как я *отвечал* на *все* семь его возражений и замечаний и всю полемику начал он, я лишь давал ответ.

10) Г. Авенариус настаивает на том, что термин—температура абсолютного кипения — его термин, потому что он дал его на варшавском съезде (происходившем в 1876 г.), а между тем я уже указал во второй статье, что в 1861 г. (Liebig's Annalen, т. 119, стр. 11) я писал „absolute Siedepunkt", т. е. именно этот термин, — да притом г. Авенариус напрасно уверяет, что я „удивляюсь", почему ныне г. Авенариус применяет этот термин, тогда как я только радуюсь тому, что мой термин принят оппонентом, помимо его желания цитировать мое исследование и при требовании, чтобы я его исследования непременно разбирал (стр. 283, 284).

11) Г. Авенариус даже острит над тем, что меня сделали почетным доктором эдинбургского университета, пишет, что это „не гарантирует верности формулы", мною предложенной, забывая, что читатели „Известий киевского университета" не знают, по какому поводу и для чего упоминаю я об этом, для меня навсегда почетном избрании, на стр. 284 моего ответа г. Авенариусу.[1]

12) Г. Авенариус пишет в первой статье (стр. 244), что для жидкостей, у которых постоянные b [в формуле $v=a+$ $+b\log(T-t)$] одинаковы, формула $v=(1-kt)^{-1}$ (или, выражаясь словами г. Авенариуса: „закон, проводимый" мною) „будет более или менее удовлетворяться", на что я ему заметил, что этот вывод не верен, что эту путаницу (стр. 286) мне распутывать не хочется, а теперь, переменяя выражения, г. Авенариус пишет, что он говорил о каком-то другом законе, будто бы „упомянутом"

---

[1] Напомню: г. Авенариус претендует (стр. 242) на то, что я умалчиваю о нем. Защищаясь, я говорю, что упоминаю о Ватерстоне, и статьи же г. Авенариуса в отношении закона расширения следуют за Ватерстоном, как за образцом. Затем прибавляю, что ведь в своей статье, касающейся температуры абсолютного кипения, г. Авенариус не цитировал же меня, хотя я участвовал в истории сложения этого понятия. Так как о себе говорить можно пристрастно, то я свое участие в деле изучения температуры абсолютного кипения доказываю тем, что в Эдинбурге шотландские ученые это так-то и тогда-то напечатали. Прибавлю здесь, что статью свою (стр. 282) я писал только что возвратившись из Эдинбурга, и под живым впечатлением у меня вырвалось воспоминание о нем, хорошо пристегнутое к делу, потому что в немногих строках — эдинбургских ученых, относящихся ко мне, по поводу возведения меня в степень доктора, констатируется мое участие в деле изучения температуры абсолютного кипения, хотя я дал лишь немногие числа, устанавливая понятия, до тех пор неясные еще, а ныне всеми принятые, в том числе и г. Авенариусом.

мною („закон пропорциональности температур двух жидкостей, при которых они занимают одинакие объемы", стр. 402), что составляет новую очевидную путаницу, так как для двух жидкостей, у которых значения постоянной b одинаковы — все же не будет верна формула $v=(1-kt)^{-1}$, и так как для жидкостей, расширяющихся по $v=e^{kt}$, будет справедливо то, что Авенариус (стр. 402) называет „законом пропорциональности температур двух жидкостей, при которых они занимают равные объемы".

13) Продолжая далее, г. Авенариус уже переделывает не свое выражение, а мое, а именно приписывает мне, что я выразился о трудах *киевской* лаборатории над расширением жидкостей, что они „не дали ничего нового", и кончает фразу вопросом: „разве это не ново?". Припомню, что эта статья г. Авенариуса напечатана им в трудах *киевского* университета, где не была помещена моя статья, и, конечно, всякий поверил профессору *киевского же* университета, а между тем все это место статьи г. Авенариуса неверно, потому что я прямо говорю на стр. 290, что „наблюдения над расширением под давлением имеют свое значение, но уже особое — *новое*", и очевидно, что это относится к трудам киевской лаборатории, т. е. даю именно трудам киевской лаборатории титул новости.[1] Не новыми я считаю формулу (стр. 286) и теоретические соображения (стр. 284) самого г. Авенариуса, о *числах* которого прямо и особо говорю (стр. 287), что „не думаю утверждать, что они неверны". Следовательно г. Авенариус совершенно изменил мой отзыв о наблюдениях киевской лаборатории.

14) Далее г. Авенариус про мою работу, в которой я установил понятие о температуре абсолютного кипения, отзывается, как про „крупную научную ошибку", ничем не доказывая этого, а цитируя только свою статью в „Bull. de l'Acad. des Sc. de St. Pètersb.", t. X, p. 705 (в X томе „Бюллетеней" нет даже такой страницы—надо было сказать „Mélanges physiques et chimiques", т. X), где столь же голословно г. Авенариус говорит о всех своих предшественниках. Затем он совершенно неосновательно, чтобы не сказать сильнее, прибавляет, что у меня „нетрудно было получить" — „отрицательную величину" коэфициента расширения, тогда как полученные мною величины для того самого эфира, с которым после меня работали Гирн и Авенариус, весьма

---

[1] Наблюдения киевской лаборатории я считаю почтенными, полезными и новыми, но необходимо прибавить, что это не относится к понятиям, теоретическим приемам и выводам г. Авенариуса, хотя он из той же лаборатории. Укажу пример из истории, который осветит дело: Мунке довольно хорошо для своего времени наблюдал расширение жидкостей и многое у него ново, но он очень худо обработал данные, выводил из них следствия—невероятные, проверка более точными методами показала, что эти следствия неверны, и его работы — *забыты*.

близки к числам обоих названных наблюдателей.[1] Надо заметить еще, что я сам пишу (стр. 287), что доверяю своим числам менее, чем числам Гирна, как позднейшим и полученным с большими массами вещества, и по усовершенствованному способу, приемам которого в сущности подражал г. Авенариус в организации своих опытов (потому что действовал, как и Гирн, при большом *постоянном* давлении); но точности Гирна не мог достичь, как он, конечно, и сам видит. Я не хочу соперничать с г. Авенариусом в тоне, но выставляю на вид вышеупомянутый его отзыв об опытах того, с кем он диспутирует, кто предшествует ему на шестнадцать лет в обработке интересного и еще до сих пор незаконченного вопроса „о расширении жидкостей при температурах выше их кипения", и тому, кто показывает опытным путем, что, приближаясь к абсолютной температуре, коэфициент расширения изученных жидкостей растет до того, что превосходит тот, который свойствен газам, как это и подтвердили все те, кто работал после меня над этим предметом.

15) Г. Авенариус голословно говорит о том, что „не существует никакого соответствия" между данными его опытов и расширением по формуле $v=(1-kt)^{-1}$ (хотя явное „соответствие" существует, как я это далее и показываю), и выставляет, что я „на это" возражал ему, что́ совершенно не отвечает истинному положению диспута, так как, говоря об числах его опытов, я только говорил сперва о том (стр. 287), что числа г. Авенариуса несогласны с числами других исследователей, а потом (стр. 288), что условия его опытов не позволяют их применять для испытания той формулы расширения, которая назначается для случая расширения под влиянием одних внутренних сил; согласие же или несогласие его опыта с указанной формулой я вовсе не рассматривал (но далее буду).

---

[1] В 1861 г., работая в Гейдельберге в своей собственной миниатюрной лаборатории, я вывел из 9 определений (Lieb. Ann., т. 109, p. 10) 4 данных для расширения эфира, которые все приведены во второй строке таблицы, здесь помещаемой, где для сравнения приведены и числа, выводимые из позднейших определений Гирна и Авенариуса; во всех объемах при 0° = 1.

Температура	78°.2	93°.8	131°.2	157°.0
Опред. Менделеева . . (1861)	1.1508	1.2091	1.3150	1.4235
„ Гирна . . . . (1867)	1.1305	1.1993	(до 120°)	—
„ Авенариуса . . (1877)	1.131	1.186	1.296	1.434

Мои определения, как ясно описано в оригинале и объяснено в примере (1. с. pp. 6 и 7), все исправлены так, что относятся к давлению в 1 атмосферу. Данные Гирна относятся к давлению, почти в 15 раз (11.25 м ртути) большему, а числа Авенариуса почти к 40 атмосферам. Но и при этом разность моих данных от позднейших и лучших данных Гирна невелика, при 78° = 2%, при 100° = 1% начального объема. Прошу теперь прочесть, что пишет г. Авенариус об моих определениях на страницах этого журнала. Присовокуплю, что числа Гирна меньше моих, как и следует ждать, потому что сжимаемость эфира возрастает с температурою.

16) Г. Авенариус делает элементарную ошибку, когда сравнивает свое число (1.184) для объема при 100° с числом Гирна (1.1997), потому что это последнее поправляет на разность давлений, а число при 0° (=1 объему) не поправляет. А от этого упущения результат явно меняется (см. 18).

17) Г. Авенариус говорит, не цитируя источников и не упоминая годы, что числа Авенариуса проверяются числами Гирна, тогда как данные этого последнего предшествуют данным Авенариуса на 10 лет и г. Авенариус мог пользоваться, публикуя (1877) свое исследование, Гирном (1867).

18) Г. Авенариус производил определения расширения эфира при давлении 38.4 атм. (по Рамзаю давление эфира при температуре абсолютного кипения = 40 атм.), а Гирн при давлении 11.25 м ртутного столба (Ann. ch. phys., 4 serie, t. X, 39) и г. Авенариус опять делает элементарную ошибку, вычитая одно число из другого, потому что при своей поправке принимает разность давлений = 27.15 атм., а между тем говорит: „итак, проверка наших наблюдений существует".

19) Г. Авенариус, делая приведение объема, наблюденного Коппом, к давлению в 38.4 атм., не только сперва (июнь) не исправляет объема при 0° (а это здесь уже очень важно и существенно изменяет результат), но и приходит к тому, что получает из данного для 25° значение k сперва = 0.00128, потом k = 0.00148, тогда как k = 0.00154, когда давление = 1 атм., т. е. доказывает противное тому, что могло бы служить в его пользу и прямо доказывает то самое, что мною ему указано: определение расширения при значительных давлениях не должно смешивать с определением его при нулевом или малом давлении. При том, если приведение сделать как следует и для того воспользоваться не одними числами Амага, а также и числами Грасси, то получится совершенно иной численный результат, чем вышел у г. Авенариуса, потому что сжимаемость эфира при 0° (0.000121) отличается от сжимаемости при 14° (0.000146) очень немного, и та разность от данных Коппа и Пьерра, которую я показал в определениях Авенариуса, сохранится, указывая или неточность определений г. Авенариуса, или неприложимость его формулы к точному выражению расширения, о чем я и писал на стр. 288. Между тем, г. Авенариус, делая свою неверную поправку, так повертывает ход изложения, что выходит как будто бы, что он так и „указал", и я, будто бы, что-то не понял.

20) Г. Авенариус дал опять (см. апрель, стр. 244) столбцы чисел для сравнения своих опытов с расчетом по формуле $v=(1-kt)^{-1}$, но числа по ней различны теперь от прежних, да и числа, напечатанные в „Киевских известиях" (июнь), различны от тех, которые напечатаны в „Ж.Р.Ф.-Х.О." (октябрь), а между тем над всеми тремя написано „вычисленные по формуле

Менделеева", я же дал (Ж.Р.Ф.-Х.О., 1884, хим. отд., стр. 8) только одну формулу для вычисления расширения эфира:

$$v = (1 - 0.00154t)^{-1}.$$

Почему здесь извращение — разъяснять излишне (потому что отчасти ясно и из сказанного в предшествующих пунктах), достаточно сказать, что только числа, помещенные Авенариусом на стр. 244 „Ж.Р.Ф.-Х.О.", отвечают моей формуле для расширения эфира, числа же, данные в „Известиях киевского университета" и на стр. 406 „Ж.Р.Ф.-Х.О.", те и другие не отвечают заглавию, в котором стоит моя фамилия. Насколько же велики различия, допущенные г. Авенариусом в столбцах, носящих мою фамилию, видно из того, что при 187°.8 дан им в апреле 1884 г. объем 140.7, в июне 131.65, в октябре 138.49.

21) Г. Авенариус приходит к заключению, что формула $v = (1 - kt)^{-1}$ „*совсем не* соответствует *общему* виду расширения жидкостей", хотя он рассматривает только *одну* жидкость и сличает формулу только со *своими* наблюдениями и хотя в первой своей статье я показываю, как эта формула приложима к 50 жидкостям, изученным многими исследователями, по проверенным способам.

22) Г. Авенариус все время забывает, что формулу $v = (1 - kt)^{-1}$ я „провожу" как первое приближение.

23) Г. Авенариус опять, как в своих прежних статьях, доводит и требует, чтобы это делалось также и мною, дело изучения основных свойств жидкостей до той температуры абсолютного кипения, при которой жидкости даже не существуют, что: a) не только недостойно подражания, но и не обещает успеха, подобно тому, как изучение первоначальных общих свойств газов не имело бы успеха, если бы сразу обратились к выяснению свойств насыщенных паров, и если бы все исследования производились бы лишь при упругости, насыщению свойственной, b) прямо противоречит основной, мною приводимой мысли (которую г. Авенариус не опровергает ничем) — об идеальной жидкости, а между тем, ведь, г. Авенариус пишет противу моих выводов, c) приводит даже к той логической несообразности, которая состоит в желании отыскать свойства жидкости при условии полной невозможности ее существования, и d) очевидно должно быть оставлено, как предложение, совершенно лишенное какого бы то ни было серьезного значения тем более, что изучение расширения под „критическим давлением" вводит то новое усложнение, что у всякой жидкости будет свое особое давление и что такие жидкости, как воду и ртуть, надо пока отказаться вовсе изучать по способу Авенариуса.

24) Г. Авенариус совершенно упускает из виду, что объем жидкости (как и всякого другого тела, яснее всего газа) есть *еще не известная* функция *двух независимых* переменных: тем-

пературы и давления, а потому: a) если дело идет об изучении, как Авенариус выражается, „общего закона расширения" (подразумевается — от нагревания), другую переменную (т. е. давление) должно сохранять постоянною во всех случаях,[1] т. е. изучать расширение не при давлении, свойственном температуре абсолютного кипения (как требует и делает г. Авенариус), потому что и она, и ей отвечающее давление у различных жидкостей весьма различны; b) проверку формулы $v=(1-kt)^{-1}$, данной для случая давления = 1 атм., нельзя производить над случаем, наблюденным или приведенным (мы видели ошибочно) к 40 атм. давления; c) уж если желать делать поверку и приведение[2] к равным давлениям, то следовало данные г. Авенариуса привести к случаю атмосферного давления, а обратное, что сделал г. Авенариус, никак делать не следовало. Все это я говорил уже в сущности на стр. 290,[3] только тогда имел в виду, что для уяснения г. Авенариусу достаточно намека о том, что он упустил из виду, а так как он продолжает упускать из вида основные математические и физические понятия, то теперь с пояснением — ставлю их на вид, чего не желал и что, признаюсь, делать мне вовсе неприятно.

Каждого отдельного из этих пунктов достаточно для того, чтобы иметь полное право оставить без внимания статью г. Авенариуса, что я, однако, решаюсь не сделать, отвечая с целью — дать вслед за сим, по мере сил, пример способов, которые должно применять в научном диспуте для разъяснения истины, тогда как приемы моего оппонента должны затемнять ее посторонними и поспешными соображениями. Правильное понятие о научном диспуте внушается уважением не только к самой истине, но и к людям, посвящающим свое время на отыскание, хоть малой, ее доли. Без понятия об условиях научного диспута — он не только бесполезен, даже вредит течению мыслей, направленных к сознательному разъяснению истины. По этим причинам я вслед за сим рассмотрю подробнее численный пример, около которого все время вращаются соображения моего оппонента, и сделаю несколько общих замечаний о формулах, применяемых мною и моим оппонентом для выражения расширения жидкостей. Лично меня, конечно, неприятно трогает тон статей моего оппонента, но я достаточно опытен в деле науки, чтобы знать, как должно защищать истину, и пишу ответ лишь в этом желании, а потому прежде всего напоминаю: лучшие, достовернейшие и проверенные наблюдения над расшире-

---

[1] Все так и поступают, в том числе и Гирн (изучил 6 жидкостей, давление 11.25 м ртути).

[2] Пришлось бы эксполировать, но и ныне, делая приведения, г. Авенариус эксполирует, например делая поправку на сжимаемость при 180°, а у Амага есть данные для эфира только до 99°, и то во многом довольно сомнительные.

[3] Ж.Р.Ф.-Х.О., т. XVI, 1884 г. (*В. К.*).

нием разнообразнейших жидкостей показывают, что оно изменяется столь однообразно, что такая простая формула, как

$$v = (1 - kt)^{-1}, \quad \text{I}$$

дает лишь малые уклонения положительного [1] и отрицательного [2] значения, а потому она применима как первое приближение для выражения общности в расширении жидкостей. Вот в немногих словах — то, что я утверждаю как истину, видоизмененное выражение которой может быть формулировано еще следующими словами: идеальные жидкости под влиянием своих внутренних сил расширяются по закону I, а реальные уклоняются в обе стороны от него, подобно тому, как идеальные газы расширяются по закону $v = 1 + at$, а реальные с уклонением от идеального выражения однообразия их расширения.

Г. Авенариус указывает на то, что данная мною формула для расширения эфира не выражает его расширения, наблюденного г. Авенариусом от 0° до 188°. Оставим в стороне то обстоятельство, что эфир не есть идеальная жидкость, а потому расширяется по формуле I с уклонением от нее, и постараемся забыть, что формула его расширения приведена мною (1. с., стр. 8) именно для демонстрации существования этих уклонений. Не станем также напоминать и вновь доказывать, что определения г. Авенариуса (для высших температур) не проверены и несогласны с несомненными данными его предшественников в тех пределах температур (до 32° у Коппа, до 33° у Пьерра, до 120° у Гирна), до которых они определяли расширение эфира. Не будем обращать внимания также на то, что определения г. Авенариуса представляют разности, доходящие до 0.027 (считая объем при 0° за 1) от той формулы Ватерстона:

$$v = a + b \log (T - t), \quad \text{II}$$

которую он считает за точное выражение действительности (при 187°.8 опыт дал 1.973 объема, а формула II 1.945.8, разность = 0.0272). Оставляя все это в стороне, сличим прямо данные опыта г. Авенариуса (Melanges ph. ch., S.-Petersb., т. X, стр. 703) с числами по формуле

$$v = (1 - 0.00154t)^{-1},$$

данной мною для эфира (Ж.Р.Ф.-Х.О., 1884, хим. отд., стр. 8), расширяющегося от 0° до 35° под давлением атмосферы; но ограничимся сличением до 104°, на основании того, во-первых, что уклонения от идеально жидкого состояния должны при высших температурах уже à priori сильно расти, если эфир при 190°

[1] Например у углеродистых жидкостей.
[2] Например у ртути, у серной кислоты.

становится газом, несмотря ни на какое давление,[1] во-вторых, потому что и без того мы решаемся делать сравнение при большом экстраполировании, так как моя формула для эфира найдена для температур от 0° до 35°, в-третьих, потому что ни о сжимаемости при температурах выше 100°, ни об изменении коэфициента расширения при давлениях выше 15 атм. до сих пор нет никаких, даже первоначальных сведений ни опытных, ни теоретических. В указанных пределах получаем:

При температуре	По опытам Авенариуса (40 атм.)	По формуле $v = (1-0.00151t)^{-1}$ (1 атм.)	Разность
$t = 0°$	$v = 1$	$v = 1$	
20°.2	1.027	1.032	−0.005
71°.1	1.115	1.123[1]	−0.008
79°.2	1.133	1.139	−0.006
92°.3	1.166	1.166[2]	0
104°.7	1.200	1.192	+0.008

[1] У Авенариуса (стр. 244) 1.122.
[2] У Авенариуса (стр. 244) 1.165.

Средняя арифметическая разность оказывается *отрицательною* и равною — 0.0022, а средняя вероятная ± 0.0017. Нет никакого повода думать, что точность определений г. Авенариуса превосходит эту среднюю разность, а потому в *определениях г. Авенариуса предложенная мною формула находит не опровержение, а подтверждение, тем более:* a) что моя формула охватывает в пределе точности наблюдений данные Коппа и Пьерра, а здесь испытывается при температурах, много превышающих те, которые были у названных наблюдателей, числа которых положены в основу при выводе моей формулы, b) что разности наблюдений и расчета меняют свой знак с — на + и c) что есть полное основание уже ныне признать, что *коэфициент расширения эфира меняется с переменою давления* именно в ту сторону, какая вытекает из вышеуказанного сравнения и из отрицательного знака средней арифметической разности, т. е.: *с возрастанием давления коэфициент расширения эфира уменьшается* на величину, конечно, переменную, с изменением температуры, т. е. $\frac{dv}{dt}$ есть, как и самый объем, сложная функция не только от температуры, но и от давления. Основанием для упо-

[1] Так газ, уже à priori, должен, приближаясь к снижению, представлять высшие уклонения от законов, идеальному газу свойственных, как это и видим в действительности.

мянутого сейчас заключения служит сравнение величин коэфициентов расширения эфира, выводимых из общеизвестных исследований Коппа и Гирна, потому что у первого давление = 1 атм, у второго почти 15 атмосферам. Определяя по параболическим формулам, вычисленным обоими исследователями, значения $\frac{dv}{dt}$, получаем:

Копп: $100\,000 \frac{dv}{dt} = 148 + 0.70\,t + 0.0081\,t^2$ (от 0° до 33°)

Гирн: $100\,000 \frac{dv}{dt} = 135 + 1.31\,t - 0.0103\,t^2 + 0.0001\,t^3$ (от 20° до 120°).

Разность этих коэфициентов расширений (умноженных на 100 000), отвечающая приращению давления почти на 14 атм., в тех пределах общих температур (от 20° до 30°), при которых можно применять обе формулы разом, равна:

$$\left[\frac{dv}{dt}(p=1) - \frac{dv}{dt}\ (p=15)\right] 100\,000 = 13 - 0.61\ t + 0.0184\ t^2 - 0.0001\ t^3 \ldots\ldots \text{III}$$

При 30° разность коэфициентов расширения = + 0.00008,[1] т. е. с возрастанием давления коэфициент расширения уменьшается.

Если же предположить, что коэфициент расширения с возрастанием давления для эфира уменьшается постоянно,[2] то при 40 атмосферах он будет явно меньше, чем при 1 атмосфере, а потому объемы при 40 атм. будут меньше, чем при 1 атмосфере, считая в обоих случаях объем при 0° = 1. Это так и вышло в среднем до 104°, при сличении опытов Авенариуса с моею формулою: т. е. указанное предположение может еще более уменьшить разность опыта с расчетом. Но делать на основании

---

[1] Если допустить экстраполирование от 0° до 120°, то оказывается разность при всех температурах положительною, при 0° = 0.00013, при 10° = 0.00009, при 100° = 0.00036, minimum около 20° также положительный.

[2] Это будет предположение, конечно довольно достоверное, но все же предположение, а не факт (данные Грасси и Амага — здесь мало полезны по своей малой обработанности), потому что у газов бывает и приращение, и уменьшение коэфициента расширения с увеличением давления. Вот как в „Основах химии" (4-е изд., стр. 155) я выразил это для газов: 1) расширение одного объема от 0° до 100° при давлении одной атмосферы равно для воздуха 0.368, для водорода 0.367, для углекислого газа 0.379, для бромистого водорода 0.386 (все определения Менделеева и Кэяндера); 2) для газов, более сжимаемых, чем следует по Мариоттову закону, с возрастанием давления расширение от нагревания растет; напр. при $3\frac{1}{2}$ атм. для воздуха оно = 0.371, для углекислого газа при 3 атм. 0.389, при 8 атм. 0.413; 3) для газов, менее сжимаемых, чем следует по закону Мариотта, напротив того, с возрастанием давления расширение объема от теплоты уменьшается, напр. для водорода при 1 атм. 0.367, при 8 атм. 0.366, для воздуха при $\frac{1}{4}$ атм. 0.370, для 1 атм. 0.368.

этого полный расчет, т. е. вводить поправку для приведения данных Авенариуса к 1 атм., нет никакого повода, потому что во-первых, формула III справедлива только для давления = 15 атм. и в пределе от 20° до 33°, а во-вторых, чрез расчет получатся числа менее точные, чем те, которые дали уже Копп и Пьерр.

Итак, расширение эфира, наблюденное Авенариусом, может служить лишь к подтверждению предложенной мною формулы для расширения эфира, как по виду функции, так и по численному значению определителя расширения. Ею, оказывается, можно пользоваться для экстраполирования, что очень важно было узнать.

Примечание. Вышеизложенное дает указание на такие приемы, какими можно надеяться на выработку сперва опытным путем, а потом и теоретическими заключениями полных сведений о зависимости объема жидкостей от давления и температуры, т. е. об $v = f(t, p)$. Вышеуказанные пути, равно как и изучение сжимаемости при разных (но каждый раз новых постоянных) температурах, дадут возможность определять расширение при нулевом внешнем давлении, что, по моему мнению, составляет одно из явных условий возможности обладания полнотою сведений об жидкостях, подверженных лишь внутренним своим силам. Однако не только à priori, но и по приведенным фактам, можно уже и ныне утверждать, что при переходе от атмосферного давления к нулевому расширяемость жидкостей изменится столь мало, что едва ли современными средствами можно будет уловить столь малые величины. Так, если предположим, что с уменьшением давления от 1 атм. до 0 изменение $\frac{dv}{dt}$ происходит в той же пропорциональности, как и при переходе от 1 атм. к 15, то при 0° коэфициент расширения эфира будет = 0.00148, при 1 атм., при нулевом же давлении станет = 0.00149, а столь малые его изменения едва поддаются обычным ныне измерениям, как видно из того, что при 6° по данным Коппа $\frac{dv}{dt}$ = 0.001480, а по Пьерру = 0.001513. Таким образом есть повод утверждать, что в пределах точности современных наблюдений не будет разности между расширением при нулевом давлении от расширения, наблюдаемого под давлением одной атмосферы, а потому, если формула I приложима к данным, полученным при 1 атм. давления, она наверное будет с такими же малыми отступлениями приложима к данным для нулевого давления. Считаю также полезным заметить здесь, что, по моему мнению, образовавшемуся на основании знакомства со многими разнообразными свойствами жидкостей, наибольшую простоту свойств можно ждать у жидкостей не только при нулевом внешнем давлении, но и при нулевой упругости их паров. Такое состояние мыслимо уже потому, что существует состояние сложных тел без следов разложения. Если есть низший и высший температурные пределы диссоциации, то надо думать, есть такие же пределы и для испарения, потому что оба явления параллельны. Ртуть при обыкновенной температуре нагрета еще выше низшего предела летучести и только, быть может, некоторые масла находятся при температурах ниже этого предела. Многие твердые тела несомненно также нелетучи. Высший предел равен температуре абсолютного кипения. Я думаю, что все указанные обстоятельства должно принять во внимание, изучая зависимость объема от температуры, а тем более еще при изучении зависимости от температуры и давления.

Так как формула II способна выражать расширение жидкостей, подобно формуле I, то необходимо узнать, не представляет ли II истинного и полного закона расширения, за какой нельзя признать формулу I, которая есть только первое приближение

к истинному, полному закону расширения. Пусть будет формула II неудобна для расчета, пусть она содержит два постоянных, определяемых эмпирически (в I—одно постоянное), пусть даже явятся некоторые небольшие от нее уклонения, пусть она строго приложима только при давлениях, отвечающих температуре абсолютного кипения, все же ее следует предпочесть всякой другой, если она обнимает собою всякие явления расширения и окажется приложима ко всем жидкостям. Особенно это касается воды, к которой формула I, как я и показал, неприложима, потому, как я думаю, что ее основные свойства исключительны (Ж.Р.Ф.-Х.О., 1884, стр. 7). Спрашивается: можно ли расширение воды выразить при каких-либо постоянных формулою II, хотя бы с некоторым приближением к действительности? Такой вопрос тем законнее, что формула II в виде производной $\frac{dv}{dt}$ дана Ватерстоном[1] почти тотчас после того, как он изучил расширение воды до 150°. Легко, однако, показать, что формула II столь же мало приложима к выражению расширения воды, как и формула I. Если по формуле II найти значение коэфициента расширения, т. е. $\frac{dv}{dt}$, то по нему легко определить значение постоянной T, и так как она признается за температуру абсолютного кипения, то можно иметь два признака, показывающие неприменимость: 1) взяв разные температуры для нахождения T—величина этой последней получится разная (должна получиться во всех случаях при всяких t—одна и та же T, если формула II приложима) и 2) величина T окажется такою, при которой жидкая вода еще наблюдается, а при температуре абсолютного кипения жидкости уже не должно быть. Привожу самый вывод.

Из равенства II, т. е. из:

$$v = a + b \log (T - t),$$

где a, b и T для данной жидкости постоянны, следует, что коэфициент расширения c равен

$$c = \frac{dv}{dt} = -\frac{b}{\ln 10} \cdot \frac{1}{T - t}.$$

Означая чрез B постоянную величину $= -\frac{b}{\ln 10}$, имеем:

$$c = \frac{B}{T - t}.$$

---

[1] Гипотеза (1863) Ватерстона, принятая Авенариусом (1877), $dt = A(T-t)\,dv$, а потому $v = a + b \log (T - t)$, очевидно, допускает: 1) что при T коэфициент расширения бесконечно велик, 2) что, когда t приближается к T, коэфициент расширения жидкости приближается к бесконечности, и 3) что объем v всегда представляет при T величину конечную $= a$. Эти предположения трудно допустить без особых доказательств.

Означим далее чрез c_1 и c_2 два численных, из опыта найденных, значения коэфициента расширения при двух температурах t_1 и t_2. Тогда постоянное B может быть исключено и постоянное T определено:

$$T = \frac{c_2 t_2 - c_1 t_1}{c_2 - c_1}.$$

Коэфициенты расширения воды при разных температурах хорошо известны из опыта и мы приводим их, умножив на 100000, чтобы чрез то избежать многих нулей после запятой. Числа эти даны во второй строке, а в последней значения T, вычисленные по вышеприведенной формуле:

$t =$	0°	20°	40°	60°	80°	100°
100000 $c =$	−6.5	+20.7	+39	+53	+65	+78
$T =$	15°		116°		200°	

Отсюда следует, что формула II не выражает даже с далеким приближением расширения воды, так как вычисленные на основании ее значения T оказываются не постоянными и лежащими при таких температурах, при которых вода в жидком виде еще существует.

Следовательно равенство II не может быть считаемо за общее и точное выражение расширения жидкостей, а потому и не должно быть предпочитаемо без новых доказательств более простому выражению

$$v = (1 - kt)^{-1},$$

как первому приближению для выражения общности расширения жидкостей.

Разлагая в строку, по восходящим степеням t, оба выражения получаем:

из I $$v = 1 + kt + k^2t^2 + k^3t^3 + \ldots$$

из II $$v = 1 + k_1 t + \frac{k_1}{2T} t^2 + \frac{k_1}{3T^2} t^3 + \ldots,$$

если через k_1 означим постоянное $= -\frac{b}{T(a \ln 10 + b \ln T)}$. Следовательно, первый член, содержащий t, в обоих равенствах одинаков, разность же обеих строк наступает тогда, при малых t и $\frac{t}{T}$ (строки становятся быстро сходящимися), когда $\frac{1}{2T}$ отличается много от k. Для эфира $k = 0.00154$; $\frac{1}{2T} = 0.00256$, а выше мы

видели, что к нему обе формулы почти одинаково приложимы. Так как из доказанного Торпе и Рюккером (Ж.Р.Ф.-Х.О., хим. отд., 1884, стр. 454) с большим приближением к действительности для многих жидкостей можно вывести, что

$$2T = \frac{1}{k} - 273$$

(где k есть определитель расширения, T — температура абсолютного кипения), то численное значение $\frac{1}{2T}$ будет тем ближе к k, чем меньше k, а k возрастает (см. мою первую статью, стр. 10) для жидкостей наиболее летучих, т. е. таких, которые удаляются от идеального состояния, а потому оказывается, что разность I и II будет выступать особенно ясно в тех случаях (сильно летучие жидкости, сжиженные газы при температурах, близких к T, и т. п.), для которых и заранее можно было предвидеть уклонения от равенства I. Если же определитель расширения k невелик, то обе формулы будут одинаково хорошо применимы для выражения действительного расширения вдали от температуры абсолютного кипения. Обыкновеннейшие жидкости, до сих пор изученные относительно расширения, например исследованные Торпе, имеют k меньший, чем у эфира, или ему близкий, а к эфиру, как видели выше, на основании определений Авенариуса, равенство I в пределе точности опыта приложимо, а потому оно также будет приложимо и к другим обычным жидкостям. Нося все явные признаки крайней простоты, равенство

$$v = (1 - kt)^{-1}$$

должно поэтому считаться действительно первым приближением к истинному закону расширения жидкостей, который по сих пор неизвестен и останется таким, пока будут производить мало точные определения и искать точное их выражение.

С.-Петербургский университет.
Химическая лаборатория, 16 октября 1884 года.

Журнал Русск. физ. и хим. общ., т. XXIII, вып. 5, физ. отд., 1891 г., стр. 183—219.

ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ВОДЫ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Расширение воды при перемене температуры, представляя великий научный интерес как для понимания действия теплоты на вещество, так и для множества опытных исследований, поныне не может быть считаемо ни выясненным со стороны теории, ни достаточно разработанным с опытной стороны. Из таблиц 1 и 2 видно, что в лучших из существующих определений, после введения возможных поправок,[1] встречаются различия, превосходящие, даже для обыкновенных температур, стотысячные доли,[2] тогда как точность взвешивания и определения объемов ныне может быть доводима до миллионных долей.

Появление предлагаемой статьи ранее, чем я мог приступить к новым, по возможности правильно обстановленным определениям расширения воды, объясняется тем, что собрание и обработка существующих сведений об этом предмете привели меня к довольно простому выражению:

$$S_t = 1 - \frac{(t-4)^2}{(A+t)(B-t)C}, \quad \ldots\ldots$$

---

[1] Напр., поправки возможны на величину истинного коэфициента расширения ртути, на показания ртутного термометра, на взвешивание в воздухе, на возрастание расширения сосуда при возвышении температуры и т. п. В дальнейшем изложении я останавливаюсь на некоторых из этих поправок. Я вводил некоторые из них в существующие данные многих исследователей, но полученные числа не привожу в этой статье, потому что, во-первых, желаю сохранить подлинные числа авторов, зная, что в оригинальных показаниях исследователей всегда содержится преимущественнейший интерес, а во-вторых, потому что многие из такого рода поправок представляют сомнительность, если не сделаны самими исследователями. При изучении литературы вопроса приходится сожалеть, что оригинальные числа опытов (напр. кажущиеся объемы или веса воды) не приведены большинством наблюдателей. Если бы они были известны, тогда бы легче было ввести в них должные поправки и судить о мере погрешностей, свойственных приводимым числам.

[2] Так, напр., для 25° объем воды по Jolly = 1.002856, по Matthissen 1.002982. Число первое близко к показаниям Kosetti, Hagen и др., а число второе к определению Despretz.

обнимающему, с достигнутою поныне точностью, все, что известно для изменения плотности воды (S_t) от —10° до +200°.[3] Общее выражение изменения плотности воды, представляя прием для обработки опытных данных, может иметь некоторое теоретическое значение, ибо может содействовать уяснению общего закона расширения жидкостей.[4] Для всех других жидкостей, кроме воды, приращение плотности с возрастанием температуры, т. е. производная ds/dt мало изменяется, а именно или немного возрастает, или немного падает при значительных температурных изменениях, например:

	Амиловый спирт	Серная кислота (83½%)	Трехбромистый фосфор	Ртуть
$S_0 =$	0.8248	1.8525	2.92311	13.5956
$\frac{ds}{dt}$ при 0°	—0.00076	—0.00106	—0.00244	— 0.002447
„ „ 25°	—0.00077	—0.00102	—0.00245	— 0.002439
„ „ 50°	—0.00080	—0.00099	—0.00245	— 0.002431
„ „ 100°	—0.00094	—0.00092	—0.00246	— 0.002415
По данным:	Коппа (1855)	Кремерса (1863)	Торпе (1880)	Реньо

[3] Hirn в своих превосходных определениях расширения воды от 100° до 200° прямо упоминает о том, что для этих температур расширение воды выражается иначе, чем для температур низших. Kopp и большинство исследователей дают эмпирические (интерполяционные) выражения расширения воды только для малых перемен температуры, напр. от 75° до 100°, потому что напрасно искали общего выражения для всего изменения объемов от 0° до 100°. Frankenheim (Pogg. Ann. 1852, 86—453), производя большую работу полного перечисления опытных данных Пьерра, имел в виду найти общее выражение (Ausdruck des Naturgesetzes), отвечающее той „борьбе (Conflikt) между теплотою и сцеплением, которая выражается в изменении плотности воды", но также не успел найти общего алгебраического выражения для кроющейся здесь зависимости. Он кончает свой мемуар словами: „Das Problem ist noch ungelöst". Из этого видно, что уже давно и многие ученые поняли важное значение даже простого общего алгебраического выражения расширения воды при нагревании.

[4] В „Ж.Р.Ф.-Х.О." за 1884 г. (а также „Journ. of the Chemical Society", 1884) я сообщил, что расширение жидкостей *в первом приближении* (вдали от перехода в иное состояние и в пределах обычной точности определений) выражается уравнением вида:

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

и хотя с различных сторон высказывались сомнения в общности такого закона (особенно Авенариусом и Гримальди), но приводились и не менее веские доказательства его применимости (особенно Торпе и Рюккером, Крлевичем и Коноваловым), так что вопрос об общем законе расширения жидкостей должно считать лишь вступившим в первый фазис исторического развития. Так как расширение воды (Ж.Р.Ф.-Х.О. 1881, стр. 7) уже при обработке своей первой статьи я считал своеобразным и требующим особого разрешения, то ныне я полагаю, что разработка вопроса о расширении воды подвинет вперед и самое понятие об общем законе расширения жидкостей. Я надеюсь в скором времени возвратиться к этому предмету-

Тогда как для воды производная ds/dt не только меняет знак при $+4°$, но и вообще изменяется чрезвычайно быстро, даже (судя по данным Гирна, 1867) вдали от 0°, при температурах выше 100°:

	0°	25°	50°	100°	150°	200°
$10^5 \frac{ds}{dt} =$	$+6$	-25	-45	-72	-100	-120

Хотя я не желаю касаться здесь вопроса о первом приближении к общему закону расширения жидкостей, однако считаю необходимым сказать, что вид формулы I находится в некотором отношении к этому предмету, как видно из указания того пути, каким я пришел к виду вышеуказанной формулы.

Для того чтобы получить выражение, отвечающее условию, что при 4° плотность воды принимается $=1$, в эмпирической формуле

$$S_t = a + bt + ct^2 + dt^3 + \ldots$$

необходимо было принять $a=1$, и сумму всех остальных членов ряда принять делимою на $(t-4)$. А для того чтобы ответить тому явлению, что плотность воды при 4° достигает наибольшей величины, необходимо признать делимость остальных членов еще раз на $(t-4)$, потому что тогда при $t=4$ производная равна 0.[5] А потому должно было принять:

$$S_t = 1 - (t-4)^2 \; F(t), \quad \ldots\ldots\ldots$$

где $F(t) > 0$ и < 1. Определив из совокупности существующих данных значения $F(t)$ или величины $(1 - S_t)/(t-4)^2$, я убедился, многочисленными расчетами, что $F(t)$ выражается суммою членов

---

[5] Сколько мне известно (судя по заметке в „Pogg. Ann.", 1853, 90, 628), Hassler в Америке в 1832 г. первый применил выражение вида: $S_t = S_0 - A(t-t_m) - B(t-t_m)^2$ (где t_m есть температура наибольшей плотности) для расчета плотностей воды. Его данные далеки от истины, но его способ выражения повторяется затем многими. Необходимость отбросить член с $(t-t_m)$ в первой степени и взять только со второю встречается уже у Miller'a (Philos. Transact., 1856) и повторяется у Hagen'a и Rosetti. Но эти ученые, рассчитывавшие до сих пор расширение воды по формуле $S_t = 1 - (t-t_m)^2 A + B(t-t_n)^{2+n} - C(t-t_m)^{2+m}$ и т. д., всегда брали только такие функции, в которых t входит лишь в положительных степенях, т. е. лишь в числителе, а я убедился, что подобные формулы удовлетворяют совокупности известных фактов только при большом числе членов, хотя бы взять дробные показатели, какие брали Гаген и Розетти. А если число членов выражения велико — оно теряет то значение простоты, которое одно удовлетворяет требованиям, законно предъявляемым к естественному выражению явлений природы. Притом Гаген выражал изменение удельных весов формулою вида $S_t = 1 - (t-t_m)^2 [A - B(t-t_m)^{1.6}]^2$, тогда как Розетти пришел к подобной же формуле для выражения объемов $V_t = 1 + A(t-t_m)^2 - B(t-t_m)^{2.6} + C(t-t_m)^{3.2}$, а так как $V_t S_t = 1$, то сопоставление своих выражений, как и испытание их, приводит к убеждению о неполной удовлетворительности или их обоих, или хотя одного из них.

$a + bt + ct^2 + dt^3 + \ldots$ с коэфициентами, последовательно меняющими знаки с + на — и убывающими в своей величине.[6] Это указывало на сходимость строки и на возможность выразить $F(t)$ в виде более простом, разлагающемся в быстро сходящуюся строку. Но довольствоваться ею я считал недостаточным, потому что принятие в $F(t)$ члена с t^3 и даже с t^4 еще не выражало всего явления расширения воды от —10° до +200°, даже с тою небольшою степенью точности, какая существует в современных определениях. Задавшись мыслью выразить $F(t)$ в возможно простой форме, я перепробовал многие из предлагавшихся формул и пришел к заключению о их недостаточности;[7] что же касается до формулы I, то она найдена мною на основании следующих соображений и попыток:

1) Когда я показал (см. выноску 4), что расширение всяких (кроме воды) жидкостей, в первом приближении к истине, может выражаться, подобно расширению газов, общею формулою:

$$V_t = \left(1 + \frac{k}{n} t\right)^n,$$

в которой для газов $n = +1$, а для жидкостей $n = -1$, т. е. когда для жидких тел можно принять:

$$S_t = S_0(1 - kt), \quad \ldots \ldots \ldots \quad \text{III}$$

тогда Торпе и Рюккер,[8] на основании учения Ван-дер-Ваальса вывели, что модуль расширения жидкостей k находится в тесной зависимости от температуры T_2 их абсолютного кипения, а именно

$$\frac{1}{k} = 2\,T_2 - 273. \quad \ldots \ldots \ldots \quad \text{IV}$$

---

[6] Для примера привожу одну из подобных формул, производя помножение на $(t - 4)^2$, чтобы ясно была видна переменность знаков:

$$S_t\,10^6 = 999875 + 63.606\,t - 8.185\,t^2 + 0.06228\,t^3 - 0.0006703\,t^4 + 0.000000\,8979\,t^5.$$

Выражения с $-At^6 + Bt^7$ можно считать уже достаточными для существующей в современных определениях точности, но вышеприведенное выражение с t^5 хотя хорошо удовлетворяет большей части кривой, однако для обыкновенных температур (20°—30°) встречаются отступления, превосходящие вероятные погрешности исправленных средних чисел.

[7] А именно я особенно долго останавливался на выражениях вида

$$\sqrt[3]{1/S_t} = 1 + (t - 4)^2 F_1(t),$$

где первая часть соответствует расстоянию центров частиц. Затем испытывал выразить зависимость как плотностей, так и объема воды от ее температуры, взяв дробные показатели (подобно Гагену и Розетти), пробовал применять логарифмические (как у Rankin и цепные функции и вообще, подобно Гагену и Франкенгейму, израсходовал немало времени на попытки выразить искомую зависимость какою-либо простою алгебраическою формулою с возможно ограниченным числом постоянных.

[8] Thorpe and Rücker. Journal of the Chemical Society, April, 1884, 45, 135.

Так как $F(t)$ в II в сущности сходна по своему значению с k в III, то на основании указанного соотношения я стал пробовать вместо $F(t)$ рассчитывать значения $\frac{1}{F(t)}$ или $\varphi(t)$, надеясь включить понятие о температуре абсолютного кипения воды, что и привело к виду формулы I.

2) Для полного выражения расширения воды, как жидкости, необходимо, чтобы $F(t)$ оставалась положительною дробью, меньшею единицы при всех значениях t от некоторой «критической» низкой температуры (низшей, чем -10°) T_1, при которой вода переходит в твердое состояние, несмотря на перемену условий (давления, электрического состояния и т. п.), до высшей, „критической" температуры „абсолютного кипения" T_2, при которой вода, при всевозможных условиях, обращается в пар или газ, потому что только между сими пределами T_2 и T_1 можно наблюдать удельный вес жидкой воды. Вне этих пределов $F(t)$ может приобретать мнимые значения, или становиться большею 1-цы, или делаться отрицательною. Вид I для $F(t)$ удовлетворяет этим требованиям, потому что по нему:

$$F(t)=\frac{1}{(A+t)(B-t)C}=\frac{1}{\varphi(t)},$$

и если A, B и C положительны, то при $t=-A$ или при $t=B$ получаются нулевые или мнимые значения $F(t)$, а между этими пределами будет реальною положительною дробью, если B будет более T_2 и A менее (дальше от 0°), чем T_1.

3) Известно, что воду можно охлаждать до -10° и даже много ниже без превращения ее в лед, если соблюдены известные условия, а потому A должно быть более 10. С другой стороны, Дьюар[9] показал, что температура абсолютного кипения воды лежит не ниже $+370^\circ$, поэтому B должно быть более 370. А так как в IV входит $2T_2$, то можно было полагать, что B будет выражать величину большую, чем $2T_2$, а величина A будет более $2T_1$.

4) Эти соображения теоретического свойства сводились к тому, что следовало искать значения $\varphi(t)$ для разных температур и, если соображения правильны, то $(t-4)^2/(1-S_t)$ или $\varphi(t)$ должна выразиться параболою

$$\varphi(t)=a+bt+ct^2,$$

где a и b положительны, а c отрицательно, ибо тогда $ABC=a$, $B-A=b$ и $C=c$, так как

$$(A+t)(B-t)C=ABC+(B-A)Ct-Ct^2.$$

---

[9] Dewar. Philos. Magaz., 1884 (5), 18, 210.

Сверх того при сказанных условиях $1/\varphi(t)$ или $F(t)$ должна разлагаться в сходящуюся строку с переменными знаками, какая и получается в действительности.

Взяв из достовернейших определений по возможности исправленные значения $\varphi(t)$ для температур 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70° и 80° я получил, по способу наименьших квадратов:[10]

$$\varphi(t)=125\,780+1158t-1.90t^2, \quad \ldots\ldots \quad \text{V}$$

и средняя квадратическая погрешность расчета оказалась гораздо меньшею, чем возможная погрешность опытных чисел. Полученное значение $\varphi(t)$, для окончательной проверки, я эксполировал, рассчитав по найденному выражению V значения St во всем пределе температур от —10° до +200°, и получил, что разность опыта от расчета нигде не превосходит погрешностей, которые ныне должны признать существующими в определениях плотностей воды. Полученные числа даны в табл. 3.

5) Так как эксполирование произведено вне пределов расчета (от 20° до 80° = 60°), для температурных пределов (от — 10° до 200° = 210°), слишком в три раза превосходящих взятый, и формула I оправдалась возможным согласием с опытами и так как точность существующих определений весьма неодинакова и вообще не велика, то я считал бесполезным, до появления новых более точных определений, искать, по совокупности всех современных данных, наиболее достоверное значение $\varphi(t)$ или чрез нее и S_t, потому особенно, что для обыкновенных температур (от 0° до 40°) найденные по V значения $\varphi(t)$ и S_t оказались вполне удовлетворительными. Если же принять во внимание, что параболические коэфициенты a, b и c в выражении

$$y=a+bt+ct^2,$$

выводимые из опытных данных по способу наименьших квадратов, весьма значительно изменяют свое значение[11] при существовании погрешности в исходных числах, то окажется, что ныне напрасно ждать сколько-либо точных значений для постоянных A, B и C в I формуле. По числам V формулы, оказывается, что

$$A=94.10;\ B=703.51;\ C=1.90. \quad \ldots\ldots \quad \text{VI}$$

---

[10] Во всех своих расчетах, когда требовалось прибегнуть к способу наименьших квадратов, я пользовался приемами расчета, основанными на способе П. Л. Чебышева, подробно объясненными мною в сочинении „О соединении спирта с водою". 1865, стр. 89.

[11] В исследовании гр. ф. Маркова (Записки И. Академии Наук, 1889 года) вполне изучен вопрос об изменяемости a, b и c в $y=a+bx+cx^2$, при данном пределе переменной x и при определенной погрешности переменной y. Вопрос этот поставлен и решен для частного случая в сочинении: Менделеев. „Исследование водных растворов по удельному весу". 1887, стр. 289.

Эти числа удовлетворили тому, что $A>10$ и $B>370$, и тому, что они все положительны и более 1, так что $F(t)>0$ и <1. Но только после новых, более точных определений можно будет искать истинные значения A, B и C. Для первого же приближения и особенно для обыкновенных температур[12] можно довольствоваться указанными значениями, оправданными сличением расчета с совокупностью известных данных (табл. 1, 2 и 3).

Прежде чем перейти к обозрению существующих сведений о расширении воды, считаю полезным остановиться на рассмотрении поправок и погрешностей, относящихся к данным о расширении воды. При этом важнее всего обратить внимание на влияние давления, коэфициента расширения твердых тел и способов определения температур.

Влияние давления. По совокупности прежних сведений (Реньо, Вертгейм, Грасси, Амори и др.) о сжимаемости воды от давления можно было видеть, что для нее величина μ (коэфициент сжимаемости при возрастании давления на атмосферу) с возвышением температуры от 0°—уменьшается, тогда как для всех других жидкостей μ возрастает вместе с температурой. Исследования Пальяни и Вицентини[13] показали однако, что это уменьшение идет только до температуры, близкой к 63°; а затем и для воды, как для других жидкостей, μ возрастает, а именно:

	По опыту	По формуле VII		По опыту	По формуле VII
0°	$\mu\ 10^6 = 50.3$	$\mu_t\ 10^6 = 50.5$	60°	$\mu\ 10^6 = 38.9$	$\mu_t\ 10^6 = 39.0$
10°	47.0	47.3	70°	39.0	38.9
20°	44.5	44.6	80°	39.6	39.3
30°	42.5	42.4	90°	40.2	40.2
40°	40.9	40.7	100°	41.0	41.7
50°	39.7	39.6			

[12] Если бы дело шло о небольшом промежутке температур, например от 0° до 40°, то в пределах возможных здесь погрешностей (см. табл. 2 и 3) было бы совершенно достаточно ограничиться прямолинейным выражением $\varsigma(t)$. Тогда

$$S_t = 1 - \frac{(t-4)^2}{A+Bt}.$$

Подобное этому выражение, с тем различием, что в числитель входит $(t-4)$ в степени большей 2-х и меньшей 3-х, оказывается достаточным для всей шкалы расширения, но тогда получаются большие затруднения в расчетах и, в сущности, вводится три постоянных, как и в I формуле. Выражение же вида:

$$S_t = 1 - \frac{(t-4)^2}{A+Bt} \cdot t$$

оказывается неудовлетворительным.

[13] Pagliani e Vicentini. Их исследование, к сожалению, я не имел в подлиннике, а знаю только по реферату, помещенному в „Wiedeman's Beiblätter", 1884.

Чтобы воспользоваться опытными данными для температур выше 100°, я выразил изменение μ параболою:

$$\mu = 10^{-6}(50.49 - 0.348t + 0.0026t^2) \ldots \qquad \text{VII}$$

Так как величина μ составляет несколько стотысячных объема, то очевидно, что при определении плотностей воды (равно как и всяких иных жидкостей) даже при обыкновенных атмосферных давлениях невозможно иметь результатов, согласных до миллионных долей, если (как это обыкновенно делают) не обращать внимания на сжимаемость и на давление. Если допустим, например, что наблюдатель определил для воды при 100° объем 1.043212, работая при давлении в 1 атм., то другой раз, когда давление будет меньшим на $^1/_{10}$ атм., он должен получить 1.043212·1.0000042 или 1.043216, если точность определений простирается до миллионных долей. Особенно же велико влияние сжимаемости при определении плотностей или объемов воды выше 100°, потому что тогда неизбежно необходимо иметь значительные давления. Сорби и мною[14] сделаны были в этом отношении первые, так сказать, разведочные определения, показавшие, что выше 100° расширение воды растет совершенно так же, как при температурах низших. Гирн[15] сделал затем точные определения величины изменения объема воды при нагревании от 100° до 200°, оставляя все время воду под давлением около 15 атм., причем оказалось, что, принимая объем при

---

[14] Sorby (Phylosoph. Magaz., 1859, 18, 81) сделал свои определения в цилиндрической запаянной трубке и сличил объемы воды и некоторых соляных растворов. Его данные относятся к давлениям p, свойственным воде при указанных температурах

t=120°	140°	160°	180°	200°
p=1.96	3.57	6.12	9.93	15.38 атм.
V=1.05988	1.0796	1.10186	1.12676	1.1543

Судя по способам наблюдения, точность едва ли превосходит ±0.005.

Не зная об определениях Сорби, я произвел в 1860 г. с водой, эфиром и спиртом определения расширения выше температуры кипения (Менделеев. Liebig's Ann., 119, 1). Опыты мои, как и Сорби, назначались только для предварительного знакомства с явлением, и их погрешность еще более, чем у Сорби, а именно около±0.01. Для воды сделано определение для трех температур и из данных можно вывести:

для 120° V=1.07; для 140° 1.09 и для 160° 1.11.

Объемы приведены к давлению p = 1 атм. По отношению к более точным определениям Гирна, данные Сорби и мои несравненно менее точны, а потому и не приняты далее в соображение. Это была первая рекогносцировка в область неизвестного.

[15] Hirn. Annales de chimie et phys., 1867 (4), 10, 32. Способы определения и размеры взятых сосудов гарантируют значительную точность данных Гирна, которые, однако, судя по способам расчета поправок, особенно же коэфициента расширения сосуда, содержат погрешность, едва ли меньшую чем ± 0.0005

$4^\circ = 1$, и при 100° принимая, как следует из определений Депре, $V_t = 1.04315$:

при	120°	140°	160°	180°	200°
$V_t =$	1.05992	1.07949	1.10149	1.12678	1.15777

Чтобы сделать эти числа сравнимыми с остальными данными, относящимися к давлению в 1 атм., необходимо их умножить на $(1 + \mu_t \cdot 14)$, потому что объемы наблюдались при 15 атм.[16] Такая редукция требует знать μ_t при температурах от 100° до 200°. Прямых определений этого рода доныне нет, а потому приходится эксполировать VII-ую формулу. Она дает при указанных температурах:

$10^5 \cdot \mu_t =$	46.17	52.73	61.37	73.09	81.89

А потому приведенные к давлению, равному 1 атм., числа Гирна для объемов воды суть:

$V_t = 1.06000$	1.08020	1.10244	1.12793	1.15914

Отсюда определяем плотность при давлении = 1 атм.:

$S_t = 0.94286$	0.92568	0.90708	0.88658	0.86271

Сколь бы ни были согласны между собою (т. е. при повторении опыта) отдельные числа Гирна, все же в них должны существовать погрешности, которых нельзя устранить, но которые не должно упускать из вида. Так, напр., расширение своего медного сосуда Гирн определял между 22° и 101°.78, пользуясь водою и числами изменения ее объемов, данными Депре (табл. 1). Числа эти, хотя отвечают одним из лучших определений, заведомо содержат некоторую погрешность, особенно около 20° (табл. 1), а потому на основании их нельзя получить верного коэфициента расширения медного сосуда.[17] По опреде-

---

[16] В мемуаре Гирна (l. c.) на стр. 39 упоминается, что в открытом столбе ртути высота была в 11.25 м, а на стр. 48 сказано, что среднее давление было равно 11.5 м ртути. Принимая первое показание и прикладывая давление атмосферы, получим 15.8 атм., а считая высоту 11.5 м за выражение полного давления, получим, что оно было = 15.1 атм.

[17] Однако вода представляет жидкость наиболее удобную для определения коэфициента расширения сосудов и если сведения о расширении воды будут совершенны, можно предпочитать воду всем другим жидкостям, особенно для определения расширения стеклянных сосудов при невысоких температурах, потому что при них вода слабо изменяет свой объем. Следующий простой способ, давно мною применяемый, дает очень быстрые и согласные числа по отношению к коэфициентам расширения стекла при температурах, близких к 0°: сосуд наполняется водою при 0° до черты, затем осторожно нагревается, сперва уровень падает, потом при некоторой температуре t опять достигает до исходной черты. Определение t дает k. Очевидно, что объем сосуда при 0° и при t равен объему воды V_0 и V_t при этих температурах, а потому отношение $V_t / V_0 = 1 + kt$. Таким образом, при помощи проверенного термометра можно быстро определить расширение сосудов, и относительные показания, получаемые этим способом, имеют значительную точность. Особенную же пользу может оказать этот прием при изучении ареометров.

лению Гирна получился коэфициент кубического расширения 0.00005024, который и был применен для расчета. Но для меди определения Физо дают 0.00005034 для 40°, а для 50° уже 0.00005094, показывая быстрое возрастание с температурою, что вытекает также из определений Дюлонга и Пти, показавших, что линейное расширение от 0° до 100° = 0.00001718, а от 0° до 300° = 0.00001883, откуда можно думать, что если средний коэфициент кубического расширения меди для 0°—100° = 0.000051, то для 100—200° он уже 0.000056. Вообще коэфициент расширения меди возрастает с температурою. Гирн его принял постоянным и следовательно чрез то ввел погрешность, доходящую до 0.000005, а такая погрешность при t от 100° до 200° влечет за собою в объемах воды погрешность не меньшую, чем 0.0005. А так как редукция от 15 атм. к 1 атм. произведена нами на основании экстраполирования, и весьма вероятно, что истинная сжимаемость воды между 100° и 200° гораздо более нами принятой,[18] а эта редукция изменила тысячные доли объемов, то должно думать, что выше найденные плотности воды содержат в себе погрешность не меньшую, чем в десятитысячных долях, а быть может, что она достигает и тысячных долей плотности. После этой оговорки можно сопоставить найденные плотности с вычисленными по формуле I, принимая вышеуказанные значения постоянных A, B и C. Приводим это сличение:

	100°	140°	160°	180°	200°
По опытам Гирна S_t =	0.9429	0.9257	0.9071	0.8866	0.8627
По формуле I =	0.9433	0.9262	0.9073	0.8864	0.8635
Разность	−0.0004	−0.0005	−0.0002	+0.0002	−0.0008

Следовательно, разность между опытом и расчетом по формуле I не превосходит для температур от 100° до 200° той меры погрешностей и неточностей, которые могут существовать в определениях Гирна, отличающихся, в этой области данных, высшей степенью достигнутой точности.

По отношению к влиянию давления на плотность воды должно, между прочим, сделать следующие замечания: 1) Весьма важный вклад в дело изучения свойств воды должны внести возможно точные определения ее сжимаемости при температурах от —10° до +200°. 2) При точных определениях плотности воды (и др. жидкостей) следует определить давление и вводить на него поправку. 3) Нормальною плотностью жидкостей (как и газов) должно считать такую, которая приведена к нормаль-

[18] Pagliani показал, что для большинства исследованных жидкостей μ возрастает с температурою очень быстро; на пр. для нормального пропилового спирта при 0° μ = 0.0000086, а при 100° = 0.000158. Судя по изменению свойств воды, можно думать, что при 200° ее коэфициент сжимаемости будет примерно в два раза большим, чем при 100°.

ному давлению в 760 мм ртутного столба (при широте в 45°). 4) Для теории предмета было бы очень важно, чтобы был произведен ряд определений плотности воды от 0° до 100° и выше, при некотором определенном, большом давлении, чтобы можно было судить о виде зависимости S или V от t и p (давление), ныне же, пока истинная зависимость сего рода неизвестна, можно принимать, что:

$$S_{t,p} = \left[1 - \frac{(t-4)^2}{\varphi(t)}\right] [1 + \mu_t(p-1)],$$

если $\varphi(t)$ найдена для $p = 1$ атм. Известно, что теория теплоты (Томсон, Ван-дер-Ваальс, Тет и др.) показала вид зависимости между давлением и температурами таяния льда и наибольшей плотности воды, что Амага в отношении к сему последнему свойству показал понижение температуры наибольшей плотности по мере возвышения давления,[19] но зависимость изменения плотности от перемены давления при различных температурах хотя и может быть считаема теоретически очевидною, требует еще опытных исследований, которые укрепят те общие законы, которые управляют объемами газов и жидкостей в отношении их к переменам температур и давления.

Влияние расширения твердых тел. Для воды еще нет определений расширения, не зависящих от перемен объема других тел, напр., оболочки или вообще твердых тел, потому что способ определения высоты столбов воды различной температуры представляет практические трудности, входить в рассмотрение которых считаю здесь неуместным и преодолеть которые мне желательно, если только представится для сего какая-либо возможность. Истинные объемы воды V_t определяются из кажущихся (наблюдаемых) объемов W_t, чрез умножение[20] на изменение объема оболочки твердого тела v_t, а потому очевидно, что при всей точности измерения кажущихся объемов — результат V_t будет включать всю погрешность расширения оболочки. По отношению к расширению оболочек, несмотря на массу исследозаний, существует множество неясного, сомнительного и более или менее неправильно применяемого.

---

[19] Пользуясь VII формулою легко видеть, что при повышении давления температура наибольшей плотности понижается и что при давлении в 1000 атм. она уже будет лежать далеко ниже +4°. По этой причине, обсуждая вопросы, относящиеся к температуре наибольшей плотности воды, необходимо принимать во внимание давление. Замечу здесь, что *растворение* в воде спирта, серной кислоты, соли и т. п. также понижает температуру наибольшей плотности (равно как и температуру образования льда), т. е. действует *подобно сдавливанию*.

[20] Реньо (Relations des exper., I, 225) давно уже заметил, что складывание кажущегося объема с приращением объема сосуда влечет за собою погрешность очевидную, потому что истинное расширение равно кажущемуся, умноженному на объем сосуда.

1) Очень часто[21] для получения истинного объема V_t, к кажущему объему W_t прикладывают приращение объема сосуда или kt, следует же находить V_t из произведения $W_t \times v_t$, где $v_t = 1 + kt$. Сколь велика от этого погрешность, видно из примера. Пусть при $V_0 = 1$ видимый объем воды при 100° равен 1.040502 и коэфициент расширения стекла =0.000002705. Отсюда по общераспространенному способу заключили бы что истинный объем воды при 100° = 1.040502 + 0.002705 = 1.043207, а в действительности он равен 1.040502 × 1.002705 = 1.043316, следовательно погрешность = 0.000109, что превосходит погрешность, возможную при наблюдениях простейшими способами. Даже тогда, когда разность температуры от 0° не превосходит 20°, в миллионных долях уже ясно ощутима погрешность указываемого приема. Она уменьшается, но не исчезает, когда при определении коэфициента расширения сосуда прибегают к такому же приему, вычитая кажущееся расширение ртути из истинного.

2) Коэфициент расширения стекла и металлов, применяемых в определении плотности воды, находят обыкновенно между пределами температур от 0° до 100° и, получив среднюю величину коэфициента расширения оболочки k, считают ее постоянною во всем промежутке температур. А между тем несомненно, хотя и опровергалось не раз,[22] что коэфициент расширения стекла значительно (относительно более, чем у ртути) возрастает с температурою, отчего показания ртутного термометра для исправления к норме (водородному термометру) требуют отрицательной поправки, а не той положительной, какая была бы необходима, если бы отступления зависели только от неравномерности

---

[21] Для примера укажу на определение Weidner (Pogg. Ann., 1866, 79, 300). Он, однако, имел полное право прибегать к упрощенному способу определения истинного объема воды, потому что температуры в его определениях не различались от 0° более, чем на 10°, и точность его определения была не велика, но в тех случаях, когда температуры далеки от 0° и когда точность исследования значительна, тогда распространенный способ нахождения истинного объема из кажущегося должен быть оставляем, потому что принципиально неверен и вводит погрешности, легко избегаемые.

[22] Hagen (Abhandl. d. K. Akademie zu Berlin, 1855, Math., 1) на основании своих определений линейного расширения стекла, особо рассмотрев этот вопрос, признает коэфициент кубического расширения стекла от 0° до 100° — не изменяющимся. Volkmann (Wiedeman's Ann., 1881, 14, 270), рассматривая определения Розетти, нашедшего k возрастающим с t, приходит к тому, что отрицает эту изменчивость, т. е. считает k постоянным от 0° до 100°, как это обыкновенно принимается наблюдателями. Замечу здесь, что при исследовании других жидкостей, представляющих лишь малые изменения в коэфициенте расширения и имеющих большой коэфициент расширения, указанное допущение не играет существенной роли. Но у воды при низких температурах коэфициент расширения мал, напр., между 5° и 10° он = 0.0000508, т. е. только в два раза больше, чем у стекла, а потому здесь очень важно, для точности вывода, определение малых изменений коэфициента расширения стекла.

расширения одной ртути.[23] Из данных Реньо, для обыкновенного стекла от 0° до 300° можно вывести, что его объем изменяется по уравнению:

$$v_t = 1 + (25.3 + 0.0062t)\,10^{-6}t,$$

---

[23] Пусть t суть истинные (по водородному термометру) температуры и допустим, не отходя далеко от действительности в абстракт, что расширение ртути от 0° до 100° выражается:

$$V_t = 1 + 0.000180t + 0.00000002t^2.$$

а расширение стекла линейно:

$$v_t = 1 + 0.000027t.$$

Кажущееся расширение ртути, в стеклянном термометре наблюдаемое, будет $= V_t/v_t$, а именно при 100° будет $= 1.015459$. Каждый градус ртутного термометра будет отвечать объему 0.00015459 и 50° по ртутному термометру будут отвечать кажущемуся объему 1.0077295. Спрашивается, какова тогда будет истинная температура t, более или менее 50°. При $t = 50°$ кажущийся объем $= 1.009050/1.001350 = 1.076896$, следовательно разность этого объема от того, при котором будет ртуть показывать 50°, равна 0.0000399, что отвечает почти 0°·258. Следовательно, *если бы изменение объема стекла выражалось линейно* (т. е. если бы коэфициент расширения стекла был бы постоянен), то, когда бы ртутный термометр показывал 50°, истинная температура была бы $=$ 50°·258 и поправка показаний ртутного термометра была бы положительною. Она бы оставалась тою же, пока бы изменение коэфициента расширения стекла было бы меньшим, чем у ртути, у которой в параболе $V = 1 + at + bt^2$ величина b в 9000 раз менее, чем a. Но когда для стекла это отношение станет еще бо́льшим, тогда поправка сделается отрицательною. Покажем это опять на примере, допустив вышепринятое расширение ртути, а для стекла примем выражение

$$v = 1 + 0.000025t + 0.00000002t^2,$$

т. е. допустим, что его коэфициент расширения быстрее изменяется с температурою, чем у ртути. Кажущееся расширение ртути до 100° будет то же, как ранее, потому что объем оболочки при 100° будет 1.0027, следовательно один градус будет отвечать опять 0.0001546 объема и отчет 50° по ртутному термометру получится тогда, когда кажущийся объем $= 1.0077295$. При истинной же температуре $t = 50°$ кажущийся объем будет $1.009050/1.001300 = 1.0077391$. Следовательно, когда ртутный термометр будет показывать 50°, тогда истинная температура будет 49°.938, и тогда поправка показаний ртутного термометра при 50° будет отрицательною. Все исследования, произведенные над поправками ртутных термометров, при сравнении их с водородным термометром, показывают (как указано далее в выноске), что поправка исправленных во всех других отношениях показаний ртутных термометров отрицательна, т. е. истинная температура *ниже* той, которую показывает ртутный термометр, исправленный на 0°, на калибр и др. во всем промежутке от 0° до 100°. Отсюда ясно, 1) что *изменение объема стекла не совершается по линейной функции* от температуры, как и расширение самой ртути (это последнее вытекает из определений Реньо истинного расширения ртути), 2) что коэфициент расширения стекла относительно быстрее возрастает с температурою, чем коэфициент расширения ртути.

Я считая не излишним демонстрировать два последние положения по трем причинам: 1) нигде не встретил простого, объективного изложения этого предмета; 1) обыкновенно или принимают, без дальнейшего обсуждения, пропорциональность расширения стекла с температурою, или считают недоказанным отсутствие этой пропорциональности, ссылаясь на Гагена, Маттиссена и др., и 3) в вопросе о расширении воды истинные сведения о расширении стекла имеют очень важное значение.

тогда как истинное расширение ртути выражается довольно точно—для того же предела температур—формулою:

$$V_t = 1 + (179.97 + 0.0208t)\ 10^{-6}t,$$

т. е. самый коэфициент кубического расширения стекла в 7 раз менее, чем ртути, а температурное его приращение только в 3 раза. Вывод, достигнутый недавно Бенио,[24] еще более убедителен. Он нашел (0° — 40°), что изменение объема обыкновенного стекла выражается чрез

$$v_t = 1 + (21.552 + 0.0241t)\ 10^{-6}t,$$

тогда как в этих пределах температуры, по Брошу, расширение ртути

$$V_t = 1 + (181.652 + 0.004845t)\ 10^{-6}t.$$

Здесь уже приращение коэфициента расширения стекла абсолютно более, чем для ртути, хотя коэфициент расширения при 0° слишком в $7^1/_2$ раз менее, чем у ртути. Отсюда очевидно, что, принимая постоянный коэфициент расширения стекла, вводят ошибку, весьма явно влияющую на результат. Так, например, если истинное расширение стекла между 0° и 100° выразить параболою:

$$\frac{v_t}{v_0} = 1 + (25 + 0.02t)\ 10^{-6}t,$$

то объем при 100° = 1.0027 и средний коэфициент будет 0.000027, из чего можно будет полагать, например, что при 20° объем сосуда = 1.000540, в действительности же он будет = 1.000508, что даст в объемах разность (0.000032), превосходящую возможные погрешности отчетов (весов или объемов). Но и поныне нельзя считать совокупность сведений, относящихся до изменения коэфициента расширения сосудов при нагревании, настолько уясненною, чтобы воспользоваться ею для введения в существующие данные о расширении воды поправки, действительно

---

[24] Выводы из наблюдений Beniot и Broch взяты из сочинения: Guillaume. Traité pratique de la thermométrie de précision. 1889 (стр. 336), составляющего один из плодов международного бюро мер и весов. Что касается до вышеуказанного результата определений Реньо (Relations des experiences, t. I, 225), то он разочтен мною так. Из наблюдений кажущегося расширения ртути оказалось, что оно выражается уравнением:

$$W_t = 1 + (154.28 + 0.00987t)\ 10^{-6}t,$$

а из определений истинного расширения ртути я вывел ранее (Ж.Р.Ф.-Х.О., физ. отд., 1875, стр. 75), что оно выражается для того же предела температуры так, как указано в тексте, а отсюда и выведено вышеприведенное выражение для объемов стекла. Из этих данных можно было бы выводить изменение коэфициента расширения стекла, если бы опыт не показывал, что величина этого изменения весьма неодинакова для различных стекол.

улучшающие выводы. Ныне можно только сказать, что, определяя объем сосуда по формуле $v_t = v_0(1+kt)$ и определяя k при перемене t от 0° до 100°, вводят наибольшие погрешности между 25° и 75° и что они доходят до нескольких стотысячных долей объема или плотности.

3) Многие наблюдатели (Галльштрём, Стампфер, Гаген, Маттиссен) определяли расширение твердых тел, применяемых для гидростатического определения изменений плотности воды, измеряя линейное расширение вещества, из которого приготовлялось тело, взвешиваемое в воде. Способ этот, не требуя сведений о расширении ртути, включает в себе, во-первых, тройную погрешность определений, свойственных линейному расширению, а эта погрешность, при всех усовершенствованиях способов компарирования, все же еще довольно значительна и едва ли дает результат точнее сотых долей расширения; во-вторых, предполагается, что поперечное расширение одинаково с продольным даже для вытянутых стеклянных трубок, что надлежит еще доказать и что, по моему мнению, маловероятно, и в-третьих указанный способ чаще всего применяется к стеклянным трубкам, из которых выдувается или сплавлением образуется тело, для гидростатического взвешивания применяемое, а можно полагать, что при такой деформации коэфициент расширения претерпевает некоторое изменение. Притом Галльштрём (1823) нашел, что объемное расширение стекла сильно изменяется с нагреванием:

$$v_t = 1 + (5.88 + 0.315t)10^{-6}t,$$

а Гаген (1855) нашел, что стекло, им примененное, почти не меняет своего коэфициента расширения (от 1°.6 до 81°), так что у него:

$$v_t = 1 + 27.69\,t\,10^{-6}.$$

По первой из этих формул объем при 70° = 1.001955, по второй = 1.001938, то есть почти одинаковы, но при иных температурах они очень различны, напр. при 30° по первой $V = 1.000460$, а по второй 1.000831.

То и другое из этих противоречивых показаний едва ли может считаться верным или зависящим только от свойств стекла и, вероятно, разноречие исследований ведет свое начало от погрешностей, сопряженных с определением линейного расширения твердых тел способом компарирования.

4) Не менее сомнительности содержится в определениях расширения стекла, если их производят от 0° до 100° при помощи ртути, потому что истинный *средний* коэфициент расширения ртути принимается исследователями весьма неодинаковый и насколько действительность отличается от допущений — ныне

неизвестно.[25] Следуя за определениями Дюлонга и Пти, этот средний коэфициент расширения ртути принимали $\frac{1}{5550} = 0.00018018$, Реньо вывел его из своих классических определений $= 0.00018153$; из тех же определений Реньо, применяя различные приемы интерполирования, вывели (выразив величину, умноженную на 108): Босха (1874) 18241, Гольтен (1873) 18181, Вюльнер (1874) 18252, Менделеев (1875) 18210 ± 7,[26] Леви (1881) 18207 и Broch (1885) 18216. Главною причиною разноречия выводов служит то обстоятельство, что из 135 определений Реньо сделал только 32 определения для температур ниже 100°, холодный столб ртути имел в опытах температуру не 0°, а от + 10° до + 18°, и отдельные опыты представляют различия, достигающие до вышеупомянутых разноречий. Без новых определений—дело останется и впредь сомнительным до предела, указанного мною (±7 на 18210). Маттиссен (1865), определив коэфициент расширения стекла и воды, воспользовался ими для нового определения расширения ртути, но его результаты недостаточно точны для того, чтобы служить к разъяснению предмета.[27] А так как сверх того средний коэфициент расширения ртути от 0° до 100° не дает изменения коэфициента расширения стекла, а его необходимо признать, то в данных для объемов воды должно признать погрешность, достигающую стотысячных долей от того только, что они основываются на среднем коэфициенте расширения ртути.

Определение температур. Большинство определений изменения плотности воды при нагревании произведено при со-

---

[25] Путь, по которому со времен Дюлонга следуют поныне, состоит в том, что определяют истинное расширение ртути, по нему — стекла, а зная последнее из кажущегося расширения — истинное расширение воды и др. жидкостей. Громадное различие (в 7 раз) между коэфициентами расширения стекла и ртути составляет слабую сторону этого пути, потому что расширение ртути требуется знать с такою точностью, которая едва достижима в опытах. Но самый ощутительный недостаток, встречаемый по этому пути, состоит в том, что классические исследования Реньо дают очень малый материал для точного суждения о расширении ртути между 0° и 100°, где сосредоточиваются главные вопросы расширения и где наблюдения наиболее доступны. Уже много раз высказывалась великая надобность в новых определениях истинного расширения ртути от 0° до 100°. Присоединяю и свой голос к числу многих других, но прибавлю, что когда для воды будут получены несомненные числа, выражающие ее расширение, тогда легко будет получить их и для ртути, а для воды между 0° и 100° опыты легче и удобнее, чем для ртути, а потому и точность их может быть большею. Словом, определение истинного расширения воды составляет вопрос, требующий настоятельного решения.

[26] Считаю не излишним обратить здесь внимание на то, что в определениях расширения ртути (по данным Реньо) несомненно содержится погрешность, доходящая до ±7 или 8 миллионных долей объема, а потому необходимо признать и определить возможную погрешность расчетов, что я и старался выполнить. Расчеты, сделанные после моих, Леви и Брошем, оправдали мой вывод, потому что разность их вывода от моего не превзошла —7 миллионных.

[27] Matthissen. Pogg. Ann., 1865, 128, 512.

действии обыкновенных ртутных термометров, с поправкою их показаний в отношении к положению 0° и к калибрации, хотя без всей той суммы поправок, которые ныне выяснены трудами Перне, Гильома и др. исследователей метрической комиссии.[28] Однако Жолли (1864) в своих определениях прямо отнес температуры к воздушному термометру. А между тем, если искать подлинный закон расширения воды, необходимо выразить температуры по абсолютной шкале или по водородному термометру, потому что в законе расширения жидкостей должно ждать прямой связи с законом расширения газов, ибо между жидким и газообразным состоянием вещества — много единства, хотя нет тождества. Чтобы видеть, как велико влияние указываемого обстоятельства, приводим из опытов Шаппюи (Chappuis) величину (наименьшую между всеми) поправок Δt, которые должно прибавить к показаниям ртутного термометра из твердого стекла (71.5%SiO^2, 14.5%CaO, 11%Na^2O, 1.3%Al^2O^3) для того, чтобы получить показания водородного термометра:

—10°	Δt = +0°.073;	ds/dt = +0.000264;	ΔS = —0.000019
0	0	+0.000065	0
+20°	—0°.085	—0.000148	—0.000013
40°	—0°.107	—0.000380	—0.000041
60°	—0°.090	—0.000512	—0.000046
80°	—0°.050	—0.000621	—0.000031
100°	0	—0.000718	0

Рядом с поправками Δt даны величины производной ds/dt или те изменения плотности воды, которые отвечают одному градусу, а потом показаны поправки ΔS удельного веса воды, которые должно ввести, чтобы получить из наблюдаемых — удельные веса воды, отнесенные к показаниям температур по водородному термометру. Здесь также поправки чисел, приводимых наблюдателями, оказываются достигающими стотысячных долей. А так как в постоянстве температур и в показаниях термометров должно признать, сверх того, свои неизбежные погрешности, и притом они у разных наблюдателей и термометров неодинаковы,[29] то вообще можно считать доказанным, что в существующих ныне данных для плотностей воды, напр. при 20°, кроются погрешности не только в миллионных, но и в стотысячных долях.

---

[28] Выноска 25.

[29] Многие исследователи расширения воды сами определяли для различных температур, если не всю возможную погрешность, то по крайней мере величину отступлений формул, выражающих расширение, от наблюдаемых чисел. Так, напр., Гаген (l. c.) для своих наблюдений нашел, что так называемую вероятную погрешность или, точнее, размер отступлений опыта от примененной формулы, можно выразить в долях градусов температуры, которые мы переводим затем в миллионные доли объема:

Но каковы же размеры погрешностей, возможных в совершенных определениях плотностей воды, если считать, что мелкие и личные погрешности исчезают при взятии среднего результата и при тех интерполяционных сглаживаниях, которые введены в опыты всех исследователей, когда они выражены в виде плотностей, относимых к целым градусам? Возможно точный ответ на этот вопрос долго занимал мое время, потому что я пытался определить, изучая подлинные исследования, меру погрешностей каждого наблюдателя, вводя в его показания все возможные поправки и рассчитывая средние квадратические отступления интерполяционных формул от наблюдаемых чисел в разных областях температур. Но сведя достигнутые результаты, я убедился, во-первых, в том, что от введения возможных надлежащих поправок числа отдельных наблюдателей не становятся более между собою согласными, а во-вторых, в том, что наибольшие квадратические уклонения оказываются не у тех наблюдателей, числа которых, по всей видимости, наименее достоверны, а у тех, которые с наибольшею подробностью и обстоятельностью привели описание полученных ими результатов. По этой причине я привожу в табл. 1 *подлинные числа*, прямо выведенные самими исследователями, *не вводя в них никаких поправок*, и только, для легкости сличения, все определения выражаю в объемах, приняв при 4° объем равным 10^6. А затем в табл. 2 даны такие числа, которые в различное время выводились учеными из совокупности данных, исправленных во всех отношениях и считаемых за наиболее достоверные. Наконец, в табл. 2 и 3, сверх плотностей и объемов воды, находимых по формуле I, указаны те размеры погрешностей, которые можно ныне ожидать содержащимися в лучших из современных определений. Эти возможные погрешности, свойственные современным данным, очевидно, могут содержаться и в числах, отвечающих формуле I, потому что ее постоянные и даже самый ее вид могли быть основаны только на определениях, доныне произведенных.

				В градусах	В объемах
от	0°	до	8°	±0.1033	±0.000002
„	8°	„	14°	0.1085	11
„	14°	„	20°	0.0479	8
„	20°	„	30°	0.0788	20
„	30°	„	40°	0.0159	14
„	40°	„	60°	0.0526	24
„	60°	„	80°	0.0592	36
„	80°	„	100°	0.1249	±0.000086

Большая часть погрешностей этого рода (случайных) в большинстве исследований устранена из результата при помощи интерполирования по способу наименьших квадратов, а потому в дальнейшем изложении я избегаю останавливаться на таких погрешностях и обращаю главное внимание на неустранимые интерполированием постоянные погрешности, сопряженные с основными приемами исследований.

В таблице 1 даны числа объемных изменений воды, найденные следующими наблюдателями:

1) *Галльштрём* (в Або, Pogg. Ann., I, p. 168). Он производил определения (1823 г.) путем гидростатического взвешивания стеклянного шара (объем около 162 куб. см), выдутого из того же стекла, как и трубка, линейное расширение которой определялось непосредственно самим наблюдателем. Галльштрём интерполировал уд. веса, считая уд. вес при $0° = 1$, по формуле $S_t = 1 + at - bt^2 + ct^3$; постоянные, умноженные на 10^6: $a = 52.939$, $b = 6.5322$ и $c = 0.01445$, найдены по способу наименьших квадратов для t от 0° до 30°. Определения Галльштрёма должно считать образцовыми. Гаген и Маттиссен, в сущности, следовали по тому же пути. Главную причину того, что числа Галльштрёма все менее истинных, должно искать в том, что его определения линейного расширения стекла для температур 0°—30° были ниже действительных. Считая $k = 0.000026$, получаем из чисел Галльштрёма очень близкие к данным лучших позднейших определений.

2) *Мунке* (Mémoires pres. à l'Académie des Sciences de S.-Petersbourg, I, 249) в Гейдельберге произвел определение расширения многих жидкостей по объемному или термометрическому способу, которым затем пользовались Депре, Копп, Пьерр и многие другие. Хотя определения Мунке заявлены Академии в 1828 г., но явились в свет лишь в 1831 г., т. е. единовременно с исследованиями Стампфера. Расширение сосуда Мунке определяет, пользуясь ртутью и приняв число Дюлонга и Пти ($^1/_{5550}$). Числа Мунке для температур низших (0°—30°) выше истинных, а для высших температур (40°—100°)—ниже, что объясняется недостаточною точностью калибрования и определения коэфициента расширения стекла. Должно заметить, что большинство определений расширения жидкостей, исследованных Мунке, оказалось, при новых исследованиях, страдающим от недостатка точности.

3) *Стампфер* (Pogg. Ann., 21, 116) в 1831 г. в Вене определил расширение воды гидростатическим способом, взвешивая латунный цилиндр, сделанный из металла, линейное расширение которого особо определено и оказалось от 0° до 100° = 0.001920. Определения доведены от —3° до +40° и выражены (4° = 1) чрез $S_t = S_0 + at - bt^2 + ct^3 - dt^4$. По способу наименьших квадратов постоянные оказались: $S_0 = 999\,887$, $a = 60.932$, $b = 8.4236$, $c = 0.0580$, $d = 0.0001207$, если все их умножить на 10^6. У Стампфера в первый раз являются числа для температур ниже 0°. При —3° он дает объем 1.000373, а так как разность объемов при —3° и —5° = 0.000275, то я и ввел для —5° число 1.000648. Должно думать, что коэфициент расширения латуни определен Стампфером выше действительности, а потому и объемы вышли более действительных.

4) *Депре* (Ann. de chimie et de phys., t. 70, p. 23, 47) в Париже в 1837 г. Цель определений, произведенных при температурах от —9° до +15°, состояла преимущественно в изучении плотностей около 0°. Для температур от +20° до 100° Депре сделал лишь немногие определения и дал их только в стотысячных долях. Но и эти определения поныне должны считаться одними из наиболее достоверных. Коэфициент расширения стекла определен лишь для части дилатометров по ртути и пользуясь числом Дюлонга и Пти. От 0° до 28° для стекла оказалось $k=0.0000255$, а от 0° до 100° $=0.0000258$. Определения Депре долгое время были во всеобщем употреблении, и если они затем заменены более новыми, то на сие, в сущности, не было ни одного основательного повода. Вообще говоря, после Депре сведения о расширении воды от —10° до 100° почти не подвинулись вперед — в степени достоверности.

5) *Пьерр* в 1847 г. публиковал ряды объемно-термометрических определений расширения воды, но не вывел окончательных чисел. Полный расчет этих данных Пьерра от —10° до 100° сделан позднее Франкенгеймом (Pogg. Ann., 1852, 86, 463), числа которого воспроизведены в таблице.

6) *Копп* (Pogg. Ann., 72, 1) в 1847 г., как и Пьерр, измерял расширяемость многих определенных жидкостей, и в числе их — воды, преимущественно ради задач сравнительного изучения расширения жидкостей до их температуры кипения. Способ определения объемно-термометрический. Коэфициент расширения стекла по ртути — пользуясь числом Дюлонга и Пти. Расчеты объемов даны в 4 отдельных уравнениях для отдельных областей изменения температур от 0° до 100°.

7) *Плюккер* и *Гейсслер* (Pogg. Ann., 1852, 86, 238) применили способ компенсации и первые воспользовались определениями расширения ртути, произведенными Реньо. В термометрический сосуд, которого коэфициент расширения определялся ртутью между 0° и 100°, вливалось столько ртути, сколько следовало по расчету, чтобы приравнять (компенсировать) расширение сосуда, а потому введенное затем количество воды считалось расширяющимся в пространстве — не изменяющем своего объема при нагревании. При этом, во-первых, взято было слишком много ртути, так что в кажущемся расширении воды содержится некоторый избыток, зависящий от избытка взятой ртути (что уже заметил Miller в 1856 г.); во-вторых, средний, между 0° и 100° коэфициент расширения ртути принят одинаковым с ее расширением от —5° до 15°, что очевидно, неверно (истинное же расширение ртути от —5° до +15° поныне неизвестно, потому что определения Реньо начинаются с высших температур) и, в-третьих, коэфициент расширения оболочки между —5° и +15° принят одинаковым со средним коэфициентом расширения между 0° и 100°, чего опять нельзя допустить. Но помимо этих допу-

щений, обычных и у других наблюдателей, определения Плюккера и Гейсслера отличаются выдающеюся точностью, показывающею, что примененный ими способ может дать, при полных сведениях о расширении стекла и ртути, прекрасные результаты. Авторы выразили результаты своих определений графически очень стройною кривою, однако для узкого предела температур, близких к 0°.

8) *Гаген* (Abhandlungen d. Akad. zu Berlin, 1855, Mat. Abth. I) 1) гидростатическим способом произвел примечательный по полноте *один* ряд определений расширения воды, руководясь, как выше уже указано, своими определениями линейного расширения стекла, и выразил кубическое расширение своего стекла чрез $1+0.00002754t$. Считая расширение стекла постоянным, Гаген, очевидно, повредил точности своих определений, в которых было обращено должное внимание на возможно точное определение температур и веса. Свои определения для t от 0° до 100° Гаген выразил формулою, которую можно представить в виде

$$S_t=1-T^2(A+BT^{1.6})^2,$$

где $T=t-3.87$, где A и B суть два постоянных и где показатель (или степень T) 1.6 найден из ряда попыток простейшим образом выразить все явление расширения воды от 0° до 100°. Замечу здесь, что применяя формулу этого вида к совокупности имеющихся сведений, я убедился, что изменяя A и B, нельзя удовлетворить с достаточною степенью точности существующим сведениям о расширении воды от —10° до 200°. Сверх того должно заметить, что сам Гаген для низших температур считает свои числа более, чем для высших t, — близкими к действительности, что и оправдывается сличением с выводом по формуле I.

9 и 10) *Жолли* и вместе с ним *Генрици* (Sitzgsb. d. Akad., München, 1864, I, 160), желая для температур выше 30° проверить существующие данные для расширения воды, определяли его путем объемно-термометрическим (Жолли) и способом взвешивания определенного объема воды (Генрици), причем температуры определялись по термометрам, сличенным с воздушным, а коэфициент расширения стекла по истинному коэфициенту расширения ртути, данному Реньо. Определения при температурах ниже 30° были более ограничены по числу. В отдельных определениях обоих исследователей встречаются разноречия, достигающие до нескольких десятитысячных.

11) *Маттиссен* (Journ. of the Chem. Soc., 1865, Pogg. Ann., 128, 512), применяя способы, сходные с теми, какие служили Галльштрёму и Гагену, получил числа, довольно значительно от них отличающиеся, что служит указателем того, что гидростатическое взвешивание и особенно определение линейного расширения стекла не дают той степени точности, какой от них

обыкновенно ожидают. Притом числа отдельных рядов наблюдений нередко представляют различия, достигающие десятитысячных долей.

12) *Вейднер* (Pogg. Ann., 1866, 129, 300) для определения расширения воды от 0°—10° применял объемно-термометрический способ. Коэфициент расширения стекла определял ртутью между 0° и 90° для сосудов, выдутых из того же стекла, и притом получил в двух определениях очень несогласные числа: 0.00002625 и 0.00002424, а применял лишь первое число, но оно дало объемы бо́льшие, чем у других наблюдателей, что особенно ясно для 0°.

13) *Розетти* (Pogg. Ann., Ergänz.—Band 5, 265) в 1869 г. публиковал ряд новых определений плотности воды, произведенных при комбинации объемного и весового способов. Коэфициент расширения стекла он определял по данным Реньо и нашел возрастающим с температурою, наблюдения выразил формулою вида:

$$V_t = 1 + a(t-4)^2 - b(t-4)^{2.6} + c(t-4)^3$$

или же в последнем числе $(t-4)$ взято не в 3-й степени, а в 3.2. В последнем виде формула Розетти напоминает формулу Гагена.

Вышеприведенные числа, взятые прямо от наблюдателей, как они их дали в своих окончательных выводах, несомненно содержат некоторые допущения, которые с течением времени можно было так или иначе исправить, чтобы получить более точные величины объемов воды. Такие исправления или сводку средних из одинаково достоверных определений предпринимали неоднократно и полученные числа сведены во 2-й таблице. Хотя я считаю полезным привести эти данные и хотя сам я предложил в 1884 г. подобную же сводку исправленных средних, но ныне, подробнее изучив предмет и видя недостаточность многих поправок, я считаю излишним особо останавливаться над этим предметом, так как без новых исследований, особенно же касающихся расширения ртути и стекла, нельзя надеяться на возможность увеличить достоверность ныне существующих определений.

В табл. 2 в первой строке, ради исторического значения, приведены числа, извлеченные Био из совокупности данных, существовавших в начале текущего столетия. Они взяты мною из Gehler's „Physic. Wörterbuch" (1825, I, 616).

В следующей строке даны числа, разочтенные Галльштрёмом в 1835 г. (Pogg. Ann., 34, 24), когда ему стали известны данные (табл. 1) Мунке и Стампфера. Но этот вывод остался мало известным, потому что вскоре явились числа Депре (табл. 1), обратившие на себя общее внимание. Ту же роль в последующие десятилетия играли числа Коппа и Пьерра.

Миллер (Philos. Transact., 1856, 146), устанавливая для Англии отношение веса фунта к другим единицам веса, рассмотрел

Таб

Свод непосредственных выводов из наблюдений над расши наибольшей плотности принят

$t =$	-5°	0°	$+5^\circ$	10°	15°	20°	25°
1. Hallström, 1823	—	1000108	1000005	1000220	1000736	1001549	1002648
2. Muncke, 1828	—	1000111	1000011	1000278	1000871	1001754	1002897
3. Stampfer 1831	1000648	1000113	1000012	1000289	1000906	1001822	1003005
4. Despretz, 1837	1000699	1000127	1000008	1000268	1000875	1001790	1002930
5. Pierre, 1847	1000600	1000118	1000008	1000266	1000846	1001712	1002826
6. Kopp, 1847	—	1000123	1000007	1000247	1000818	1001690	1002839
7. Plücker und Geissler, 1852	1000661	1000115	1000012	1000287	—	—	—
8. Hagen, 1855	—	1000127	1000010	1000269	1000849	1001721	1002861
9. Henrici, 1864	—	—	—	—	—	—	—
10. Jolly, 1864	—	1000126	1000006	1000254	1000846	1001732	1002856
11. Matthissen, 1865	—	—	1000006	1000271	1000892	1001814	1002982
12. Weidner, 1866	1000709	1000136	—	—	—	—	—
13. Rosetti, 1869	1000652	1000136	1000006	1000246	1000835	1001742	1002861

лица 1

ремнем воды при нагревании от —5° до +100° Ц. Объем при за 1 000 000. Давление $p = 1$ атм.

30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
1004025	—	—	—	—	—	—	—
1004272	1007631	1011702	1016424	1021805	1027925	1034930	1043039
1004418	1007813	—	—	—	—	—	—
1004330	1007730	1012050	1016980	1022550	1028850	1035660	1043150
1004190	1007631	1011935	1017238	1023059	1029482	1036417	1043773
1004188	1007655	1011891	1016715	1022372	1028708	1035524	1043114
—	—	—	—	—	—	—	—
1004250	1007711	1011994	1017009	1022675	1028932	1035715	1042969
1004225	1007728	1012068	1017091	1022597	1028897	1035917	1043231
1004239	1007632	1011877	1016953	1022384	1029003	1035829	1043116
1004345	1007730	1011969	1016964	1022648	1028953	1035813	1043159
—	—	—	—	—	—	—	—
1004249	1007738	1011907	1016862	1022529	1028836	1035062	1043116

существующие данные для плотностей воды, исправив их в отношении расширения ртути, свел к очень простой формуле, по которой семизначный логарифм объема (считая при 3°.945 = 1) равен:

$$32.72(t-3.945)^2-0.215(t-3.945)^3,$$

и его таблицею (0°—25°) пользовались долго многие исследователи. Основанием для него служили данные Депре, Пьерра и Коппа.

Розетти, взяв сверх своих определений (табл. 1) данные Депре, Коппа, Гагена и Маттиссена, вывел средние регулированные значения, которыми и поныне пользуются очень часто.

Фолькман (Wiedem. Annalen, 1881, 14, 277), приняв вывод Леви (1881) для расширения ртути (0°—100° = 0.018207), перечислил определения Коппа, Пьерра и Жолли, присовокупил данные Гагена и Маттиссена и, отбросив те числа, которые считал далекими от истины, взял среднее из всех, которое однако не подверг никакой регулировке, предпочитая оставаться в возможной близости к эмпиризму.

Приступив в начале 80-х годов к изучению существующих сведений о водных растворах, *Менделеев* (Вестник Промышленности, 1884 и особая книга: „Исследование водных растворов по их удельному весу", 1887, стр. 42) сделал подобный же (как у Фолькмана) расчет, положив в основание, что расширение ртути от 0° до 100° = 0.00018210 ± 0.0000007, как вывел Менделеев из данных Реньо в 1875 г., и, приняв во внимание все числа Депре, Коппа, Плюккера и Гейсслера, Гагена, Жолли, Генрици, Вейднера, Маттиссена, Гирна и Розетти, вывел средние, которые и даны в таблице. Однако числа даны только до стотысячных плотности, не приведены в отношении к водородному термометру и в расчете для 20° вкралась ошибка, а потому это число не включено.

В текущем году адмирал *Макаров* (Ж.Р.Ф.-Х.О., 1891, физ. отд., стр. 30) при обработке обширного материала определений плотности морской воды, собранных им в кругосветных плаваниях, вывел формулу, выражающую расширение воды от—5° до + 35°, воспользовавшись сводами своих предшественников и между прочим сводкою *Herr*, сделанною для международного метрического комитета.

К этим сводным данным я присоединяю: а) арифметическое среднее из всех данных 1-ой таблицы, б) значение температурной производной $\frac{dV}{dt}$, т. е. приращение объема, отвечающее приращению температуры, в) значение производной $\frac{dV}{dp}$ или приращение объема, отвечающее приращению давления на одну атмосферу (эта производная $= \mu_t V_t$) и, наконец, г) величину воз-

можной погрешности современных определений объемов воды. Значения чисел этой строки найдены на основании следующих соображений.

1) Так как условием принято, что объем при $4^\circ = 1$ (или $= 10^6$ при обозначении, принятом в этой таблице), то при 4° погрешность $= 0$ и все погрешности можно принять пропорциональными разности $(t-4)$.[30]

2) Так как современные данные в наибольшем числе случаев относятся к показаниям ртутного термометра, то в них содержится та погрешность, которую заключают показания ртутного термометра, если предполагать их исправленными во всех прочих отношениях. Наименьшая мера этой погрешности для лучших термометров твердого стекла дана выше, но ее я не считаю надобным присчитывать к сумме возможных погрешностей, потому, во-первых, что большую часть этой погрешности в сущности ныне можно исправить, а во-вторых, потому что в различных термометрах величина этой погрешности должна представить некоторое неустранимое разнообразие, меру которого ныне нет возможности определить.

3) При определении температур поныне наблюдатели довольствовались сотыми долями градуса, а часто даже десятыми, а потому, вообще говоря, можно принять, что погрешность в температурах достигает $\pm 0^\circ.05$. Однако для температур ниже 0°, где и наблюдений меньше и наблюдения труднее, меру этой погрешности должно увеличить, а потому для -10° я принимаю ее $= \pm 0.1$, для $+20^\circ$ и для $100^\circ = +0.05$. Умножая эти величины на dv/dt, получим при $-10^\circ \pm 26$, при $20^\circ \pm 10$ и при $100^\circ \pm 39$ миллионных объема.

4) Вышеприведенное рассмотрение допущений, общепринятых при определении коэфициента расширения стекла, приводит к заключению, что в объеме сосуда могут заключаться погрешности, достигающие по крайней мере до ± 0.000001, что повлечет за собою возможность погрешности в объемах до $\pm (t-4)$ миллионных доли объема, потому что коэфициент расширения сосуда входит в объемы воды, умноженным на число градусов.

5) Так как при перемене атмосферного давления поныне не производились поправки на изменение объема воды, а в различные времена года и в разных местах наблюдений могли встречаться разности давлений, достигающие до $^1/_{10}$ атм., то к числу различий в показаниях отдельных наблюдателей я считаю необ-

---

[30] Хотя быть может, что наибольшая плотность лежит не ровно при 4°, но несомненно, что она находится между температурами от 3°.5 до 4°.5, а в этом пределе объемы воды столь мало меняются, что практически, в пределе существующих погрешностей, можно безошибочно допустить положение наибольшей плотности именно при 4°, тем более, что все исследователи последнего времени дают для сего температуру, очень близкую к 4°, напр., Гаген 3°.98, Розетти 4°.07, Копп 4°.08 и т. п.

ходимым прибавить возможную погрешность ± 4 миллионных доли объема, зависящую от указанной причины и равную 0.1μ.

6) В определении начальных и наблюденных при разных температурах — объемов или весов, судя по описанию приемов исследования и по сравнению отдельных наблюдений, должно признать погрешности, доходящие до десятитысячных долей объема. Но при выводе (часто по способу наименьших квадратов) окончательных результатов у большинства исследователей большая часть возможных погрешностей сего рода исчезает, а потому такую случайную погрешность я принимаю для лучших из современных определений не превосходящею ± 5 миллионных долей объема.

7) Сумма вышеисчисленных, можно сказать, наименьших возможных погрешностей в миллионных долях равна для -10° ± 49, для $+20^\circ$ ± 35 и для 100° ± 144, если объем при $4^\circ = 10^6$. Полагая погрешности пропорциональными $(t-4)$, получим, на основании данных чисел, уравнение:

Возможная погрешность $= \pm (t-4)(3.0 - 0.0469t + 0.00032t^2)$.

Величины, отвечающие этому уравнению, даны в строке г табл. 2.

Так как постоянные A, B и C в I формуле вычислены на основании существующих данных, заключающих *по крайней мере* вышеуказанные погрешности, то и в выводах формулы I могут содержаться такие же погрешности. Но однако лучшие из опытных выводов отличаются от чисел, находимых по формуле, на гораздо меньшую величину, как видно из сличения объемов, вычисленных по формуле (последняя строка табл. 2-ой) с объемами, выведенными из определений последнего времени.

В 3-й табл. приведены выводы из формулы I, которую воспроизведу здесь в том виде, по которому производился расчет:

$$S_t = 1 - \frac{(t-4)^2}{1000\,\varphi(t)},$$

где

$$\varphi(t) = 128.78 + 1.158\,t - 0.0019\,t^2,$$

$$1000\,\varphi(t) = 1.90\,(94.10 + t)\,(703.51 - t).$$

Числа эти относятся к плотности воды S_t, которые обратно пропорциональны объемам, т. е. $S_t V_t = 1$. Плотность при 4° принята $= 1$.

Так как для расчета этой формулы взяты средние из данных многих наблюдателей (Депре, Коппа, Жолли, Розетти, Гагена и Маттиссена) и данные некоторых (а именно четырех первых из написанных) исправлены по отношению к расширению ртути, приняв изменение ее объема от 0° до 100° равным 0. 01821, но не исправлены ни на изменение коэфициента расши-

рения (ртути и твердых тел) с температурою, ни на отношение ртутного термометра к водородному (потому что поправки этого рода нельзя считать ни однообразными, ни достаточно хорошо ныне известными), то в числах, полученных по формуле, *могут* содержаться те же погрешности, какие вообще содержатся в современных определениях, а потому в таблице указаны возможные погрешности плотностей. Для температур ниже 100° они найдены из погрешностей объемов, данных в табл. 2, на основании того, что $dS = dV/V^2$, а для температур выше 100° по соображениям, развитым при рассмотрении влияния давления (см. выше). Но хотя в числах, находимых по формуле, могут содержаться погрешности указанного размера, однако мало вероятности, чтобы для обыкновенных температур 0° — 40° содержалась хотя бы $^1/_3$ или $^1/_4$ этих погрешностей, потому что разность между формальными числами и теми, которые получены всеми последними исследователями для 0°—40°, гораздо менее возможных погрешностей. Так, например, для 15° получается плотность 0.999152 или объем 1 000 849, а различие его от выводов среднего Фолькмана, Розетти (табл. 2), Жолли и Гагена составляет менее $^1/_5$ от той погрешности, которую по вышеизложенному можно допустить в современных определениях. Таким образом от 0° до 40° формульные выводы можно считать очень вероятными. Ранее мы видели значительное согласие формулы с данными Гирна для температур выше 100°, а потому с двух сторон — для низших и высших температур — есть полная вероятность в применимости формулы к действительности и числа, формуле отвечающие, заслуживают не меньшего доверия, чем средние опытов.

Что же касается до температур от 40° до 100°, то показания наблюдателей здесь расходятся между собою гораздо более, чем желательно и чем требует указанная в табл. 2 мера возможных погрешностей. Так, например, при 70° разность объемов, наблюденных Жолли и Маттиссеном, = 264 миллионных, между Коппом и Пьерром = 687, а мера возможной погрешности определена в табл. 2 для 70° только ± 85 миллионных. Объем же, выводимый для 70° по формуле (1 022 549), отличается от общего среднего (1 022 513) только на 36 миллионных, от числа, данного опытами Розетти (1 022 529), только на 30, находится между числами Жолли и Маттиссена, Коппа и Пьерра, Гагена и Депре, а потому представляет бо́льшую вероятность, чем числа которого-либо из сих наблюдателей, и даже вероятнее среднего числа, потому именно, что формула одинаково удовлетворяет как данным при 70°, так и числам, относящимся к температурам высшим и низшим. Иными словами, это значит, что число, показываемое формулою, например, для 70°, утверждается не только опытами при 70°, но и определениями при 0° или при 200°.

Таб

Свод средних исправленных — сообразно со сведениями дан пературт от —5° до +100°, считая объем

	−5°	0°	+5°	10°	15°	20°	25°
Biot, 1811	—	1000130	1000002	1000196	1000694	1001486	1002562
Hallström, 1835	—	1000113	1000015	1000263	1000838	1721	2860
Miller, 1856	—	—	1000008	1000265	1000854	1001739	1002882
Rosetti, 1871	1000702	1000129	1000010	253	841	1744	2888
Volkmann, 1881	—	1000122	1000008	261	847	1731	2868
Менделеев, 1884	—	1000130	—	260	843	—	2868
Макаров, 1891	1000688	1000121	1000008	262	846	1727	2870
а) Среднее из данных табл. 1	1000662	1000122	1000008	1000263	1000847	1001733	1002871
б) dV/dt, на 1 градус	—157	— 65	+ 15	+ 85	+148	+204	+254
в) dV/dp, на 1 атм.	— 52	— 50	— 48	— 47	— 46	— 45	— 44
г) Возможная погрешность современных определений	± 29	± 12	± 3	± 15	± 26	± 35	± 43
Объемы, вычисленные по 1 формуле $1/S_t = V_t =$	1000676	1000127	1000008	1000262	1000849	1001731	1002880

лица 2

ной эпохи—данных о расширении воды при перемене тем-при 4° = 1000000 и давление = 1 атм.

30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
1003911	1007387	1011832	1017161	1023293	1030143	1037629	1045663
4335	7615	11690	16518	22040	28193	34913	42139
—	—	—	—	—	—	—	—
1004250	1007700	1011950	1016910	1022560	1028870	1035670	1043120
4250	7700	11970	16940	22610	28910	35740	43230
4248	7700	11962	16943	22651	28893	35710	43252
4243	—	—	—	—	—	—	—
1004248	1007700	1011933	1016915	1022513	1028849	1035719	1043180
+302	+386	+461	+530	+595	+656	+719	+781
— 43	— 41	— 40	— 39	— 40	— 41	— 42	— 44
± 49	± 59	± 67	± 75	± 85	± 98	±118	±145
1004276	1007725	1011957	1016926	1022549	1028811	1035692	1043194

Кроме удельного веса, вычисленного по формуле и данного во 2-м столбце, и кроме размера погрешностей, которые, вероятно, не будут превзойдены при более точных новых определениях, в табл. 3 даны еще следующие величины:

a) Производная ds/dt, найденная по формуле. Величины температурной производной не только практически полезны при расчете промежуточных температур, не только демонстрируют способ изменения плотностей воды, но и представляют, по моему мнению, большой теоретический интерес, потому что в дифференциальном своем выражении явления природы всегда упрощаются и их изучение облегчается. Особенно поучительным мне кажется то обстоятельство, что производная ds/dt представляет при низших температурах значительную кривизну, а при высших — асимптотически приближается к прямой, чем я предполагаю воспользоваться впоследствии для некоторых выводов, касающихся расширения водных растворов и различных иных жидкостей.

b) Производная ds/dp или изменение плотности воды по мере возрастания давления на каждую атмосферу. Числа этого столбца разочтены по формуле VII и составляют лишь первое, грубое приближение к истине, потому что точных сведений об этом предмете еще мало, а для температур выше 100° и вовсе нет. Тем не менее я считал полезным привести эти числа для того, чтобы указать на необходимость — при точных определениях изменения плотностей воды — обращать внимание на те давления, при которых произведены определения. Если дано μ_t, то числа ds/dp найдутся чрез умножение на S_t.

c) Значения $\varphi(t)$ или величины $\frac{(t-4)^2}{1-S_t}1000$, потому что числа эти, как объяснено в начале, служили главным материалом для вывода предлагаемой формулы, выражающей расширение воды.

d) В последнем столбце даны объемы воды, считая объем при 4° = 1. Эти объемы, как и все числа, находимые по формуле I, относятся к давлению, равному атмосферному. Чтобы узнать по ним объемы при давлении p атмосфер, должно указанные объемы разделить на $1+\mu_t(p-1)$, подобно тому, как сделано выше при рассмотрении чисел Гирна.

В заключение считаю необходимым повторить, что — лишь только получу на то возможность — постараюсь, приняв во внимание все необходимые условия, определить вновь изменение плотности воды с переменою температуры, потому что современный запас сведений о сем предмете собран при допущении таких предположений (например постоянство коэфициентов расширения стекла и ртути при перемене температуры, отсутствие влияния давления и т. п.), которые нельзя считать соглас-

Таблица 3

Изменение удельного веса воды S_t от $-10°$ до $+200°$, принимая при 4° $S_t = 1$, по формуле $S_t = 1 - \frac{(t-4)^2}{1000\varphi(t)}$, где $\varphi(t) = 1.9(94.1+t)(703.5-t)$, при давлении в 1 атм.

t°C	Вычисленные удельные веса S_t	Возможная погрешность современных определений в милл. долях	Производная по темпер. ds/dt на градус Ц. в милл. долях	Производная по давлению ds/dp на атмосферу в милл. долях	Значение $\varphi(t)$	Объем V_t
− 10°	0.998281	± 49	+ 264	+54	114.01	1.001722
− 5°	0.999325	± 29	+ 157	+52	119.94	1.000676
0°	0.999873	± 12	+ 65	+50	125.78	1.000127
+ 5°	0.999992	± 3	− 15	+48	131.52	1.000008
10°	0.999738	± 15	− 85	+47	137.17	1.000262
15°	0.999152	± 26	− 148	+46	142.72	1.000849
20°	0.998272	± 35	− 203	+45	148.18	1.001731
25°	0.997128	± 43	− 254	+44	153.54	1.002880
30°	0.995743	± 49	− 299	+43	158.81	1.004276
40°	0.992334	± 53	− 380	+41	169.06	1.007725
50°	0.988174	65	− 450	+40	178.93	1.011967
60°	0.983356	72	− 512	+39	188.42	1.016926
70°	0.977943	80	− 569	+39	197.53	1.022549
80°	0.971996	92	− 621	+40	206.26	1.02 811
90°	0.965537	109	− 670	+41	214.61	1.035692
100°	0.958595	±133	− 718	+42	222.58	1.043194
120°	0.943314	±600	− 810	+43	237.38	1.060093
140°	0.926211	650	− 901	+48	250.06	1.079667
160°	0.907263	700	− 995	+55	262.42	1.102216
180°	0.886393	750	−1093	+64	272.66	1.128167
200°	0.863473	±800	−1200	+73	281.38	1.158114

ными с существующим запасом сведений. А если новые, по возможности точные, определения оправдают вид формулы

$$S_t = 1 - \frac{(t-4)^2}{(A+t)(B-t)C}$$

или приведут к еще более точной формуле, тогда, исходя из нее, можно надеяться более, чем ныне, уразуметь истинный закон расширения всяких жидкостей, а следовательно, и газов. С воды началось правильное опытное понимание влияния теплоты на плотности и объемы и, по моему мнению, с помощью исследования воды можно ждать дальнейших успехов в изучении влияния нагревания на вещество.

Апрель, 1891 г. С.-Петербург.

Энциклопедический словарь Брокгауза—Ефрона, т. VI^A, 1892 г., стр. 706—716.

ВОДА

С древнейших времен стали понимать великое значение воды не только для людей и всяких животных и растительных организмов, но и для всей жизни Земли. Некоторые из первых греческих философов ставили воду даже во главе понимания вещей в природе, и вся древняя мудрость признавала воду стихиею мира, т. е. первозданным или исходным веществом. Роль воды в природе громадна, но это отнюдь не первозданная стихия; без нее нельзя обойтись в понимании множества природных явлений, но она не составляет причины или исхода всех их, потому что инертная сама по себе вода становится носительницею силы и возбудительницею громадного множества явлений в природе лишь в силу того, что она поглощает и распределяет энергию солнечных лучей; предоставленная же действию мировых сил природы—без солнечного тепла—вода дает полярные льды, среди которых жизнь и всякое движение замирают. Следовательно, понимание значения воды может получиться только при знакомстве с отношением ее к теплоте и другим силам и веществам, что и заставляет начинать статью о воде с трех отделов: о физических свойствах воды, о химических отношениях ее и о воде в природе. Но так как природные воды обладают весьма неодинаковыми качествами, как видим, например, при сличении свойств воды морской, минеральной и пресной, то прежде всего должно сделаться ясным, что под именем воды (по-латыни Aqua, откуда знак воды Aq., часто применяемый в науке, а от греческого наименования воды (hydros) происходят названия: гидраты, гидролиз, гидравлика и т. п., которыми выражается участие в них воды, см. эти слова)—подразумевается то общее начало, которое содержится во всяких водах природы. Такую воду называют химически чистою водою. Она получается чрез перегонку природных видов воды (см. ниже V) и чрез сгущение (при охлаждении) водяных паров. Вода дождей получается в природе тем же способом испарения и сжижения, а потому дождевая вода до некоторой степени может считаться образцом чистой воды (см. III и IV) и во множестве случаев (например, для составления некоторых лекарств, в фотографии и т. п.) может

заменять перегнанную воду. Но обе они, сжижаясь среди воздуха, растворяют газы воздуха, и поглощают из него другие вещества (пыль, соли и проч., см. Воздух), в нем находящиеся, а потому не могут считаться за совершенно чистую воду, какая требуется в некоторых научных исследованиях, например при определении веса кубической меры воды, при точном определении ее растворяющей способности, при сравнении гальванического сопротивления ее растворов и т. п. Приготовление действительно абсолютно чистой воды особенно затрудняется тем обстоятельством, что вода действует химически на обыкновенные виды сосудов (из стекла, фарфора, обыкновенных металлов и т. п.) и, при перегонке природных видов воды, вместе с нею переходят в парообразное состояние, хотя весьма мало летучие, но всегда в дистиллированной и дождевой воде находящиеся количества некоторых органических (углеродистые) веществ. Поэтому получение совершенно чистой воды требует употребления: 1) платиновых (или золотых) сосудов, потому что на платину вода не действует, 2) предварительного разрушения (превращения в газы и нелетучие тела) органических подмесей, что делается при помощи перегонки воды с хамелеоном (см. это слово и Марганец) и 3) новой перегонки в платине и в среде или струе воздуха, очищенного чрез промывку в воде и процеживание чрез длинный слой ваты, чтобы могли поглотиться только газы и 4) сохранения в платиновом (но не стеклянном) сосуде среди безвоздушного пространства, в которое выделяется поглощенный воздух. Только такая вода сохраняется беспредельно долго, не загнивая, т. е. не давая места развитию плесени и вообще микроорганизмов, тогда как дождевая и обыкновенная перегнанная вода при долгом сохранении почти всегда загнивает, как и всякая природная вода, исключая некоторые минеральные воды (см. это слово). Говоря о физических и химических свойствах воды, подразумевают именно такую совершенно чистую воду, которую и приготовляют для нормальных определений. Но необходимо с самого начала ясно видеть, что множество свойств воды претерпевает лишь ничтожнейшие (в пределах точности опытов находящиеся) изменения при переходе от совершенно чистой воды к обыкновенной дистиллированной, а иногда и к обыкновенной дождевой или пресной, потому что эти виды воды содержат в растворе очень мало посторонних веществ. Так, например, плотность воды от растворения в ней воздуха (до насыщения) изменяется лишь настолько, что это изменение можно открыть только точнейшим из существующих способов, а именно, если чистая вода имеет плотность 1, то насыщенная воздухом — 0.999997 (Менделеев. Исследование водных растворов. 1887, стр. 383). Однако другие свойства воды, особенно химические, часто изменяются от малейшей подмеси растворенных веществ. Так, напр., железо в химически

чистой воде не ржавеет, что происходит с ним очень легко в воде, содержащей воздух. Малое количество раствора хамелеона и серной кислоты окрашивают химически чистую воду в красный цвет, даже при нагревании, а если взять обыкновенную дистиллированную воду, содержащую органическую подмесь, то окрашивание исчезает. Многие горные породы совершенно иначе относятся к чистой воде, чем к обыкновенной природной воде, именно потому, что последняя содержит в растворе воздух, углекислоту и некоторые соли (см. X).

Важнейшие или необходимейшие сведения о воде распределены в следующих отделах: I. Физические свойства, II. Химические отношения воды, III. Вода в природе, IV. Вода для питья V. Дистиллированная или перегнанная вода, VI. Применение воды для паровиков, VII. Вода в крашении, VIII. Сточные воды, IX. Вода в почве, X. Геологическая роль воды.

I. Физические свойства воды часто (напр., плотность и теплоемкость) служат единицею для сравнения свойств других веществ. Вес воды служит мерилом для установления отношений между мерою объема и веса (см. Десятичная система мер и весов); так, вес куб. сантиметра воды при 4° Ц. принимается за грамм, куб. дециметра (или литр) за килограмм, куб. метра за тонну и т. п.

Вода относится к сравнительно небольшому числу веществ, весьма легко переходящих все состояния: твердое (лед), жидкое и газообразное (водяной пар); ее можно иметь при температурах от — 10° (холода) до 0° Ц., даже единовременно, во всех трех состояниях. Так, например, если некоторое количество воды ввести под колокол воздушного насоса и выкачивать воздух так, чтобы упругость оставшегося была ниже 4.57 мм ртутного столба, то вода закипит, т. е. образуется пар, и, расходуя теплоту для парообразования, охладится до 0°, так что превращается постепенно в лед. В парообразном состоянии вода может находиться при всяких температурах, но пары данной температуры при сдавливании переходят в жидкость, если упругость (или внешнее давление) их превзойдет известную меру, так что для парообразного состояния гранью служит эта наибольшая упругость, изменяющаяся с температурою. Так, например, при 100° Ц., наибольшая упругость водяных паров доходит до нормального давления атмосферы или до 760 мм ртутного столба (считая ртуть при 0° и относя наблюдения к географической широте в 45°). Если представить при давлении в 760 мм некоторое пространство наполненным парами воды при 100° и, поддерживая эту температуру, станем увеличивать объем — пары будут расширяться подобно газу и не будут насыщать пространства (т. е. в то же пространство можно будет вмещать еще новое количество водяных паров), но давление будет уменьшаться по мере увеличения объема. Если же вместо разрежения станем сдавли-

вать пары (все при 100°), то давление 760 мм возрастать не будет, а часть водяных паров перейдет в жидкое состояние. Таким образом, каждой температуре t (по Цельзию) отвечает свое наибольшее давление паров (h мм ртути 0°), короче называемое, просто, упругостью паров (подразумевая — наибольшую возможную), а именно:

t	h	t	h	t	h	t	h
— 15°	1.44 мм	25°	23.52 мм	90°	525.5 мм	170°	5962 мм
— 10°	2.15	30°	31.51	100°	760.0	180°	7546
— 5°	3.16	40°	54.8	110°	1075.4	190°	9443
0°	4.57	50°	92.0	120°	1491.3	200°	11689
+ 5°	6.51	60°	148.9	130°	2030.3	210°	14325
10°	9.14	70°	233.3	140°	2718	220°	17390
15°	12.67	80°	354.9	150°	3581	230°	20926
20°	17.36			160°	4652		

„Атмосферою“ или нормальным давлением принимается давление столба ртути в 760 мм при 0° и широте 45°; упругость паров воды H, выраженная в атмосферах, и соответственные температуры суть:

H	t	H	t	H	t	H	t
1/2 атм.	81°.7	4 атм.	144°.0	8 атм.	170°.8	12 атм.	188°.4
1	100°.0	5	152°.2	9	175°.8	13	192°.1
2	120°.6	6	159°.2	10	180°.3	14	195°.5
3	133°.9	7	165°.3	11	184°.5	15	198°.8

Очевидно, что каждой данной упругости паров отвечает низшая возможная температура, нагретые выше ее пары называются перегретыми; при низшей же температуре пары превращаются отчасти в жидкость. Перегретые пары значительного давления имеют большое применение в заводском деле, например, при перегонке нефти (см.: Вазелин. Смазочные масла и Перегретые пары).

Жидкою вода может оставаться при данной температуре только тогда, когда находится под давлением равным или бо́льшим вышеуказанной упругости ее паров; в пространстве, не насыщенном парами,[1] вода испаряется; если же пространство насытится парами, то часть воды остается в жидком виде, пока температура не достигнет „температуры абсолютного кипения“ или „критической“, ей свойственной, которая, по определению Дьюара (Dewar, 1884), лежит для воды около 370° (по данным 1891 г. Бателли: 364°.3). При этой температуре вся вода пере-

[1] Здесь входит понятие о парциальном давлении, если имеется, как в воздухе, смесь различных газов и паров, но предмет этот рассматривается особо в статьях: Парциальное (частное) давление и Пары.

ходит в пар (см. Критическое состояние), следовательно эту температуру должно считать высшею гранью жидкой воды. При охлаждении до 0°, как общеизвестно, вода переходит в твердое состояние, кристаллизуется в лед (см. это слово), но этот переход может замедляться при совершенном покое охлаждаемой воды, так что ее можно охлаждать даже до —10°, сохраняя в жидком виде. Такая переохлажденная вода от сотрясения и кусочка льда начинает давать твердые массы льда, но выделяющееся тепло повышает температуру остальной воды, а потому часть ее, пока тепло не потеряется, остается в жидком виде и при образовании льда общая температура устанавливается 0°. Что касается до твердого состояния воды, т. е. льда и снега (см. эти слова), то оно не существует при температурах выше 0°. Таким образом, как у жидкого, так и твердого вида воды есть абсолютные температурные пределы; только для парообразного состояния нет температурных пределов (лед сохнет или испаряется подобно воде жидкой, даже при наинизших известных температурах), но зато есть предельные давления.

Перемена состояний воды обусловливается не только температурою, но и количеством тепла, потому что сопровождается или поглощением тепла, а именно при переходе твердого в жидкое и газообразное состояние и при переходе жидкости в пар, или же выделением тепла, если пар переходит в жидкость или эта последняя в твердое состояние (см. Плавление, Испарение). Определения Реньо и др. установили, что для перехода одной весовой части жидкой воды в пар (имеющий ту же t) при различных температурах расходуется различное количество теплоты а именно:

при 0° Ц.	606 ед. тепла		при 100° Ц.	534 ед. тепла.
„ 50° „	571 „ „		„ 150° „	494 „ „

Приближенно можно принимать до 200°, что при t^0 скрытое тепло испарения $= 606 - 0.75\ t$. Это показывает, что расход тепла уменьшается с возвышением t и что можно ждать температуры, при которой он $=0$. Этого и должно ждать при упомянутой выше температуре абсолютного кипения. При переходе льда в жидкость при 0° поглощается 80.0 единиц тепла (Бунзен), при —5° менее, а именно 76.7 (Петерсон). Металлы (напр. Pb 5.8, Sn 13) и многие твердые тела поглощают, плавясь, обыкновенно менее тепла, чем вода, а жидкости (напр. CS^2 90, Br^2 51, $CHCl^3$ 70), испаряясь, поглощают менее тепла, чем вода.[1] Это имеет большое значение

[1] Это находит объяснение в том, что вода из всех жидкостей представляет наименьший химический частичный вес, и тепло, испаряющее количества, пропорциональные частичным весам для всех веществ, хотя неодинаково в точности, но близко, так как произведение из скрытой теплоты испарения на частичный вес есть величина, мало изменяющаяся для хорошо исследованных веществ (см. Частицы).

как в природе, так и в технике. Так, например, в природе превращение водяных паров в жидкость (роса, дождь и т. п.) сопровождается выделением столь значительного количества тепла, что оно препятствует быстрому охлаждению и, обратно, испарение воды препятствует накаливанию, а потому умеряет климат, чему содействует большая теплоемкость (см. это слово) воды и ее малая теплопроводность. Теплоемкость жидкой воды при 0° принимается за 1, при 50° она=1.039, при 100°=1.063 (Эттинген), следовательно остается значительною при всех температурах, и большею, чем у других жидкостей (напр. спирт—0.55, эфир—0.53, ртуть—0.033). Теплоемкость паров воды гораздо меньше, а именно лишь = 0.37, даже теплоемкость льда менее, чем жидкой воды, а именно = 0.46. Поэтому как жидкая нагретая вода, так особенно водяные пары могут скоплять (пары в виде скрытого тепла) в себе много тепла, а потому их употребляет как природа, так и техника для передачи тепла. Так, например, нагревание жилищ, перегонных сосудов (напр. см. Винокурение), испаряемых растворов (см. Выпаривание) и т. п. во множестве случаев с наибольшими удобствами производится при содействии нагретой воды или пропускаемых водяных паров. На том же свойстве воды (равно как по легкости иметь ее всюду в распоряжении) основано и применение ее для установления постоянных температур 0° и 100° в термометрах, принимая за исход — температуры таяния льда (чистого, при нормальном давлении) и кипения воды (при нормальном давлении, см. Термометрия). Те же термические свойства воды служат основанием для ее применения в паровых и др. термических машинах, где механическая работа, в сущности, производится на счет тепла, развиваемого топливом, и вода, образуя пар или охлаждаясь, служит только посредником или передает работу тепла из очага действующим механизмам, подобно передаточному ремню или валу (см. Теплота как движение).[1] Из других физических свойств воды остановимся здесь лишь на ее удельном весе (плотности),

[1] Множество практических задач техники решается на основании приведенных выше термических свойств воды, например, спрашивается, какую температуру будет иметь (не теряя тепла) вода, если к N кг ее, при $t°$, присоединяется M кг паров, имеющих температуру 100°. Примем для простоты расчета (как потребно в технике) среднюю теплоемкость жидкой воды = 1 и, заметив, что *после смешения получится* $N+M$ *воды, назовем искомую температуру чрез* x. Очевидно, что M кг паров потеряют M $(534+100-x)$ единиц тепла, а N кг воды приобретут N $(x-t)$ единиц тепла и их разность = 0, откуда

$$x=\frac{M\,634+Nt}{M+N}.$$

То же получится иначе, если сочтем, что в M паров было от 0° единиц тепла M 634, а в N воды было Nt *единиц тепла, в смеси же будет* $(M+N)x$ *и сумма* двух первых равна последнему.

[2] Иные свойства воды, например, вязкость, теплопроводность, трение и т. п., рассматриваются в соответственных статьях Словаря.

сжимаемости и сцеплении, как на таких, которые явно находятся в связи с природными явлениями, техническими приложениями и вышеуказанною переменою состояний воды при нагревании.

Плотность воды или вес куб. меры ее изменяется, смотря по состоянию: жидкому, твердому и парообразному, и смотря по температуре. В прошлом столетии был (Делюк, Гильпин и др.) найден поразительный факт, что вода при температуре около 4° Ц. представляет наибольшую плотность, т. е. данная масса ее при 4° занимает наименьший объем, или иными словами: жидкая вода от 0° при нагревании до 4° Ц. не расширяется, а сжимается и только после этой температуры с нагреванием увеличивает свой объем, в отличие от всех почти других жидкостей, постоянно расширяющихся при нагревании. Точные определения изменений объема или плотности воды произведены затем многими исследователями. Особенно важны данные Галльштрёма (1823), Депре (1837), Пьерра (1847), Коппа (1847), Гагена (1855), Гирна (1867) и Росетти (1869). Обработкою сведений этого рода занимались вслед за Biot (1811) множество ученых, особенно же важны исследования Миллера (1856) в Англии, Франкенгейма

t° Ц.	Удельные веса жидкой воды S_t	Производная по темпер. dS/dt на градус Цельзия, в милл. долях	Производная по давлению dS/dp на атмосферу, в милл. долях	Объем V_t или значения $1/S_t$
— 10°	0.998281	+ 264	+54	1.001722
— 5°	0.999325	+ 157	+52	1.000676
0°	0.999873	+ 65	+50	1.000127
+ 5°	0.999992	— 15	+48	1.000008
10°	0.999738	— 85	—47	1.000262
15°	0.999152	— 148	+46	1.000849
20°	0.998272	— 203	+45	1.001731
25°	0.997128	— 254	+44	1.002880
30°	0.995743	— 299	+43	1.004276
40°	0.992334	— 380	+41	1.007725
50°	0.988174	— 450	+40	1.011967
60°	0.983356	— 512	+39	1.016926
70°	0.977948	— 569	+39	1.022549
80°	0.971996	— 621	+40	1.028811
90°	0.965537	— 670	+41	1.035692
100°	0.958595	— 718	+42	1.043194
120°	0.943314	— 810	+43	1.060093
140°	0.926211	— 901	+48	1.079667
160°	0.907263	— 995	+55	1.102216
180°	0.886393	—1093	+64	1.128167
200°	0.863473	—1200	+73	1.158114

(1852) в Германии и Макарова (1891) в России. Свод этих сведений дан Менделеевым в „Ж. Р. Ф.-Х. О." (1891 г.) и в „Philosophical Magazine" (1892); оказывается, что для жидкой воды все изменение плотности: от — 10° Ц. (тогда вода переохлаждена) до + 200° Ц. (в замкнутом пространстве, например, в паровике) выражается формулою:

$$S_t = 1 - \frac{(t-4)^2}{(A+t)(B-t)C},$$

где S_t есть удельный вес жидкой воды (вес литра в килограммах), при температуре t (по Цельзию) при давлении в 1 атм., приняв плотность при 4° Ц. = 1; $A = 94.1$; $B = 703.5$ и $C = 1.9$.

Так как вода океанов и морей играет весьма важную роль в природе и сведения о ее расширении имеют большое значение в гидрографии, то приводим здесь результат, полученный адмиралом Макаровым из всех доныне известных наблюдений (см. „Журнал Русск. физ.-химич. общества", 1891) над изменением плотности морской воды. Удельные веса такой воды даны в отношении к чистой воде при 4° и притом I для морской воды, разжиженной пресною, и II — для морской воды обычной степени солености (как можно судить по величине уд. веса, см. далее III).

	I	II		I	II
— 5° Ц.	1.020707	1.028187	20° Ц.	1.017869	1.024800
0°	1.020777	1.028094	25°	1.016532	1.023400
+ 5°	1.020491	1.027678	30°	1.015027	1.021831
10°	1.019885	1.026970	35°	1.013341	1.020063
15°	1.019000	1.026000			

Руководясь этими данными и приведенными выше для расширения чистой воды, С. О. Макаров составил полные таблицы, изданные под названием: „Об измерении удельного веса морской воды" (1891 г.). Для расширения обычной пресной воды можно довольствоваться числами, данными для чистой воды, но, однако, не должно забывать, что всякая вода, содержащая что-либо в растворе, сильнее расширяется, чем чистая, и чем более веществ растворено в воде, тем ее расширение значительнее, как видно уже из приведенных данных для двух сортов морской воды.

В природе и при изучении влияния температуры на вещество изменение плотности и объема воды имеют весьма большое значение. Вода водоемов охлаждается с поверхности от лучеиспускания, нагревается также с поверхности — от солнечной теплоты, слои же воды располагаются по относительной своей плотности. Пока вода нагрета до температур высших, чем 4° Ц. верхние слои будут теплейшими, как это и видим в нормальных условиях; но если охлаждение достигает до 4° Ц., то нижние слои будут теплее верхних, потому что при охлаждении плот-

ность уменьшается. Следовательно, на поверхности воды достигается 0° или температура замерзания ранее, чем на дне водоема. Поэтому лед образуется в водоемах с поверхности, а не со дна или не с середины воды, как и видим в природе (подробнее см. Лед в природе). Плавает лед по поверхности воды по той причине, что он еще легче, чем вода при 0°, а именно: при 0° куб. дециметр его весит 0.91674 кг (Бунзен). Воды соленые, например, морская вода, имеют также свою температуру наибольшей плотности, она, как и температура образования льда, у такой воды лежит немного ниже, чем у чистой воды. На дне океанов всюду, даже под экватором, хотя на различных глубинах, лежит слой такой тяжелейшей воды, притекающей от полюсов по дну, чем определяется уменьшение температуры воды в океанах по мере углубления (см. Океаны).

Так как вес куб. меры или уд. вес воды изменяется как с температурою, так и с соленостью или содержанием растворенных веществ и так как соседние воды разной плотности, т. е. разной солености и температуры, смешиваются (диффундируют друг в друга) лишь медленно, то от этого зависит распределение воды разной плотности (внизу более холодной или более соленой, а сверху более теплой или менее соленой) на разных глубинах морей и океанов и те течения в океанах и морях, которые Мори живо описал, как реки среди океанов (напр. Голфстрём, несущий из тропиков теплую воду к западным берегам Европы). Этими течениями, идущими как по поверхности, так и по дну (а иногда и в средине толщи воды, как показал, например, не раз Макаров), воды разных плотностей стремятся достичь до устойчивого равновесия, а потому, например, от полюсов по дну океана текут потоки холодной и тяжелой воды, а по поверхности океанов морские течения теплой воды от тропиков в средние широты. Прилив пресной воды, неравномерность глубины, ветры, очертания берегов и др. обстоятельства сильно влияют на направление этих путей. Адм. Макаров, исследовав многие подобные течения (начиная с того, которым Черное море меняет свои воды со Средиземным, и кончая многими течениями Тихого океана, см. Океаны) в морях, океанах и их проливах, установил и ту разность высот различных морей, которая происходит от этой разности плотностей воды различных морей, хотя бы и сообщающихся друг с другом. Так, напр., уровни Черного, Балтийского и Бискайского моря не вполне одинаковы. Отсюда уже видно, что данные для плотности воды играют важную роль в учениях, касающихся равновесий и движений воды на земле.

Так как вода, замерзая, сильно расширяется (100 объемов воды при 0° дают 109 объемов льда), то при замерзании воды, попавшей в трещины дерев или камней, или налитой в сосуд (даже в кадь, если замерзание идет сверху), они лопаются, так

как сжимаемость воды (см. далее) и льда очень малы и крепость стенок сосудов не выдерживает такого давления, которое отвечает получающемуся расширению. Но и помимо наибольшей плотности, изменение веса куб. меры воды при нагревании представляет много примечательного, потому что глубоко отличает воду от всех других жидкостей. Все они изменяют свой удельный вес почти равномерно с возрастанием температуры, так что приращение ее на 1° уменьшает их уд. вес при разных температурах почти на одинаковую величину, как видно в прилагаемой таблице, где даны стотысячные доли изменения уд. веса при 4 температурах:

Температура	Амиловый спирт	Серная кислота 93¼%	3-бромистый фосфор	Ртуть	Вода
0°	—76	—106	—244	—245	+ 6½
25°	—77	—102	—245	—244	—25
50°	—80	— 99	—245	—243	—45
100°	—94	— 92	—246	—242	—72
Уд. вес при 0°	0.82480	1.85250	2.92310	13.59560	0.99987

Для воды величина изменений сравнительно мала; для нее одной величины (производной $\frac{ds}{dt}$) чрезвычайно быстро изменяются с температурою и не перестают возрастать даже при перегревании до +200°, как видно из 3-го столбца таблицы уд. веса воды.

В других свойствах воды замечается также много своеобразных особенностей по сравнению со свойствами иных жидкостей, так что вода в физическом смысле обладает совокупностью таких признаков, которые ее выделяют из круга прочих жидкостей, как выделяется она и по ее общему распределению и по роли в природе. Но, превращаясь в пар, она, как всякие жидкости, способные переходить в пар, дает вещество, обладающее общею совокупностью признаков, свойственных газам и парам (см. эти слова), так что и объем паров воды и его изменение с давлением, температурою и составом подчиняются совокупности трех законов, управляющих газообразным состоянием вещества (законы Бойля-Мариотта, Шарля-Гей-Люссака и Авогадро-Жерара, см. Частицы). Так, по закону Авогадро-Жерара, вследствие того, что частица воды есть H^2O (см. далее II), плотность ее паров, вдали от насыщения и диссоциации, близка к $^{18}/_2$ (где 18 есть частичный вес воды H^2O, а 2 общий делитель) или к 9, по отношению к водороду. А так как водород в 14.4 раза легче воздуха, то разочтенная по составу плотность водяных паров отно-

сительно к воздуху близка к $^9/_{14}$ или к 0.625. А так как куб. метр воздуха весит (см. Воздух) 1.293 кг при 0° и 760 мм, то для куб. метра водяного пара в тех же условиях вычисляется вес 0.803 кг, а при давлении h мм и температуре t вес куб. метра паров в килограммах вычисляется:

$$0.808 \frac{h}{760} \cdot \frac{273}{273+t}.$$

Этот расчет дает числа, совершенно близкие (как и для всех других газов и паров) к наблюдаемым, если пар далек от насыщения, т. е. перегрет (газы и суть перегретые пары); но (как для других паров), если пар насыщает пространство, то наблюдаемые числа более вычисляемых, напр. для давления $h=760$ мм и $t=100°$ (следовательно пар насыщен) вычисляется вес куб. метра 0.592, а наблюдается 0.606. Для насыщенного пара принимают (Цейнер и др.) вес куб. метра равным:

$$0.6061\ p\ 0.9393 \text{ кг},$$

где p есть давление, выраженное в атмосферах. В прилагаемой таблице даны веса куб. метра насыщенного пара воды в кг при различных температурах:

Температура	Куб. м. Вес нас. пара	Температура	Куб. м. Вес нас. пара
0° Ц.	0.005 кг	125° Ц.	1.323 г
25°	0.023	150°	2.605
50°	0.083	200°	7.055
100°	0.606		

А так как куб. метр воды (см. ранее) при 0° весит 999.8, при 100°—958.6 и при 200° — 863.5 кг, то, превращаясь в пар, вода увеличивает свой объем при 0° слишком в 200.000 раз, при 100° в 1580 раз, а при 200° в 122 раза, т. е. с повышением t расширение при переходе в насыщенный пар уменьшается очень быстро, что вновь указывает на то, что должна быть такая высокая температура (абсолютного кипения), при которой переход жидкой воды в насыщенный пар не будет сопровождаться переменою объема. К тому же заключению о существовании предельной (критической) температуры для жидкой воды приводят и сведения об уменьшении сцепления жидкой воды с возвышением температуры. Сцепление жидкостей измеряется (сверх данных для уд. веса) поднятием их в капиллярных (волосных) трубках (см. Волосность). В трубке, которой радиус равен 1 мм, при 0° вода поднимается на высоту 15.3 мм, при 50° на 13.9 мм, при 100° на 12.5 мм, или вообще при $t°$ Ц. поднятие приблизительно равно

$$15.3-0.028\ t \text{ мм}.$$

Следовательно, должно ждать некоторой возвышенной температуры, при которой поднятия, а следовательно и сцепления жидких частиц, не будет (=0). Но жидкость, потерявшая сцепление (способность давать капли), ничем не отличается от газа или пара, что и должно быть при температуре абсолютного кипения, как на границе жидкого состояния, характеризующегося сцеплением, отсутствующим в газах и парах.[1] Другое коренное отличие парообразного состояния от жидкого состоит в том, что пары, как газы, сильно (в пределе, по закону Бойля-Мариотта, в действительности же всегда с отступлениями от него, см. Сжимаемость) сжимаются от давления, жидкости же мало сжимаемы. По совокупности вышеизложенных понятий следует ждать, что вода по мере нагревания, приближаясь к температуре абсолютного кипения, будет сжиматься все сильнее и сильнее, т. е. ее коэфициент сжимаемости μ будет возрастать. Но из наблюдений Грасси, Вертгейма, Реньо и др. можно было думать, что это ожидание не оправдывается, потому что их опыты, произведенные от 0° до 40° Ц., показывают уменьшение сжимаемости воды. Однако Пальяни и Вицентини (1888) показали, что это уменьшение μ идет только до 60°, а затем начинается ожидаемое возрастание сжимаемости, так что ныне сжимаемость воды на одну атмосферу должно выразить следующим рядом цифр:

$t = 0°$ Ц.	$\mu = 0.000050$	$t = 75°$ Ц.	$\mu = 0.000039$
25°	0.000043	100°	0.000041
50°	0.000040		

и должно полагать, что с возвышением температуры выше 100° сжимаемость начинает быстро возрастать (см. таблицу уд. веса воды 4-й столбец).

II. Химические отношения воды. Чтобы ясно показать, как глубоко современные познания о воде отличаются от прошлых, даже сравнительно недавних, достаточно выписать из знаменитой французской энциклопедии „Encyclopèdie ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers" (Diderot et d'Alambert, 1755 т. V, стр. 186) начальные строки статьи „Eau". Физические сведения о воде выражены так: „Вода есть влажная [2] жидкость, видимая, прозрачная, весомая, безвкусная, [3] без запаха и тушит огонь,

---

[1] Капиллярное поднятие, следовательно и сцепление других жидкостей, менее, чем воды (см. Волосность, Капиллярность).

[2] Объясняется далее, что ртуть есть жидкость, но не влажная, т. е. не смачивающая.

[3] Автор статьи французской энциклопедии не прибавляет, как то водилось часто в старину, еще одного отрицательного признака — бесцветности. Он прав. Вода не бесцветна. Сперва Бунзен, а потом подробнее (1883 г.) бельгийский химик Спринг опытом над чистейшею водою показали, что в длинном слое она совершенно ясно синего (bleu) цвета. Этим объясняется синий цвет многих вод (Средиземного моря, океанов, некоторых озер и т. п.). Спринг (1886) показал сверх того, что чистая вода не дает при очень большом слое спектральных

когда выпущена на него в известном количестве". С химической стороны вода характеризована (стр. 188) так: „Вода есть элемент или первое начало (premier principe), вещество самостоятельное, простое (simple), чистое, неделимое и невоспроизводимое (pur, indivisible, inproductible et incommutable)". Эти понятия составляют не что иное, как повторенный свод всего учения древности о воде. И поныне у китайских мудрецов читаем такой же набор слов, касающихся „принципа" воды, и не должно думать, что он происходит от простого неведения или от отсутствия наблюдений и опытов, касающихся воды. Энциклопедисты, как и китайцы, знали, напр., что многие камни (как гипс, глина и т. п., см. эти слова) содержат воду, что она сама после прокаливания получается обратно, боролись с учением о превращаемости воды в камни и т. п. Это колыбель химических знаний, которые со времен Лавуазье доросли до того, что громадную сумму положительных химических сведений о воде нельзя иначе кратко изложить, как подразделив на более мелкие отделы, а именно: а) состав воды, ее анализ и синтез, б) распадение воды, в) двойные разложения воды, г) соединения воды и д) физиологическая роль воды. Эти сведения не исчерпывают всех ее химических отношений, отчасти развиваемых в дальнейших статьях (III—IX) о воде; но они покажут явно, что ныне уже нельзя считать воду элементом или простым телом, что в первый раз громко и с положительными доказательствами выяснено было Кавендишем, а в смысле принятом доныне вполне объяснено Лавуазье (см. Химия — история, Кавендиш, Лавуазье).

а) Состав воды. Кавендиш показал, что водородный газ, сгорая, дает воду. Лавуазье получил ее, пропустив водород (см. это слово) чрез накаленную окись железа. Отстранив всякие флогистонные понятия того времени (их защищал Кавендиш), Лавуазье признал воду сложным телом, состоящим только из водорода и кислорода, что составляет основу современных понятий о воде. Если в эвдиометр (см. это слово и Газовый анализ) ввести объем кислорода и вдвое больший объем водорода (оба они упругие газы), а потом чрез эту смесь (т. е. гремучий газ, см. это слово) пропустить электрическую искру, то происходит взрыв (см. Взрывчатые вещества) и образуется вода. Если при этом

полос поглощения. Сорель, Фоль и Саразен показали, что в воду Женевского озера фотографически действующие лучи солнца не проникают глубже 200 м. Опыты Тиндаля, с другой стороны, утвердили тот несомненный ныне факт, что во всяких природных водах (как и в воздухе) висят частицы твердых тел, способные отражать свет и его рассеивать, а потому и наблюдаемые простым физическим опытом. Спринг же показал, что легко получить чистую воду, в которой прием Тиндаля не дает и следов видимых висящих частиц. Далее Спринг объяснил прямыми опытами (1886), что зеленый цвет некоторых озер, напр. Цюрихского и Люперского, равно как и другие цвета природных вод, зависят не столько от растворенных в воде веществ, сколько от висящих в воде частиц. Таким образом, бесцветной воды нет.

температура низка и давление значительно (как обыкновенные), то вода сжижается, дает капли, занимающие ничтожно малый объем, стотысячные доли сравнительно с начальным объемом гремучего газа. Таким путем можно, вводя все необходимые поправки (на давление и температуру, на сухость газов, на объем измерительных сосудов и проч.), узнать, что в состав воды входит ровно (в пределе возможных погрешностей опыта) 2 объема водорода и 1 объем кислорода. Если тот же опыт произвести под малым давлением и при температуре выше 100° (напр. в приборе, окруженном парами жидкостей, кипящих выше 100°, как амиловый спирт, анилин и т. п.), чтобы образующаяся вода осталась в состоянии перегретого пара (см. I), то окажется, что 2 объема водорода +1 объем кислорода дают 2 объема водяных паров (если объемы все измерены при одной и той же t и том же h, т. е. давлении). Это выражается кратко и на общенародном химическом языке частичною формулою (см. Частицы) воды.

$$H^2O,$$

и уравнением ее образования:

$$2H^2 + O^2 = 2H^2O.$$

Для понимания этой химической грамоты необходимо ознакомиться с азбучными и грамматическими, если можно так выразиться, понятиями химии, которые излагаются в руководствах к этой науке и отчасти в статьях Словаря: химия, номенклатура химии, формулы химии, частицы и т. п.; необходимость же такого своеобразного выражения, какое применяется в современной химии, явствует уже из того, что она сложилась недавно (со времен Лавуазье, т. е. с конца XVIII века), нашла такие новые понятия и отношения, каких в древности, когда слагались языки, вовсе не было, и, открывая всем доступ к своим новооткрытым сокровищам знания, должна, как каждый из нас, заботиться о точности, ясности и простоте своих выражений, потому что это экономирует время и облегчает получение сведений. Зная, что водород в 16 раз легче кислорода, из указанного объемного состава воды тотчас выводится ее весовой состав, а именно: на 1 весовую часть водорода в воде 8 весовых частей кислорода или на 2 части водорода 16 частей кислорода, как это и выражается чрез H^2O, потому что знак H отвечает 1 весовой части водорода, а знак O—16 весовым частям кислорода (см. Вес атомов). Но так как измерение значительных объемов газов и определение их относительного веса сопряжены с некоторыми неизбежными погрешностями, то для установления истинного состава воды произведено множество исследований и при том разнообразнейшими способами, входить в специальное описание которых здесь неуместно. Достаточно, в виде примера, указать

на способ Дюлонга, примененный Дюма и многими другими. Берется окись меди и сосуд с нею взвешивается и накаливается, чрез него пропускается сухой водород (не взвешивается); образуется водяной пар (он улетает и далее собирается) и металлическая медь (она не летуча при температуре образования воды), а происходящую воду собирают в охлаждаемом (и предварительно взвешенном) сосуде и в трубках (также предварительно взвешенных), содержащих серную кислоту и фосфорный ангидрид, которые поглощают последние следы водяного пара, образовавшегося на счет водородного газа и кислорода окиси меди ($CuO+H^2=Cu+H^2O$). Таким образом убыль в весе сосуда с окисью меди (CuO) дает вес кислорода, а прибыль веса сосудов, сгущающих воду, дает вес воды, а потому состав воды определяется с точностью, если приняты все предосторожности для получения точного взвешивания (напр. сделана поправка на взвешивание в воздухе, устранена всякая посторонняя влажность, водород взят действительно чистый, равно как и CuO и т. п.). Наиболее точные современные определения показывают, что на 16 весовых частей кислорода в ней не более 2.014 и не менее (Rayleigh) 2.006 (Keiser) водорода или на 2 весовые части водорода от 15.89 до 15.95 [кислорода]. Множество трудностей, встречающихся при точных определениях этого рода, делают и поныне указанные предельные числа довольно значительно различными. В связи с прежними довольно точными определениями Дюма еще и поныне можно, как признавалось прежде, принимать, что в воде на 2 части водорода содержится 15.96 кислорода.

Чтобы видеть отношение воды к составляющим ее газам, весьма важно знать, что они, образуя воду, выделяют много тепла, т. е. теряют много своей энергии, или, как часто говорят, скрытое в них тепло или часть свойственного им движения (см. Газы, Вещество). Оттого, между прочим, вода, происходя из газов, сама в обычных условиях жидка и от той же причины в воде совершенно исчезает множество выдающихся химических свойств (напр. свойство поддерживать горение) кислорода, хотя он составляет $^8/_9$ по весу воды. В статье „Термохимия" будут указаны в общих чертах приемы, применяемые для определения тепла, отделяющегося при ходе химических реакций, а следовательно и при горении водорода, когда он дает воду. Здесь же мы только приведем полученное число, выражающее количество тепла, развиваемого при образовании воды, когда горит одна весовая часть водорода и, следовательно, образуется 9 весовых частей воды. Будет ли гореть водород в чистом кислороде или в воздухе, хотя температуры будут разные (при горении в воздухе часть тепла пойдет на нагревание азота воздуха, а при горении в кислороде — если его количество достаточно для полного сгорания, но не излишне, все тепло пойдет для нагревания воды), — отделится одно и то же количество тепла. Если же обра-

зование воды идет на счет водорода или кислорода, соединенного, напр., как в предшествующем опыте на счет CuO, или если происходящая вода остается в парообразном состоянии (не охладится до начальной температуры газов или не отдаст скрытой своей теплоты) и т. п., тогда количество тепла, выделяющегося при горении водорода, будет меньшим, чем в обычных условиях опыта, при которых образующаяся вода принимает в калориметре (см. это слово) ту же температуру, какая была свойственна взятому водороду и служащему для сожигания кислороду. Определения, сделанные многими наблюдателями (особенно же Фавром и Зильберманом во Франции и Томсеном в Дании), указывают на то, что при горении 1-й весовой части водорода развивается 34.500 единиц тепла (или малых калорий, означаемых чрез с; это 34.5 „больших" калорий, что означается 34.5 С в отличие от обыкновенных или „малых" калорий), и показывают, что при образовании частичного количества воды H^2O, весящего 18 весовых единиц, выделяется 69 С, т. е. 2 грамма водородного газа с 16 (точнее 15.94) граммами кислорода развивают, образуя воду, столько тепла, что 69 кг воды при 0° нагреваются на 1° Ц. Это основное термохимическое число имеет значение не только для понимания химических отношений воды, но и прямо в практике, потому что вода образуется при горении всех обычных видов горючих материалов (см. это слово), содержащих водород (см. Водяной газ), и служит для расчета той нагревательной способности, которая им свойственна. Но, пользуясь этим числом, должно иметь в виду, что вода предполагается в жидком виде, чего нет при сожигании горючих материалов (вода в виде паров уходит с дымом), а потому из 69 С должно вычесть скрытое тепло (см. 1) испарения, чтобы знать теплоту, развиваемую при образовании 18 г воды. Принимая это скрытое тепло=500 на 1 весовую часть воды, получим на 18 г 9000 с или 9 С; следовательно, при образовании 18 г H^2O, если вода остается парообразною, можно принять, что развивается 60 С.

б) Разложение воды. Два вида воздействия на сложные вещества служат основными способами для разложения; нагревание и действие гальванического тока, и оба они, в известных обстоятельствах, разлагают воду на водород и кислород. Совершенно чистая вода почти не проводит тока, ни как проводники (например, металлы), ни как электролит (проводники второго рода), но от малейшего количества многих растворимых в воде веществ, напр. солей, кислот и щелочей, вода приобретает электролитические свойства (см. Гальванопроводность) и тогда разлагается на кислород и водород, которые появляются—первый (кислород) на аноде (сообщающемся с углем, медью, платиной гальванического элемента или гальванической батареи) или положительном электроде и второй (водород) на катоде (отрицательном электроде, сообщающемся с Zn). Обыкновенно берется вода, под-

кисленная серною кислотою. Не входя в рассмотрение механизма этого (в сущности очень сложного) способа разложения, заметим только, что при нем явно затрачивается энергия тока, что объясняется тем теплом, которое выделяется при образовании воды из газов и которое, очевидно, должно вновь поглотиться водой при ее переходе в газообразные составные свои части. Количество образующегося при разложении воды гремучего газа обыкновенно служит (см. Вольтаметр) для измерения напряженности тока и (зная данные выше термохимические сведения относительно образования воды) дает возможность судить в каждом случае непосредственно о мере электрической энергии по теплотной, потом и о механической наиболее доступной непосредственному ощущению.

Высокая температура также может служить для разложения воды, хотя при пропускании ее паров чрез накаленную трубку получают только обратно воду, что служило долгое время для утверждения неразлагаемости воды при накаливании. Но дело в том, что если при накаливании произойдет из воды гремучий газ (т. е. если вода разложится), то он при охлаждении даст обратно воду, так как гремучий газ образует воду, уже начиная от температур, близких[1] к 600° (и даже ниже, смотря по веществу сосуда, см. Контактные реакции), а потому, если водяной пар при накаливании дает гремучий газ, его уже после охлаждения не будет, и, следовательно, убеждение в том, что накаливание разлагает воду, может составиться лишь тогда, когда можно будет отделить водород от кислорода при этой высокой температуре. Хотя Грове уже показал (при помощи капель расплавленной платины, падающей в воду, причем происходит гремучий газ, вследствие быстроты остывания) разлагаемость воды при накаливании, но только Генр. Сен-Клер-Девиль в 1850-х гг. убедил всех в этом, указав способ разделить (хотя и не вполне) при высокой температуре водород от кислорода на основании того, что водород в 4 раза быстрее, чем кислород, проникает чрез тонкие отверстия стенок накаленной пористой глиняной трубки. Не останавливаясь над описанием практических приемов, для сего примененных,[2] важнее всего обратить здесь внимание на то, что не только при температурах, достигаемых в печах, но даже и при гораздо высших (напр. при температурах горения взрывчатых веществ), вода не вполне и только лишь отчасти разлагается накаливанием, а это указывает, что при возвышенных температурах есть условия как для соединения, так и для разложения воды, т. е. между

[1] В. Мейер в 1892 г. установил, что медленно протекающий чрез стеклянные трубки гремучий газ при обыкновенном давлении дает воду (и взрывает) при температурах, лежащих между 606° (температура кипения хлористого олова) и 730° (температура кипения хлористого цинка) Цельсия.

[2] Теоретические и опытные подробности, сюда относящиеся, см. статьи: Горение и Диссоциация.

водородом, кислородом и водою тогда наступает подвижное химическое равновесие такого рода, что частицы воды разлагаются, но в то же время и вновь образуются, так что для каждой температуры в каждый момент происходит столько же частиц воды, сколько их разлагается. Явления этого рода носят название диссоциации и рассматриваются особо (см. Диссоциация). Здесь же мы укажем лишь на то, что в пламени водорода или гремучего газа получаются температуры диссоциации, а от этого зависит то, что внутри пламени нет полного соединения, часть составных начал не соединена и лишь при переходе к наружным, более холодным частям пламени постепенно все частицы гремучего газа дают воду, от чего зависит и самое образование пламени, как места, в котором совершается постепенное соединение газообразных веществ с отделением тепла и постепенным охлаждением до температур низших, чем те, при которых совершается диссоциация.

Многие другие виды разложения воды (напр. металлами и хлором) должны быть относимы к случаям замещений, которые мы рассматриваем вслед за сим. Но здесь же необходимо указать на то, что сама вода является как продукт разложения множества веществ, а именно или тех, которые образуются из нее, и других веществ (см. далее — соединения воды, г), или содержат водород и кислород, которые при разложении таких веществ дают воду, как вещество прочное и очень легко происходящее. Так, напр., все органические вещества (см. это слово), содержащие кислород и водород, не выдерживают накаливания и подвергаются при нем так называемой „сухой перегонке" (см. это слово, Дерево, Животный уголь), причем всегда дают воду. Так, она составляет главную массу продуктов сухой перегонки дерева. Взрывчатые вещества (см. это слово), содержащие водород и кислород, также всегда дают воду и она вообще составляет очень обыкновенный продукт химического разложения множества веществ, что и служило одним из поводов считать ее в прежнее время „простым" телом, образующим ряд других веществ и в них содержащимся. Ныне, когда известна та громадная сила, которая должна быть затрачена на разложение самой воды, такое явление становится удобопонятным и находящимся в полном согласии со сложностью воды. К тому же разряду явлений должно отнести громадный класс химических превращений, когда чрез посредство веществ, способных отнимать воду, многие тела разлагаются, отделяя воду и образуя новые вещества, не содержащие элементов воды. Так, напр., спирт C^2H^6O, теряя при действии крепкой серной кислоты воду, дает этилен C^2H^4, а в других условиях и концентрациях эфир — $C^4H^{10}O = 2C^2H^6O - H^2O$.

в) **Замещения воды.** Если водяной пар пропустить чрез накаленное железо (то же производит цинк и многие другие

металлы, а также уголь, сера и т. п., см., напр., Водяной газ), положенное в трубку (или иной сосуд), то образуется кислородное соединение железа (Fe^3O^4—окалина) и водород. Здесь взято 2 вещества (железо и вода) и происходит 2 (водород и железная окалина), а потому проще всего подобные явления рассматривать, как замену водорода воды металлом: кислород был в соединении с водородом, а остается в соединении с металлом. Но можно (на что есть и некоторые основания, особенно после открытия диссоциации) рассматривать подобные случаи, как двойные разложения, предполагая, что вода сперва разлагается (тепло при сем поглощается), но освобождающийся кислород сожигает металл (тепло при сем развивается, и в результате получается термохимическая разность количеств тепла), водород же остается, как говорят, свободным, т. е. ни с чем не соединенным. Если подобное разложение идет при температурах низших, чем диссоциационная, то удобоприложимее лишь первое понятие (о замещении); если же при высших (как для железа), то и второе. Некоторые металлы, напр., калий и натрий, реагируют на воду при обыкновенной температуре, другие только при накаливании или при содействии третьих веществ (подробнее о том см. Водород), а некоторые вовсе не выделяют из воды водорода, напр. медь, ртуть, серебро, золото и платина. Различие это зависит от того, что называют „сродством" (см. это слово) или химическим сродством. Это понимается так: кислород имеет определенное стремление к соединению или сродство (отчасти выражающееся мерою отделяемого при соединении тепла, см. Термохимия) с водородом и с данным металлом; если первое менее второго, то вода разлагается, если же наоборот, то разложения нет. Одно из очевидных следствий такого предположения состоит в том, что во втором случае (когда металл не разлагает воду и его сродство к кислороду менее, чем к водороду) водород должен отнимать кислород от металлических окислов металлов, не разлагающих воду — и это совершенно оправдывается. Действительно, водород, пропущенный чрез накаленную окись меди (см. выше, а), дает воду и, следовательно, вытесняет металл. Но между железом и водородом по отношению к кислороду существует конкуренция: избыток водорода вытесняет железо (см. Восстановление) из его окиси и избыток железа вытесняет водород из воды или окиси водорода, так что, накаливая смесь водорода и железа с количеством кислорода, недостаточным для соединения с обоими ими, получим распределение кислорода между Fe и H. Это случай наиболее общий и входящий в разряд тех явлений химических равновесий, который выступил в новой химии на первый план, после того как утвердилось понятие о диссоциации (см. это слово).

Как металлы способны вытеснять из воды водород и им вытесняться из своих кислородных соединений, так хлор спосо-

бен вытеснять кислород воды и им вытесняться, потому что имеет большое сродство к водороду (см. Галоиды, Хлор). Вода, насыщенная хлорным газом, при действии прямого солнечного света (см. Фотохимия) прямо дает кислород, хлор же образует хлористый водород, хотя не до конца (опять случай равновесия и распределения). Бром действует слабее, а иод вовсе так не действует, но фтор очень легко вытесняет кислород воды, как натрий—водород.

Сама вода является как целое в виде продуктов реакций замещения чрезвычайно часто во множестве случаев, т. е. два тела *A* и *B*, реагируя друг на друга, дают новое тело *C* и H^2O, причем по самому составу часто совершенно очевидно, что кислород, иногда с частью водорода, берется от одного реагирующего вещества *A*, а водород от *B*, напр., азотная кислота HNO^3 с бензолом C^6H^6 дает нитробензол $C^6H^5NO^2$ и воду, или спирт C^2H^6O с хлористым водородом HCl дает хлористый этил C^2H^5Cl и воду H^2O. Очевидно, что случай этот близок к тому, который выше рассмотрен (в), как образование воды при распадениях.

Но и вода способна изменять многие другие целые частицы тел, потому что действует своими элементами и как целое сама имеет свои сродства, ясно видимые в способности воды к соединениям (см. далее г). Так, например, хлористый магний, при накаливании с водой, дает хлористый водород, образуя окись магния: $MgCl^2 + H^2O = MgO + 2HCl$. Так, при действии воды на азотно-висмутовую соль (см. Висмут) даже при обыкновенной температуре вытесняется азотная кислота и на ее место вступают элементы воды.

г) Соединения воды. Хотя при образовании воды из водорода и кислорода выделяется много тепла или скрытой (химической) энергии простых газов, но и в самой воде заключается значительный ее запас, влекущий воду во многие соединения и выделяющийся в виде тепла, при сем случае образующегося, ибо нет основания полагать, что оно все происходит из запаса, содержащегося в веществе, соединяющемся с водой. Так, окись натрия Na^2O (опыт Н. Н. Бекетова), присоединяя частицу (18 весовых единиц) воды H^2O и образуя едкий натр 2NaHO, выделяет $35^1/_2$ кал., т. е. более половины того количества тепла, которое освобождается при образовании H^2O. Окиси бария и кальция (известь) и безводные кислоты (ангидриды кислот), соединяясь с водой, также выделяют много тепла. Одна из таких реакций общеизвестна в практике под именем гашения извести (см. это слово) и состоит в прямом соединении CaO с H^2O, причем образуется водная, или гашеная, или едкая известь CaH^2O^2. Такие виды соединений воды носят общее название гидратов и рассматриваются под этим словом. Сила, удерживающая воду в гидратах, весьма различна в разных случаях, что проявляется не только в количестве выделяемого

тепла, но и в степени прочности. Так, едкий барит BaH^2O^2 при накаливании воды не выделяет, а едкая известь CaH^2O^2—очень легко, гидраты глинозема, кремнезема и т. п. того легче, хотя (Карнелли) и не сразу, а лишь последовательно. Гидратация в различной мере свойственна массе разнообразнейших веществ и при ослаблении меры притяжения получаются многие разнообразные виды и случаи подобных соединений с водой. Особо примечательны при этом, сверх вышеупомянутых, четыре случая: 1) кристаллические гидраты солей или кристалло-гидраты, которые ближе рассматриваются под этим словом; 2) студенистые гидраты, рассматриваемые в статьях Коллоиды и Гидрогели; 3) растворы (см. это слово) или неопределенные жидкие соединения веществ с водой, представляющие малую прочность и всевозможные переходы к физико-механическому явлению равномерного смешения с водою, которые проявляются в эмульсиях (см. это слово), и 4) гигроскопичность или поверхностное поглощение воды, рассматриваемое под этим словом. В этих случаях присоединения воды видны всевозможные и последовательные переходы от прочных определенных химических соединений или гидратов, подобных едкому бариту, к простому испарению воды или распределению ее в воздухе и других газах (см. Диффузия), и этот постепенный переход от физико-механических притяжений к тем, которые вызываются химическими силами, встречаясь при опытном изучении вещества на каждом шагу, служит одним из важных результатов естествознания, заставляющим смотреть на вещество (см. это слово), как на скопление индивидуальностей (так называемых атомов простых тел или элементарных атомов и частиц), изменчивые свойства и формы которых указывают на неизменную сущность вещества, доныне постигнутую в виде химических элементов.

д) Физиологическая роль воды. Всякому известна чрезвычайная зависимость всей жизнедеятельности как животных, так и растений от воды — без нее смерть. Возможность жизни, со всею ее эволюцией, обусловливается не только присутствием воды и ее содержанием в организмах, но и ее постоянным возобновлением, происходящим или чрез принятие воды внутрь или чрез осмотическое проникновение ее сквозь наружные покровы внутрь клеток (см. Осмоз), что становится необходимым прежде всего потому, что поверхность тела испаряет воду, а извержения, напр, моча, уносят ее из тела, и еще потому, что весь обмен и рост частей тела организмов происходит не иначе, как при помощи веществ, переходящих в раствор и в этом то растворенном (в воде) виде совершается усвоение всяких веществ телом организмов. Для такой цели существуют в организмах своеобразные выделения, напр. в нашем теле: слюна, поджелудочный сок и т. п., переводящие нерастворимые (в воде) питательные вещества в растворимые (напр. белковые

вещества в пептоны, крахмал в декстрин и глюкозы и т. п.), в растворенной форме поглощенное вещество переходит в систему сосудов, по которым раствор (как, напр., кровь в теле людей) разносится по телу и здесь растворимое вещество часто опять переходит в нерастворимую форму частей тела и совершаются всякие превращения (напр. окисление при дыхании, образование мочевины и проч.), результатом которых являются пагубные (ядовитые, напр., птомаины, см. это слово) организму вещества, выносимые из тела опять не иначе, как при содействии избытка извергаемой воды. Таким образом, вода всюду необходима, во всех действующих органах и в каждой живущей клеточке. Если внутренность дерева, масса костей, волоса, раковины (см. эти слова) и т. п. содержат менее воды, чем остальные части тела, то это связано с тем, что эти части или не живут сами по себе или живут лишь на счет проникающих их растворов, напр., кости на счет крови, сосуды с которой в них проникают, или дерево на счет камбиального слоя, очень богатого водою. Поэтому полная зависимость органической жизни от воды находит свое объяснение в ходе превращений, в них происходящих и состоящих в тех или иных формах передвижения вещества. Для этого передвижения, при замкнутости органических индивидуумов, очевидно, необходима жидкая вода, чем уясняется прекращение жизнедеятельности при превращении воды организмов в лед, хотя и при низших внешних температурах жизнь теплокровных, как известно, продолжается. Сверх того, необходимо обратить внимание на то, что усвояемость веществ организмами обусловливается всегда великим избытком воды или, иначе сказать, слабостью растворов. Питательная для растений смесь растворимых солей (K, Ca, Mg, Fe, SO^4, Cl, NO^3, PO^4) только тогда служит для вызова нормальных явлений и полной зрелости, когда растворы очень слабы (менее десятых процента), крепкие же растворы тех самых питательных начал — убивают растения, что в известной форме повторяется и над животными. Это зависит от соотношения между внешним и внутренним раствором организмов и показывает вновь, что вода своим избытком вполне необходима для жизни. То же показывают исследования состава целых организмов и отдельных их частей, находящихся в периоде жизнедеятельности. В 1000 кг[1] веса взрослых людей содержится не менее 700 кг воды, у детей гораздо более, до 900 кг, в крови более 800 кг. Приводим в процентах весовое содержание воды в некоторых свежих растениях и их частях: картофельные клубни 75%, свекла 88%, огурцы 95%, кочанная капуста 85%, шпинат 88% и т. д.

---

[1] Дневная потеря (пот, извержения и т. п.) воды у человека достигает 2—3 кг или около 3%.

Энциклопедический словарь Брокгауза—Ефрона, том VI^А, 1892 г., стр. 740—743.

ВОДА СТОЧНАЯ

В местностях, мало населенных, сильно орошенных проточною водою и лишенных заводско-фабричной и скопленной городской деятельности, вопроса о сточных водах не может быть, потому что разнородные нечистоты и случайные, часто вредные, подмеси воды, всюду происходящие (напр. воды, текущие из гор, проникнутых мышьяковыми колчеданами, содержащие мышьяк, воды, вытекающие из болот, из мест частого выгона скота и т. п., содержат продукты изменения органических веществ и т. д.), очищаются в природе естественным образом, как говорят — сами собою. Деятелями при этом служат: преимущественно воздух (действует окислительно, напр. закись железа переходит в окись и осаждается), бактерии, всякие водяные организмы (развивающиеся в воде на счет органических ее подмесей и их разрушающие), горные породы (воздействуют на воду, напр. отнимают известковые и др. составные части, см. далее о геологическом действии воды), испарение углекислоты (осаждается средняя углеизвестковая соль из многих жестких вод, см. Туфы, Сталактиты, Известняки) и т. п. Во всяком случае несомненно, что текущие воды естественно очищаются „сами собою" и что то состояние проточной воды, в котором она встречается в природе, зависит не только от того, что она все вновь образуется из чистой атмосферной воды, но также и от того, что многие подмеси, попадающие в воду, из нее успевают выделяться под влиянием условий течения. По этой причине ил, образующийся в воде, служит до некоторой степени указателем того, что выделяется в данном случае водою. Проникновение воды чрез почву, а особенно чрез луговую и вообще покрытую растительностью, действует в этом смысле как совершеннейший способ очищения: ядовитые или вообще нечистые воды, пройдя слой растительной земли в несколько футов, становятся обыкновенно вполне чистыми, даже прямо годными для человека. Это показывает и состав дренажных вод (см. Дренаж).[1] Но процесс естественного освежения и очищения вред-

[1] Подробности в исследовании 1882 г.: Lawes, Gilbert and Warington On the amount and composition of the rain- and drainage-Water c. a. Rothamsted.

ных вод идет лишь медленно и недостаточно в местах скопления людей, особенно в больших городах и около многих заводов, часто дающих массы нечистых вод, стекающих в реки и часто их загрязняющих до того, что воды рек, прикасающихся с ними, становятся заразными, вонючими, непригодными даже для мытья, не только для пищи, и убивающими рыб. Отсюда потребность в развитии водопроводов и водостоков, доставляющих возможно чистую воду и уводящих грязную из мест пользования жителями, и особая настоятельность вопроса о сточных водах для городов. Хотя ныне можно считать этот последний вопрос совершенно решенным, по опытным данным уже достигнутым, но тем не менее практическое выполнение часто затруднено не только громадностью потребных для борьбы капиталов, но и недостатком некоторых облегчающих условий для осуществления, напр., как в Петербурге, отсутствием естественных склонов почвы, облегчающих собирание сточных вод, близостью рек, которые трудно оградить от стока нечистот, и т. п., а потому вопрос о сточных водах имеет и поныне свойство живейших текущих и насущных вопросов. Не входя здесь ни в описание систем собирания сточных вод (это дело инженерное), ни в разбор гигиенических сведений, сюда относящихся, мы ограничимся указанием происхождения сточных вод и основных приемов борьбы с вредом, ими приносимым.

Сточные воды городов и даже поселков, где много скотных дворов, неизбежно содержат массу отбросов и извержений и несомненно заражают текучие воды. Сущность дела при этом та же, какою она является по отношению к болотным водам, часто вытекающим в виде заражающего потока, который, только вдали от болот, и то не всегда, становится безвредным для питья. Ныне не подлежит сомнению, что причину такого заражения сточных вод составляют болезнетворные микроорганизмы, находящиеся как в стоячей воде, настоявшейся на растениях, так и в сточных водах, органический материал, им потребный для развития и размножения, как дрожжи не развиваются без сахаристой, азотистой и зольной пищи, им потребной, так всякие бактерии (см. т. II, стр. 756 и Вода для питья), лишь попав в соответственную среду, дают от каждого невидимого зародыша целые колонии видимой плесени. Но сверх того необходимо допустить, что гниющие органические вещества, в стоячих болотах и нечистотах городов всегда находящиеся, способны образовать ядовитые неорганизованные продукты распадения (см. Птомаины), которые, попадая в воду, могут служить ко вреду потребителей такой воды. Задача сводится здесь не только на сторону отрицательную, т. е. на устранение причин (часто с трудом отвратимых) прямого зла заражения, но также и на другие важные положительные культурные стороны предмета. Важнее всего, чтобы зараженные воды, не попадая в по-

требление для людей, послужили бы косвенно для пользы. В людском потреблении, кроме воды, преобладают продукты земледелия, особенно питательных веществ, и утрата происходящих из них отбросов составляет прямую потерю плодородия культурных почв, могущих давать хлеб и др. кормовые средства беспредельно долго только под условием возврата вывозимых с полей зольных и азотистых веществ. Задача техники сводится на то, чтобы успеть вернуть городские отбросы земледелию, потому именно, что истинную и высшую цель промышленно-технического совершенствования составляет не только улучшение условий общей жизни чрез переделку того, чем люди уже овладели, но и нахождение способов превратить все бросовое, ныне бесполезное или даже вредное—в необходимое и потребное людям. Решение такой сложной задачи по отношению к сточным городским водам состоит или в прямом пользовании ими для удобрительного орошения лугов и полей, как то уже существует вокруг многих больших городов Западной Европы (напр. Лондона и Парижа), или в превращении их в удобрительные вещества (см. Пудретты). Прямой опыт показал, что самые грязные сточные воды, например ватерклозетные, стойловые и т. п., не только могут давать твердые искусственные удобрения, особенно аммониакальные, но и прямо могут превращать бесплодные земли, соседние с городами, в цветущие источники производства питательных растений, т. е. овощей и хлебов. Опыты подобного рода, производившиеся в 70-х годах в Петровском-Разумовском, около Москвы, по инициативе ее думы, при земледельческой академии, и анализы Григорьева, сделанные при производстве этих опытов, ясно показывают, что несмотря на наши суровые зимы, тот же общий совершенно рациональный прием применим и к утилизированию на пользу подгороднего земледелия сточных вод русских городов. Таким образом, одну сторону тех социально-культурных недостатков, которые принадлежат скоплению людей в городах, уже можно считать вполне исправимою и только остается выполнять, усовершенствовать и доводить до явной экономической выгодности. В Голландии уже в действии (благодаря множеству каналов) система, еще более совершенная и состоящая в развозке на далекие поля всех городских отбросов (собираемых или по способу Лирнура, или другими приемами) в герметически запертых резервуарах. Очевидно, что борьба с городскими отбросами, портящими текущие воды, началась и приведет к полной победе над этим злом.

Не менее городов дают вредных сточных вод многие промышленные предприятия. Особенно вредоносны для ближайших соседств два рода сточных вод: во-первых, те, которые (как воды клееваренных, льномочильных и т. п. видов промышленной обработки) дают или прямые органические яды, или особо благоприятные условия для развития бактерий, и, во-вторых,

те, которые содержат минеральные ядовитые подмеси, напр. соли свинца, бария, мышьяка и т. п. Но сама промышленность изыскивает способы или обегать такие технические приемы, которые ведут к образованию подобных вод, или находит подходящие средства удержать их и поворотить на новую пользу. Так, например, весьма долгое время анилиновые краски (см. Деготь каменноугольный) готовились при посредстве мышьяковой кислоты, и в сточных водах заводов, их производящих, содержались отравляющие дозы (бо́льшие, чем в некоторых минеральных водах, напр. в Ронченьо, около Венеции) мышьяковистой кислоты. Ныне это производство прямо избегает столь ядовитого препарата. Кроме того, во всех странах закон прямо воспрещает заводам спускать в текучие воды подобные ядовитые вещества и карает небрежность, потому что при помощи солей железа и действия воздуха и извести мышьяк может быть дочиста удален из воды, как он удаляется и в природе. Свободные щелочи и кислоты, очень часто встречающиеся в заводских сточных водах, должны быть нейтрализованы (см. Нейтрализация и Соли) и обыкновенно это обязательно исполняется заводами. Содовые остатки, составлявшие в былое время целые вонючие горы около содовых заводов (см. Содовое производство), дававшие ядовитые серные сточные воды и составлявшие истинное наказание для самих заводов и для окружающих жителей, ныне перестали образовываться около содовых заводов, потому что содовые остатки ими самими, не без выгоды, переделываются в серу. Воды, выкачиваемые из медных свинцовых, железных и др. рудников, содержат соли названных металлов, а потому не должны быть допускаемы в реки и их переработка в некоторых случаях дает даже прямые выгоды владельцам рудников, потому что достаточно извести для выделения окислов названных металлов из этих вод, а из медных вод вся медь осаждается железными обрезками. Многие воды заводов и копей (напр. угольных) содержат муть, от которой такие воды легко отделять отстаиванием или процеживанием чрез слой песка. Соленые воды многих заводов, напр., получающих хлор, соду, переделывающих селитру и т. п., часто вредны лишь в неразбавленном виде, а при разжижении в текущей воде только увеличивают ее жесткость (особенно $MgCl^2$ и $CaCl^2$, часто выпускаемые заводами). Краут, исследуя сточные воды Стассфуртских заводов (см. Калий), показал сверх того с очевидностью, что при течении таких вод их жесткость убавляется под влиянием осаждения части извести и магнезии. Еще более заводских предприятий, дающих в сточных водах много органических (углеродистых) подмесей, напр. при промывке шерсти, при производстве сахара,[1] спирта, красок, бумаги, кож, ко-

[1] Напр. от промывки фильтр, эмоционные и диффузионные воды и т. п.

стей,[1] и т. п. Вещества эти, находящиеся в виде висящих осадков или в растворе, быстро загнивают и уже этим одним заражают свое соседство и его воды, а потому множество таких заводов прямо запрещается [2] устраивать в городах и им обязательно заботиться об обезвреженіи сточных вод.[3] Для этого чаще всего прибегают к действию извести, железного купороса, серноглиноземной соли или к другим веществам, переводящим часть органического вещества в осадок, завлекающий с собою все взмученные вещества, так что после процеживания чрез песок или иногда, сверх того, чрез уголь получаются трудно загнивающие воды, сходные с обыкновенными в природе водами. Но и в таком случае, т. е. после осаждения, лучше всего, если воды подобного рода разливаются на поля и луга, потому что они часто возвышают своими составными началами урожайность хлебов и трав. Так ныне уже часто поступают, напр., свеклосахарные заводы (см. Сахарное производство), дающие много промывных и др. грязных сточных вод. Вообще можно сказать, что путь орошения лугов и пашен (Berieselung) сточными водами всякого рода (городскими и заводскими) составляет единственное общее радикальное и, при простоте, верное средство сделать их не только безвредными, но даже полезными. Три препятствия встречаются по этому пути: дороговизна устройства такого орошения там, где нет к тому природных условий (склона местности для пользования канавами), обширность потребных полей и зимний период работ. Другое коренное же средство может составить испарение сточных вод на градирнях или другими подходящими способами (огневое испарение чересчур дорого и может годиться только для окончания или высушивания) с вывозом полученных продуктов на поля. И только при невозможности применения этих способов следует прибегать к осаждению и процеживанию, как к паллиативным мерам. Не должно при сем забывать, что сами люди, само сельское хозяйство и даже во множестве случаев сама природа (напр., болота, некоторые горы) дают грязные и вредные сточные воды, а потому если заводы их производят, получая полезности, то этим они лишь подходят под общее начало всякой деятельности, которая имеет свои

---

[1] Воды от мочки льна и пеньки и воды от промывки боен, кож, клея, кишек (для колбас) и т. п., т. е. от производств, прямо связанных с земледелием, относятся к числу наиболее вредоносных, а потому, по справедливости, заслуживают наиболее строгих законодательных мер, которые и существуют в отношении к ним.

[2] По ст. 408 „Строительство устава России": „заводы, вредные для чистоты воздуха, в городах и выше городов по течению рек строить не дозволяется", а по ст. 40 Устава о промышленности то же запрещение отнесено и к заводам, портящим воду.

[3] Определение общего содержания органических веществ в сточных водах производят, окисляя их смесью хромовой и серной кислот и взвешивая происходящую CO^2.

оборотные стороны. Борьба же с вредом сточных вод, по мере развития просвещения и всех видов промышленности, как ныне уже очевидно, не только возможна, но и приводит, кроме прямой пользы, и к ряду косвенных выгод, потому что отбросы всякого рода пойдут на пользу самой развивающейся промышленности, которая может извлечь пользу из бесполезного и даже вредное повернуть на пользу.

Чтобы придать некоторую конкретность вышеуказанным общим замечаниям, приведем один частный и несколько общих численных примеров. Товарищество Тверской мануфактуры (около полотна Николаевской жел. дороги подле Твери), имея около 6000 рабочих (не считая семейств), более 70 тыс. хлопкопрядильных веретен, около 300 ткацких станков, около 2 тыс. паровых сил двигателя, расходуя в год около 100 тыс. пуд. белильной извести для отбелки 70 тыс. кусков миткаля и потребляя ежедневно (беря из Волги по водопроводу) около 500 тыс. ведер воды,—очевидно, могло бы считаться источником сильного загрязнения окрестной воды, если бы не принимало надлежащих средств для устранения зла, присущего скоплению массы дел и рабочих, получающих тут условия жизни, обеспеченной постоянным и вредным заработком. Профессор В. В. Марковников в докладе московскому имп. росс. техническому обществу (9 ноября 1885 г.) доставил материалы, показывающие принимаемые средства (а именно: вывоз извержений, обработка их известью по 250 пуд. в день, затем спуск в особые пруды для отстоя осадков, переливание каскадами для окисления и процеживание чрез песок) и достигаемые результаты. Они видны из прилагаемых анализов, где даны некоторые числа, характеризующие грязность вод, а именно: 1) речка Тьмака выше фабрики; 2) она же ниже на 320 саж. после сточной трубы; 3) она же после мельничной запруды, на расстоянии 1 версты от сточной заводской трубы, и 4) вода Волги, идущая на фабрику. Этих анализов достаточно, чтобы видеть, что принятые средства не портят воды речки более, чем все то, что помимо фабрики попадает в нее.

Граммов на куб. метр или миллиграммов на кг	1	2	3	4
Остатка выпаривания 100°	188	192	164	144
„ после прокаливания	118	111	114	112
Хлора	2	1	2	2
Азотного ангидрида N^2O^5	4	7	3	4
Извести CaO	60	61	44	49
Требуется хамелеона $KMnO^4$ для окисления	85	85	101	52

Из сочинений König'a „Die Verunreinigung der Gewässer (1887) и Jurisch" (1890) приводим некоторые общие аналитические данные о составе (растворенных, а не взвешенных веществ) городских каналов, принимающих сточные воды.

В метре миллиграммов	Сухого остатка всего	Органических веществ	Извести	Азота в различн. формах
Среднее из 50 анализов воды английских городских каналов, принимающих всякие сточные воды (комиссия 1867—1874)	722	96?	?	77
2 анализа вод берлинских таких же каналов (Salkowsky, 1883)	870	292	107	87
Среднее из 50 анализов английских городских каналов, в которые не поступают ватерклозетные воды, а лишь уличные и т. п.	824	90?	?	165
Такой же канал в Halle (König)	3376	546	277	106

В указанных сочинениях, особенно в последнем (Jurisch), желающие найдут указание на полную литературу предмета «сточных вод», ныне занимающего внимание всех стран. К числу лучших современных сочинений, в которых рассмотрены многие вопросы, касающиеся практического пользования водою, должно отнести сочинение F. Fischer'a: „Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung“ (Берлин, 1891). В статье Словаря Дезинфекция будут рассмотрены и те прямые средства борьбы, которые доныне применяются с бо́льшим или меньшим успехом.

Энциклопедический словарь Брокгауза—Ефрона. т. VIIA, 1893 г., стр. 528—536.

ВЫПАРИВАНИЕ

(Evaporation, Verdampfung, Evaporation)

На нашем языке выпариванием называется такой случай искусственно производимого, [1] при помощи особого нагревания, испарения (это слово на других языках означается так же, как выпаривание) или перехода в парообразное состояние, когда вещество, переходящее в пар, чаще всего вода, не собирается, а целью производства служит нелетучее или мало летучее вещество, остающееся после выпаривания, напр. соль из ее растворов, сахар из свекловичного сока и т. п. В виду будем иметь преимущественно водные растворы. В промышленных производствах [2] удаление воды из растворов производится или при содействии естественной солнечной теплоты или при помощи искусственного нагревания, — расходуя топливо; здесь будет говориться только о последнем и преимущественно о приемах выпаривания и о расходе топлива, для того необходимом.

Если дано m кг раствора (при t° Ц.), которого теплоемкость s, температура кипения T, а скрытая теплота кипения растворителя q, то если требуется испарить p% растворителя, производя испарение при кипении, потребное число единиц тепла x, которое должно передать раствору, выразится чрез:

$$x = m.s(T - t) + q\frac{pm}{100}.$$

Теплоемкость водяных растворов, хотя и различается при изменении качества и количества растворенного веще-

---

[1] Самопроизвольное испарение (например, усушка вина, высыхание почвы и т. п.), очевидно, не составляет случая выпаривания. Поэтому испарение воды на градирнях или в соленых лиманах (см. Соляное производство) нельзя, строго разбирая применимость слов, назвать выпариванием, хотя это суть искусственные приемы испарения.

[2] В лабораторной практике выпаривание применяется очень часто; употребляемые для того приборы описываются в статье: Лаборатория.

ства,[1] но, вообще говоря, мало отличается от теплоемкости воды (т. е. единицы) и тем менее, чем слабее раствор, а потому для приближенного расчета можно принять $s=1$. Точно так же и скрытое тепло испарения q, хотя не вполне тождественно при разных температурах кипящих растворов, но для первого приближения может быть принято постоянным и равным 530 единицам теплоты. Сверх того, можно принять $T-t=100$, что близко к действительности, когда идет речь о выпаривании под обыкновенным давлением и когда t (начальная температура раствора) немного более 0°, и T немногим выше 100° (ибо растворы большинства нелетучих тел кипят выше 100°, см. Растворы). Тогда предшествующее равенство принимает вид:

$$x=m(100+5.3p).$$

Так, например, для того, чтобы выпарить 70% воды из 1000 кг раствора некоторой соли, требуется передать ей около 471 000 килограммовых единиц тепла. Если 1 кг данного каменного угля (см. это слово), сгорая, может развивать 6440 единиц тепла, то, приняв на всякого рода потери (лучеиспускание, нагревание дыма, неполное горение и т. п.) около 20%, получим, что один килограмм его передает раствору 5120 единиц тепла, а потому расход топлива в данном выше примере выразится сожиганием $\frac{471\,000}{5120}$ или около 92 кг угля, причем испарится 700 кг воды или на 1 кг угля около $7^1/_2$ кг воды. При прямом выпаривании растворов таков в действительности приближенный расход топлива. Но он может быть значительно сокращен, если воспользоваться хотя отчасти теряющимся теплом, не только содержащимся в дыме, но и в выделяющихся парах, потому что они могут охлаждаться на счет новой массы выпариваемого раствора и его нагревать. В приведенном примере выделяется 700 кг водяного пара, имеющего температуру около 100° Ц., следовательно они, охлаждаясь, напр. до 30°, могут выделить около: 700 (530+70) или около 420 000 единиц тепла. Допуская опять неизбежные потери, доходящие до 20%, получим все же возможность воспользоваться 336 000 единицами тепла. Но прямо для цели скорого выпаривания (или кипения) раствора нельзя утилизировать все это количество тепла водяных паров, потому что

---

[1] Мариньяк. Томсен и др. нашли, что теплоемкость водяных растворов, особенно при некотором среднем содержании растворенного вещества, весьма близка к $1-\frac{p}{100}$, если p есть весовой процент растворенного тела. Так, напр., для раствора поваренной соли $NaCl+50\,H^2O$, для которого $p=6.1\%$, наблюдается теплоемкость 0.918, а по расчету 0.939 (т. е. более действительной), для раствора $NaCl+10\,H^2O$, для которого $p=24.5$, наблюденная теплоемкость 0.769, а разочтенная 0.755 (т. е. менее наблюденной).

их температура около 100°, а кипящий раствор имеет высшую температуру T, теплота же передается только при разности температур от теплого тела более холодному. Следовательно тепло, содержащееся в парах, можно применить только для предварительного нагревания выпариваемого раствора, а из 630 единиц тепла, идущих на испарение 1 части воды, для этой цели идет только около 100 единиц тепла или около 15%. Но так как при уменьшенном давлении, при механическом (при помощи выкачивания насосом) удалении происходящих паров и при увеличении свободной поверхности жидкости испарение возрастает, а температура кипения понижается, то, расходуя часть топлива на механическое выкачивание паров, можно произвести кипение или быстрое удаление водяных паров и на счет скрытого тепла, содержащегося в парах, образующихся в первом выпарительном пространстве. Таким образом искусственно в замкнутых пространствах сложных испарительных приборов есть возможность уменьшить более, чем на 15% расход топлива на выпаривание. Но прежде, чем описывать подобные сложные приборы, часто применяемые в заводском выпаривании (когда есть расчет влагать основной капитал на устройство таких сложных приборов, достигая экономии в расходе топлива), полезно ближе познакомиться с простейшими случаями выпаривания. Для этой цели мы первоначально рассмотрим наиболее изученный опытным путем случай испарения воды, а именно в паровых котлах, а затем выпаривание в открытых пространствах, как прием наиболее обыкновенный по простоте приборов, для него необходимых.

Испарительная способность по отношению к расходу топлива изучена для паровых котлов полнее, чем для каких бы то ни было других приборов, а потому мы начнем с паровиков, не входя однако в их специальное описание (см. Паровые котлы). Главнейшие типы паровых котлов, применяемые для получения упругого пара суть: ланкшайрский, корнуэльский и многотрубные: локомотивный, пароходный и французский. Ланкшайрский котел состоит из главного горизонтального стального или железного цилиндра, закрытого по концам и снабженного снизу обыкновенно двумя цилиндрическими, стальными или железными трубами — кипятильниками, идущими параллельно главному котлу. Обыкновенно две топки находятся в передней части котла, а от них идут дымоходы как кругом кипятильников, так и под нижней частью самого котла. В ланкшайрских котлах сделано много улучшений и усложнений, которые здесь неуместно описывать.

Котлы эти употребляются весьма часто для больших неподвижных машин, напр. на больших мануфактурах (прядильных и ткацких). Обыкновенный размер таких котлов 30 фут. в длину при диаметре в 7 фут.; диаметр кипятильных труб — 2 фута 9 дюй-

мов. Колосники топки имеют вообще 6 фут. в длину. Так как температура дыма выше (обыкновенно 300°), чем это желательно, то обыкновенно сюда присоединяют аппарат, известный под названием подогревателя или „экономизатора" (economiser, экономайзер). Он состоит из ряда железных трубок малого диаметра, соединенных между собою; через них нагнетается холодная вода в направлении, противоположном струе удаляющихся продуктов горения (дыма), так что вода постепенно нагревается по мере прохождения вдоль трубок, а дым охлаждается, приходя в соприкосновение с более холодными стенками трубок. Благодаря такому устройству, из топлива утилизируется значительно больше тепла.

Следующее испытание испарительной способности двух обыкновенных ланкшайрских котлов, с экономизатором и без него, было произведено Лонгриджем в октябре 1888 г. Котлы имели 30 фут. длины при диаметре в 7 фут., с кипятильниками в 2′ 9″ в диаметре, снабженными каждый пятью поперечными трубами Галловея. Решетки имели 6′ длины. Экономизатор имел восемьдесят трубок, расположенных в шестнадцать рядов. Поверхность нагрева котлов была 1870 кв. фут. Поверхность нагрева экономизатора — 800 кв. фут. Площадь решетки была 66 кв. фут., а среднее давление пара, по манометру, 83 фунта на кв. дюйм сверх атмосферного давления. Лонгридж нашел, что в продолжение $7^1/_2$-часового испытания одною единицею веса топлива, при обыкновенных условиях, выпаривается 9.66 единиц веса воды, но, приняв в расчет влажность угля (т. е. производя расчет на высушенный уголь), каждым фунтом сухого угля выпаривается 9.82 единиц веса воды. Теплопроизводительная способность 1 фунта употребленного сухого топлива соответствовала 13 363 британским единицам тепла[1] или 1 кг угля развивал 7424 кг единиц тепла, т. е. уголь был превосходного качества. Общий вес дыма (с избытком воздуха) на единицу веса сухого топлива составлял 15.8 единиц веса. Цифры эти показывают, что вместе взятая испарительная способность котлов и экономизаторов равняется 78.4%, т. е. это значит, что из 100 тепловых единиц, положенных на решетку, были утилизированы 78.4 единицы для парообразования, остальные же 21.6 тепловых единиц были израсходованы на тягу, трубы, просушку топлива, на потерю вследствие лучеиспускания; в эту же цифру входит несгоревшее топливо. Из 78.4% тепла, утилизированного на выпаривание, 71.6% переданы котлу, остальные 6.8% приходятся на экономизатор.

Ниже показано распределение 100 единиц тепла, положенных на решетку в виде топлива, в самом котле:

---

[1] Т. е. относящимся к градусам Фаренгейта, который = $^5/_9$ градуса Цельзия.

Тепло, потребленное на выпаривание воды	71.57
Тепло, содержащееся в продуктах горения и в избытке воздуха и пара, сопровождающих их	17.81
Потеря тепла на выпаривание влажности угля	0.13
Потеря тепла на недогоревшее топливо, упавшее сквозь решетку вместе с золою	4.28
Потеря тепла при вытаскивании золы и спекшихся кусков	0.36
Разница, отвечающая лучеиспусканию и другим потерям	5.85
	100.00

Сто единиц тепла, поступивших на долю экономизатора, распределились следующим образом:

Тепло, ушедшее для нагрева воды	38.12
Тепло, оставшееся в дыме	58.12
Потеря тепла через лучеиспускание и пр.	3.76
	100.00

Сто единиц тепла, положенных на решетку в форме топлива, распределены были в сбоих аппаратах, вместе взятых, следующим образом:

Тепло, ушедшее на выпаривание воды	78.38
Потеря тепла в дымовых газах (в продуктах горения)	10.35
Потеря тепла на выпаривание влажности в угле и потеря углерода	4.75
Разница, лучеиспускание и пр.	6.52
	100.00

В этих опытах сумма топлива, сгоравшего в час, составляла 1090 фунтов (английских, которые = 453.6 г), а за вычетом влажности угля — 1072.72 фунтов и воды выпаривалось на кв. фут всей поверхности нагрева 3.94 фунта или на кв. фут поверхности нагрева самого котла 5.63 фунта в час.

Все количество воды, поступавшей в котел в час, было 10 533 фунтов. Поверхность воды в котле была 390 кв. фут., а все количество обратившейся в пар воды на кв. фут этой поверхности составляло 27 фунт. в час. В среднем выводе из нескольких испытаний оказалось, что испарительная способность обыкновенного ланкшайрского котла хорошей конструкции с экономизатором может быть принята за 80% при заботливом уходе за отоплением.

Корнуэльский котел имеет цилиндрический корпус с плоскими оконечностями, как у ланкшайрского котла, но у него только одна внутренняя пламенная труба, поэтому его испарительная способность ниже испарительной способности ланкшайрского котла, так как, при прочих равных условиях, испарение возрастает с возрастанием нагреваемой поверхности. Локомотивный многотрубный тип котлов состоит главным образом из прямоугольной огневой коробки, вмещающей топку, окруженную водою; плоские поверхности этого котла скреплены и заклепаны

надлежащим образом с цилиндрическим корпусом, через который проходит большое число металлических трубок. Вода окружает эти трубки, продукты же горения проходят внутри них и удаляются в дымогарную коробку, а отсюда уходят через дымовую трубу. В локомотивном котле тяга образуется посредством впуска пара в дымовую трубу. Преимущество этих котлов состоит в их громадной паропроизводительности, при небольшом объеме и весе; относительно же количества расходуемого топлива они не столь экономичны, как котлы первых типов. Обыкновенно испарительная способность их бывает ниже 70%, но при внимательном уходе и при рациональном устройстве подогревателя для питательной воды даже в маленьких котлах этого типа можно достигнуть до 75 и даже 80%. Английское инженерное общество (Society of Arts) опубликовало в 1889 г. результаты испытания котла этого типа, с подогревателем питательной воды в дымогарной коробке, испарительная способность которого составляла даже более (немногим) 80%. Только 10% всего тепла было потеряно на теплоту дыма и около 9% на лучеиспускание. Цифра эта, однако, не может быть принята за нормальную, так как испытание производилось с особенной тщательностью и вся работа велась под непосредственным надзором более искусных кочегаров, чем те, какие встречаются в обыкновенной железнодорожной практике.

Морские многотрубные котлы состоят из цилиндрического корпуса большого диаметра, с внутреннею топкою и со многими пламенными трубами, ведущими продукты горения из топки в дымовую трубу. Испарительная способность таких котлов не так велика, как испарительная способность ланкшайрских локомотивных котлов. Тщательные исследования таких пароходных котлов, произведенные специальной комиссией английского института инженер-механиков (Institute of Mechanical Engineers), показали, что в них на парообразование идет лишь 62% из всего количества тепла, развиваемого топливом. В котлах этого типа не было и обыкновенно не бывает подогревателей или экономизаторов, введение же их, как показывает опыт, дает уже лучший результат. В одном опыте (пароход „Калорик"), когда подогреватель имел поверхность вдвое большую, чем сам котел, оказалось 15% экономии топлива.

В трубчатых котлах французского типа (в отличие от вышеуказанных трубчатых котлов) вода находится внутри трубок, а топочные газы обходят их снаружи. Их преимуществом считается безопасность, так как сосуды для пара и воды имеют небольшой диаметр и происходит быстрая циркуляция воды, которая мешает осаждению накипи. Такие котлы легки и удобно перевозятся. Тип этот, хотя и часто употребляется в Америке и Европе (но мало применяется в Англии), требует много топлива и затрудняет ведение дела в должном порядке при упо-

треблении жесткой воды. Недавними опытами Лонгриджа установлено из нескольких проб лучшего котла этого типа, что испарительная способность его едва составляет 55% от всего количества тепла, развиваемого топливом.

Из этого обзора производительной способности паровых котлов очевидно, что в них для испарения воды можно воспользоваться от 55 до 80% всего тепла, развиваемого топливом. Но не должно забывать, что паровики назначаются для доставления пара, имеющего упругость более атмосферной, т. е. (см. Вода) имеющего температуру выше 100°Ц., тогда как при выпаривании растворов этой задачи вовсе нет и выделяемый пар может иметь упругость меньшую атмосферной. Это обстоятельство позволяет достигать при выпаривании большей утилизации тепла, т. е. если в лучшем паровом котле лучший каменный уголь дает паров в 10 раз более своего веса, то при выпаривании растворов можно достичь еще лучшего пользования топливом, хотя на деле нередко имеются более слабые результаты, конечно, по причине несовершенства в устройстве применяемых приборов и, главным образом, вследствие относительно малой поверхности передачи тепла. В паровых котлах очевидно, что экономия топлива зависит главным образом от пользования теплотою дыма для целей испарения, а при выпаривании растворов об этом редко заботятся.

Выпаривание в открытых пространствах. На химических заводах (как и в химических лабораториях) выпаривание растворов применяется столь часто, что задача экономического выполнения этого приема составляет нередко условие самого существования выгодности производства, тем более, что выпаривание нередко имеет целью лишь экономию расходов перевозки, хотя очень часто, напр. при добывании солей, выпаривание ведется, сверх того, и для очищения получаемой соли кристаллизацией. Так, напр., слабую серную кислоту, получаемую в камерах (см. Серная кислота), сгущают выпариванием часто лишь для уменьшения перевозочной цены, так как в дело ее часто применяют, разбавляя водою. Особенно важна экономия топлива при выпаривании слабых растворов, потому что расход топлива, как видели выше, прямо пропорционален количеству испаряемой воды, и если уменьшается (от понижения температуры кипения, от уменьшения скрытого тепла и т. п.), по мере уменьшения концентрации выпариваемого раствора, то лишь в незначительной мере. Следовательно, на химических заводах наиболее уместно заботиться о введении экономических способов испарения. Но для этого есть много препятствий, а особенно необходимость применять сосуды, которые не действуют на испаряемый раствор (так, напр., кислотные растворы очень часто нельзя испарять в железных сосудах, щелочные в стеклянных и т. п.), необходимость извлекать вещества (например кристаллы), оседающие

при выпаривании, невозможность повышать температуру раствора до кипения (иногда при этом происходит разложение) и т. п. По этим причинам способы выпаривания очень разнообразны даже в том случае, когда выпаривание ведется под обыкновенным атмосферным давлением или в открытых сосудах. Должно при этом различать, во-первых, выпаривание кипячением (когда упругость водяных паров достигает до 1 атм.) от выпаривания при температурах ниже кипения (упругость пара менее атмосферы) и, во-вторых, выпаривание при нагревании снизу (наиболее обыкновенный случай) и при нагревании раствора сверху, хотя в некоторых случаях и встречается соединение этих различных способов. Не вдаваясь в описание частностей (см., например, Соль, Сахар, Серная кислота и др., изменяющихся по природе продуктов выпаривания), мы остановимся лишь на общих основаниях указанных способов.

На первый раз кажется, что чем выше температура нагрева и, следовательно, температура удаляющихся паров, тем более расход топлива при выпаривании, температура же кипения есть высшая, которой может достигнуть раствор в открытом сосуде, а потому выпаривание кипячением в открытых сосудах в большей мере можно было бы считать наименее выгодным. Но расчет уясняет дело и показывает, что это соображение мало основательно. Если взять килограмм воды при 50° и превратить его в пар, при той же температуре, то потребуется 570 единиц тепла; если же его превратить в пар при кипении, т. е. при 100°, то израсходуется около 50 единиц тепла для нагревания от 50° до 100°, но лишь около 550 единиц тепла для испарения, т. е. в сумме 580 единиц тепла, следовательно, почти то же количество. Однако, чем выше температура, тем передача тепла от продуктов горения к раствору слабее, потери от лучеиспускания более и порча сосудов (а иногда и самих растворов, напр. при испарении органических веществ) значительнее, а потому, хотя при кипении сильно упрощается дело (нет надобности в особом устройстве тяги, пар по упругости сам удаляется) выпаривания, тем не менее выпаривание без кипения представляет свои несомненные выгоды. Такой род выпаривания в открытых пространствах, как сушение при низких температурах, основывается на возобновлении воздуха и на упругости водяного пара, свойственной всяким температурам (см. VI, стр. 707). Пары выделяются из воды при всяких температурах, но, смешиваясь с воздухом, насыщают пространство его и тогда испарение прекращается. Если этот воздух удалить и заменить свежим, то вновь произойдет то же и выпаривание этим путем может итти до конца, если упругость паров раствора превосходит упругость водяного пара, всегда содержащегося в воздухе. А так как: 1) упругость паров воды возрастает с температурой, 2) скорость насыщения воздуха парами воды зависит от испарения только со свободной поверхности и 3) при

испарении тепло поглощается, т. е. происходит охлаждение, то: 1) испаряемый раствор нагревают до температуры высшей, чем воздух; 2) производят усиленную тягу воздуха, который заставляют (напр. проталкивая пузырьками чрез раствор, или заставляя раствор падать каскадами, или разбрызгивая раствор и т. п.) во многих точках прикасаться к раствору (т. е. поверхность испарения увеличивают) и уводят, не давая охлаждаться (иначе часть паров опять превратится в жидкость), и 3) нагревают как испаряемый раствор, так и входящий воздух, потому что холодный воздух, входя в прикосновение с теплым влажным, охладит последний и поведет или к осаждению части паров или по крайней мере к тому, что новому испарению нельзя будет совершаться. А так как испарение в другие газы совершается так же, как в воздух, то вместо него можно пользоваться продуктами горения, и одним из наиболее экономических и простых приборов для выпаривания (равно как и для многих видов перегонки) можно считать вдувание воздуха (см. Воздуходувные приборы) в угольный горн, помещенный внутри (чтобы избежать потери чрез лучеиспускание) испаряемой жидкости, так, чтобы все продукты горения проходили в виде пузырьков газа чрез раствор, предварительно подогреваемый на счет тепла, уходящего с паром в особом подогревателе (экономизаторе). Считая уголь развивающим около 8000 единиц тепла, получим, что этим путем есть возможность испарять до 15 частей воды одною частью угля[1], и для этой же цели можно с выгодою пользоваться теряющимся теплом дыма, если взятое топливо сухо и содержит мало водорода, т. е. дает дым, содержащий мало водяных паров,[2] проще же всего подобный способ выпаривания производится насчет тепла дыма, если в дымоходе протекает тонкая струя или тонкий слой раствора в направлении, противоположном движению дыма. При сгущении камерной серной кислоты пользуются теплом продуктов горения серы или серного колчедана (или от особых топок) и заставляют их нагревать дно свинцовых ящиков (или же поверхность жидкости) с протекающей в них камерной кислотой, причем необходимо здесь, как и при всяком выпаривании, заботиться о том, чтобы около поверхности жидкости существовал постоянный ток теплого воздуха, увлекающего пары воды. Во всяком случае должно помнить, что при прочих равных условиях кипение зависит от величины поверхности нагрева, т. е. той, где продукты горения топлива передают свое тепло испаряемой жидкости, а выпаривание без кипения обусловливается величиною свободной поверхности жидкости, потому что

---

[1] Подобный способ выпаривания испытан мною еще в 1860-х гг. и дал ожидаемые результаты. Д. Менделеев.

[2] Зола и сажа выделяются с достаточной полнотою, если прежде входа в раствор дым проходит чрез род ловушки (со слоем нелетучей жидкости) или расширение, где осаждается уносимая зола.

на ней одной идет испарение, тогда как при кипении оно совершается внутри жидкости (на поверхности каждого образовавшегося пузыря паров).

При нагревании испаряемой жидкости с ее верхней свободной поверхности получается то неудобство, что нижние более тяжелые слои получают мало тепла, тогда как при обычном нагревании, производимом снизу, расширяющиеся от тепла слои поднимаются кверху и существует естественное перемешивание всех слоев. Поэтому обыкновенно выпаривание ведут в сосудах, нагреваемых снизу. Однако, во многих случаях во время выпаривания из жидкости, образуется осадок, падающий вниз и покрывающий дно сосуда, а это мешает передаче тепла чрез металл к жидкости. Вследствие этого нередко дно сосуда для выпаривания подвергается быстрому разрушению. В таких случаях нагревание с поверхности, если оно возможно по другим соображениям производства, должно считать целесообразным. Когда производится поверхностное выпаривание, то над открытой широкой поверхностью неглубоких резервуаров пропускают пламя и горячие газы из топки. Испаряемые растворы располагают при этом таким образом, чтобы лучистая теплота от свода печи способствовала действию пламени и горячих газов. Приспособления этого рода употребляются, напр., для выпаривания слабых растворов квасцов. Иногда над пламенным ходом печи ставятся открытые тарелки, в которых подогревается испаряемая жидкость. Из сказанного выше очевидно, что пускание чрез нагретую жидкость подогретого воздуха (напр. пузырьками или заставляя жидкость давать капли и струи) может во многих случаях послужить удобным средством для выпаривания растворов. При обработке сточных вод на удобрение, производимой в Рочдэле, в Англии, постоянно работает выпаривательный аппарат, представляющий усовершенствование системы поверхностного выпаривания. Аппарат этот состоит из цилиндрического сосуда, в который помещается выпариваемое вещество, и сосуд медленно вращается вокруг горизонтальной оси. Через одну полую цапфу проходят горячие топочные газы из пламенных труб парового котла и выходят из вращающегося сосуда через противоположную цапфу и затем удаляются в дымовую трубу. Вследствие непрерывного движения полутвердой массы постоянно образуются новые поверхности, и вещество высушивается быстро и вполне.

При выпаривании растворов в открытых сосудах (как и в закрытых при уменьшенном давлении) весьма часто нагревание раствора производится не прямо продуктами горения, а косвенно, при помощи водяных паров, получаемых в паровом котле. Хотя при этом получается некоторая потеря тепла, развиваемого топливом, но достигаются нередко очень важные выводы, а именно: 1) начало и конец нагревания происходят в желаемое время при

помощи паропроводного крана; 2) быстротою испарения можно управлять с большою легкостью, увеличивая или уменьшая приток пара и поверхность тех труб или змеевиков, погруженных в раствор, чрез стенки которых передается тепло паров; 3) температура жидкости нигде (даже около нагреваемых стенок) не поднимается выше той, которую имеет вводимый водяной пар; 4) один паровик может служить для испарения (вообще нагревания) большого числа сосудов, служащих для выпаривания, и 5) чистота и все другие условия аккуратности ведения дела достигаются легче, чем при выпаривании на голом огне. Применяют очень разнообразные способы парового выпаривания в открытых сосудах. Чаще всего в сосуд с раствором погружается металлический змеевик, в который с одного конца входит пар, а с другого вытекает сгустившаяся еще теплая вода (иногда обратно поступающая в паровик). При этом раствор нагревается лишь до 100°, хотя бы в паровом котле (высокого давления) и была высшая температура. Если же для выпаривания требуется температура выше 100°, то змеевик, или особое паровое пространство (внутри выпариваемой жидкости или под сосудом, ее содержащим), замыкают, чтобы в нем могло подняться давление выше атмосферного, а сгущающуюся (от охлаждения) воду из этого пространства обратно спускают (или накачивают) в паровик. В описываемом случае пару из паровика не дают возможности смешиваться с выпариваемою жидкостью, потому что иначе чрез охлаждение пара образуется вода, которую опять придется удалять. Однако выпаривание, хотя и мало экономическое, можно вести и при прямом пропускании паров из парового котла высокого давления в выпариваемую жидкость, а иногда такой простейший прием даже может быть полезен, если есть возможность утилизировать мятый (отработавший) пар, выделяющийся из сосуда с раствором. В этом случае испарение происходит на счет понижения температуры и упругости пропускаемых водяных паров.

Так как выпаривание при температурах ниже кипения прямо пропорционально величине испаряющей поверхности (при относительно одинаковой степени удаления воздуха, насыщенного парами), то пульверизация раствора, его быстрое механическое перемешивание и всякие условия, увеличивающие свободную поверхность жидкости, содействуют скорости испарения и полнейшему насыщению уводимого воздуха водяными парами. Что же касается до объема воздуха (имеющего температуру t), необходимого для унесения паров воды, выделяющихся из раствора при выпаривании, то он определяется из данных для упругости пара воды, из упругости водяного пара в приходящем воздухе и из количества воды, которую необходимо удалить чрез выпаривание. Для соображений этого рода достаточно следующей таблицы, показывающей для разных температур t° Ц. состав воздуха, вполне насыщенного водяным паром.

Температура Цельзия	Упругость водяного пара	При общем давлении в 760 мм 100 куб. м, насыщенных паром, содержат:		Вес воды в 100 куб. м, насыщенных паром [1]	Объем воздуха, вмещающий 1 кг водяного пара при t°
		воздуха	водяных паров		
30°	31.5 мм	95.9 куб. м	4.1 куб. м	2.98 кг	33 куб. м
50°	92 „	87.9 „ „	12.1 „ „	8.18 „	11 „ „
70°	233 „	69.3 „ „	30.7 „ „	19.83 „	3⅓ „ „
90°	525 „	30.9 „ „	69.1 „ „	41.56 „	¾ „ „

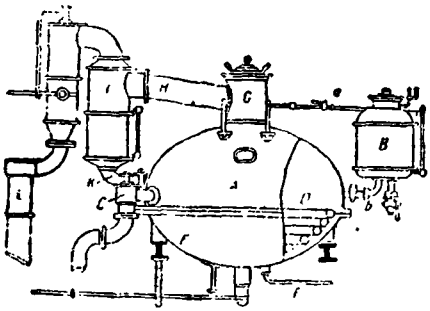
[1] Вес водяного пара находится из того, что его плотность по отношению к воздуху = =0,622, а потому, зная упругость пара (2-й столбец), его температуру (t°) и что вес куб. метра воздуха при 760 мм и 0°=1293 кг, найдем вес куб. метра водяного пара при данных условиях.

При 100° упругость водяных паров=760 мм, а потому пар насыщает пространство сам по себе и для его удаления не требуется вводить воздуха, но и тогда скорость удаления паров, а следовательно, и выпаривания, возрастет от пропускания воздуха. При низших же температурах необходим тем больший объем воздуха, чем температура удаленнее от 100°, а потому, чем нагретее выпариваемый раствор, тем меньший объем воздуха необходим для выпаривания; например, при 70° требуется втрое менее воздуха, чем при 50°.

Из предшествующего уже очевидно, что выпаривание растворов в открытых пространствах дает возможность, как и все части техники, значительно видоизменять приемы и, достигая рациональности устройства, сильно сокращать расход топлива и работы, т. е. стоимость продуктов выпаривания.

Выпаривание под уменьшенным давлением ведет к троякой цели: во-первых, к понижению температуры кипения, потому что она при этом понижается для всяких жидкостей (см. Упругость пара), а следовательно, и для растворов; во-вторых, к сокращению топлива, потому что понижение температуры кипения можно доводить до различной степени, а потому можно пользоваться теплом, содержащимся в парах, выделенных частью раствора для перегонки других частей раствора, устраивая сложные приборы, в которых пар из первого выпарительного сосуда служит для перегонки во втором, где давление (а следовательно, и температура кипения) понижено более, чем в первом (в открытых сосудах это не достигается и пар, выделяемый раствором, не может испарять того же раствора), и в-третьих, — к увеличению скорости испарения, потому что в пустое пространство выделение паров совершается быстрее, чем в напол-

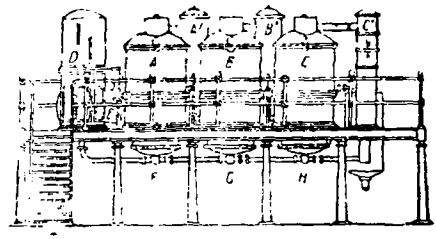
ненное воздухом. Эти свойства выпаривания в вакуум-аппаратах или в разряженном пространстве, играют столь важную роль во многих производствах (напр. при получении сахара, вытяжек или экстрактов и т. п.), что введение этого приема (предложенного впервые Говардом в 1813 г.) значительно влияло на множество производств. Этому способу, например, обязана свеклосахарная промышленность своим развитием и удешевлением цены сахара, потому особенно, что при выпаривании в открытых сосудах много сахара портилось (инвертировалось) вследствие необходимости долгого нагревания при высоких температурах.



Фиг. 1. Обыкновенная форма простого (говардовскаго) вакуум-аппарата для выпаривания под уменьшенным давлением.

Простой вакуум-аппарат в различных видоизменениях, однако мало отличающихся от говардовского, применяется еще и поныне на многих заводах, особенно же при выпаривании сахарных сиропов и экстрактов (см. это слово и Вытяжки). Приборы этого рода (фиг. 1) состоят из больших медных шарообразных (чтобы легче сопротивлялись сдавливанию от перевеса внешнего давления) сосудов *A*, вмещающих раствор и змеевик *D*, чрез который пропускаются (из *C*) нагревающие пары парового котла. Вода, сгущающаяся в змеевике, уходит по трубке *F*. Выпариваемый раствор вливается в сосуд *B*, сообщающийся с *A* двумя трубками *a* и *b* с кранами. Образующиеся в приборе пары проходят через части *G*, *H*, *I* и *L* к конденсатору (холодильнику, действующему струями холодной воды) и насосу, поддерживающему в приборе низкое давление, измеряемое вакуометром. Часть *G* уже задерживает брызги, если они выделяются, а остальные, осаждаясь в *I*, обратно стекают по трубе *K* в аппарат. Растворы, кипящие около 120° Ц., в вакуум-аппаратах подобного рода, испаряются обыкновенно при температуре 60°—80° Ц. Такие невысокие температуры мало изменяют сахарные растворы, если действуют недолго, но в простом вакуум-аппарате испарение идет медленно и замечается изменение даже в обыкновенном сахаре. При том расход паров здесь велик (1 кг пара из паровика при 110°—120° испаряет около $^3/_4$ кг воды из раствора) вследствие того, что скрытое тепло образующихся паров не утилизируется. Но по существу дела очевидно, что пары, выделяемые раствором в запертом пространстве, сами могут вновь действовать точно так же, как пары, выделяемые паровиком, если давление во втором

вакуум-аппарате еще более будет понижено, чем в первом, а пары второго так же могут действовать в третьем приборе и т. д. В каждом будет испаряться вода и, следовательно, при том же основном расходе пара (из паровика) или топлива будет возрастать количество воды, испаряющейся из раствора, и притом почти пропорционально числу приборов. Однако безграничное увеличение этого числа не только неуместно по дороговизне устройства, но и представляет технические трудности в отношении к поддержанию правильного последовательного уменьшения давления (и температуры кипения) во всех приборах. Обыкновенно ограничиваются приборами тройного действия, редко устраивают 4 выпарительных котла сразу. Разность давлений поддерживают такой, чтобы между температурами кипения было равномерное падение, напр. в 15°—20° Ц., т. е. напр., если в первом 100°, то во втором 85°, а в третьем 70° Ц. Лучеиспускание и работа переноса пара полагают границу беспредельному увеличению количества воды, испаряемой данным количеством тепла начального пара; но практически уже легко достигают того, чтобы одною весовою частью паров из паровика испарять более 2 (даже до 3) весовых частей воды из сахарных растворов.



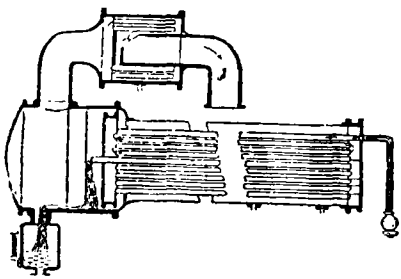
Фиг. 2. Вакуум-аппарат тройного действия.

Фиг. 2 дает изображение аппарата „тройного действия". Первый аппарат *A* получает раствор из сосуда *D* и непосредственно (чрез паропровод *E*) нагревается паром из парового котла. Пар из *A* идет в *A'*, а отсюда в змеевик *B*, между тем как пар из *B* проходит через *B'* в змеевик аппарата *C*, а из *C* через *C'* к выкачивающим насосам. Соединительные трубки, идущие к насосам, расположены так, что давление в *A* уменьшается лишь незначительно—сравнительно с атмосферным. Давление значительно меньше в *B*, тогда как в *C* оно меньше всего, а следовательно, и температура кипения опускается все ниже в каждом последующем сосуде. Соответствующие трубки и краны *F*, *G*, *H* сообщают сосуды между собою, чтобы способствовать перемещению жидкости по мере того, как она сгущается.

Выпаривание при уменьшенном давлении в сложных приборах употребляется также для перегонки морской воды (на пароходах в море) с целью получения из нее пресной воды (аппараты Норманди, Киркальди и др.). См. Опреснители.

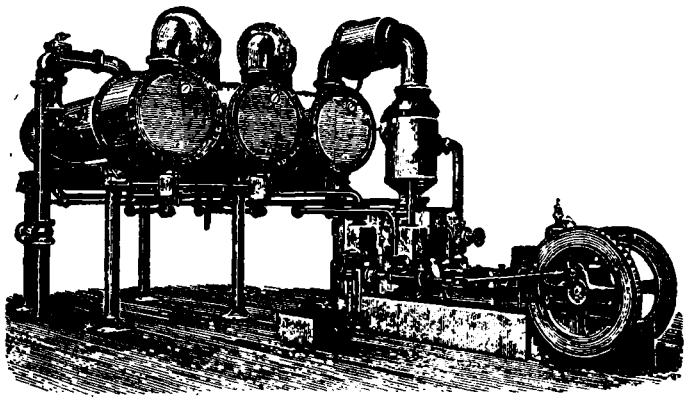
Выпариватель (Evaporator) Иариана (Yaryan). Н. Т. Yaryan из Ogaño в США изобрел остроумный выпариватель,

который ныне очень распространен не только в Америке, но и в Европе. В нем выпаривание происходит под уменьшенными давлениями, как в приборах тройного действия, и действие прибора отличается от других приборов того же рода способом нагревания раствора, небольшими количествами зараз, приводя его в тесное соприкосновение с поверхностью нагрева. Вместо употребления змеевиков, погруженных в испаряемую жидкость (или нагревания поверхностью паровой оболочки), нагревание в описываемом приборе совершается посредством пара, обнимающего наружные поверхности трубок, а выпариваемая жидкость накачивается в эти трубки. Трубки расположены в лежачих цилиндрических котлах и проходят так, что накачиваемый раствор проникает через весь ряд трубок прежде, чем вытечет в сепаратор. Фиг. 3 изображает разрез одного такого котла описываемого выпарителя и показывает, что с одного конца (справа) накачивается раствор, который проходит вдоль барабана по направлению стрелок и, наконец, вытекает вместе с образовавшимся из него паром в сепаратор. Трубки разделены на отделения, и каждое отделение состоит из тонких трубок, соединяющихся попарно на концах, так что образуется непрерывный проход и во всех отделениях трубы окружаются паром, образованным или в паровике, или в другом котле, дающем свои пары. По мере нагревания раствора и образования из него паров они уносят жидкость вперед по трубкам, так что скорость движения жидкости и пара внутри трубок возрастает, а от этого растет поверхность нагрева и перемешивание. Раствор и образовавшийся из него пар для выхода имеют только одно направление, а именно — чрез всю систему трубок, кончающихся в сепараторе. По выходе из последней трубки пар наполняет пространство сепаратора и выходит по трубе вверх, между тем как жидкость падает на дно, как показано на рисунке, и проходит в собирательную камеру. Затем пар отделяется от следов (брызг) жидкости, которая могла в него попасть, в часть прибора, называемую „catchall" (все забирающий). Она состоит из цилиндра, имеющего продыравленную пластинку со множеством трубок, через которые проходит пар и ударяется о конец сосуда, и таким образом осаждает всю жидкость, которую он увлек с собою, жидкость же стекает по трубке в собирательный сосуд, между тем как пар уходит далее, напр. в следую-



Фиг. 3. Прибор Иариана (Yaryan Evaporator) для выпаривания раствора, накачиваемого в ряд трубок, окруженных парами, служащими для нагревания.

щий такой же котел, как показано на рис. 4. Пар этот нагревает другой сосуд, а пар от второго сосуда нагревает третий сосуд и т. д. Преимущества этого аппарата состоят в значительно увеличенной поверхности нагрева и в быстрой и сильной циркуляции, в непрерывности и равномерности действия и в простоте ухода. Зараз в аппарате находится лишь небольшое количество жидкости и, таким образом, она нагревается в более короткий промежуток времени, чем в обыкновенных вакуум-аппаратах, что имеет весьма важное значение. Аппарат



Фиг. 4 Совокупность нескольких аппаратных приборов Иариана (см. фиг. 3).

Иариана вполне устраняет превращение сахара, которое до некоторой степени всегда имеет место в прежних приборах вследствие продолжительности выпаривания большого количества жидкости, содержащегося в них, доходящего в иных случаях до нескольких тысяч литров. Устройство названного аппарата таково, что облегчает свободный и скорый доступ к трубкам и очистку последних. Этому значительно способствует то обстоятельство, что все трубки в нем прямые. Фиг. 4 представляет общий наружный вид аппарата с тройным действием, устроенного на этом принципе, здесь показаны питательная и выводящая помпы точно так же, как различные соединительные трубки и промежуточные приемники. По патентам аппарата Иариана оказывается, что их двойным действием выпариваются 16 фунт. воды на каждый фунт угля, сожигаемого под котлом, $23^1/_2$ ф. воды при тройном действии, $30^1/_2$ ф. воды при четверном действии, предположив, что обыкновенный, единичный котел по своему устройству способен выпаривать $8^1/_2$ ф. воды на один фунт угля.

Обыкновенная испарительная способность одиночного вакуум-аппарата будет только $8^1/_2$ ф. выпаренной воды на 1 фунт угля.[1]

В заключение заметим, что выпаривание досуха (см. Сушение) во множестве случаев, напр. при производстве желатины и клея (см. эти слова), белковины (см. Белковые вещества), многих медицинских препаратов (см. Вытяжки) и т. п., не может производиться при столь значительном нагревании, какое обыкновенно применяется для выпаривания. Здесь должно отличать два случая: выпаривание на открытом воздухе при обыкновенной температуре (оно идет очень медленно, требует много плоских сосудов и не приложимо к веществам, окисляющимся на воздухе) и выпаривание в безвоздушном пространстве при слабом подогревании (применяется, напр., в аптеках и лабораториях для выпаривания многих экстрактов и растворов, легко изменяющихся на воздухе). В этом последнем случае прибегают или прямо к воздушным насосам или к особым вакуум-аппаратам, из которых сперва вытесняют весь воздух через пропускание водяных паров, а потом, закрыв все сообщения с воздухом, охлаждают часть прибора, где сгущается вода, и тогда вводят (чрез воронку с кранами) испаряемый раствор, который подогревают (снаружи теплою водою или паром) до желаемой температуры, в то же время охлаждая другие части аппарата, где и собирается испаряющаяся вода и куда для ее удержания можно помещать сосуды с серною кислотою или хлористым кальцием. Действие таких приборов основано на том, что, если в данном пространстве, содержащем пары, имеются точки различной температуры, то упругость содержащегося пара отвечает низшей температуре пространства, а потому жидкость, содержащаяся в теплой части пространства, перегоняется в холодную его часть. Это же самое начало действует и в обыкновенных вакуум-аппаратах (см. ранее), снабженных конденсаторами (см. Сахарное производство) или струею холодной воды, на которую и сгущается водяной пар, развивающийся из нагретых растворов.

---

[1] Описание прибора Ариана и английские данные из опытов над производительностью паровых котлов разных систем взяты из: „A Dictionary of applied Chemistry", by Thorpe, t. II, 1891.

Временник Главной Палаты мер и весов, часть 2, 1895 г., стр. 133—143.

О ИЗМЕНЕНИИ УДЕЛЬНОГО ВЕСА ВОДЫ ПРИ НАГРЕВАНИИ ОТ 0° ДО 30°

В статье о „Изменении плотности воды при нагревании", помещенной мною в „Журнале Русского физико-химического общества" за 1891 г. (физ. отд., стр. 183), а также и в „Philosophical Magazine" (1892, p. 99), собраны и по возможности регулированы все до 1891 г. известные сколько-либо точные данные о изменении объема или удельного веса воды для температур от —10° до +200°. К тому, что тогда было изложено,[1] ныне необходимо сделать добавление потому особенно, что с тех пор явилось 4 новых ряда определений: гг. Thiesen, Maly-Marek, K. Scheel и Chappuis, которые, хотя по существу дела не изменяют прежних выводов и относятся только к температурам от 0° до 35°,[2] но заслуживают большого внимания по той причине, что во всех них определялись с возможною точностью миллионные—даже десятимиллионные доли уд. веса, тогда как прежние исследования в большей части случаев ограничивали точность стотысячными или миллионными долями, и притом во всех 4 новых определениях температуры отнесены к шкале водородного термометра, тогда как прежние исследователи, данными которых я должен был руководствоваться, определяли температуры обыкновенно по шкале нормальных ртутных термометров,[3] в показаниях же тех и других, как известно, при обыкновенных температурах есть разности, достигающие до $^1/_4$ градуса Цельзия. А так как при исследованиях, производимых в Главной Палате,

---

[1] Численная сторона моих выводов в отношении к обыкновенным температурам воды сообщена выше, в этом же выпуске „Временника" (ч. II, стр. 9), подробности я не считаю надобным воспроизводить.

[2] Тогда как в прежнем выводе включены температуры от —10° до +200°.

[3] В цитированной мной статье (Ж. Р. Ф.-Х. О., 1891, стр. 201—203) я указываю на необходимость приведения определений к температурам $t_н$ по водородному термометру и на невозможность точного перехода к ним по данным t, полученным на ртутных термометрах, потому что поправки $t_н - t$ зависят от индивидуальности стекла, из которого сделан каждый термометр, а указаний на это в прежних исследованиях обыкновенно не давалось.

впредь, когда закончится установка водородного термометра (Временник, ч. 2, стр. 77), предполагается применять исключительно температуры, отнесенные к водородной шкале,[1] то и сведения о расширении воды должны быть даны в отношении к этим температурам. Эти последние для ясности изложения мы будем означать чрез $t_н$, если температуры по нормальным ртутным термометрам (выверенным по калибру и положению 0° и 100°) означим чрез t.

В прилагаемой табл. I дано сравнение термометрических показаний разных термометров в отношении к водородному термометру для температур 0°—50° Ц,[2] как это вытекает из данных, собранных в Международном Бюро мер и весов (Париж), особенно по работам Бенуа и Шаппюи и по исследованиям Австрийской проверочной комиссии (см. статьи Marek в „Instrumentenkunde", 1890, t. X, p. 283), причем, конечно, 0° и 100° на всех термометрах тождественны.

Таблица I

Сравнение показаний термометров

По водородному газовому термометру	По газовым термометрам по Шаппюи		По ртутным „нормальным" термометрам					
			Французские стекла			Немецкие стекла		
						Тюрингенское ст.		Нормальное венское стекло
	С азотом	С углекислым газом	„Твердое" Тоннело	„Твердое" Альверниа	Хрустальное Альверниа	1830—1840	1888	
$t_н$ = 10°	t=10.006	10.025	t=10.052	10.044	10.060	t=10.086	10.072	10.056
20°	20.010	20.043	20.085	20.073	20.100	20.149	20.125	20.091
30°	30.011	30.054	30.102	30.091	30.125	30.191	30.159	30.109
40°	40.011	40.059	40.107	40.098	40.134	40.213	40.178	40.111
50°	50.009	50.059	50.103	50.096	50.132	50.216	50.180	50.103

К этой таблице должно заметить:

1) Показания газовых термометров, если при их расчете принято во внимание не только расширение оболочки от 0° до 100°, но и его изменение в указанном промежутке (как это и принято в исследованиях Международного Бюро и дано в таблице),

[1] До тех же пор (как видно из статьи, ч. 2, стр. 77) за нормальный термометр в Главной Палате принят термометр Тоннело № 4532 из твердого французского стекла, с поправками, определенными по свидетельству Международного Бюро.

[2] Идти далее 50° для цели нашей статьи и для наблюдений при обыкновенных температурах нет надобности; притом постоянство ванн для температур 50°—100° труднее достижимо, чем для низших температур, а потому сличение термометров при 50°—100° не может быть столь легким и точным.

будут совершенно свободны от качества резервуара, но все же уклоняются от показаний водородного термометра, а потому для сравнимости температур нельзя водородный термометр заменять воздушным, если в температурах желательно иметь точность в тысячных градуса, но, вводя указанную в таблице поправку, можно от показаний данного газового термометра находить точную температуру $t_н$.

2) То же относится, но, конечно, с меньшею мерою точности, к показаниям по ртутным термометрам (исправленным на давления — внутренние и внешние, на положение 0° и 100° и на калибрование), приготовленным из стекол столь постоянного состава, как 1) „твердое" зеленое французское стекло (verre dur), из которого готовят ныне термометры Тоннело, Боден и некоторые другие французские мастера и 2) иенское „нормальное" стекло, служащее ныне для производства лучших немецких термометров. Их показания очень согласны в разных экземплярах и ныне могут служить для нормальных термометров, потому что от них легко, по указанным в таблице нормам, переходить к $t_н$.

3) Что же касается обычных нормальных термометров, типом которых могут служить термометры из тюрингенского стекла 1830—1840 гг., приведенные в табл. I, по исследованию Марека, то состав их стекла изменчив и, следовательно, для них нельзя дать точной общей поправки для перехода от t к $t_н$, что и делает невозможным точное исправление прежних данных о расширении воды, так как в показания наблюдателей входят известные индивидуальные особенности термометров, применявшихся в исследовании. Это замечание имеет тем больший вес, что для тех родов легкоплавкого стекла, из которых изготовлялись прежние нормальные (готовятся ныне обычные) термометры, поправки для перехода от t к $t_н$ больше, чем в современных нормальных термометрах, изготовляемых или из французского твердого, или из иенского стекла, как видно из табл. I, что зависит, очевидно, от особенностей в изменении куб. расширения этих стекол.

Чтобы дать себе некоторый отчет в этом отношении, примем, что истинное расширение ртути выражается:

$$V_t = 1 + At_н + Bt_н^2,$$

а расширение стекла данного состава:

$$v_t = 1 + at_н + bt_н^2,$$

т. е. при 0° оба равны 1. Кажущееся расширение ртути будет, очевидно, $= V_t / v_t$ и объем 1° по ртутному термометру будет:

$$\frac{1}{100}\left(\frac{V_{100}}{v_{100}} - 1\right) = \frac{1}{100}\,\frac{V_{100} - v_{100}}{v_{100}} = \frac{A - a + (B - b)\,100}{1 + a\,100 + b\,100^2}.$$

Пусть же дана некоторая температура $t_н$, спрашивается, что покажет при ней ртутный термометр. Кажущийся объем ртути при этой температуре будет, очевидно:

$$\frac{1 + At_н + Bt^2_н}{1 + at_н + bt^2_н}.$$

И по ртутному термометру отчитается температура t:

$$\frac{\dfrac{1 + At_н + Bt^2_н}{1 + at_н + bt^2_н} - 1}{\dfrac{A - a + (B - b)\,100}{1 + a\,100 + b\,100^2}} = t = t_н(1 + \Delta_t)$$

или

$$1 + \Delta_t = \frac{A - a \quad (B - b)\,t_н}{A - a + (B - b)\,100} \cdot \frac{1 + a\,100 + b\,100^2}{1 + at + bt^2},$$ [1]

где Δ_t $\left(\text{т. е. } \frac{t - t_н}{t_н}\right)$, судя по табл. I, есть всегда (т. е. при всяком стекле и при t от 0° до 100°) величина положительная. Если A и B (расширение ртути) известны, то a и b (расширение стекла) найдутся по двум температурам (напр. 20° и 50°), если для них по опыту будут известны $t_н$ и t и, обратно, зная a и b, можно найти поправки или разности $t - t_н$. Так, напр., если для выражения расширения ртути (что близко к действительности) принять $A = 0.00018160$ и $B = 0.0000000055$, а для кубического расширения стекла: $a = 0.00002312$ и $b = 0.0000000111$ (как для иенского стекла 16[III]), то для $t_н = 20°$ и 50° вычисляется $t = 20°.096$ и $50°.150$. Числа эти, судя по табл. I, занимают средину между теми, которые даны в двух последних столбцах, следовательно наблюдения над поправками ртутных термометров вполне согласуются с существующими сведениями о изменении коэфициентов расширения различных родов стекла и ртути.

Если же величины a и b, т. е. коэфициенты кубического расширения для стекла возрастают, то и поправка (т. е. разности $t - t_н$) возрастает. Средний же коэфициент кубического расши-

---

[1] Заметим, что B и b положительные величины и обыкновенно b более B. В указанном выражении первая дробь более второй. Так как $A - a$ гораздо больше $(B - b)\,100$, то в первом приближении можно принять:

$$\Delta_t = (100 - t)\left[a + \frac{B - b}{A - a} + b\,(100 + t\right].$$

Здесь видно, что величина Δ_t в значительной мере зависит не только от a, но и от величин B и b, которые вообще трудно определимы прямыми измерениями.

рения между 0° и 100° для прежде применявшихся белых стекол был часто от 0.000025 до 0.000028, для современных же сортов стекла обыкновенно менее этого (около 0.000024), а потому и поправки для прежде применявшихся термометров должны быть значительнее (доходя до 0°.25), чем для современных; это необходимо иметь в виду при сравнении прежних сведений о расширении с современными, произведенными при определении температур по водородному термометру, как это и видно по табл. I для тюрингенского стекла 1830—1840 гг.

А так как прежние определения расширения воды произведены при помощи ртутных термометров, сделанных из стекла, подобного прежнему (1830—1840 гг. по табл. I) тюрингенскому, то приблизительное понятие о расширении воды по шкале водородного термометра можно получить, вводя поправку на температуру, соответствующую таким термометрам, что и сделано в следующей таблице II на основании вышеуказанного среднего вывода для расширения воды, сделанного мною. Так, напр., при $t=20°$ уд. вес воды (стр. 9) $=0.998272$ и $dS_t/dt=-0.000203$, откуда находим, что при $t=20°.149$ (т. е. при $t_н=20°$ для старого тюрингенского стекла) $S_t=0.998242$, т. е. при 20° по водородному термометру уд. вес воды должен быть близок к 0.998242 и, вероятно, ниже этого. Получаемый вывод, конечно, будет тем ближе к истине, чем ближе расширение термометров разных наблюдателей будет ближе к расширению тюрингенского стекла 1830—1840 гг., для которого мы приводим расчет:

Таблица II

Расширение воды, на основании прежних исследований, считая, что при них применены термометры, сходные с термометрами 1830—1840 гг. из тюрингенского стекла

Температура по водородному термометру	Температура по ртутному термометру	Приближенный уд. вес воды на основании прежних наблюдений и выводов	
$t_н=0°$	$t=0°$	$S_t=0.999873\pm0.000012$ [1]	
5°	5.04	0.999991	3
10°	10.09	0.999727	15
15°	15.12	0.999134	26
20°	20.15	0.998242	35
25°	25.17	0.997085	43
$t_н=30°$	$t=30.19$	$S_t=0.995686\pm0.000049$	

[1] Возможная погрешность взята из моего мемуара (l. c.) о расширении воды, а именно из последней таблицы (Ж.Р.Ф.-Х.О. 1891, стр. 218).

Возможные погрешности (последний столбец) разочтенных уд. весов, выведенные на основании имевшихся данных, настолько велики, что вперед можно сказать, что дальнейшие опытные исследования не выйдут из указанных пределов, что и оправдывается числами табл. III. А так как для обычных термометров, служивших для работ прежних исследователей, поправки для приведения к $t_н$ по всей вероятности больше, чем для тюрингенского стекла, по которому сделан наш расчет, то должно думать, что истинные удельные веса воды при $t_н$ будут ниже разочтенных. И это заключение оправдывается, как видно по сличению чисел табл. II с данными в табл. IV.

В табл. III дается свод новых данных для изменения уд. веса воды. Мы ограничиваем этот свод температурами 0°—30° не только по тому, что в числах для этих температур предстоит наибольший интерес, но и потому, что наблюдения у Тисена доходили до 35°, а у других исследователей едва превосходили 30°. Выводы авторов даны по их собственным расчетам, хотя для Шаппюи и Шееля, давших опытные данные (Мали-Марек и Тисен еще не публиковали опытных данных, а дали одни выводы), вновь пересчитывая их, я получил числа, представляющие разности в несколько десятимиллионных. Числа Тисена получены в 1887 г. (Comité intern., Procès verbaux, 1887, p. 57) при помощи взвешивания горнохрустального килограмма в воде, принимая коэфициент расширения горного хрусталя известным, но я не нашел указаний относительно того — какие числа были взяты: Физо или Бенуа. Помещенные в табл. III числа взяты из „Протоколов международного комитета" (Comité international des poids et mesures, Procès verbaux, 1892, p. 147), где даны и новейшие числа Шаппюи. Шаппюи пользовался лежащим большим цилиндрическим резервуаром, вмещавшим при 0° 0.9630128 л воды. Кажущееся расширение определялось по весу ртути, вытесняемой водою из добавочного прибора (а от 0° до 8° всасываемой), так что одна десятимиллионная доля объема отвечала около 1.3 мг ртути или около 0.0001 доли мл (куб. см). Разноречия повторенных определений (напр. при 0°) достигают до 0.000001 л, а потому погрешность в выводе можно было бы считать лишь в десятимиллионных, но так как разность расчета от опыта, вообще очень малая, достигает иногда более значительной величины (l. c. p. 145, столбец 0—C), то в миллионных долях уже можно ждать погрешности, что, конечно, повторяется и у других исследователей. Хотя определения Шаппюи описаны довольно обстоятельно, но все же нельзя не ждать появления (обещанного) подробного мемуара, чтобы судить о всех подробностях расчета и опыта, представляющего, в своем роде, капитальное научное приобретение. Коэфициент линейного расширения сосуда, имевшего до запайки длину более метра, определен был при помощи компаратора по измене-

нию расстояния двух линий, отстоящих на 1 м, и по нему[1] найдено, что $v_t = v_0\ (1 + 0.0000218014\,t + 0.00000001554\,t^2)$.

Определения Мали, результат которых опубликовал Марек в „Wiedemann's Annalen (1891, T. XLIV, p. 171), произведены в Венской проверочной комиссии в 1889—1890 гг. при помощи взвешиваний в воде килограмма из горного хрусталя, считая по Бенуа коэфициент его линейного расширения по кристаллической оси $= 0.0000071614 + 0.00000000803\,t$, а в перпендикулярном к ней направлении $= 0.0000132546 + 0.00000001163\,t$. Температуры также отнесены к водородному термометру. Изменение давления принято во внимание и вывод отнесен к давлению 760 мм. Вода была взята насыщенная воздухом, но ее удельный вес определен при разных температурах по отношению к чистой воде (см. ранее стр. 34, выноска), так что в табл. III дан уже вывод для чистой воды.[2] Подробности этих исследований, сколько мне известно, еще не опубликованы.

Подробнее всего, публикованы исследования Шееля (K. Scheel) в „Wiedemann's Annalen" (1892, XLVII, pp. 441—465), произведенные в дилатометре, построенном из иенского стекла на подобие термометров и, как они, изученном с введением поправок на давление. Емкость прибора до 0 равнялась 82.7977 мл,

---

[1] Здесь слабая сторона исследования: предполагается, что поперечное расширение трубки одинаково с ее продольным, что нельзя считать ни доказанным, ни несомненным. Тем не менее путь этот по сих пор должно считать правильным, он доставляет возможность определять истинное расширение жидкостей по видимому или кажущемуся. Так, Шаппюи в 1891 г. (Procés verbaux 1891, p. 37) этим путем определил истинное расширение ртути от 0° до 100°, а именно, во первых, в том же сосуде, который служил и для воды, а во-вторых, в термометре. По первому способу получено для ртути:

$$1 + 182.008\,t_н \cdot 10^{-6} - 11.3801\,t_н^2 \cdot 10^{-9} + 169.21\,t_н^3 \cdot 10^{-12}.$$

По второму:

$$1 + 181.646\,t_н \cdot 10^{-6} + 1.1201\,t_н^2 \cdot 10^{-9} + 100.7\,t_н^3 \cdot 10^{-12} - 203.9\,t_н^4 \cdot 10^{-15}.$$

Оба результата дают очень сходные числа, напр.

при 50° по первому 1.009093.1; по второму 1.009096.4
„ 100° „ 1.018256.2; „ 1.018256.1.

Чтобы окончательно оправдать указанный способ (т. е. определение по линейному расширению тянутой стеклянной трубки — кубического расширения сосудов, из нее приготовленных), следовало бы определить, способом Физо поперечное расширение трубки, которой продольное расширение определено — компаратором. Если они выйдут тождественными, тогда способ этот можно будет считать важным научным приобретением.

[2] Сравнивая числа Мали-Марека с теми, которые получил Тисен (табл. III) по тому же способу (гидростатически взвешивая горный хрусталь), замечаем, что при 30° — разность очень мала, а при 0°, 10° и 15° числа Тисена менее, чем Мали-Марека, что, вероятно, зависит от того, что Тисен не принял во внимание воздух, растворяющийся в воде. Но так как для 25° у Тисена число более, чем у Мали-Марека, то и личные погрешности не должны быть упущены из внимания

средняя емкость одного деления трубки 0.00135587 мл. Коэфициент линейного расширения для взятого иенского стекла определен Тисеном и Шеелем, откуда и принят коэфициент кубического расширения[1] $= 0.000023121 + 0.0000000111\,t$.

Так как все четыре наблюдателя определяли температуры по водородному термометру (о чем прямо у них упомянуто) и, на основании совокупности своих определений, вывели вероятнейшие свои числа, то нам остается прямо сопоставить их между собою, что и сделано в табл. III, чрез каждые 5° от 0° до 30°.

Таблица III

Свод новых определений изменения уд. веса воды

Температура по водородному термометру	Thiesen 1887 (Париж)	Maly-Marek 1891 (Вена)	Sheel 1891 (Берлин)	Chappuis 1892 (Париж)
$t_н =$ 0°	0.999869.6	0.999876.7	0.999874.8	0.999868.2
5°	991.6	991.9	991.8	991.6
10°	729.6	732.7	730.9	728.5
15°	129.0	134.7	134.7	128.9
20°	0.998232.7	0.998233.9	0.998239.9	0.998232.8
25°	0.997074.9	0.997068.3	0.997078.1	0.997074.1
30°	0.995673.1	0.995672.0	0.995674.6	0.995678.7

Прежде всего в отношении к этим определениям должно обратить внимание на то, что, несмотря на различие способов определения в полученных числах ни разу не замечается разности, превосходящей 0.0000085, а она встречается только для 0°, т. е. для температуры, легко устанавливаемой и независящей от показаний термометров. Для других же температур высшая разность для 20° = 0.0000072. В определениях же прежних исследователей встречаются разности, во много раз бо́льшие, даже для наблюдателей, принимавших, повидимому, все необходимые предосторожности: например для 25° Jolly (1864) дает 0.997152, а Matthiessen (1865) 0.997027, так что остается объяснять разность (=0.000125) неодинаковостью термометрических отчетов (около 0°.5). В новых определениях ничего подобного нет, и это тем более заставляет придавать веры полученным

[1] Здесь опять, как у Шаппюи, определяется коэфициент расширения только вдоль трубки, а не вдоль и поперек, что, по моему мнению, должно вести к ошибкам и объясняет разноречия. Особенно сомнительно число, полученное Шеелем для 100°, а именно $S_{100} = 0.958345$, хотя оно и лежит в средине между числами Пьерра 0.958063 и Коппа 0.958668. Но числа Henrici (0.958561), Matthissen (0.958627) и Rosetti (0.958666) все настолько выше, что число Шееля (а тем паче Пьерра) нельзя принять, тем более, что температуры, близкие к 100°, определяются легко и с большою точностью.

числам, что они очень близки к выводу (табл. II), сделанному из совокупности всех прежних определений, когда сделан переход от ртутных термометров к водородному. Таким образом, получается уверенность в том, что для уд. веса воды верные числа найдены[1] с точностью, если не в десятимиллионных, то, по крайней мере, в миллионных, что уже составляет в этом деле немаловажный успех. Вникая же ближе в приведенные числа таблицы III и регулируя их без всяких предвзятых предубеждений, я думаю, что можно достичь вывода, в котором погрешность будет только в десятимиллионных. Для этого, в сущности, должно ждать появления полных мемуаров названных исследователей, а теперь мне кажется возможным остановиться на некоторых замечаниях, дающих возможность приближаться к истине.

Прежде всего в табл. III невольно бросается в глаза неодинаковость данных для 0°. Разбирая четыре данные числа, видим, что меньшее из них выведено Шаппюи из дилатометрических определений, в которых нельзя предполагать растворение воздуха, понижающее уд. вес, чем еще можно объяснить разность чисел Тисена и Мали. А так как у Шееля в дилатометре получено число, сходное с Мали, а у Тисена, близкое к Шаппюи, то и очевидно, что разность чисел нельзя исключительно приписать ни способу исследования, ни растворению воздуха водою. Можно предполагать поэтому, что высшие числа (Мали и Шееля) зависят от неполного охлаждения воды до 0°, так как с нагреванием при этом плотность возрастает, а у Шееля нет указаний на то, что он достаточно долго держал свой дилатометр при 0°. Но прежде чем остановиться на этой гипотезе, возьмем единственные прямые данные опытов Шаппюи, которые приведены им к емкости резервуара в 1 л при 0° и исправлены на расширение резервуара. Истинные объемы воды в первом ряде его определений при 0° были равны литру без следующего числа микролитров (миллионных долей литра): —0.07; —0.15; —0.45; +0.68; +0.26; —0.13; +0.16 и —0.27. Среднее = = +0.004 *l*, что можно прямо отбросить. Точно так же и во втором ряде из трех определений при 0° получается ровно литр. Затем я выбрал из обоих рядов данные для температур, близких к 4°; они суть:

$t_н$ =	3°.484	3°.658	3°.887	3°.958	4°.387	4°.505
1 литр —	129.71	—130.99	— 130.74	— 131.96	— 130.57	— 129.737.

[1] А так как наша формула (стр. 9) дает, по приведении t к $t_н$, те же числа, что и новейшие, между собою согласные, данные, то, применяя ртутные термометры, для которых неизвестен перевод на воздушные, следует нашу формулу предпочесть каким-либо из известных отдельных определений.

Удовлетворяя тому, чтобы наименьший объем был при 4° (что принял и Шаппюи), находим, что наименьшее значение при 4° близко к 132.00. Следовательно, объем воды при 0° = 1 литру, а при 4° = 0.9998680 л; следовательно, если уд. вес при 4° = = 1, то при 0° он = 0.999868), а потому числа Шаппюи скорее дают повод думать, что уд. вес меньше, но не больше того, что он принял (0.9998682). Чтобы на чем-либо остановиться, обратимся к другим известнейшим определениям, собранным в моей начальной статье. Если плотность воды при 4° принять за 1°, то при 0° она равна по определениям:

Desprez	(1837)	0.999873	Hagen	(1855)	0.999873
Pierre	(1847)	0.999882	Waidner	(1866)	0.999854
Kopp	(1847)	0.999877	Rossetti	(1869)	0.999864

Среднее из 4 последних данных, заслуживающих более доверия, чем два первых, дает 0.9998595, так что другие наиболее достоверные данные оправдывают скорее числа Шаппюи и Тисена, чем Мали и Шееля.

Что касается до разноречий, относящихся до других температур, напр., 20°, то хотя здесь некоторые числа, напр. число Шееля для 20°, выделяются из всех остальных, но различия невелики (отвечают 0°.03), а потому исключать их, мне, кажется, не следует. За устранением же указанных несогласий (для 0° чисел Maly и Scheel) можно брать среднее, потому что остальные разноречия впадают уже в разряд неизбежных опытных погрешностей. Эти средние даны во 2-м столбце табл. IV.

Но мне кажется, не следует останавливаться на выводе этих средних, так как у отдельных наблюдателей несомненно были свои индивидуальные погрешности, и в ряде естественных чисел законно искать общую правильность, хотя бы эмпирического свойства, тем более, что при ее помощи не только сглаживаются мелкие погрешности всякого рода, но и значительно облегчается пользование выводом из опытов и нахождение промежуточных величин. Если же находимая правильность допускает хотя небольшое экстраполирование, то она, очевидно, приобретает еще больший вес и значение. В моем мемуаре о расширении воды (1. с.) я показал, что формула вида

$$S_t = 1 - \frac{(t-4)^2}{A + Bt + Ct^2}$$

дает эмпирическую возможность обнять все существующие сведения об изменении удельного веса воды в пределе температур от — 10° до +200°, при той степени точности данных, какая существовала к концу прошлого десятилетия. Ныне я не считаю возможным прилагать эту формулу ко всей совокупности существующих сведений, потому что их точность далеко не одина-

кова, а для того чтобы обнять столь малые изменения температур как от 0° до 30°, где точность значительна, считаю достаточным[1] ограничиться упрощенною формулою:

$$S_t = 1 - \frac{(t_н - 4)^2}{A + Bt_н}.$$

Для того чтобы легко было искать A и B, в 3-м столбце табл. IV даны значения $\frac{(t-4)^2}{1-S_t}$, так как величина эта $= A + Bt$.

Как выражение, наиболее отвечающее совокупности данных (и среднему из них выводу), я принимаю, что от 0° до 30° изменение уд. веса выражается:

$$S_t = 1 - \frac{(t_н - 4)^2}{122420 + 1130.2\,t_н} = 1 - \frac{0.0008818\,(t_н - 4)^2}{108.325 + t_н} \quad . \; . \; . \; (A)$$

Удельные веса, разочтенные по ней, даны в 4-м столбце IV табл. В 5-м столбце даны производные $\frac{dS_t}{dt}$,[2] т. е. изменения уд. веса при возрастании температуры на 1°. В 6-м столбце даны объемы воды, т. е. значения $\frac{1}{S_t}$, считая объем при 4° = 1. Наконец, в 7-м столбце даны те температуры ртутных термометров, которые, судя по прежнему моему выводу (стр. 9), отвечают удельным весам, данным в 4-м столбце. Сравнивая эти температуры с теми, которые даны в табл. I, становится очевидным, что совокупность прежних сведений о расширении воды вполне согласуется с новыми сведениями, полученными об этом предмете, с тою лишь разностью, в пользу новых данных, что нынешние сведения не только более прежних точны относительно определения температур, но и в отношении к самым уд. весам воды. В прежних данных было сомнение в стотысячных долях S_t даже для обыкновенных температур, ныне же точность во много раз более.

---

[1] Chappuis должен был для 0° — 40° применить формулу вида $S_t = A + Bt + Ct^2 + Dt^3 + Et^4$, где 5 постоянных. Scheel (l. c., p. 461) для расчета объемов применил подобную же формулу. В предлагаемой мною формуле только 2 искомых постоянных A и B, за третью можно считать 4° или температуру наибольшей плотности.

[2] Производная эта, очевидно:

$$\frac{dS_t}{dt} = -(t-4)\frac{2A + B(t+4)}{(A+Bt)^2},$$

или численно (в миллионных долях):

$$\frac{dS_t}{dt} = -884.8\,(t-4)\,\frac{220.650 + t}{(108.325 + t)^2} \cdot 10^{-6}.$$

Таблица IV

Темпер. по водородн. термометру $t_н$	Средний уд. вес воды, полученный новым определен. Табл. III	Значение величины $\frac{(t-4)^2}{1-S_t}$ по средн. уд. весу	Регулированные уд. веса воды S_t по форм. (A)[2]	Производная $\frac{dS_t}{dt}$ (в миллионных долях)	Объем воды, считая при 4°=1	Темпер. t по ртути. термом., отвеч. уд. весу S_t (стр. 9)
0°	0.9998723	125294	**0.999869.3**	+ 66.6	1.000130.7	0·
5°	9917	— [1]	**0.999992.2**	— 15.5	1.000007.8	5·
10°	7304	133531	**0.999730.8**	— 87.5	1.000269.3	10·09
15°	1318	139369	**0.999131.9**	—150.8	1.000868.8	15·13
20°	0.9982348	145026	**0.998234.9**	—206.9	1.001768.2	20·18
25°	0.9970739	150713	**0.997073.3**	—256.8	1.002335.3	25·21
30°	0.9956746	156286	**0.995675.9**	—301.4	1.004342.9	30·22

[1] Для 4° величина этого столбца не определима по опыту, для 5°—очень мало точно определима, и по мере удаления от 4° значения становятся более определимыми.

[2] Средняя разность этого вывода от среднего $= \pm 0.000005$, а отрицательных $= -0.000027$, средняя квадратическая $= 0.000005$. Очевидно, что производя расчет по формуле $S_t = 1 - \frac{(t-4)^2}{A+Bt+Ct^2}$ с тремя постоянными, можно было бы достичь еще большего согласия со средними числами опыта, но так как и при взятой формуле все различие ограничивается десятимиллионными, а в них должно подозревать погрешность опытов, то я считаю излишним, до появления подробных мемуаров, увеличивать достигнутую степень согласия.

Не подлежит сомнению, что формула (*A*), представляющая ни что иное, как эмпирическое выражение собранных доныне сведений для расширения воды от 0° до 30°, не может служить для широкого эксполирования. Так, напр., по ней для 100° вычисляется уд. вес около 0.961, а в действительности он тогда около 0.958. Но для температур, недалеких от 0°—30°, она дает числа, близкие к действительным. Напр., для 40° по ней получается 0.992270, а так как при $t = 40°.20$ (что должно быть близко к $t_н = 40°$) уд. вес в действительности близок к 0.992258, то и очевидно, что небольшое эксполирование за пределы 0°—30° дает уд. веса воды, недалекие от действительных. Но так как для 40° — 100° вычисляемые уд. веса выше действительных, то должно думать, что и при 30° формула (*A*) дает уд. вес немного более действительного, т. е., что истинный уд. вес воды при $t_н = 30°$ немного менее 0.995675, т. е. близок к тому (0.995673), который получили Тисен и Марек, а не к тому, который нашел Шаппюи (0.995678.7). Формула же (*A*) выведена на основании средних показаний из данных всех наблюдателей, а потому и дает число, близкое к среднему из них. Я вижу отсюда способ улучшить аналитическое выражение расширения воды, но не решаюсь приступить к нему, пока подробный разбор данных разных наблю-

дателей, т. е. появление их подробных мемуаров, а затем накопление, хотя немногих, точных данных для расширения воды при температурах 30°—100° не дадут возможности к точному решению предстоящих здесь вопросов, имеющих свой большой смысл не только в важном значении воды в экономии природы, но и в таких исключительных особенностях расширения воды, которые издавна занимают естественную философию.

До того же времени, ограничиваясь миллионными долями уд. веса, можно руководиться для обыкновенных температур разобранною здесь совокупностью новых данных о расширении воды.

Принимая все то, что сказано здесь и в вышеприведенной статье „О весе определенного объема воды",[1] и введя еще некоторые новые поправки, должно притти к следующему выводу о истинном (т. е. исправленном на вес вытесненного воздуха) и вероятнейшем весе кубического дециметра и литра воды при температурах по водородному термометру:

Температура по водородному термометру Цельзия	Истинный (т. е. исправленный на вес вытесненного воздуха) вес воды, в г	
	Вес 1 куб. дециметра	Вес 1 литра
$t_н =$ 0°	999.716	999.869
4°	999.847	1000.000
10°	999.578	999.731
15°	998.979	999.132
20°	998.082	998.235

Вообще, можно принять, что при 0° — 30° вес литра более веса куб. дециметра на 0.153 г. Точнее же для прочих температур, т 0° до 30°, можно пользоваться формулами:

$$\text{Вес 1 куб. децим.} = 999.847 - \frac{(t_н - 4)^2}{122.439 + 1.1304\, t_н}.$$

$$\text{Вес литра} = 1000 - \frac{(t_н - 4)^2}{122.420 + 1.1302 t_н} \text{ г.}$$

Во многих метрологических работах сведения этого рода, ныне наиболее достоверные, имеют важное значение.

27 мая 1895 г.

---

[1] „Временник", ч. 2, 1891 г., стр. 1 (*В. К.*).

Временник Главной Палаты мер и весов, часть 3, 1897 г., стр. 133—135.

19. ЕЩЕ ОБ ИЗМЕНЕНИИ УДЕЛЬНОГО ВЕСА ВОДЫ

В № 2 „Анналов Видемана" за 1897 г. явилась давно ожидавшаяся статья M. Thiesen, K. Scheel und H. Diesselhorst о результатах определений, производившихся в берлинском Physikalisch-Technische Reichanstalt, над изменением плотности воды от 0° до 40° по способу двух сообщающихся сосудов, не зависящему, как известно, от определений коэфициента расширения твердых тел, что применено было до сих пор только для определений расширения ртути.[1] Ввиду этого обстоятельства, той обстановки, виденной мною в 1895 г., среди которой произведены определения, и участия в нем двух лиц (Thiesen и Scheel), которые уже прежде (Временник, ч. 2, стр. 139) занимались тем же предметом, полученные результаты заслуживают особого внимания, тем более, что температуры определялись со всею возможною точностью и отнесены к нормальному водородному термометру $t_н$. Полученные результаты (самими авторами сглаженные интерполяционною формулою) приводятся далее, и я считаю

Температура по водородному термометру	Th., Sch., D., Берлин 1897 г.	Maly-Marek, Вена 1891 г.	Chappuis, Париж 1892 г.	Вывод из прежних определений 1895 г. (стр. 142)
0°	0.999867.9	0.999876.7	0.999868.2	0.999869.3
10°	727.2	732.7	728.5	730.8
15°	126.3	134.7	128.9	131.9
20°	0 998229.8	0.998233.9	0.998232.8	0.998234.9
25°	0.997071.4	0.997068.1	0.997074.1	0.997073.3
30°	0.995673.2	0.995672.0	0.995678.7	0.995675.9
35°	0.994037.6	—	—	—
40°	0.992241.7	—	—	—

[1] Писавши в 1891 г. свою первую статью о расширении воды, я уже высказался за необходимость определения расширения воды этим способом . О., 1891, физ. отд., стр. 183).

неизлишним сопоставить их с данными Марека (1891) и Шаппюи (1892) и с выводом, сделанным мною в 1895 г. (Временник, ч. 2) из совокупности существовавших до сих пор сведений.

Новые (1897) данные, согласуясь до известного предела точности с прежними, заслуживают по многим причинам особого внимания, а потому я считаю необходимым уже ныне, пока не явилась подробная статья, применить их для отыскания более точных коэфициентов в формуле:

$$S_t = 1 - \frac{(t-4)^2}{A + Bt + Ct^2}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

предложенной мною в 1891 г. для выражения всего расширения воды от $-10° + 200°$ (Ж. Р. Ф.-Х. О., физ. отд., стр. 183 и Philosophical Magazine, 1892, p. 99).

Чтобы испытать пригодность формулы (1) для выражения новых данных, я взял из определений Тисена и его сотрудников только 5 последних данных (для t от 20° до 40°) и нашел для них, по способу наименьших квадратов (по приему Чебышева), вероятнейшие значения A, B и C. Для этого служили следующие вспомогательные данные:

$\frac{(t-4)^2}{1-S_t}$, опыт 1897 г.	Расчет той же величины по II	Уд. вес воды по этому расчету II	Разность от опыта 1897 г.
20° 144616	144634	0.998230.0	−0.2
25° 150584	150544	0.997070.6	+0.8
30° 156236	156247	0.995673.5	−0.3
35° 161719	161743	0.994058.2	−0.6
40° 167047	167033	0.992241.2	+0.5

Вероятнейшие значения получаются для:

$$A = +118\,932$$
$$B = +\ 1\,366.75$$
$$C = -\ \ 4.13,$$

а потому на основании новых определений от 20° до 40°:

$$S_t = 1 - \frac{(t-4)^2}{118932 + 1366.75t - 4.13t^2} \quad \ldots\ldots \quad (II)$$

Данным от 20° до 40° формула, как видно из предшествующей таблицы (столбец 6-й), удовлетворяет в полной мере, потому что сами авторы считают, что оставшаяся в S_t погрешность иногда превосходит ± 0.0000010, а здесь средняя квадратическая

погрешность не более $+0.0000005$ и отдельные не превосходят ± 0.0000008.

Хотя такой результат оправдывает приложимость формулы I для выражения расширения воды, но численные коэфициенты формулы II нельзя признать окончательными по трем причинам: 1) Для 0° формула дает 0.999865.5, а опыт 1897 г. 0.999867.9, разность $= -2.4$. Однако должно заметить, что для 0° Weidner (1866) дает 0.999864 и совершенно то же число нашел Rosetti (1869), а это число от опыта Тисена и сотрудников отличается еще более (на —3.9), чем находимое по II; большинство же других наблюдателей находило около 0.999870; разность зависит, очевидно, от трудности установки постоянных температур 0° и 4° для сколько-нибудь значительной массы воды. Поэтому число для 0° по II нельзя считать поводом для устранения принятых в ней коэфициентов. А так как они найдены из данных для 20°—40°, то близость к действительности вычисленного уд. веса при 0° составляет эксполирование и очень значительное, позволяющее заключать, что формула II даст близкое к истине число для 50° и 60°. 2) Для $t = 100°$ формула II дает $S_t = 0.956996$, а опыт в среднем около 0.9585, а по Scheel (1892) 0.958345, т. е. точность коэфициентов II не позволяет эксполировать до 100°, хотя и получается число, недалекое от истины, однако несомненно не отвечающее действительности, что заставляет или искать иных значений A, B и C, или прибегнуть к более сложной формуле. 3) Наибольшая плотность воды в формуле I принята соответствующей 4°, как принято большинством исследователей, но некоторые, в том числе и Тисен с сотрудниками принимают, что наибольшая плотность отвечает 3°.98—3°96. Принятие же той или другой из этих температур должно изменить коэфициенты I, особенно A.

На основании вышеизложенного, несмотря на высокий научный интерес новых определений изменения плотности воды, вопрос о эмпирическом выражении этого изменения нельзя считать выясненным, т. е. нельзя решить: достаточна ли формула воды I или она должна быть еще усложнена. Для этого должно ждать новых, наименее сомнению подлежащих определений плотности воды при 0° и при 100°, а для оценки возможной (вероятной) погрешности — появления подробных мемуаров Марека, Шаппюи и Тисена, наблюдения которых ныне должно считать наиболее точными из всех существующих.

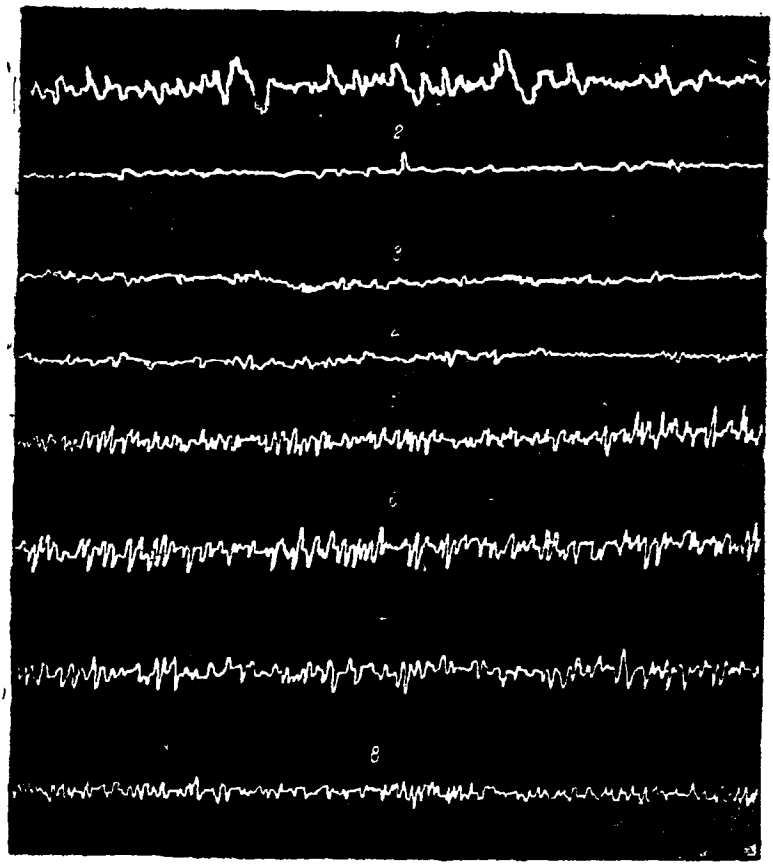
Январь, 1897.

Временник Главной Палаты мер и весов, часть 7, 1905 г., стр. 167—169.

КОЛЕБАНИЯ ПРИ ИСТЕЧЕНИИ

Для излечения закупорки части вен правой ноги ныне летом мне пришлось пользоваться серными ваннами в Екслебене (Aix-les-Bains) и при этом предписано было на больные места, под водою же, направлять из особой трубки струю теплой воды, образуя род душа, который повидимому не мало содействовал скорому излечению. При пользовании этим приемом мое внимание обратило на себя ощущение скорых колебаний, когда конец трубки, дающей струю, отстоял от поверхности ноги не менее как на 90—100 мм. Когда расстояние было меньшим, ощущение колебаний не замечалось, больших расстояний не допускала глубина ванны *Усиливая или уменьшая при* помощи крана скорость струи и переменяя относительное ее направление (сверху вниз, горизонтально и снизу вверх), замечалось то же самое явление, хотя немного изменявшееся в напряженности. Желая по возможности устранить субъективность наблюдения, я устроил род чувствительного рычага, на одно плечо которого прямо или косвенно направлялась струя, и этим способом убедился в объективности явления, показывающего, что через истечение такой мало сжимающейся, но все же упругой жидкости, какова вода, могут прямо возбуждаться в ней при определенных условиях быстрые колебания. По этой причине явление мне кажется достойным изучения, так как ныне известны уже многочисленные наблюдения над молекулярными явлениями, при которых истечения сопровождаются световыми колебаниями, и оба явления настолько сплетаются, что заставили в науке явиться многим новым допущениям, часть которых мне кажется мало вероятной, если допустить, как я полагаю, необходимую материальность и упругость светового или мирового эфира. Полагая полезным указать на вышезамеченное явление и постаравшись подвергнуть его предварительной лабораторной поверке, убедившей в объективности явления, я полагаю излишним вдаваться в объяснение причин и не могу остановиться над законностями, управляющими

явлением, потому что не мог достичь такой постановки опытов, чтобы можно было точным образом считать число колебаний и измерять величину их амплитуды, предоставляя дальнейшее расследование предмета другим исследователям, более меня свободным и снабженным запасом сил, которых у меня, на старости лет, осталось уже до того немного, что и те предварительные лабораторные опыты, которые далее описываются, поручены были мной лаборантам Главной палаты мер и весов г-же О. Э. Озаровской и г. А. М. Кремлеву. Опыты производились в водомерной лаборатории Главной палаты в ваннах с постоянным уровнем, так, чтобы прибавка новой массы воды (от вливаемой струи) не изменяла высоты водяного слоя, существующего в ванне. Диаметр отверстия трубки, приводящей воду, изменялся, но в большинстве опытов был равен 7 мм; манометр, помещенный на расстоянии 5 дециметров от выпускного отверстия, показывал давление от 2 до 6 английских фунтов на квадратный дюйм (т. е. от 0.14 до 0.45 кг на кв. см.). При меньшем давлении быстрота струи была так мала, что явление не ощущалось, а значительно большее давление нельзя было пускать в опыт по его условиям, при изменении же от 2 до 6 фунт. и даже 10 фунт. давления сущность его оставалась той же, хотя при возрастании давления амплитуды очевидно возрастали. Расстояние отверстия трубки, дающей струю, от той перепонки Мареевского хронографического приемника, на который направлялась струя, изменялось от 50 до 250 мм и при этом замечалось, что при малом расстоянии амплитуда колебаний значительно уменьшалась, а при еще меньшем расстоянии колебаний вовсе не было заметно. Колебания записывались на закопченной пластинке Мареевского хронографа, и на прилагаемых фототипических рисунках воспроизведены некоторые из записей хронографа. Желая разъяснить, хотя в некоторой мере, влияние колебания уровня воды в сосуде, происходящего от прибавки струею новой массы воды, были произведены наблюдения при разных положениях пластинки против середины направленной на нее струи, а именно при пластинке, обращенной к верху, когда струя направлялась тоже сверху, при обратном положении пластинки, т. е. когда она была обращена вниз, а струя направлена противу нее вверх, и, наконец, при вертикальном положении пластинки, когда струя была направлена противу нее горизонтально, и во всех этих положениях получались записи колебания, на вид друг от друга не отличающиеся. При всех подобного рода сличениях диаметр трубки, дающей струю, скорость ее (давление по манометру) и расстояние центра пластинки от уровня воды оставались те же. Так как, судя по совокупности замеченного, должно было заключить, что вытекающая струя на известном расстоянии от пластинки расширяется и дает как бы шаровую поверхность колеблющейся воды, то



Записи на Марсевском хронографе. Вся длина взятой части записи отвечает, примерно, 23 секундам.

№№ на рисунке	Давление в англ. фунтах на кв. дюйм	Расстояние конца трубки от перепонки в см	Направление струи
1	4	10	Вертикально, сверху вниз
2	4	5	" " "
3	4	5	" " "
4	6	6	" " "
5	4	17	" " "
6	4	17	Горизонтально сбоку
7	4	17	Вертикально, сверху вниз
8	4	17	Сверху вниз, параллельно перепонке

опыт видоизменялся, направляя струю при известном расстоянии от пластинки под разными к ней углами, и было замечено, что даже и при параллельном направлении струи к пластинке она колеблется почти так же, как и при перпендикулярном направлении.

Считаю долгом благодарить вышеназванных сотрудников за оказанное содействие и повторить, что дальнейшим расследованием предмета я лично заняться не могу, хотя и полагаю, что подробный разбор явления может представить не малый интерес в гидродинамическом отношении.

18 октября 1904 г. С.-Петербург.

Основы химии, 7-е издание. 1903 г., стр. 30—43.

ВЫПИСКИ ИЗ 7-го ИЗДАНИЯ „ОСНОВ ХИМИИ"

Глава первая

Свойства воды

Вода рек [2], источников [3], океанов и морей, озер и колодцев содержит в своем растворе разнообразные вещества, по преимуществу соли, т. е. вещества, подобные

---

[2] Падающая из атмосферы вода содержит в своем растворе газы воздуха, азотную кислоту, аммиак, органические соединения, соли натрия, магния и кальция и механическую подмесь пыли и зародышей, носящихся в воздухе. Содержание этих и некоторых других составных частей мало и весьма изменчиво. Даже в начале и конце дождя замечаются изменения, нередко весьма значительные. Так, например, Буссенго определил в кубическом метре первой части дождя содержание 3.7 г. аммиака, а в последней части того же дождя было только 0.64 г, а средним числом, в каждом кубическом метре того же дождя содержалось 1.47 г аммиака. В течение круглого года атмосфера доставляет одной десятине земли до 15 кг азота в виде соединений его. Маршан в одном куб. метре снеговой воды нашел 15.63, а в дождевой 10.07 г сернонатровой соли. Смит показал, что после тридцатичасового дождя, шедшего раз в Манчестере, в одном куб. метре дождевой воды содержалось еще 34.3 г солей. В дождевой воде нашли до 25 г органических веществ в одном куб. метре. Общее содержание твердых веществ в такой воде простирается до 50 г. В дождевой воде обыкновенно менее углекислого газа, чем в проточной. Рассматривая питание растений, необходимо иметь в виду вещества, приносимые дождями в почву.

Речная вода обыкновенно содержит в 1 000 000 г от 50 до 1600 г солей. Содержание твердых веществ в некоторых известных реках, а именно в одном куб. метре или в 1 000 000 г есть следующее: в Доне 124, в Лоаре 135, в р. Св. Лаврентия 170, в Роне 182, в Днепре 187, в Дунае от 117 до 234, в Рейне от 158 до 317, в Сене от 190 до 452, в Темзе, около Лондона, от 400 до 450, в верхних ее частях 387, а в нижних до 1617, в Ниле 1580, в Иордане 1052 г. Нева характеризуется чрезвычайно малым содержанием твердых подмесей. По исследованиям проф. Ю. К. Траппа, в куб. метре невской воды находится 32 г негорючих и 23 г органических веществ, т. е. всего около 55 г. Это одна из самых чистых вод, какие только известны в реках. Вода Фонтанки содержит в себе уже 36 г негорючих и 25 г органических веществ, т. е. всего 61 г; Екатерининский канал содержит 66 г; вода Ладожского озера содержит 27 г неорганических и 20 г органических веществ, т. е. всего 47 г. По анализам (1887) проф. А. В. Педя, в невской воде: мути 1.6, органических веществ 22 г, минеральных всего 38 г, из них извести 13 г, аммиака 0.16, азотной кислоты 0.7 г в тонне. Он же определил в куб. см воды Ладожского озера 246 микроорганизмов, а в невской воде близ Николаевского моста 1550. Большинство рек содержит

обыкновенной поваренной соли и по своим физическим свойствам, и по своим главным химическим превращениям. Притом количе-

---

их еще больше. Большое содержание примесей в речной воде, а в особенности органических, происшедших от попадающих в воду гниющих веществ, делает воду многих рек непригодною к употреблению.

Большая часть растворимых веществ в речной воде состоит из солей извести. 100 частей твердого остатка содержат углеизвестковой соли в воде Лоары 53%, в воде Темзы около 50%, Эльбы 55%, Вислы 65%, точно так же, как и Дуная, Рейна от 55 до75%, Сены 75%, Роны от 82 до 91%. В 100 частях солей заключается в невской воде около 40% углеизвестковой соли. Содержание углеизвестковой соли в проточной воде весьма понятно из того, что вода, содержащая в своем растворе углекислый газ, растворяет углеизвестковую соль, всюду находящуюся в земле. Кроме угле- и серноизвестковых солей, в речной воде содержатся: соли магния, алюминия, натрия, калия, железа, марганца в виде хлористых металлов и др. Содержание солей азотной кислоты доказано с достоверностью почти во всех видах хорошо исследованной речной воды. Количество фосфорноизвестковой соли не превышает 0.4 г в воде Днепра; в донской воде не более 5 г. В воде Сены содержится около 15 г солей азотной кислоты, в воде Роны около 8 г. Содержание аммиака гораздо меньше. Так, в воде Рейна около 0.5 г в июне месяце, а в октябре только 0.2 г. столько же и в воде Сены. Это меньше, чем в дождевой воде. Несмотря на это ничтожное количество, один Рейн, река еще не очень значительная, в течение 24 часов уносит в океан около 16 тонн (1 тонна = 61 пуд) аммиака. Замечаемая разность в содержании аммиака в дождевой и речной воде зависит от того, что почва, чрез которую проходит дождевая вода, обладает способностью удерживать аммиак, как и многие другие вещества: фосфорную кислоту, соли калия и т. п.

Вода источников, рек колодцев и вообще тех мест, из которых ее употребляют для питья, может быть вредна для здоровья, если она содержит много остатков изменения организмов, тем более, что в такой воде могут сильно развиваться низшие микроорганизмы (бактерии), служащие часто носителями или причиною заразительных болезней: напр. известны болезнетворные (патогенные) бактерии, могущие своим размножением производить тиф, сибирскую язву и холеру. Эта область исследований за последние десятилетия, благодаря работам Пастера, Мечникова, Коха и мн. др., весьма значительно двинулась вперед. Есть возможность исследовать число и свойство зародышей, находящихся в воде. При *бактериологических исследованиях* приготовляют из воды, предварительно несколько раз (с промежутками) нагретой до 100° (стерилизованной, т. е. такой, в которой убиты все бывшие зародыши) и раствора клея (желатины, студня) студенистую среду, могущую давать возможность зародышам воды развиваться и размножаться. К такой студени прибавляют испытуемую воду в определенном малом количестве (иногда разбавляя стерилизованною водою, чтобы легче было счесть число зародышей), защищают от пыли воздуха (в нем есть свои зародыши) и оставляют до того, когда разовьются целые семьи низших организмов из каждого зародыша. Эти семьи (колонии) видны простым глазом (как пятна), их можно считать, а исследуя под микроскопом и размножая в организмах, определять их свойства по отношению к болезнетворности. Большинство бактерий безвредно для организмов, но есть бесспорно, патогенные бактерии, присутствие которых составляет одну из причин заболеваемости и распространения некоторых болезней. Число бактерий в одном куб. см воды достигает иногда до громадной цифры в сотни тысяч и миллионы. Некоторые воды ключей и колодцев, а также рек, содержат мало бактерий вообще и лишены, в обычных условиях (не загрязненные подмесями), болезнетворных бактерий. При кипячении воды жизнедеятельность и способность к размножению у бактерий пропадает, а потому отварная (кипяченая и остуженная) вода для питья безопаснее, чем свежая. Лучшие сорта свежей воды содержат не более 300 бактерий в куб. см.

ство и качество солей в разных водах неодинаково. Всякий знает, что есть воды: пресные, соленые, железные и т. д. Присутствие около $3^1/_2$ процентов солей в морской воде [4] делает

Содержание газов, растворенных в речной воде, гораздо более постоянно, чем твердых составных частей. Один литр или 1000 г воды содержит, обыкновенно, от 40 до 55 куб. см газа, измеренного при нормальных условиях. Зимою содержание газов больше, чем летом и осенью. Принимая, что в литре содержится 50 куб. см газа, можно считать что они состоят, средним числом, из 20 объемов азота, 20 объемов углекислого газа (происходящего, по всей вероятности, из почвы, частью из атмосферы) и из 10 объемов кислорода. При меньшем содержании отношение изменяется почти одинаково: в большинстве случаев, однако, углекислый газ преобладает. Многие воды глубоких и быстрых рек содержат меньше углекислого газа, что показывает их быстрое образование из атмосферной воды и то, что они не успели, чрез долгое протекание, поглотить достаточно углекислого газа. Так, например, в воде Рейна, близ Страсбурга, Девилль нашел углекислоты 8, азота 16 и кислорода 7 куб. см в литре. По исследованиям проф. М. Я. Капустина и его учеников, особенно важно для определения качества воды как напитка — изучение состава растворенных газов, преимущественно кислорода.

[3] **Вода источников** образуется из дождевой воды, проникшей чрез почву. Часть падшей воды, конечно, испаряется непосредственно на поверхности земли и растительности, на ней находящейся. Исследования показали, что из 100 ч. падающей на землю воды только 36% ее утекает в море, остальные 64% испаряются, или протекают далеко под землею. Протекая под землею, по непроницаемым для воды пластам, вода вытекает во многих местах на поверхность в виде ключей и источников, температура которых определяется глубиною, по какой протекает такая вода. Глубоко проникающие под землю источники могут нагреваться весьма значительно и от того являются нередко теплые минеральные источники, с температурою до 30° и выше. Если ключевая вода содержит такие вещества, которые придают ей особый вкус, и особенно, если эти вещества находятся только в ничтожном количестве в проточной воде, тогда ключевая вода носит название **минеральной**. Многие из таких вод употребляются для излечения болезней. Минеральные воды разделяются, смотря по составным частям, в них находящимся, на соленые воды, содержащие нередко большое количество поваренной соли, на щелочные воды, содержащие углекислую соль, горькие воды, содержащие магнезию, железистые воды, содержащие в растворе углежелезистую соль, газовые воды, богатые углекислым газом, и на серные воды, содержащие сероводород. Серные воды узнаются по запаху гнилых яиц и потому, что дают с солями свинца черный осадок; от них серебряные вещи чернеют. Газовые углекислые воды, содержащие углекислый газ в избытке, на воздухе кипят, имеют острый вкус, красят лакмусовую бумажку в слабокрасный цвет. Соленые воды оставляют при испарении большой остаток твердых веществ, растворимых в воде и имеющих соленый вкус. Железные воды имеют вкус чернил и окрашиваются черным цветом от настоя чернильных орешков; оставаясь на воздухе, они выделяют обыкновенно железистый осадок бурого цвета. Обыкновенно характер минеральных вод смешанный. В прилагаемой таблице (стр. 276) приведен анализ некоторых минеральных источников, известных своими особыми свойствами. Количество веществ выражено в миллионных долях по весу.

[4] **Морская вода** содержит нелетучих соляных составных частей больше, чем виды обыкновенных пресных вод. Это объясняется тем, что притекающие в море воды оставляют свои соляные части в морской воде, тогда как с поверхности ее удаляется большое количество паров, не содержащих солей. Даже удельный вес морской воды весьма значительно отличается от веса чистой воды. Он обыкновенно близок к 1.02, но в этом отношении, равно как и относительно содержания солей, морская вода, из разных морей и с разной глубины, представляет довольно замечательные различия. Достаточно, напр., указать

	Известковых солей	Хлористого натрия	Серно-натровой соли	Углекислой соли	Углежелезистой соли	Иодистого и бромистого калия	Других солей калия	Солей магния	Кремнезема	Углекислого газа	Сернистого водорода	Всего твердых составных частей
I	1928	—	152	—	—	—	24	448	152	1300	80	2609
II	816	386	1239	26	9	—	43	257	46	1485	—	2812
III	1085	1430	1105	—	—	4	90	187	65	1326	11	3950
IV	343	3783	16	3431	—	—	14	251	112	2883	—	7950
V	3406	15049	—	—	17	2	—	1587	229	—	76	20290
VI	352	3145	—	95	1	35	50	260	11	20	—	3970
VII	308	1036	2583	1261	4	—	—	178	75	—	—	5451
VIII	1726	9480	—	—	26	40	120	208	40	—	—	11790
IX	551	2040	1150	999	30	—	1	209	50	2740	—	4070
X	285	558	279	3813	7	—	—	45	45	2268	—	5031
XI	340	910										
				солей серножелезных:			1020	940	190	2550	кислоты серной	
				и серноглиноземной:			1660			330	и соляной	

I Сергиевские серные воды, Самарской губернии, Бугурусланского уезда (темп. 3-Ц.), анализ Клауса. II. Железноводская вода источника № 10, близ Пятигорска на Кавказе, по анализу Фрицше (темп. 22°.6). III. Александровский щелочносерный источник в Пятигорске (темп. 46°.5) среднее из анализов Германа, Зинина и Фрицше. IV Источник № 17, в Эссентуках, на Кавказе (темп. 21°.6). по анализу Фрицше. V. Соленая вода Старой Руссы, Новгородской губернии, анализ Нелюбина. VI. Вода петербургского артезианского колодца, что на фабрике государственных бумаг, анализ Струве. VII. Шпрудель, в Карлсбаде, в Богемии, анализ Берцелиуса VIII. Крейцнахский источник (Elisenquelle) в прусских Рейнских провинциях (темп. 50.5). анализ Бауера. IX. Зельтерская газовая вода (eau de Seltz), в Нассау, анализ Генри. X. Вода Виши, во Франции, анализ Бертье и Пюви. XI. Источник Ratamo de Ruiz в Новой Гренаде. анализ Леви, вода отличается свободными кислотами

ее на вкус горько-соленою и увеличивает ее удельный вес. Пресная вода содержит подобные же соли, но в сравнительно малом количестве (до 0.1%). Присутствие их легко доказать простым выпариванием: вода улетучивается в виде паров, а соли остаются. Оттого-то внутри самоваров, паровых котлов и т. п. сосудов, в которых испаряют воду, со временем оседает на стенке твердая кора (накипь), состоящая из солей, бывших в воде. Они содержатся в текучей воде, потому что эта вода образуется чрез собрание дождевой воды, просачивающейся чрез землю. При этом просачивании вода растворяет некоторые землистые части. Так, вода, просачивающаяся и текущая чрез солончаковую или чрез известковую землю, пропитывается солью или содержит известь (жестка). Дождевая и снеговая вода гораздо более чисты, чем речная и ключевая. Но все же, проходя в воздухе, дождевая и снеговая вода успевают захватывать пыль, носящуюся в нем, и растворяют в себе воздух, который находится в растворе во всякой воде. Растворенные в воде газы воздуха отчасти выделяются из холодной воды при ее нагревании в виде пузырьков, и в отварной, т. е. прокипевшей, воде их уже не содержится.

В общежитии чистою водою называют такую, которая: 1) не только не содержит мути или висящих, на-глаз видимых, нерастворенных частей, от которых вода освобождается процеживанием чрез уголь, песок и ноздреватые (природные или искусственные) камни, но и 2) представляет чистый, свежий вкус. Он зависит 3) от отсутствия заметных для вкуса каких-либо (особенно разлагающихся) органических веществ, 4) от содержания растворенных газов воздуха [5] и 5) и от присутствия минераль-

---

что в одном куб. метре воды содержится твердых составных частей, в граммах, следующие количества: в венецианских лагунах 19 122, в ливорнской гавани 24 312, в Средиземном море, около Сетта, 37 055, в Атлантическом океане от 32 585 до 35 695, в Тихом океане от 35 233 до 34 708. В закрытых морях, не сообщающихся или весьма далеко сообщающихся с океаном, различие нередко еще больше. Так, в Каспийском море 6300 г, в Черном море около 17 700, также и в Балтийском. В воде океанов и морей содержится более всего поваренной соли, а именно, в одном куб. метре от 25 000 до 31 000 г поваренной соли, хлористого магния от 2600 до 600 г, серномагнезиальной соли от 1200 до 7000 г, серноизвестковой соли от 1500 до 600 г, хлористого калия от 10 до 700 г. Весьма замечательно малое содержание в морской воде органических веществ и солей фосфорной кислоты. В морской воде (состав которой отчасти рассматривается в гл. 10), кроме общеизвестных солей, нашли некоторые, иногда ничтожное малое количество разнообразнейших элементов, даже серебро и золото, а так как масса воды океанов громадна, то и эти „следы" редких веществ представляют большие количества, так что со временем можно надеяться найти средства извлекать даже золото из морской воды, куда при помощи рек попадает множество продуктов изменений, совершающихся на земной поверхности.

[5] Вкус воды весьма значительно зависит от содержания в ней растворенных газов. При кипячении из воды выделяются газы, и всякий знает, что отварная вода имеет даже после охлаждения, пока она еще не успела поглотить из воздуха газообразных веществ, совершенно особый вкус, чем свежая, содер-

ных веществ, в количестве примерно до 300 г на тонну (на 1000 кг или на 1 куб. м воды) и не более 100 г органических веществ [6]. Такая вода пригодна для питья и всяких обычных практических применений, но она, очевидно, не составляет в химическом смысле чистой воды. Такая **химически чистая вода** необходима не только для научных целей, как самостоятельное вещество, обладающее суммою всегда одинаковых, определенных свойств, но и для многих практических целей, напр. для фотографов, для составления лекарств, потому что от подмесей естественных вод изменяются многие свойства растворяемых в ней веществ. Обычный способ очищения воды состоит в ее перегонке, потому что твердые растворенные в воде вещества при этом в пар не переходят, а газы улетучиваются при

жащая значительное количество газов. Растворенные газы, особенно кислород и углекислота, важны и для здоровья. В этом отношении очень поучителен следующий пример: гренельский, артезианский колодезь в Париже, в первое время своего открытия, давал воду, от которой животные и люди страдали. Оказалось, что эта вода не содержит в себе кислорода и вообще газообразных веществ содержит мало. Лишь только ее заставили протекать каскадом, она, во время своего падения, успевала поглощать воздух и тогда сделалась совершенно годною к употреблению. Для далеких морских путешествий на пароходах иногда не берут или берут только малое количество пресной воды, потому что она при сохранении портится, тухнет, органические вещества ее изменяются. Пресную воду можно получить на кораблях непосредственно через перегонку морской воды. Перегнанная вода не содержит более морских солей и потому годится для непосредственного употребления, но она весьма невкусна. Чтобы сделать ее более пригодною к употреблению, к ней прибавляю некоторых солей, обыкновенно в пресной воде заключающихся, и ее заставляют протекать тонкою струею, чтобы она насытилась составными частями воздуха, т. е. поглотила бы газы.

[6] **Жесткою водою** называется такая, которая содержит много минеральных составных частей и преимущественно много солей извести. Такая вода, вследствие содержания извести, не дает пены с мылом, не разваривает овощей и дает много накипи. Она, при значительной мере жесткости, положительно вредна для питья, что видно из многих примеров больших городов, показавших, что, после проведения вместо жесткой воды мягкой, смертность уменьшается.

Одно из средств для очищения гнилой воды, содержащей органические подмеси и вредной, составляет минеральный хамелеон (марганцово-калиевая или марганцово натровая соль). Раствор этого вещества, даже при очень большом разбавлении, красного цвета. Будучи прибавлен к тухлой воде, минеральный хамелеон разрушает многие органические вещества, окисляя их. Прибавляется к воде в таком количестве, чтобы сообщить ей чуть заметный розовый оттенок. Особенно полезно прибавлять немного хамелеона к нечистой воде во время эпидемии.

Содержание одного грамма в литре (или 1000 г в куб. метре) каких бы то ни было веществ уже делает воду мало пригодною и даже вредною для питья, все равно органические вещества или минеральные в ней преобладают. Содержание 1% хлористых металлов делает воду совершенно ясно соленою и такая вода производит жажду, вместо того, чтобы утолять ее. Большое содержание солей азотной кислоты случается всегда только в воде весьма нечистой и обыкновенно вредно, потому что показывает на присутствие изменяющихся животных веществ.

кипении. Такую **перегнанную** или **дистиллированную воду** готовят в аптеках и лабораториях, кипятя воду в закры-

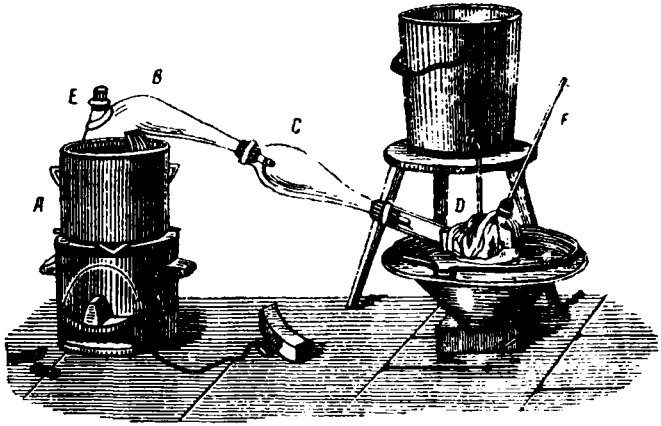


Рис. А. Перегонка в тубулатной реторте *B*, поставленной в котелок (ванну) *A* с песком, маслом и т. п. На горле реторты надет конус *C*, называемый аллонжем, плотно входящий в приемник *D*, тубулус которого соединен с трубкой *F*, назначенной для выхода воздуха.

тых металлических котлах или кубах и заставляя происходящий пар входить в холодильник, т. е. в трубы (лучше оловянные или, по крайней мере луженые, потому что на олово вода и ее подмеси не действуют), окружаемые холодною водою, где водяной пар, охлаждаясь, сгущается в воду, которую и собирают [7]. Такая вода, оставаясь на воздухе, все-таки со временем поглощает газы воздуха и пыль, в нем носящуюся. Сверх того, при перегонке воды, кроме воздуха, остается в ней и некоторое количество улетучивающихся подмесей (особенно органических), а стенки перегонных снаря-

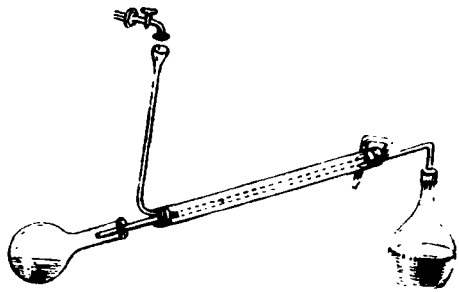


Рис. В. Перегонка жидкости в стеклянной колбе. В горло колбы вставлена пробка, чрез которую проходит трубка, идущая в холодильник. Перегоняемая и охлаждаемая жидкость собирается в колбу, служащую приемником.

[7] В малом виде, в лабораториях можно перегонять воду (или вообще производить перегонку) в стеклянных ретортах (рис. А) или колбах (рис. В) нагревая или на углях, как изображено на прилагаемом рис. А, или лампами. На рис. В изображены главные части обычного стеклянного лабораторного

дов отчасти разъедаются водою и часть, хотя малая, вещества их делает воду не вполне чистою: при ее выпаривании получается остаток [8]. Между тем для некоторых физических и химических исследований требуется совершенно чистая вода. Для получения ее к дистиллированной воде прибавляют красного раствора минерального хамелеона (марганцовокалиевой соли) до тех пор, пока не сообщится слаборозовый отлив ее всей воде. При этом разрушаются (переходят в газы и нелетучие вещества) органические вещества, находящиеся в воде. Излишек хамелеона не вредит, потому что при следующей перегонке он остается в перегонном снаряде. Новую перегонку должно тогда производить в платиновой реторте с платиновым же приемником. Платина есть металл, нисколько не изменяющийся ни от воздуха, ни водою, а потому от него ничего не переходит в воду. Полученная в приемнике вода содержит еще воздух. Ее нужно прокипятить в течение долгого времени и охладить после того в безвоздушном пространстве под колоколом воздушного насоса. Хранится такая вода в запаянных сосудах — без доступа воздуха. Чистая вода при выпаривании не дает никакого остатка и не изменяется нисколько, как бы долго ее ни хранили, т. е. в ней не развивается со временем плесень, как в воде, раз перегнанной или нечистой; она, при нагревании, не дает пузырьков газа, от капли раствора хамелеона приобретает его цвет.

Очищенная вышеописанными способами вода имеет постоянные **физические** и химические **свойства**. Только для такой воды вес одного литра в пустоте равен одному килограмму при 4° Ц., т. е. удельный вес только такой чистой воды равен 1 при 4° Ц. [9]. Вода в твердом состоянии образует кристаллы гексагональ-

---

прибора, служащего для перегонки. Пары, выходящие из колбы (она видна направо), проходят в тонкую стеклянную трубку, окруженную другою более широкою, охлаждаемою водою, чрез что пары сгущаются и стекают в приемник (*он виден слева*).

[8] Один из первых мемуаров Лавуазье (1770 г.) относился к этому вопросу. Он исследовал получение землистого остатка при перегонке воды, чтобы решить, возможно ли, как утверждали, превратить воду в землю, и нашел, что получаемый остаток происходит от действия воды на стенки сосуда, а не от воды. Это он доказал прямыми взвешиваниями.

[9]. Приняв, как общепринято, уд. вес воды при наибольшей ее плотности, т. е. при 4°, за 1, наблюдения показывают следующие уд. веса воды:

при	0° 0.99987	при	20° 0.99823
„	+10° 0.99973	„	30° 0.99568
„	15° 0.99913	„	100° 0.95859

Руководясь совокупностью лучших из существующих данных, изменение удельного веса S_t с переменою температуры t (определенной по водородному термометру) может быть выражено (Менделеев, 1896) от —5° до +4° Ц. формулою:

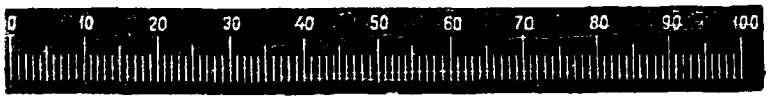
$$S_t = 1 - \frac{(t-4)^2}{118\,932 + 1366.75\,t - 4.13\,t^2}.$$

ной системы [10], что можно видеть в форме снежинок, которые обыкновенно суть правильные звездчатые сростки многих кри-

---

Определяя температуры ртутным термометром, показания которого между 0° и 100° немного выше, чем водородного (напр. при 20° около 0°.1 Ц.), получают при данной t немного большие уд. веса.

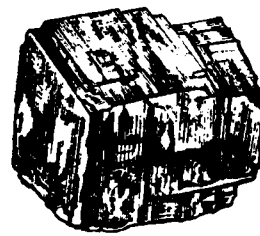
Вода при 4° служит средством для перехода от мер длины к мерам веса и объема. В науке общепринята метрическая децимальная система мер веса и объемов. Исходом служит метр (он немного меньше полусажени = = 0.46869 саж.), разделяемый на дециметры (= 0.1 м), сантиметры (= 0.01 м), миллиметры (= 0.001 м, см. рисунок), и микроны (= миллионной доле метра). Ку-



Дециметр или 100 мм или 10 см в настоящую величину.

бический дециметр очень близок к литру, служащему для измерения объемов а вес литра воды при 4° в в безвоздушном пространстве совершенно точно = = килограмму. Платиноиридные образцы килограмма и метра установлены

Друза (собрание или щетка) естественных кристаллов горного хрусталя в $^1/_4$ натуральной величины.



Кусок известкового (исландского) шпата, отбитый из массы, чтобы видеть листопрохождение.

международным соглашением и выверенные копии их (прототипы) распределены во многих странах, чтобы достичь единообразия мер и веса. В России законом 1899 г. метрические единицы допущены ко всеобщему употреблению — наравне с русскими единицами (фунт = 0.40951241 килограмма, аршин = 0.711200 метра), = при взаимном соглашении договаривающихся сторон. Килограмм равен тысяче граммов. Он подразделяется на дециграммы, сантиграммы и миллиграммы (они = = 0.001 грамма) Великие удобства доставляются этою системою особенно потому, что она десятичная, как система счисления, и потому, что она общепринята в науке и международных отношениях. *Все меры, приводимые в этой книге, суть метрические.* Чаще всего в науках приняты за единицу: длины — сантиметр, веса — грамм, времени — секунда, температуры — градусы стоградусного водородного термометра.

Достоверные определения показывают, что в безвоздушном пространстве вес куб. дециметра воды при 4° примерно на 1 дециграмм менее килограмма. В обычных определениях можно принимать, однако, вес куб. дециметра равным

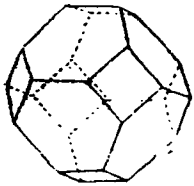
сталлов, а также по форме полурастаявшего, рассыпавшегося льда, плывущего весною по реке. Но лед может являться, как и множество твердых тел, также и в аморфном (некристаллическом) виде. Температуры, при которых вода переходит из одного состояния в другое, суть постоянные точки термометров, а именно температура тающего льда принимается за 0°, а температуру паров, выходящих из воды, кипящей при нормальном давлении барометра (а именно в 760 мм, измеренных при 0° и при широте места 45°, на уровне океана), принимают равною 100°, по Цельзию, а потому для характеристики воды, как определенного химического соединения, служит между прочим то, что она плавится при 0° и кипит при 100°. Вес литра воды при 4° = 1000 г, при 0° = 999.87, вес литра льда при 0° менее, а именно = 916 г (коэфициент куб. расширения льда 0.000152, по определению Винценна, 1902), вес той же куб. меры водяного пара при 760 мм и при 100° только 0.60 г; плотность паров, по отношению к воздуху = 0.62, по отношению к водороду = 9.

Эти данные составляют краткую характеристику физических свойств воды, как отдельного вещества. Для этой же цели можно прибавить, что вода есть жидкость легкоподвижная, бесцветная прозрачная, не имеющая ни запаха, ни вкуса, и т. п.; но эти

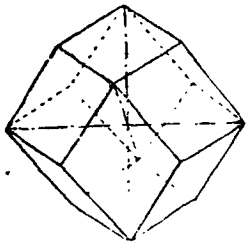
килограмму. Поэтому литр (точнее определяемый по весу вмещающейся воды) равен около 1000.1 куб. дециметра.

[10] Так как твердые тела часто являются в самостоятельных, правильных кристаллических формах или отдельностях, зависящих, судя по спайности, или листопрохождению (от него слюда делится на пластинки, а шпаты на куски, ограниченные плоскостями, наклоненными друг к другу под определенными для каждого тела углами) от неодинаковости притяжения (сцепления, упругости) по разным направлениям, между собою пересекающимся под определенными углами, то определение кристаллических форм составляет один из важных внешних признаков, характеризующих отдельные, определенные химические соединения. Поэтому начала кристаллографии, составляющие особую науку, непременно должны быть знакомы тому, кто желает работать в научной химии. В нашем сочинении приходится говорить о кристаллических формах, немногие примеры которых здесь приведены в виде рисунков.

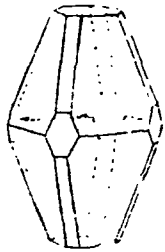
Но твердые тела являются не только в кристаллическом виде, представляющем неодинаковость сцепления и упругости по разным направлениям и этим (а также оптическими, электрическими и др. свойствами) резко отличающемся от жидкостей (однородно сложенных по всем направлениям или изотропных), но и в изотропно-аморфном (бесформенном) состоянии — без всякого различия сложения по направлениям, лучшим примером чему служит обыкновенное стекло. И когда тела твердые образуются застыванием из жидкостей (т. е. из расплавленного состояния, чаще всего большинство тел принимает аморфный вид, переходящий в кристаллический или от воздействия других твердых тел (особенно кристаллов того же или сходного вещества), или при определенных условиях температуры и давления. Предмет этот, особенно после новых исследований юрьевского (дерптского) профессора Таммана (1890—1902 гг.), приобретает большой интерес не только с физико-технической, но и с химической стороны, но в нашем изложении основ химии, имея в виду преимущественно характеристику химических элементов, мы не можем вдаться в эту интереснейшую часть физико-химии.



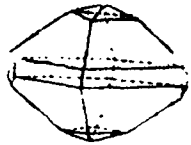
Пример формы правильной системы. Комбинация октаэдра с кубом. Преобладает первый. Квасцы, плавиковый шпат, закись меди и др.



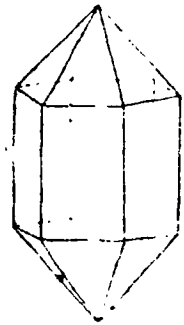
Гранатоэдр или двенадцатигранник правильной системы. Гранаты.



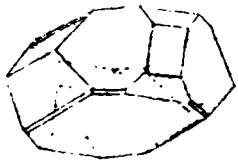
Сернониккелевая соль ромбической системы. Комбинация пирамиды второго рода, призмы второго рода и горизонт. пинакоида.



Ромбической системы комбинации призмы, вертикального пинакоида и двух пирамид: главной (большие площадки) и такой, у которой вертикальная ось = $^1/_4$ оси первой пирамиды. Форма безводной сернонатровой соли. Угол пирамиды в гориз. ребре 122°43′.



Геометрическая форма кристаллов горного хрусталя. Призма и пирамида гексагональной системы.



Кристаллическая форма винной кислоты одноклиномерной системы. Комбинация горизонтальных пинакоида и призмы, вертикальной призмы и др. форм.

свойства здесь нет нужды указывать, потому что воду всякий знает, а при описании неизвестных веществ эти признаки указы-

[11] Вода из всех известных жидкостей представляет наибольшее сцепление частиц. Действительно, она поднимается в волосных трубках выше других жидкостей, а именно, напр., в два с половиною раза выше спирта, почти в три раза выше, чем эфир, гораздо выше, чем купоросное масло, и т. д. В трубке, имеющей радиус в один миллиметр, при 0°, вода поднимается на 15.3 мм. считая от уровня жидкости до $^2/_3$ высоты мениска, при 100° на 12.5 мм. Изменение сцепления с температурою происходит очень равномерно, так что при 50° поднятие равно 13.9 мм, т. е. средней величине поднятия при 0° и 100°. Эта равномерность не нарушается, даже приближаясь в точке замерзания, и дает повод думать, что при повышении температуры сцепления будет изменяться столь же правильно или почти так же, как и при обыкновенных температурах, т. е. при некоторой высокой температуре (по опыту эта температура близка к 370°) поднятия воды уже не должно быть; следовательно, сцепление при этой температуре в частицах воды уже не будет, и она достигает особого — критического состояния, которое далее рассматривается. Только некоторые растворы (нашатыря, хлористого лития) и притом при большом избытке воды поднимаются в капиллярных трубках выше, чем чистая вода. Большое сцепления воды, без сомнения, определяет многие ее свойства, как физические, так и химические.

Количество тепла, потребное для нагревания одной весовой части воды на 1° (Ц), называется *единицею теплоты*, или калориею (calorie); следовательно, теплоемкость жидкой воды принимается равною единице. Изменение этой теплоемкости при нагревании незначительно, по сравнению с тем изменением, которое представляет теплоемкость других жидкостей. Если при 0° теплоемкость = 1, то при 20° = 0.993, при 100° = 1.073. Теплоемкость воды больше, чем всех других известных жидкостей: так, напр., спирт при 0° имеет теплоемкость 0.55, т. е. количество тепла, нагревающее воду на 1°, нагревает почти вдвое данный вес спирта; теплоемкость скипидара при 0° равна 0.41; эфира 0.53; уксусной кислоты 0.5274; ртути 0.033. Это значит, что вода есть лучший поглотитель тепла. Такое свойство ее имеет важное значение в природе и практике: вода препятствует скорому охлаждению и нагреванию, умеряет холод и жар. Теплоемкость льда и водяного пара гораздо меньше, чем воды, а именно льда 0.504, пара 0.48. При увеличении давления на 1 атм. сжатие воды равняется 0.000047; ртути 0.00000352; эфира 0.00012 при 0°. Прибавление к воде различных веществ обыкновенно уменьшает сжимаемость и сцепление одновременно. Сжимаемость других жидкостей с нагреванием возрастает, а для воды до 53° уменьшается, хотя потом также возрастает.

Расширение воды при нагревании [9] представляет также много особенностей, не повторяющихся для других жидкостей. При низших температурах коэфициент расширения воды весьма мал, сравнительно с другими жидкостями; при 4° он доходит даже до 0; а при 100° он равен 0.0003; ниже 4° он отрицательный; т. е. вода при охлаждении тогда расширяется, а не сжимается. При переходе в твердое состояние удельный вес воды еще уменьшается; при 0° кубический сантиметр воды весит 0.99987 г, а лед при той же температуре, около 0.916. Образовавшийся лед, однако, при охлаждении сжимается, как и большинство других тел. Таким образом 100 объемов льда происходят из 92 объемов воды, т. е. вода при замерзании весьма значительно расширяется; что определяет множество явлений в природе. При повышении давления температура замерзания у воды понижается (0°.007 на каждую атмосферу), потому что она при этом расширяется (Томсон), тогда как тела, при застывании сжимающиеся, повышают температуру плавления, напр. парафин при 1 атм. 46°, при 100 атм. 49°.

Из сказанного видно, что при очень сильных давлениях плотности воды и льда, из нее образующегося, будут приравниваться и достигать того, что лед будет тонуть в воде, что и следует из опытов Таммана, подробно изучавшего

ваются. Скрытое ее тело испарения = 538, плавления = 79 единицам теплоты [11]. Большое количество тепла, содержащееся

(1890—1902) влияние температуры и давления на образование аморфных и кристаллических твердых тел из жидкостей.

Когда жидкая вода превращается в пар, то сцепление ее частиц должно быть нарушено, так как частицы удаляются друг от друга на такое расстояние, при котором уже взаимное притяжение оказывает лишь ничтожное влияние. Так как сцепление частиц воды, при различных температурах, не одинаково, то уже по этому одному количество тепла, расходующееся на преодоление этого сцепления, или скрытая теплота испарения, при разных температурах, будет неодинакова. Количество тепла, которое расходуется на превращение одной весовой части воды, при разных температурах, в пар определено было Реньо, Грифитсом (1895) и др. с большою тщательностью. Измерения показали, что 1 весовая часть воды, взятая при 0°, переходя в пар, имеющий температуру t°, расходует $640 + (t - 100)\,0.6$ единиц тепла, напр. при 100°—640; 200°—700 калорий. Но в этом количестве заключается также и количество тепла, потребное для нагревания воды от 0° до t°, т. е. кроме скрытой теплоты испарения — еще та теплота, которая идет на нагревание воды в жидком состоянии до температуры t°. Вычитая эту теплоту, получим, что скрытое тепло испарения воды при 0° равно 598; при 100° 538, при 200° около 478. Из этого можно заключить, что при некоторой температуре не потребуется тепла для перевода воды в пар этой же температуры. При этой температуре вода должна переходить в пар, несмотря на давление (см. гл. 2-ю; температура абсолютного кипения воды около 365°). Необходимо и здесь заметить, что вода, представляя большое сцепление, требует для перехода в пар большего количества тепла, чем другие жидкости.

Но не все то количество тепла, которое расходуется на превращение воды в пар, идет на преодоление сцепления, т. е. на внутреннюю работу, совершающуюся в жидкости; часть этого тепла требуется для механического передвижения водяных частиц; в самом деле, водяной пар при 100° занимает объем в 1650 раз больший, чем вода при том же давлении, следовательно, часть теплоты или работы идет на поднятие водяных частиц, на преодоление давления или на внешнюю работу, которую можно употреблять с пользою в паровых машинах. Чтобы определить эту работу, рассмотрим изменения наибольшего давления или упругости водяного пара, при разных температурах. Наблюдения Реньо в этом отношении, как и во всех предыдущих заслуживают, по своей обширности и точности, наибольшего внимания. Давление или упругость водяного пара при разных температурах выражено в прилагаемой таблице в миллиметрах ртутного столба, имеющего температуру 0°.

Температура	Упругость	Температура	Упругость	Температура	Упругость	Температура	Упругость
—20°	0.9	20°	17.4	70°	233.3	115°	1269.4
—10°	2.1	25°	23.5	80°	525.4	120°	1491.3
0°	4.6	30°	31.5	100°	760.0	150°	3581
+10°	9.1	50°	92.0	105°	906.4	200°	11680
15°	12.7			110°	1075.4		

Эта таблица показывает температуры кипения воды при различных давлениях. Так, на высоте Монблана, где среднее давление около 424 мм, вода кипит при 84°.4. Так, при давлении в 5 атм. (или при давлении в пять раз большем чем обыкновенное, т. е. 5.760 = 3800 мм) температура воды будет 152°. Так как на поверхность одного квадратного сантиметра столб ртути в 10 мм

в водяных парах и даже в жидкой воде (потому что ее теплоемкость более, чем других веществ) ведет к тому, что горячую воду и водяные пары употребляют для нагревания [12].

давит тяжестью 13.596 г, то давление атмосферы, равное 760 мм, соответствует давлению 1033,28 г. Это значит, что если мы возьмем цилиндр, имеющий в разрезе 1 кв. см, нальем в него воду и закроем поршнем, имеющем вес 1033 г, то нагревая *в пустоте*, до 100° паров не будет образоваться, потому что пар не может преодолеть этого давления, а если при 100° мы передадим каждой весовой единице воды 538 единиц тепла, то вся вода превратится в пар, имеющий ту же температуру. Спрашивается теперь: на какую же высоту поднимется поршень в этих условиях, т. е. другими словами: какой объем займет водяной пар при известном давлении? Для этого нужно знать вес одного кубического сантиметра водяного пара при разных температурах. Наблюдения показали, что плотность водяного пара по отношению к воздуху при той же t и том же давлении = 0.62. Пар, насыщающий пространство, при разных температурах имеет различную плотность; но это различие не велико, а именно в среднем плотность его равняется по отношению к воздуху 0.64. Один кубический сантиметр воздуха, при 0° и 760 мм, весит 0.001293 г при 100° и том же давлении он будет весить $\frac{0.001293}{1.368}$, т. е. около 0.000946, а следовательно, 1 куб. см водяного пара, имеющего плотность 0.64, будет весить при 100° 0.000605 г; следовательно, 1 г воды займет объем около 1653 куб. см. Следовательно, в цилиндре, имеющем сечение 1 кв. см и в котором вода занимала высоту одного сантиметра, по превращении в пар, поршень поднимается на высоту 1653 см. Так как поршень весит 1033 г, то **внешняя работа пара**, т. е. та, которую произведет вода, превратившись в пар, при 100°, будет состоять в поднятии поршня, имеющего вес 1033 г на 1653 см или работу 17.07 килограммометров, т. е. в состоянии поднять 17 кг на высоту одного метра, или один килограмм на 17 м. Один же грамм воды требует для превращения в пар 538 граммовых единиц тепла или (в килограммах) 0.538 калорий, т. е. количество тепла, поглощаемое при испарении одного грамма воды, равно тому количеству тепла, которое в состоянии нагреть 1 килограмм воды на 0°,538. Каждая же единица тепла, как узнали из опыта, в состоянии произвести работу 425 килограммометров. Следовательно, испаряющаяся вода в количестве одного грамма расходует работу 425 × 0.538 = (почти) 227 кгм. Внешней ее работы получается только 17 кгм, следовательно, на преодоление внутреннего сцепления водяных частиц расходуется 210 кгм, а потому около 92% расходуемого тепла (или работы) идет на преодоление внутреннего сцепления.

Работа, потребная для преодоления внутреннего сцепления при переходе в пар, уменьшается с возвышением t, что связано с уменьшением сцепления при нагревании, т. е. изменения, совершающиеся при этом, сходственны с теми, которые замечаются в изменении высот воды в капиллярных трубках. Очевидно, значит, что количество внешней работы, или, как выражаются, полезной работы, которое может доставить вода своим испарением, весьма невелико сравнительно с тем количеством, которое расходуется на превращение ее в пар.

Из предшествующего рассмотрения видно, что даже при физической перемене состояния наибольшая часть совершающейся работы идет на невидимую внутреннюю работу (преодоление сцепления), химическое же сцепление или сродство, очевидно, составляет громадную внутреннюю работу.

[12] Если требуется нагреть значительную массу жидкости в различных сосудах, то было бы весьма дорого устраивать все сосуды металлические и под всяким топку для нагревания. А такой случай на заводах встречается на каждом шагу. В этих случаях употребляют один паровик и из него проводят водяной пар в жидкость, или вообще в сосуд, который требуется нагреть. Водяной пар, охлаждаясь и превращаясь в жидкость, выделяет скрытую в нем теплоту, и так как она велика, то малым количеством образованного пара можно пре-

Химические реакции, которым подвергается вода и при которых она образуется, столь многочисленны и столь тесно связаны с реакциями многих других веществ, что нет возможности в начале изложения химии говорить о большинстве этих реакций. Впоследствии мы познакомимся с многими из них, а теперь упомянем о некоторых соединениях, образуемых водою. Для того чтобы ясно видеть природу разных видов соединений, образуемых водою, мы начнем со слабейших, определяемых чисто механическими, внешними свойствами действующих веществ.

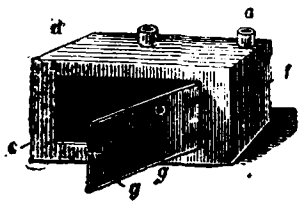
Вода механически притягивается многими телами, пристает к их поверхности, как пыль пристает к предметам, как гладкое стекло пристает к другому. Такое притяжение воды называется смачиванием, пропитыванием и поглощением воды. Так, вода пропитывает землю, песок и глину и не вытекает из них, помещаясь между их кусками, точно так же вода всасывается губкой, сукном, волосом, бумагой и т. п. предметами; но сало и вообще жирные поверхности водою не увлажняются. При таком притяжении вода сохраняет свои химические и физические свойства. Так, напр., высушиванием можно удалить такую воду, что известно из обыденных опытов. Воду, удержанную как-либо механически, напр. тканями, можно удалить механическими же путями, трением, 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 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

извести значительное нагревание. Требуется, например, нагреть 1000 кг воды от 20° до 50°, на что необходимо, приблизительно, израсходовать 30 000 единиц тепла. Из паровика станем впускать пар нагретый, например, до 100°, в воду. В каждом килограмме воды при 50° заключается около 50 единиц тепла, а в каждом килограмме водяного пара, при 100°, заключается 640 единиц тепла; следовательно, каждый килограмм водяного пара, охладившись до 50°, передает 590 единиц тепла, следовательно, 50 кг водяного пара в состоянии будет произвести требуемое нагревание 1000 кг воды от 20° до 50°. В химической практике весьма часто применяют воду для нагревания. Для этого, обыкновенно, употребляют металлические сосуды, чашки и котелки, закрывающиеся кольцами, концентрически вкладывающимися друг в друга, и называемые водяными ваннами. На эти кольца ставятся нагреваемые предметы, напр. стаканы и чашки с жидкостями, колбы, реторты и т. д., а ванна с водою нагревается. Выделяющийся пар нагревает дно сосуда и тем производит желаемое повышение температуры.

легко определить количество гигроскопической воды через потерю [13]. Конечно, в этом случае должно быть осторожным,

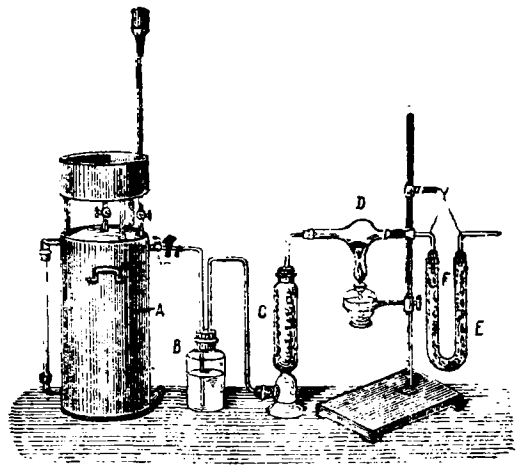
---

[13] Чтобы высушить какое-либо вещество около 100°, то есть при температуре кипения воды (при этой температуре гигроскопическая вода улетучивается), употребляют прибор, изображенный на рисунке: он называется водяною сушильною ванною и состоит из двойного медного ящика. Между наружным и внутренним ящиком наливается вода и ящик ставится на плиту или нагревается какимнибудь другим способом, или между стенками пропускается пар из паровика. Когда вода закипит, то внутри ящика температура будет приблизительно равна температуре кипения воды, т. е. 100°Ц. Во внутренний ящик помещают высушиваемое вещество и запирают дверцу *g*. В этой дверце прорезано несколько отверстий для входа воздуха, который уносит пары, выходящие из высушиваемого тела, в трубку на крышке прибора. Часто, однако, сушение ведут в медных шкафиках, прямо нагреваемых горелкою. Здесь можно иметь желаемую температуру, для определения которой чрез особое отверстие вставляют термометр.



Сушильная медная ванна. В пространстве между стенками вода. Она нагревается, а внутри ставится высушиваемый предмет. Около $^1/_{10}$ натуральной величины.

Для прямого определения содержания воды в данном веществе, если оно при накаливании ничего не теряет, кроме воды, помещают вещество в трубку *D* 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* 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 через *B* и *C*, воздух высушивается, отдавая всю влажность серной кислоте. В трубку *D* будет, значит, проходить сухой воздух. Выделяющаяся влага будет уноситься воздухом, проходящим чрез *D*. Такой влажный воздух переходит 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. 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. Если улетала только вода (а не газ), то убыль веса *D* будет равна прибыли веса *E*.



Определение количества воды чрез высушивание в струе сухого воздуха и поглощение выделившейся воды в трубке *E*. В $^1/_{20}$ натуральной величины.

в суждении о количестве воды, потому что потеря может происходить иногда от разложения самого взятого вещества с удалением газа или пара. 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 (т. е. 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 высушенное 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 [14]. Высушивание происходит при этом от того, что, напр., 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.

---

[14] Вместо колокола часто сушение над серною кислотою ведут в эксикаторах, представляющих широкогорлую низкую банку, плотно запирающуюся притертою пробкою. На дно наливают серную кислоту, а над нею на стеклянной подставке помещают высушиваемое тело. Сбоку часто припаивают трубку с краном, чтобы можно было высушивать при уменьшенном давлении, когда испарение воды совершается быстрее. Помещение осушающего вещества (серной кислоты) ниже сосуда с высушиваемым телом в эксикаторах обычного устройства имеет тот недостаток, что влажный воздух, более легкий, чем сухой, располагается в верхних частях прибора, а не внизу. Гемпель (1891) устранил это неудобство устройством такого эксикатора, в котором поглотитель влаги находится выше высушиваемого тела. Искусственное охлаждение верхней части эксикатора, вызывающее внутри аппарата восходящие и нисходящие токи воздуха, которые и заставляют водяные пары подниматься кверху,—может еще ускорить процесс высушивания.

Еще лучше идет такое высушивание под колоколом воздушного насоса, потому тогда пары образуются быстрее, чем в колоколе с воздухом.

Из сказанного очевидно, что переход влаги в газы и поглощение гигроскопической влажности представляют большое сходство: но это еще не химические соединения с водою. Вода не потеряла своих свойств, не образовала новых веществ, присоединившись в виде гигроскопической воды [15].

Иной характер представляет притяжение воды к телам, растворяющимся в ней. При растворении веществ в воде происходит особый род неопределенного соединения, образуется новое однородное вещество из двух взятых тел. Но и здесь связь соединяющих веществ весьма непрочна. Вода, содержащая в растворе различные вещества, кипит при температуре, близкой к своей температуре кипения; от растворения в воде веществ более легких, чем сама вода, получается раствор, имеющий меньшую плотность, чем вода, напр., при растворении спирта в воде, а более тяжелые вещества, растворяясь в воде, сообщают ей бо́льший удельный вес. Так, соленая вода тяжелее пресной [16].

---

[15] Шаппюи определил, однако, что при смачивании 1 г угля водой выделяется более 7 граммовых единиц тепла, а при обливании сернистым углеродом даже 24 единицы тепла. Глинозем, смоченный водою развивает $2^1/_2$ калории. Это указывает, что со стороны выделения тепла смачивание представляет уже переход к соединениям (экзотермическим), выделяющим теплоту при своем образовании.

[16] Но, однако, крепкая (одноводная $C^2H^4O^2$) уксусная кислота, имея удельный вес при 15° 1.055, от прибавки воды (вещества более легкого, уд. веса 0.999) становится не легче, а тяжелее, так что раствор 80 частей уксусной кислоты и 20 частей воды имеет уд. вес 1.074: даже при равенстве веса уксусной кислоты и воды (50%) удельный вес 1.061 еще более, чем у самой уксусной кислоты. Это показывает значительность происходящего при растворении сжатия. Растворы и вообще жидкости, смешиваясь с водою, действительно обыкновенно сжимаются.

Основы химии, 7-е издание, 1903 г., стр. 92—101.

Глава вторая

Критические явления

Один литр [23] чистого и сухого водорода, при 0° и при давлении 760 мм, весит 0.08995 г, т. е. водород почти в $14^1/_2$ раз легче воздуха. Это самый легкий из всех газов. Малая плотность водорода определяет многие замечательные свойства этого газа; так, водород чрезвычайно скоро вытекает из тонких отверстий, обладая (гл. 1) наибольшею быстротою движения своих частиц [24]. Все другие газы представляют при небольшом возрастании давления выше атмосферного большую сжимаемость и больший коэфициент расширения, чем следует по законам Мариотта и Гей-Люссака, а водород, напротив того, тогда менее сжимается, чем следует по закону Мариотта [25], и при повышении давления расширяется немного меньше, чем при атмосферном давлении [26]. Однако водород, как воздух и многие другие—при обыкновенной температуре постоянные—газы, под наивысшими возможными давлениями не переходит в жидкость [27], а сокращается

---

[27] . . . Сгущение в жидкость или сжижение газов, произведенное в первой половине прошлого столетия Фарадэем (см. аммиак, гл. 6) показало, что множество веществ, как вода, способно принимать все три физические (аггрегатные) состояния и что между парами и газами нет существенной разности; все различие лишь в том, что температура кипения (или та, при которой упругость=760 мм) жидкостей выше обыкновенной, а у сжиженных газов—ниже, и следовательно газ есть перегретый пар, или пар, нагретый выше температуры кипения, или удаленный от насыщения, разреженный, имеющий упругость меньшую, чем та наибольшая, которая свойственна данной температуре и определенному веществу. Приводим для нескольких жидкостей и газов данные о наибольшей упругости при разных температурах, потому что ими можно пользоваться для получения постоянных температур, — изменяя давление, при котором происходит кипение или образование насыщенных паров. Перед знаком равенства поставлены температуры (по воздушному термометру), а после него—упругости в миллиметрах столба ртути (при 0°): сернистый углерод CS^2: 0° = 127.9; 10° = 198.5; 20° = 298.1; 30° = 431.6; 40° = = 617.5; 50° = 857.1. Анилин C^6H^7N: 150° = 283.7; 160° = 387.0; 170° = 515.6; 180° = 677.2; 185° = 771.5. Ртуть Hg: 300° = 243.8, 310° = 304.9; 320° = 373.7; 330° = 454.4; 340° = 548.6; 350° = 653.0; 359° = 770.9. Сера: 395° = 300; 423° = = 500; 443° = 700; 452° =800; 459° = 900. Числа эти дали Рамзай и Юнг. Прибавим, что при 760 мм давления температуры кипения (по газовому термомет-

в объеме меньше, чем следует по закону Мариотта [28]. Из этого

ру, Каллендар и Гриффитс 1891) суть: анилин 184°.13; нафталин 217°.94, бензофенон 305°.82, ртуть 356°.76, сера 444°.53; а температура плавления: олова 231°.68; висмута 269°.22, свинца 327°.69 и цинка 417°.57, чем также можно пользоваться для получения постоянных температур и для проверки термометров. Для сжиженных газов выражаем упругости в *атмосферах*. *Сернистый газ* SO^2: — 30° = 0,4; — 20° = 0.6; — 10° = 1; 0° = 1.5; + 10° = 2.3; 20° = 3.2; 30° = 5.3. ***Аммиак*** NH^3: — 40° = 0.7; — 30° = 1.1; — 20° = 1.8; — 10° = 2.8; 0° = 4.2; + 10° = 6.0; + 20° = 8.4. ***Углекислый газ*** CO^2: — 115° = 0.33; — 80° = 1; — 70° = = 2.1; — 60° = 3.9; — 50° = 6.8; — 40° = 10; — 20° = 23; 0° = 35; + 10° = 46, 20° = 58. *Закись азота* N^2O: — 125° = 0.033; — 92° = 1; — 80° = 1.9; — 50° = = 7.6; — 20° = 23.1; 0° = 36.1; + 20° = 55.3. *Этилен* C^2H^4: — 140° = = 0.033; — 103° = 1; — 40° = 13; — 1° = 42. *Воздух*: — 191° = 1; — 158° = = 14; — 140° = 39. *Азот* N^2: — 205° = 0,085; — 193° = 1; — 160° = 14; — 146° = 32. Способы сжижения газов (сдавливанием и охлаждением) будут описаны при воздухе, аммиаке, закиси азота, сернистом газе и, вслед за сим, в дальнейших выносках. Но теперь же обратим внимание на то, что испарение летучих жидкостей под различными, особенно под малыми, давлениями дает легкое средство получения **низких температур.** Так, сжиженный углекислый газ под обыкновенным давлением уже прямо дает холод, достигающий — 80°, а при испарении, происходящем при разрежении (воздушным насосом) до 25 мм (— 0.033 атм.), судя по вышеприведенным числам, температура падает до — 115° (Дьюар). Даже испарение обычных, всюду находящихся жидкостей под малым давлением, легко достигаемым насосами, может доставить низкие температуры, которыми можно пользоваться для сжижения более летучих жидкостей. Вода, кипящая в пустоте при давлении менее 4.5 мм, замерзает, потому что при 0° упругость ее 4.5 мм. Продувая воздух (мелкими струями) чрез обыкновенный (серный) эфир, чрез жидкий сернистый углерод CS^2, хлористый метил CH^3Cl и т. п. легко летучие жидкости, можно иметь уже довольно низкие температуры. В прилагаемой таблице даны для некоторых газов: 1) число атмосфер давления, необходимого для сжижения при температуре 15°, и 2) температура кипения жидкости при давлении 760 мм.

	C^2H^2	C^2H^4		N^2O	CO^2	H^2S
1)	39	56		45	50	10
2)	— 75°	— 104°		— 90°	— 79°	— 74°
	AsH^3	NH^3	HCl	CH^3Cl	C^2N^2	SO^2
1)	8	7	25	4	4	3
2)	— 58°	— 34°	— 84°	— 24°	— 21°	— 10°

[28] Определения Наттерера (1851—1854), вместе с данными Амага (1880 и 1888), показывают, что сжимаемость водорода под большими давлениями может быть выражена следующими цифрами:

$p = 1$ м	100 м	1000 м	2500 м
$v = 1$	0.0107	0.0019	0.0013
$pv = 1$	1.07	1.9	3.25
$s = 0.11$	10.3	58	85

где p = давлению в метрах ртути, v = объему, если при давлении 1 м объем принять = 1; s = весу литра водорода при 20° в граммах. Если бы водород следовал закону Бойль-Мариотта, то при давлении 2500 м литр его вмещал бы не 85 г, а около 265 г. Из приведенных чисел видно, что вес литра газа стремится, при увеличении давления, к пределу, который без сомнения представляет плотность газа в сжиженном состоянии, а потому вес литра жидкого водорода был бы при 20° недалек от 100 г (плотность около 0.1 — наименьшая, чем для какого-либо другого жидкого тела), если бы при этой температуре мог существовать жидкий водород (см. следующую выноску).

уже можно заключать, что критическая температура (абсолютного кипения [29]) для водорода и подобных ему (постоянных)

[29] Каньяр де Латур, нагревая эфир в запаянной трубке около 190°, заметил, что при этой температуре жидкость сразу превращается в пар, занимающий прежний объем, т. е. имеющий плотность жидкости. Дальнейшие исследования Дриона, а также и мои, показали, что для всякой жидкости существует такая **температура абсолютного кипения**, выше которой жидкость не существует и превращается в плотный газ. Чтобы истинное значение такой температуры выступило явственно, следует обратить внимание на то, что жидкое состояние характеризуется сцеплением частиц, отсутствующим в газах и парах. Сцепление жидкостей выражается в капиллярных явлениях (образование капель, подъем у стенок, смоченных жидкостью и т. п.) и произведение из плотности жидкости на высоту ее поднятия в капиллярной трубке (определенного диаметра) может служить мерою величины сцепления. Так в трубке, радиус которой = 1мм, вода, при 15° поднимается (с поправкою высоты на форму верхнего мениска) на 14.8 мм, эфир при t° на высоту 5.35—0.028 t мм. Сцепление жидкостей уменьшается при их нагревании, поэтому уменьшаются и капиллярные высоты. Опыт показывает, что это уменьшение пропорционально температуре, а потому из капиллярных наблюдений получаем понятие о том, что при некоторой возвышенной температуре сцепление становится = 0. Для эфира, по предшествующей формуле, это случится около 191°. Если в жидкости исчезает сцепление частиц—она становится газом, ибо между этими двумя состояниями нет, кроме сцепления, иного различия. Преодолевая его, жидкости при испарении поглощают теплоту. Поэтому температура абсолютного кипения определена мною (1861), как такая, при которой a) жидкость не существует и дает газ, не переходящий в жидкость, несмотря на увеличение давления, b) сцепление = 0 и c) скрытая теплота испарения = 0.

Понятия эти мало распространялись, пока Эндрьюс (Andrews 1869) не выяснил дело с другой стороны, именно исходя из газов. Он нашел, что углекислый газ, при температурах высших, чем 31°, не сгущается ни при каких давлениях, при низших же температурах может сжижаться. Температуру эту он назвал *критическою*. Очевидно, что она тождественна с температурою абсолютного кипения. Мы будем означать ее далее через tc. При низших температурах, газ, подвергшийся давлению большему, чем его наибольшая упругость, превращается в жидкость, а эта последняя, испаряясь, дает насыщенный пар, имеющий эту наибольшую упругость. При высших же, чем tc, температурах давление на газ может возрастать беспредельно. Однако тогда не беспредельно изменяется объем газа, а приближается к определенному пределу (см. вып. 28 и 25), т. е. в этом отношении уподобляется жидкости или твердому телу, мало изменяющему объем с давлением. Тот объем, какой занимает жидкость или газ при tc, называется **критическим объемом**, которому соответствует **критическое давление**, которое означим чрез pc и станем выражать в атмосферах. Из сказанного очевидно уже, что отступления от закона Бойль-Марриотта, температура абсолютного кипения, плотность в жидком и сжатом — газообразном состояниях, равно как и свойства жидкостей, должны находиться в тесной между собою связи, что и рассматривается в одной из следующих выносок. Теперь же добавим изложенное указанием tc и pc для некоторых газов и жидкостей, исследованных в этом отношении.

	tc	pc		tc	pc		tc	pc		tc	pc
H^2	— 240	15	CO^2	+ 32°	77	CH^3COOH	+ 322	57	$CHCl^3$	+ 268°	55
N^2	— 146	33	N^2O	+ 39°	78	H^2S	+ 108°	92	CS^2	+ 273°	83
CO	— 140	39	C^2H^2	+ 37°	68	C^2N^2	+ 124°	62	C^6H^6	+ 288°	48
O^2	— 119	50	HCl	+ 52°	86	NH^3	+ 131°	114	C^6H^5F	+ 287°	45
CH^4	— 100	50	H^2O	+ 365°	200	CH^3Cl	+ 141°	73	C^6H^5Cl	+ 360°	45
NO	— 93	71	CH^3OH	+ 240°	79	SO^2	+ 155°	79	C^6H^5Br	+ 397°	45
C^2H^6	— 40	50	C^2H^5OH	+ 243°	63	C^5H^{10}	+ 192°	34	C^6H^5J	+ 448°	45
C^2H^4	+ 10	51				$C^4H^{10}O$	+ 194°	36			

газов лежит много ниже обыкновенной, т. е. что **сжижение этого газа** возможно лишь при низких температурах и больших давлениях [30]. Это заключение оправдалось (1877) в опытах Пикте и Каильте [31]. Они прямо сдавливали сильно охлажденные газы, а затем давали им расширяться, или прямо уменьшая

Юнг и Ги (1891) показали, что *tc* и *pc* находятся в явной зависимости от состава и частичного веса.

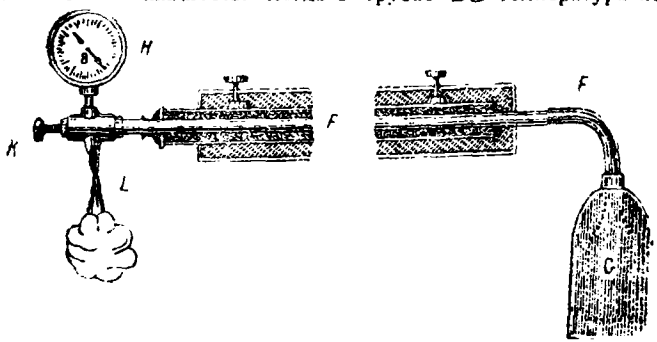
[30] Такое заключение сделано было мною в 1870 г. в „Анналах Поггендорфа" (т. 141, 623).

[31] Пикте в своих опытах достиг непосредственного сгущения многих до тех пор несгущенных газов, воспользовавшись приборами, существующими на заводе для искусственного изготовления льда, при помощи испарения жидкого, сгущенного давлением, сернистого ангидрида SO^2. Этот ангидрид есть газ; он при обыкновенной температуре, под давлением нескольких (см. вып. 27) атмосфер, превращается в жидкость, кипящую под обыкновенным давлением при —10°. Эта же жидкость под уменьшенным давлением кипит, как и всякая другая при низшей температуре, а при постоянном выкачивании развивающегося газа сильным воздушным насосом температура понижается даже до — 75°. Следовательно, если в сосуд с одной стороны вталкивать жидкий сернистый ангидрид, а с другой стороны из того же сосуда выкачивать газ сильными насосами, то в сосуде получится холод в — 75°. Если же в этот сосуд поместить другой сосуд, то в этом последнем при низкой температуре легко сжижать другой газ, если критическая температура газа выше полученной. Пикте так и поступил для легкого (при—60°,—75° от 4 до 6 атм. давления) сгущения углекислого газа CO^2 или угольного ангидрида, труднее сгущаемого, чем сернистый, но зато при испарении своем дающего еще низшие температуры, чем те, которых можно достигнуть испарением сернистого ангидрида. Испарением сжиженного углекислого газа можно достичь при давлении в 760 мм холода в —80°, при разрежении же сильным насосом до—140°. А пользуясь столь низкими температурами, можно было уже сгустить большинство других газов, подвергая их сдавливанию (только не водорода). Для того чтобы в пространствах, в которых кипят SO^2 и CO^2, поддерживать низкое давление, нужны, очевидно, особые насосы—разрежающие газы. Для того же, чтобы полученные газы или пары SO^2 и CO^2 опять сгущать в жидкости, нужны, очевидно, особые нагнетательные насосы, вталкивающие жидкие ангидриды в пространство, где хотят получить охлаждение. Так у Пикте угольный ангидрид в жидком виде получался, при помощи насоса *A*, сжимающего этот газ (давление в несколько атм.) и вталкивающего сжатый газ в трубку *BB*, окруженную кипящим жидким и холодным сернистым ангидридом, сгущаемым в *M* насосом *N* и разрежаемым насосом *R*. Сгущенный жидкий угольный ангидрид стекал по трубке *CC* в трубку *DD*, в которой насосом *E* поддерживалось низкое давление, а потому получалась очень низкая температура около—140°. Насос *E* уносит пары угольного ангидрида и переводил их к насосу *A*, вновь сгущавшему угольный ангидрид, так что он был в круговороте, т. е. представлял сперва разреженный пар малой упругости и низкой температуры, потом сдавленный и охлажденный газ, превращавшийся в жидкость, вновь испарявшуюся и развивавшую холод.

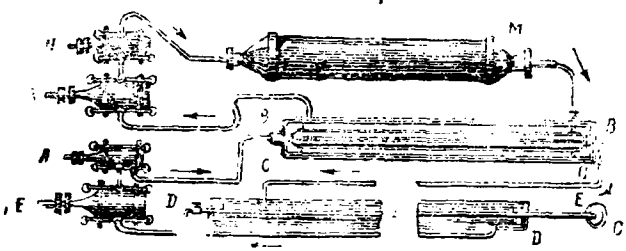
Внутри широкой наклонной трубки *DD*, где испарялся угольный ангидрид, помещалась другая более узкая трубка *FF*, вмещавшая сжимаемый газ, который развивался в сосуде *G*. Водород получают при этом из смеси муравьинонатровой соли и едкого натра ($CHO^2Na + NaHO = Na^2CO^3 + H^2$) при накаливании. Этот сосуд и трубка *FF* были из толстой меди и могли выдерживать большие давления, притом они были совершенно герметически соединены между собою и заперты, а потому развивающийся газ не имел никакого выхода и, скопляясь в ограниченном пространстве, представлял возрастающее давление по мере своего развития. О величине этого давления можно было судить по металлическому манометру *H*, укрепленному на конце трубки *F*. Так как в этой

давление, или выпуская на воздух, чрез что температура понижается еще более, и тогда, подобно тому, как водяной пар при быстром разрежении [32] осаждает жидкую воду в виде тумана, водород, расширяясь, дает туман, показывая тем переход в жидкое состояние.

последней газ сильно охлаждаем и сильно сдавлен, то и были все условия для сгущения газа в жидкость. Когда в трубке *DD* температура понизилась



Опыт Пикте 1879 г.: в сосуде *G* развивается чрез нагревание газ, а в трубке *FF* он сжижается, когда давление возрастает от прибыли газа, а температура опускается ниже критической — от охлаждения окружающей трубкою, *H* — манометр, *K* — винтовой кран, запирающий трубку *FF* и выпускающий сжиженный газ чрез *L*.



Общее расположение (в план) приборов, употребленных Пикте для сжижения газов.

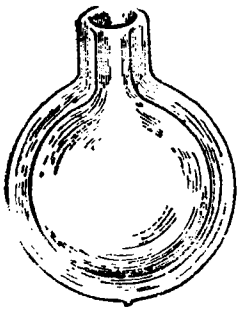
до —140°, а в трубке *FF* манометр *H* показывал давление в 600 атм., тогда это давление видимо не возрастало по мере развития водорода, то есть при накаливании сосуда *G*. Это счел Пикте указателем того, что упругость паров водорода дошла до наибольшей, соответствующей —140°, и, следовательно, весь избыток газа сгущался в жидкость. Однако в действительное и сжиженного водорода Пикте не видел, без сомнения потому, что температура —140° еще очень высока, так как критическая температура водорода лежит около —240°, но кислород, азот и многие другие газы, до тех пор не сжиженные, Пикте получил при —140° в жидком виде, что, в свое время, представило замечательную новизну.

[32] Одновременно (1879) с тем, когда Пикте работал над сжижением газов в Швейцарии, в Париже Кайльте занимался тем же предметом, и хотя не столь ясных, но достиг тех же выводов о сгущаемости в жидкость большинства

Но первым названным исследователям не удалось собрать эту жидкость даже на краткое время для определения свойств,

---

до тех пор не сгущенных газов. Каильте сжимал газы в тонкой стеклянной трубке давлением в несколько сот атмосфер, и сжатый газ, по возможности, охлаждал снаружи холодильною смесью, а затем, открывая быстро кран для выхода ртути, запиравшей трубку с газом, давал газу скоро и сильно расширяться. При таком расширении должен был развиваться холод, подобно тому, как при быстром сжатии развивается тепло и температура повышается. Это охлаждение происходило на счет самого газа, потому что его частицы не успевали при быстром расширении нагреваться от стенок, а при охлаждении и происходило превращение части расширяю щегося газа в жидкость. Это можно было видеть по образованию облакообразных, как туман, капелек, нарушающих прозрачность газа. Таким образом, Каильте доказал возможность сгущения газов в жидкость, но жидкостей не уединил.



Сосуд Дьюара для хранения сжиженных газов или для предохранения жидкости от нагревания окружающим воздухом. Сделан (выдут) из стекла и представляет сплошные две стенки, между которыми пустота (воздух выкачан). Часто внутри наружный сосуд, а внутренний снаружи посеребрены, чтобы еще более уменьшить проницание тепла. В таком сосуде, если пустота между стенками очень совершенна (удалены пары ртути), килограмм жидкого воздуха можно хранить 10 дней, причем внутри сохраняется температура ниже −180° и может испаряться в час не более 4 г на килограмм сжиженного воздуха.

Приемы Пикте и Каильте затем усовершенствованы Ольшевским, Вроблевским, Дьюаром и др. Брали уже не жидкий угольный ангидрид, а чтобы получить еще большее охлаждение, брали сжиженный этилен C^2H^4, азот и кислород, испарение которых под уменьшенным давлением доставляет гораздо более низкие температуры (до −200°). Самые способы определения столь низких температур усовершенствовались, но сущность дела мало изменилась. Наиболее поучительных результатов в отношении сжижения газов достиг в последние годы XIX в. проф. Дьюар в Лондонском королевском институте, прославившемся именами Дави, Фарадея и Тиндаля. Работая над большими количествами и сильными насосами, Дьюар получал, напр., целые килограммы кислорода и воздуха (температура кипения при атмосферном давлении около −190°) в жидком виде и достиг сохранения их в этом состоянии долгое время, пользуясь для сего открытыми (выдутыми, как видно на рисунке) стеклянными сосудами с двойными стенками (внутри еще посеребренными для отражения лучей тепла), между которыми содержится пустота, препятствующая скорой передаче теплоты, а потому способствующая удержанию в сосуде очень низких температур на долгое время. Сжиженные кислород или воздух можно при этом переливать из сосуда в другой и ими пользоваться для всяких исследований. Так, напр., в июне 1894 г. Дьюар показал, производя охлаждение жидким кислородом, что при низких температурах множество веществ фосфоресцируют, сами светятся, напр. кислород (входя в пустоту) и флюоресцируют (испускают свет после освещения, напр. парафин, клей, и др.) гораздо сильнее, чем при обыкновенной температуре, что твердые тела сильно изменяют тогда свои механические свойства и т. п. Сжиженный газ, налитый в упомянутый двухстенный сосуд, сохраняется при обыкновенной температуре, конечно только, потому, что сам сохраняет свою низкую температуру кипения (под соответственным давлением, напр. воздух — 191°), но испаряется в малом количестве только потому, что для испарения необходимо поглотить (так называемую — скрытую, теплоту, а она чрез двойные стенки и пустоту медленно

несмотря на холод в —200° и давление около 200 атм, [33], хотя этим приемом газы воздуха легко снижаются. Это зависит от того, конечно, что температура абсолютного кипения водорода лежит ниже, чем для всех других известных газов, что находится в связи с наибольшею легкостью водорода. Дьюар (Dewar), который в 1893 г. получил и изучил жидкий водород, действи-

---

проникает внутрь сосуда, подобно тому как теплота жилья медленно проходит чрез наши двойные зимние рамы. Именно применение таких сосудов с двойными (даже тройными) стенками позволило Дьюару (1898 г.) не только получить жидкий водород, но и сохранять его столь долго, чтобы можно было определить его свойства и даже переход в твердый вид. Схема прибора, примененного для этой цели Дьюаром, дана на рисунке. *A* представляет металлический резервуар с водородом, сжатым до 180—200 атм. *B* и *C* — двустенные (с пустотою между стенками) сосуды, в которых налитая сжиженная углекислота и воздух испаряются под уменьшенным давлением и охлаждают проходящий по спирали водород до—203°. В третьем двустенном же сосуде *D* охлажденный и сжиженный водород при открытии крана *F* расширяется, чрез что температура еще опускается, а тогда и получается сжиженный водород в виде бесцветной жидкости, главные свойства которой указаны в тексте.

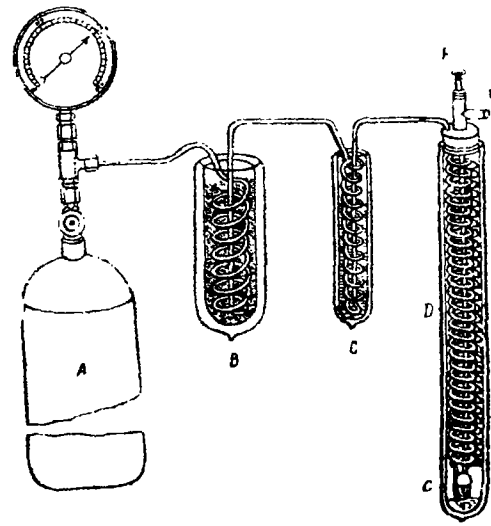


Схема того прибора, при помощи которого Дьюар в мае 1898 г. получил жидкий водород. *A* цилиндр, вмещающий водород, сжатый до 180—200 атм. Из него по спиральным трубкам газ проводится сперва для охлаждения чрез сосуд *B* (с двойными стенками и пустотою между ними), содержащий твердую углекислоту, испаряющуюся от понижения давления, потом в такой же сосуд *C* с жидким воздухом (см. гл. 5) и наконец в сосуд *D*, где на конце спирали находится клапан, открывающийся понемногу винтом *F*, причем водород, быстро расширяясь (скорость истечения до 15 куб. футов в минуту), охлаждается и малая часть (около 1%) водорода получается в жидком виде, большая же часть под атмосф. давлением выходит чрез *E*. Со дна сосуда *D* сжиженный водород отводится в другой (не изображенный на рисунке) сосуд, сильно предохраненный (при помощи двойных посеребренных стенок с пустотою между ними) от нагревания и окруженный жидким воздухом.

[33] Исследования С. Вроблевского в Кракове ясно показали, что Пикте в своем опыте не мог, внутри прибора, иметь сжиженный водород, и если он получался, то лишь в момент выпускания из прибора, при охлаждении от расширения, так как водород при —140° не дает жидкости ни при каком сдавливании, так как критическая его температура (абсолютного кипения) лежит гораздо ниже, около —240°. Однако при расширении — туман получается, жидкое состояние достигается, но не уединяется жидкость.

тельно показал, что критическая температура этого газа лежит около — 240°, т. е. при температуре, с трудом достигаемой даже при помощи других сжиженных газов, испаряя их под уменьшенным давлением. Дьюар достиг сжижения водорода, охладив его до — 220° (в жидком кислороде, при уменьшенном давлении, такая низкая температура может получиться) и сдавливая до 200 атм., а потом давая охлажденному и сжатому водороду быстро (при вытекании из отверстия) расширяться, чрез что достигается температура — 252°, при которой жидкий водород кипит под обыкновенным атмосферным давлением (около 760 мм). Жидкий водород представляет тогда бесцветную жидкость, имеющую вес литра около —0.086 г при температуре плавления—256° (т. е. самую легкую из всех известных),

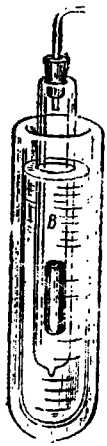


Схема прибора Дьюара, служившего для получения (1900 г.) твердого водорода. Внутренний и наружный сосуды с двойными стенками (из стекла) и пустотою между ними (сосуды Дьюара, вып. 32). В обоих можно насосом выкачивать газ и тем понижать (от испарения) температуру. Во внутренний сосуд *B* наливается жидкий водород, а в наружный жидкий воздух. Из этого последнего выкачивается газ, и когда он от —180° еще сильнее охладится, тогда из внутреннего сосуда также выкачивается водородный газ, чрез что его температура от — 252° еще понижается и доходит до — 256°, причем водород замерзает.

---

[34] После того как в начале 70-х годов вырабатывалось понятие о температуре абсолютного кипения (*tc*, вып. 29) и стала очевидною связь ее с отступлениями от закона Бойль-Мариотта, а особенно после сжижения постоянных газов, общее внимание обратилось на усовершенствование основных понятий о газообразном и жидком состояниях веществ. Одни исследователи шли путем дальнейшего изучения паров (напр. Рамзай и Юнг), газов (напр. Амага) и жидкостей (напр. Заенчевский, Надеждин и др.) особенно близ *tc* и *pc*, другие (напр. Коновалов, Де-Геен и др.) старались в обычном (далеком от *tc* и *pc*) состоянии жидкостей найти их отношение к газам, а третьи (Ван-дер-Ваальс, Клаузиус и др.), изойдя из общепринятых уже начал механической теории тепла и кинетической теории газов, сделав очевидное предположение о существовании в газах тех сил, которые явно действуют в жидкостях, выводили связь свойств тех и других. Здесь, в этом элементарном руководстве, неуместно излагать совокупность достигнутых выводов (см. физическую химию), но полезно дать понятие о результатах соображений Ван-дер-Ваальса, ибо они уясняют непрерывность перехода от жидкостей к газам в самом простейшем виде и, хотя вывод нельзя считать совершенным и окончательным (см. вып. 25), тем не менее он столь глубоко проникает в сущность дела, что его значение не только отражается во множестве физических исследований, но и в области химии, где столь обычны переходы вещества из газового в жидкое состояние, а также обратно, и где самые процессы диссоциации, разложения и соединения необходимо не только уподобить перемене физических состояний, но и сводить к ним, так как направление реакций обусловливается физическим состоянием участвующих веществ, что разрабатывали Гиббс, Ливеинг и мн. др.

способную (чрез уменьшение давления и охлаждение) замерзать в бесцветные кристаллы, плавящиеся около — 256° [34].

Для данного количества (веса, массы) *определенного вещества* его состояние выражается тремя переменными: объемом v, давлением (упругостью) p и температурою t (по Цельзию). Хотя сжимаемость [т. е. $d(v)/d(p)$] жидкостей мала, но все же она ясно определяется и изменяется не только с природою жидкостей, но и с переменою их температуры (при tc сжимаемость жидкостей очень значительна) и давления. Хотя газы, следуя при малых изменениях давлений закону Бойль-Мариотта, сжимаются однообразно, тем не менее и для них, судя по отступлениям, существует сложная зависимость v от t и p. То же относится до коэфициента расширения [$=d(v)/d(t)$ или $d(p)/d(t)$], который также изменяется с t и p, как для газов (см. вып. 26), так и для жидкостей (у них при низкой t он очень велик, напр. для водорода 0.024, азота 0.056 и кислорода 0.0046). Поэтому **уравнение состояния** должно включать три переменных v, p и t. Для так называемого, совершенного (идеального) газа или для небольших изменений в плотности газа, должно принять элементарное выражение:

$$pv = R(273 + t),$$

где R есть постоянное, изменяющееся с массою и природою газа. В простейшем виде это уравнение получает вид:

$$pv = RT,$$

где чрез T означена, так называемая, абсолютная температура или обычная t, сложенная с 273, $T = t + 273$.

Исходя из предположения о существовании притяжения или внутреннего давления (оно выражено в a), пропорционального квадрату плотности (или обратно пропорционального квадрату объема) и объема или длины путей (выражена в b) газовых частиц, **Ван-дер-Ваальс** дает для газов другое усложненное **уравнение** состояния:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = 1 + 0.00367\,t,$$

если при 0° и при давлении $p = 1$ (напр. при атмосферном) объем (напр. литр) газа (или пара) принять за 1, а потому v и b выражать в одних и тех же единицах, равно как p и a. Приведенным равенством **выражаются отступления** от законов как Мариотта, так и Гей-Люссака. Так, для водорода a должно признать ничтожно малым, $b = 0.0009$, если судить по данным для 1000 и 2500 м давления (вып. 28). Для других же постоянных газов отступления могут выражаться определенными значениями a и b (хотя для самых малых давлений формула Ваальса неприложима) с достаточной для современной точности приближением. Очевидно также, что формула Ваальса может выразить и разность коэфициентов расширения газов с переменою давлений и с изменением приемов определения (вып. 26). Сверх этого уравнение В.-д. Ваальса показывает, что температура абсолютного кипения $(tc) = 273\left(\frac{8}{27}\frac{a}{b^2} - 1\right)$. Она находится из того, что все три возможные объема (три корня кубического уравнения Ван дер Ваальса) тогда одинаковы и равны $(vc) = 3b$. Давление в этом случае $(pc) = \frac{a}{27\,b^2}$. Эти отношения между постоянными a и b и условиями критического состояния, т. е. (tc) и (pc) дают возможность определять одни величины другими. Так для эфира (вып. 29) $(tc) = 193°$, $(tp) = 40$, откуда $a = 0.0307$; $b = 0.00533$. Отсюда $(vc) = 0.016$. Этот критический объем занимает, судя по начальному условию, та масса эфира, которая при давлении одной атмосферы занимает при 0° один объем, напр. литр. А так как плотность паров эфира по отношению к водороду = 37, а литр водорода при 0° и давлении атмосферном весит 0.0896 г., то литр паров эфира весит 3.32 г, следовательно в критическом состоянии (при 193° и 40 атм. давления) 3.32 г. занимают объем 0.016 л или 16 куб. см. следовательно один грамм занимает объем около

Будучи веществом очень трудно переходящим — от действия физико-механических сил — в жидкое и твердое состояние водород теряет свое газообразное состояние (т. е. свою упругость или физическую энергию частиц, или их быстрое поступательное движение) сравнительно легко под влиянием химического притяжения, что проявляется не только в том, что водород с кислородом (два постоянных газа) дают жидкую воду, но и во многих явлениях поглощения водорода.

---

5 куб. см или вес 1 куб. см эфира, тогда около 0.21 г По исследованиям Рамзая и Юнга (1887), приблизительно таков именно критический объем эфира около температуры абсолютного кипения, однако тогда сжимаемость жидкости столь велика, что малейшее изменение давления или температуры сильно влияет на объем. Но исследования названных ученых доставили другое, косвенное, доказательство верного состава уравнения. В.-д.-Ваальса. Они нашли и для эфира, что *изохоры*, или линии одинаковых объемов (если изменяются t и p), обыкновенно суть прямые, что составляет прямое следствие уравнения В.-д.-Ваальса.

Когда (1883) мною было показано, что удельные веса жидкостей уменьшаются *приблизительно* пропорционально возрастанию температур [($S_t = S_0 - Kt$ или $S_t = S_0(1 - kt)$], где k есть модуль расширения, меняющийся с природою жидкостей, тогда не только вообще выступила со стороны изменяемости объемов связь между газами и жидкостями, но и оказалось возможным, пользуясь формулою В.-д.-Ваальса, из явлений расширения жидкостей судить об их переходе в пар и связать до тех пор не считавшиеся в прямой зависимости все главные свойства жидкостей. Так, Торпе и Рюккер нашли, что $2(tc) + 273 = 1/k$, где k есть *модуль* расширения жидкости в вышеприведенной формуле. Напр. расширение эфира $C^4H^{10}O$ выражается с достаточною точностью от 0° до 100° равенствами $S_t = 0.736\ (1 - 0.00154\,t)$ или $v_t = 1/(1 - 0.00154\,t)$, где 0.00154 есть модуль, а потому $(tc) = 188°$, а по непосредственным наблюдениям $= 194°$. Для хлористого кремния $SiCl^4$ модуль $= 0.00136$, откуда $(tc) = 231°$, а по опыту 230°. С другой стороны Д. П. Коновалов, приняв, что в жидкостях внешнее давление (p) ничтожно мало сравнительно с внутренним (a в формуле Ваальса) и что работа расширения жидкостей пропорциональна их температуре (как в газах), прямо вывел из уравнения В.-д.-Ваальса вышеприведенную формулу расширения жидкостей, а также и величину их скрытого тепла испарения, сцепления и т. п. Таким образом, уравнение В.-д.-Ваальса оказалось обнимающим газообразное, критическое и жидкое состояние веществ и показывающим их взаимную связь. Поэтому, хотя уравнение В.-д.-Ваальса нельзя считать совершенно общим и точным, но оно не только много точнее, чем $pv = RT$, но и общее, потому что прилагается к газам и жидкостям. Дальнейшие исследования, конечно, дадут дальнейшие приближения к истине и покажут связь между составом и постоянными (a и b), но и в современной форме уравнения состояний должно видеть крупный успех естествознания.

Клаузиус (в 1880), приняв во внимание изменяемость a в равенстве В. д. Ваальса с температурою, дал следующее уравнение состояния:

$$\left(p + \frac{a}{T(v+c)^2}\right)(v - b) = RT.$$

Сарро (1882) применил эту формулу к данным Амага для водорода и нашел $a = 0.0551$, $c = -0.00043$, $b = 0.00089$, а потому расчел для него температуру абсолютного кипения —174°, а $(pc) = 99$ атм. Но так как подобный же расчет для кислорода (—105°), азота (—124°) и болотного газа (—76°) дал tc высшие, чем в действительности (см. вып. 29), то надо думать, что и для водорода температура абсолютного кипения лежит ниже —174°, и действительно она около —240°. Подробное развитие намеченных здесь понятий должно искать в физической химии.

Основы химии, 7-е издание, 1903 г., стр. 175—177.

Глава пятая

Жидкий воздух

Хотя **жидкий воздух**, как указано в гл. 2, стал известен с 1877 г. (Пикте, Каильте), но лишь много позднее, в 90-х годах, благодаря работам Ольшевского, Вроблевского, Дьюара, Линде и др., получилась возможность легко и дешево приготовлять его в значительных количествах и даже пользоваться им для лабораторных и промышленных целей: для получения низких температур и для обогащения кислородом (кипит при —181°), остающимся по испарении более летучего азота (кипит при —193° [38]). Прибор Линде, ныне наиболее распространенный для сжижения воздуха [39], имеет два насоса B_1 и B_2 (на прилагаемом схематическом чертеже), последовательно сжимающие втягиваемый атмосферный воздух, первый до 15—20, а второй до 200 атм. Так как при сжатии, особенно столь значительном, как до 200 атм., развивается много тепла, а для сжижения воздуха необходимо понижение температуры, то насосы и сжатый воздух охлаждают по возможности до низкой температуры [40] (для этого же вводится небольшое количество воды

---

[38] Жидкий воздух всплывает на воде, потому что плотность его, от большего содержания азота, меньше, чем у воды, но когда много азота испаряется и жидкий воздух обогатится кислородом, он падает под воду, потому что жидкий кислород, при температуре жидкого воздуха, немного тяжелее воды. По мере обогащения кислородом — бесцветный жидкий воздух приобретает синеватый оттенок.

[39] Его можно иметь в различных размерах в продаже. Тот большой прибор Линде, которым Э. Л. Нобель снабдил Главную Палату мер и весов (в С.-Петербурге) требует двигателя в 12 сил и может (при правильном действии всех частей) давать в час до 5 л жидкого воздуха, по наблюдениям Ф. И. Блумбаха.

[40] В особых холодильниках (на рис. D_1, D_2 и G) охлаждение производится или холодной водою, или льдом, и лучше смесью соли со снегом (около —20°, так делается в Главной Палате мер и весов), или смесью снега (истолченного льда) с кристаллическим хлористым кальцием, или другими холодильными смесями (гл. 1, вып. 26, гл. 2, вып. 27). Вообще надо помнить, что сжижение воздуха (гл. 2, вып. 29) не может совершаться при температурах выше —150° (критическая температура кислорода), а потому, пользуясь расширением (до 1.5 атм.) сжатого (до 200 атм.) газа, дающим пониженную температуру, получим тем большую долю сжиженного газа, чем ниже была его начальная температура в сжатом виде (т. е. при 200 атм. давления).

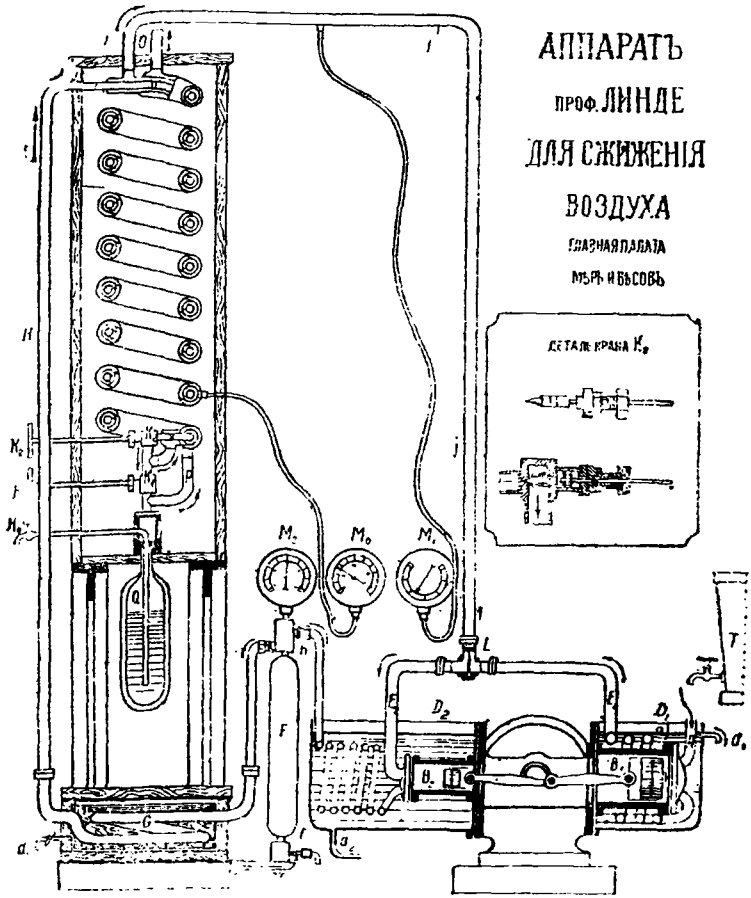
в цилиндр B_1) в трех холодильниках D_1, D_2 и G: после предварительного сжатия (до 15—20 атм.) и после сжатия до 200 атм. А так как при сжатии и охлаждении находящаяся в воздухе влажность отчасти дает жидкую воду (которая и собирается в F [41]) и лед, который может запереть отверстия, проводящие сжатый воздух, то сверх холодильников на пути движения воздуха необходимо поместить отделительное приспособление (сепаратор F [42]). Охлажденный и сжатый примерно до 200 атм. воздух поступает во внутреннюю трубку длинной, нисходящей металлической (красной меди) спирали H [43], помещенной внутри высокого призматического ящика, где производится дальнейшее охлаждение сжатого газа. Для предохранения от нагревания внешнею температурою спираль внутри ящика обкладывается худыми проводниками тепла (шерсть, пух, войлок). Сверх того внутренняя спираль, проводящая сжатый воздух, облечена по своей длине двумя охватывающими более широкими металлическими же спиралями, по которым охлажденный воздух, оставшийся не сжиженным, возвращается к насосу или в комнату, как далее объясняется [44]. Это содействует (конечно, только при продолжительном действии такого тока в приборе) дальнейшему охлаждению сжатого воздуха, который сам по себе при давлении в 200 атм. и температуре в —20° или даже —50° (как при охлаждении смесью снега с кристаллическим хлористым кальцием) сжижаться, конечно, не может, так как критическая температура (абсолютного кипения) для азота лежит гораздо ниже около —146°. Чтобы достичь желаемого дальнейшего понижения температуры, в конце внутренней спирали, при помощи конического затвора K_2, заставляют так расширяться сжатый воздух, чтобы давление из 200 атм. опустилось

[41] Очевидно, что воду должно отделить ранее, чем впускать сжатый воздух в холодильники (устраиваемые часто в виде змеевиков), имеющие температуру ниже 0°, чтобы в них не замерзало много воды, затрудняющей проход сжатого воздуха. Это обстоятельство должно иметь в виду при устройстве холодильников этого рода.

[42] Входящие в сепаратор капли воды, встречая металлическую в нем воронку, собираются в струю воды, остающуюся в сепараторе. Так как при температуре около —190° сжиженного воздуха как остатки водяных паров, так и углекислота воздуха уже затвердевают, то получаемый в приборе жидкий воздух представляет мутную жидкость, для очищения которой применяется простое процеживание через неклееную бумагу (воронку лучше брать с двойными стенками, как сосуды, описанные в главе 2-й, вып. 32, для хранения сжиженных газов).

[43] В приборе Главной Палаты ее длина около 25 м.

[44] Очевидно, что в кольцеобразном пространстве, окружающем внутреннюю спираль, холодный воздух (полученный при расширении) движется снизу вверх, если во внутренней трубке идет сверху вниз. Эта встреча направлений содействует наибольшему охлаждению воздуха, протекающего по внутренней спирали.



A — вход для воздуха (с небольшим количеством воды из *T*) в насос двойного действия; B_1 — цилиндр низкого давления до 20 атм.; B_2 — высокого давления до 200 атм.; D_2 и D_1 — сосуды с протекающей водой (d_2—d_1) для охлаждения сжатого (горячего) воздуха, проходящего по медным спиралям; *F* — стальной отделитель воды; *G* — стальная спираль, погруженная в смесь льда с солью (—15°); *H* — внутренняя трубка тройной спирали из трубок красной меди (прибор с противоположными течениями сжатого и расширенного газа), окруженных шерстью; K_2 — конический кран для расширения сжатого воздуха от 200 до 18 атм.; *I* — спираль по которой охлажденный газ возвращается через клапан *L* в поршень B_2; K_1 — кран для расширения от 18 атм. до атмосферного давления; жидкий воздух собирается в дьюаровском сосуде *Q*, а испарившийся холодный воздух через третью наружную спираль *P* — *O* уходит из прибора; K_0 — кран-сифон для переливания жидкого воздуха после закрытия отверстия *O*; M_2, M_1 и M_0 — манометры для систем трубок с давлениями (выше атмосферного давления) до 200, 20 и 1 атм.

до 15—20 атм. [45]. А так как при увеличении объема, при этом происходящем, температура понижается примерно на 50°, то если сжатый воздух имел t от —15° до —20°, после расширения — он будет с самого начала иметь t около —60°. Так, охладившийся газ из расширительной коробки идет по кольцеобразному пространству спирали в насос B_2 и на своем пути успевает охлаждать сжатый до 200 атм. воздух до —50°—60°, а после он расширится, t еще упадет и т. д., т. е. когда работа прибора продолжается, сжатый до 200 атм. газ получает все низшую и низшую температуру, расширяясь до 15—20 атм. Если теперь приоткрыть кран K_1 настолько, чтобы такой охлажденный воздух расширился еще раз, почти до давления одной атмосферы [46], произойдет новое быстрое расширение и связанное с ним охлаждение [47]. Тогда часть воздуха останется в виде очень холодного газа, удаляющегося в атмосферу по третьей (наружной) медной трубе, охватывающей всю верхнюю долю спирали, помещенной в ящике, или другая часть воздуха превратится в жидкое состояние, имея температуру около —190°. Струя происходящего жидкого воздуха собирается в двустенный сосуд, описанный во 2-й главе (вып. 32). В этом виде жидкий воздух может сохраняться много дней (до 14, если взято около 2 л, и пустота между стенками возможно совершенна), улетает же сперва преимущественно азот, так что под конец получается жидкий воздух, сильно обогащенный кислородом.

---

[45] Чтобы судить о перемене давлений, имеются в приборе манометры. Из них M_2 показывает около 200 атм. и помещается перед входом сжатого воздуха в спираль. Манометр же M_1 ставится после затвора в коробке, где происходит расширение, и должен показывать около 15—20 атм. Третий манометр M дает окончательное расширение — около $1^1/_{10}$ атм.

[46] Кран K_1 отворяют лишь настолько, чтобы разрежение давало примерно 1.1 атм. Небольшой перевес давления оставляют для того, чтобы заставить холодный расширенный газ проходить в наружном кольце спирали.

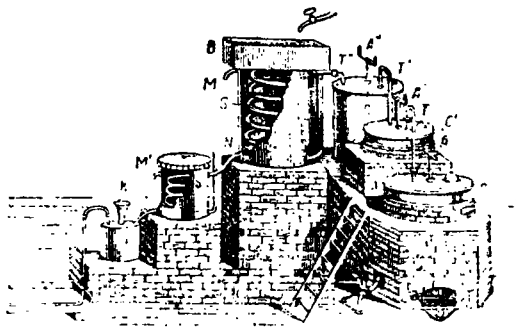
[47] Когда сжатый воздух имеет температуру от 0° до —50°, то понижение давления на 1 атм. влечет охлаждение лишь на 0.2—0.3°, но когда газ охладится до —190° или —200°, такое же понижение давления (на 1 атм.) понижает t воздуха уже почти на 2°, т. е. чем холоднее газ, тем более он охлаждается при одинаковом уменьшении давления.

Основы химии, 7-е издание, 1903 г., стр. 191—193.

Глава шестая

Жидкий аммиак

Аммиак есть газ, хотя бесцветный и похожий с вида на те газы, с которыми мы уже познакомились, но отличающийся от всех других весьма характеристичным и сильным запахом. Он разъедает глаза и для дыхания положительно невозможен: животные в нем умирают. Плотность его в отношении к водороду равна 8.5; он, значит, более легок, чем воздух. Он принадлежит к разряду газов, легко сжижаемых [7]. Для превращения в жид-



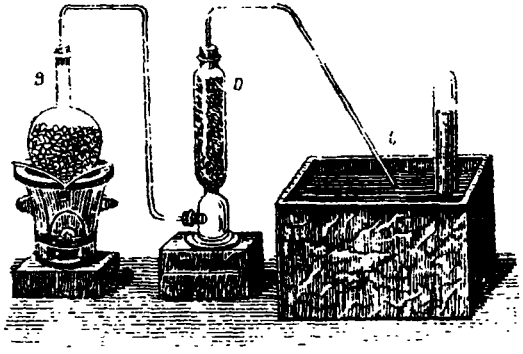
Заводский способ извлечения аммиака из аммиачной воды, получающейся на газовых заводах при сухой перегонке каменного угля или чрез брожение мочи и т. п. Такая вода, смешанная с известью, вливается в котел C'', откуда по выделении большей части NH^3 переливается в котлы C' и C. Последний нагревается топкою и в нем не остается в растворе аммиака; тогда вода из котла C выливается вон. Из котла C пары аммиака и воды проходят чрез трубку T в котел C', из него в C''; таким образом в C' раствор будет крепче, чем в C, а в C'' еще богаче NH^3. Чтобы при нагревании известь не оседала, устроены мешалки A, A' и A''. Из котла C'' пары воды и аммиака идут по трубке T'' в холодильники с змеевиками, окруженными холодною водою, а из них в вульфову склянку P, где собирается раствор аммиака в воде и откуда несгустившиеся пары аммиака проводятся в плоский сосуд R с кислотою, удерживающею последние следы аммиака. Размеры заводские

[7] Это понятно уже из того, что температура его абсолютного кипения лежит около +130° (гл. 2, вып. 29). Следовательно, его при обыкновенной температуре и даже при гораздо высших можно сгустить одним давлением.

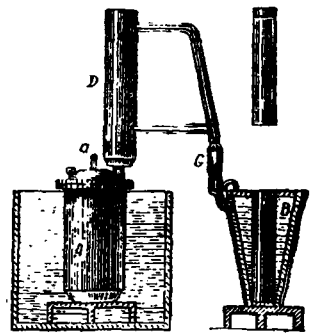
Скрытое тепло испарения аммиака около 300 единиц тепла, а потому сжиженный аммиак можно применять для получения холода. Для этой цели нередко употребляют крепкие водные растворы аммиака, которые, выделяя аммиак, действуют подобным же образом.

кость Фарадей употребил следующий способ. Сухое хлористое серебро AgCl, при пропускании сухого аммиака, поглощает

Представим, что имеем насыщенный раствор аммиака в замкнутом сосуде, сообщенном с приемником. Станем нагревать аммиачный раствор. Аммиак (с малым количеством воды) тогда выделится и, накопляясь, доведет давление в приборе до значительной величины и затем начнет сгущаться в более холодных частях прибора. Следовательно, при этом получится жидкий аммиак. Прекратим теперь нагревание сосуда с водным аммиаком. После выделения аммиака в нем останется вода или раствор, бедный аммиаком. Лишь только он станет охлаждаться, в нем станут растворяться аммиачные пары, пространство разредится и в приемнике произойдет быстрое испарение сгущенного аммиака. Испаряясь в приемнике, он будет производить в нем холод, а сам перейдет в водный раствор. Под конец получится первоначальный раствор



Получение газообразного аммиака. В колбу *B* кладут смесь извести и нашатыря, в цилиндре *D* выделяющийся аммиак высушивается, проходя через куски едкого кали, а в ртутной ванне *C* собирается аммиачный газ. $^1/_{10}$ натуральной величины.

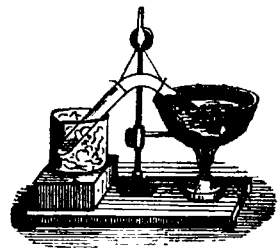


Простой прибор Карре для охлаждения и замораживания. Изображен в последнем своем положении, когда сосуд *A* охлаждают и аммиак из *B* испаряется. $^1/_{12}$ натуральной величины.

аммиака в воде. Итак, здесь при нагревании одной части замкнутого сосуда произойдет увеличение давления и сжатие NH^3, а при охлаждении его испарение, производящее сильное охлаждение. Так устроена простейшая *ледяная машина Карре*, изображенная на рисунке. В ней *A* изображает сосуд из котельного железа, куда вливается на холоду насыщенный раствор аммиака, *DG* труба, проводящая пары аммиака в приемник *B*. Все части прибора должны держать газ и сопротивляться давлению, могущему при нагревании аммиака достичь до 10 и более атмосфер. Из прибора должен быть изгнан воздух, иначе он препятствовал бы сгущению аммиака. Манипуляция с таким прибором следующая: сперва прибор наклоняют так, чтобы жидкость, могущая остаться в *B*, стекла в *A*. Потом сосуд *A* ставят на жаровню и медленно нагревают до того, чтобы термометр *a* показывал 130°Ц. В это время аммиак выделяется из *A* и сгущается в *B*. Для облегчения сгущения приемник *B* должно в это время погрузить в чан с холодною водою. Когда можно полагать, что аммиак выделился, огонь из-под *A* удаляют и этот сосуд *A* теперь погружают для охлаждения в чан с водою *C*. В этом положении прибор изображен на нашем рисунке. Тогда сгустившийся аммиак из приемника *B* переходит чрез испарение в воду сосуда *A*. При этом в *B* происходит холод. Внутри приемника *B* в цилиндрическое пространство *E* вкладывается сосуд *D* с веществом охла-

значительное количество NH^3 [8], особенно при охлаждении. Полученное при этом твердое соединение аммиака с хлористым серебром вводится в изогнутый конец *A* толстостенной стеклянной трубки, представленной на рисунке, и открытый конец *B* запаивается. Тогда слегка нагревают полученное соединение $AgCl3NH^3$, причем аммиак выделяется, потому что оно легко диссоциирует. Другой конец трубки погружают в охладительную смесь. Давление отделяющегося газа и охлаждение одной части прибора заставляют выделяющийся аммиак сгущаться, и в сгущенном состоянии он собирается в охлажденном конце *B*

Сгущение аммиака в жидкость. Изогнутая стеклянная трубка из толстого стекла. В *A* находится соединение хлористого серебра с аммиаком, конец *B* запаивается после введения этого соединения в трубку. $^1/_7$.



Трубка, изображенная на др. рис., погружается концом *A* в сосуд с водою, нагреваемый лампою, отчего выделяется аммиак. Конец *B* погружается в стакан со смесью снега и соли, отчего в этом холодном конце трубки сгущается аммиак в жидкость. $^1/_8$.

в виде жидкости. Если прекратить нагревание, то хлористое серебро снова поглощает аммиак. (Таким образом, одна трубка может служить для большого числа опытов). Сгущение аммиака может быть произведено также и обыкновенными способами, т. е. посредством накачивания нагнетательным насосом в охлажденное пространство сухого аммиакального газа. Сгущенный

ждаемым. Нагревание и охлаждение длятся около получаса, при обыкновенных размерах прибора (содержащего до 2 л аммиачного раствора) и на 1 кг сгоревшего угля производится до 5 кг льда. На заводах устраиваются иногда большие и сложные машины Карре.

[8] Ниже 15° (по Изамберу) получается $AgCl3NH^3$, выше 20° $2AgCl3NH^3$. Для последнего вещества при 68° упругость выделяющегося аммиака равна атмосферной, а для $AgCl3NH^3$ около 20°, следовательно, при высших температурах она более атмосферной, а при низких NH^3 поглощается и дает соединение. Следовательно, здесь все явления диссоциации наблюдаются ясно. Жоанин и Крозье (1894) исследовали подобные соединения с AgBr, AgJ, AgCN и $AgNO^3$ и нашли, что все они дают определенные соединения с NH^3, напр., $AgBr3NH^3$, $2AgBr3NH^3$ и $AgBr2NH^3$, все суть твердые бесцветные вещества, разлагающиеся при давлении атмосферы при +3°.5, +34° и +51°.

аммиак [9] представляет бесцветную жидкость, весьма подвижную, имеющую при 0° уд. вес 0.63 (Е. Андреев), при температуре, достигаемой в смеси жидкой углекислоты с эфиром, сжиженный аммиак кристаллизуется и в этом твердом виде имеет слабый запах, потому что при низких температурах упругость его паров весьма незначительна. Температура кипения (при 760 мм) жидкого аммиака лежит около —34°, температура плавления около —78°, температура абсолютного кипения (критическая) около +130°.

---

[9] Сгущение аммиака в жидкость можно производить без увеличения давления, только с помощью охладительных смесей, дающих ниже —35°, а потому можно производить и в сильные холода наших зим. Применение сгущенного аммиака к движению машин составляет задачу, которая до некоторой степени разрешена французским инженером Телье, а затем и другими. Сжиженный аммиак, представляя много сходного с водою, имеет близкую к ней и теплоемкость 1.02 (Ellean), скрытое тепло испарения при —30° = 330 кал. (упругость = 1.15 атм.), при 0° = 316 (упругость 4.21 атм.), при +30° = 300 кал. (упругость 11.62 атм.).

Основы химии, 7-е издание, 1903 г., стр. 269.

Глава восьмая

Вязкость жидкостей

[21] **Вязкость** или подвижность **жидкостей** выражается в их *внутреннем трении*. Оно определяется по времени (скорости) истечения жидкостей чрез тонкие (капиллярные) трубки. Легко подвижные жидкости протекают быстрее вязких, густых. Вязкость изменяется с температурою и природою жидкостей, а для раствора она меняется с содержанием растворенного вещества, но ему не пропорционально, так что, напр., для спирта при 20° вязкость — 69, а для 50-процентного раствора 160, если для воды — 100. Объем протекающей жидкости, по опыту (Пуазелль) и теории (Стокс), пропорционален времени, давлению и четвертой степени диаметра (капиллярной) трубки и обратно пропорционален длине трубки, что и дает возможность из опытов выводить сравнимые суждения о коэфициенте внутреннего трения и о вязкости. Чем более увеличивается сложность частиц углеродистых веществ чрез прибавление углерода (или CH^2), тем более возрастает вязкость. Обширные ряды исследований, сюда относящихся, рассматривались в физической химии. Та связь, которая (уже отчасти подмеченная) существует между вязкостью и другими физическими и химическими свойствами, заставляет считать, что величина внутреннего трения займет важную роль в молекулярной механике. Из соответствующих данных уже видно, что при температуре абсолютного кипения вязкость становится столь же малою, как в газах.

Основы химии, 7-е издание, 1903 г., стр. 123.

Глава четырнадцатая

Теплоемкость жидкостей

[6] Если W есть количество тепла, содержащееся в массе m вещества при температуре t, а dW — расходуемое для нагревания от t до $t + dt$, то теплоемкость $Q = dW/(m.dt)$. Теплоемкость изменяется не только с переменою состава и сложности частиц вещества, но также с переменою температуры, давления и физического состояния веществ. Даже для газов и паров замечается малая перемена Q с t. Постоянство теплоемкости совершенных газов составляет одно из исходных положений теории тепла и укрепляет суждения о температурах при помощи газовых термометров, содержащих водород, азот или воздух, но так как и здесь есть малые различия, то условились считать водородный термометр нормальным, когда упругость газа при $0° = 1000$ мм ртути при 0°. Ле-Шателье (1887) принимает на основании существующих определений, что частичная теплоемкость, т. е. произведение MQ всех газов изменяется пропорционально температуре и притом стремится сделаться одинаковым (=6.8) при температуре абсолютного нуля, т. е. при — 273°, а потому $MQ = 6.8 + a\ (273 + t)$, где величина a есть постоянное, возрастающее со сложностью газовой частицы, а Q есть теплоемкость газа при постоянном давлении. Для постоянных газов a почти=0 и MQ=6.8, т. е. атомная теплоемкость (если в частице 2 атома) = 3.4, как оно и есть (см. гл. 6, вып. 17 *bis*). Что касается до жидкостей (равно как и до паров, ими образуемых), то для всех их теплоемкость возрастает с возрастанием температуры. Так, напр., для бензола $0.38 + 0.0014\ t$. Р. Шифф (1887) показал, что изменение теплоемкости многих органических жидкостей пропорционально изменению температуры (как для газов, по Ле-Шателье), и привел в зависимость эти изменения с составом и температурою абсолютного кипения. Весьма вероятно, что теория жидкостей воспользуется этими простыми отношениями, напоминающими простоту изменения удельного веса (гл. 2, вып. 34), сцепления и др. свойств жидкостей с температурою. Все они выражаются линейною функциею температуры: $a + bt$ с такою же степенью приближения, как свойство газов уравнением $pv = RT$. Что касается до отношения теплоемкости жидкостей (твердых тел) и их паров, то всегда теплоемкость пара (также и твердого тела) меньше, чем жидкости. Напр.: для бензола пар 0.22, жидкость 0.38, хлороформ пар 0.13, жидкость 0.23, вода пар 0.475, жидкость 1.0. Но вся сложность отношений, существующих в теплоемкости, видна из того, что теплоемкость льда много менее, чем жидкой воды = 0.502. Для брома теплоемкость паров = 0.055 (при 150°), жидкости = 0.107 (при 30°) и твердого брома 0.084 (при — 15°), по Реньо. Одну из задач времени составляет уяснение тех сложных отношений, которые существуют между составом и такими свойствами, как теплоемкость, скрытое тепло, расширение от тепла, сжимаемость, внутреннее трение, сцепление и т. п. свойства. Связать их может только полная теория жидкостей, которой появление ныне должно ждать сравнительно в скорое время, тем более, что многие стороны ныне уже отчасти уяснены.

Основы химии, 7-е издание, 1903 г., стр. 609—610.

Глава двадцатая

Мягкая сера

Если сплавленную серу нагревать до 160°—220°, то она теряет уже подвижность и становится густою и весьма темною, так что тигель, в котором она нагревается, может быть опрокинут и сера не выливается. Выше нагретая сера опять становится более жидкою, при 250—300° опять очень подвижна, хотя и не приобретает первоначального цвета, а при 448° она кипит. Эти изменения в свойствах серы зависят не только от изменения температуры, но и от изменения в строении. Если серу, нагретую около 350°, вылить тонкою струей в холодную воду, то она не застывает в твердую массу, но, сохраняя бурый цвет, **остается мягкою**, тянется в нити и обладает упругостью, подобно каучуку. Но и в этом мягком тягучем состоянии сера не остается долгое время. Спустя некоторое время мягкая и прозрачная сера твердеет, становится мутною и переходит в обыкновенное, желтое видоизменение серы, причем выделяется тепло, как и при превращении призматической серы в октаэдрическую. Мягкая сера характеризуется тем, что некоторая часть ее нерастворима в сернистом углероде. Если такую мягкую серу облить этой жидкостью, то в раствор переходит только часть обыкновенной серы, но некоторая часть серы остается нерастворенною, и такая сера сохраняет свои свойства долгое время. Наибольшая пропорция нерастворимой серы получается при нагревании немного выше 170°, особенно в присутствии и при пропускании воздуха, или SO^2 или HCl [9 bis]. Она понижает температуру плавления серы. Точно такая же **нерастворимая (аморфная)** сера получается при некоторых реакциях, проис-

[9 bis] A. Smith and W. Holmes (1902 нашли, что при пропускании указанных газов в серу, нагретую в ее парах (448°), получается 34—37% аморфной серы, если нагрев длится около $1^1/_2$ часов. Если же нагревание вести в атмосфере NH^3, CO^2, H^2S или N^2, то образуется не более 5%, а в NH^3 и вовсе нет аморфной серы, и даже если она образовалась — она превращается в растворимое изменение. Частице аморфной серы авторы приписывают содержание S^6.

ходящих водным путем, когда сера выделяется из растворов. Так, напр., серноватистонатровая соль $Na^2S^2O^3$ при действии кислот выделяет серу, не растворимую в сернистом углероде. Вода, действуя на хлористую серу, также дает подобное видоизменение серы. Некоторые сернистые металлы при действии азотной кислоты выделяют серу в таком же видоизменении [10].

---

[10] В массе мягкой серы, изменяющейся в обыкновенную серу, остается долгое время некоторое количество нерастворимой серы. Свеже-охлажденная мягкая сера содержит около $^1/_8$ нерастворимой серы; по истечении двух лет остается в ней еще около 15% такой же серы. Серный цвет, получающийся быстрым охлаждением серы из парообразного состояния, содержит также некоторое количество нерастворимой серы. *Быстро перегнанная и охлажденная* сера также содержит несколько нерастворимой серы. Оттого нередко и в черенковой сере находится некоторое количество нерастворимой серы. При действии света на раствор серы часть ее также переходит в нерастворимый вид. Нерастворимая сера имеет более бледный цвет, чем обыкновенная. Лучший способ получения ее состоит в испарении серы в струе CO^2, HCl и т. п. и в собирании паров в холодную воду. Сгущенная этим способом, почти вся нерастворима в CS^2. Она имеет тогда форму шариков, внутри пустых, оттого легче обыкновенной, уд. вес 1.82. Об изменении, совершающемся с серою между 110° и 250°, можно судить по тому уже, что до 150° жидкая сера имеет коэфициент расширения около 0.0005, а от 150° до 250° менее 0.0003. Энгель (1891) чрез разложение насыщенного раствора серноватистонатровой соли (вып. 42) холодным насыщенным раствором HCl (тогда сера еще не выделяется — сразу) получил при взбалтывании с хлороформом, после его испарения, кристаллы серы (уд. вес 2.135), которые чрез несколько часов переходят в нерастворимое (в CS^2) состояние, причем мутнеют и увеличиваются в объеме. Если же смесь растворов $Na^2S^2O^3$ и HCl оставить стоять, то выделяется сера, которая после надлежащей промывки способна растворяться в воде (как коллоидальные изменения серных металлов, глинозем, бор и серебро), но этот коллоидальный *раствор серы* скоро выделяет ее в состоянии, нерастворимом в сероуглероде.

ОПЕЧАТКИ

Стр.	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*
7	10 сверху	$e_1 = \frac{S - S_1}{V - \frac{S_1}{\Delta}}$,	$e_1 = \frac{S - S_1}{V - \frac{S_1}{\Delta}}$,
8	5 снизу	Mécanique	mécanique
110	17 „	$C^n H^{n2+2}$	$C^n H^{2n+2}$
122	4 сверху	$V_{100} \frac{P - p}{p}$	$V_{100} \frac{P - p}{P}$
143	5—4 снизу	гидроспатического	гидр статического