

2246
ТРУДЫ

Общества Естествоиспытателей при Императорскомъ Юрьевскомъ Университетѣ.

Schriften

herausgegeben von der Naturforscher-Gesellschaft bei der Universität Jurjew.

XXIII.

Теплоемкости и теплоты плавленія ряда дигалоидозамѣщенныхъ бензола.

Съ одной таблицей.

И. И. Нарбутъ,

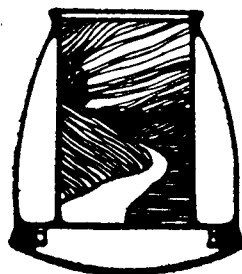
Приватъ-доцентъ Императорскаго Юрьевского Университета.

Les chaleurs spécifiques et les chaleurs de la fusion d'une série de dihalogénobenzènes.

Avec une table.

J. Narbutt,

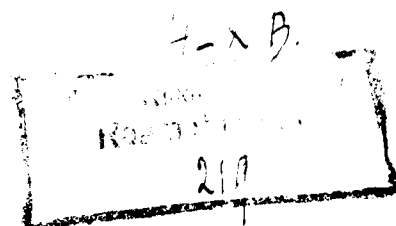
Privat-docent à l'Université Impériale de Youriev.



Юрьевъ.

Типографія К. Маттисена.

1916.



Печатано по постановленію Правленія Общества.

Оглавленіе.

Первая часть.

Описаніе приборовъ, способовъ наблюденій и вычисленій.

	Стр.
Описаніе калориметра	1
Описаніе гальванометровъ	8
Вывѣрка системы термоэлементовъ, которыми измѣрялась температура калориметра	10
Вывѣрка термоэлементовъ, служившихъ для опредѣленія температуръ нагрѣваемыхъ и охлаждаемыхъ тѣлъ	20
Описаніе термостатовъ	25
Сосудики для веществъ	29
Теплоемкости матеріаловъ, служившихъ для сосудовъ и пр.	31
Методъ работы съ калориметромъ.	37
Поправки	44
Точность измѣреній	46
Нѣкоторыя замѣчанія, касающіяся успѣшнаго выполненія работъ съ мѣднымъ калориметромъ	49
Сравненіе значеній теплоемкостей нѣкоторыхъ хорошо изученныхъ веществъ, найденныхъ другими авторами, съ монми	63
Чистота веществъ	68

Вторая часть.

Результаты измѣреній.

Дихлорбензолы	71
Хлорбромбензолы	82
Дибромбензолы	93
Броміодбензолы	101
Диіодбензолы	114

Третья часть.

Теплоемкости жидкихъ дигалоидзамѣщенныхъ бензола.

Эмпирическія формулы и нѣкоторые выводы	121
Истинныя молекулярныя теплоемкости	125
Измѣненная формула Ш и ф ф а	129
Дальнѣйшее примѣненіе новой формулы	135
Примѣненіе новой формулы къ дигалоидзамѣщеннымъ бензола	136

Теплоты плавления дигалонидозамещенных бензола.

Сопоставление теплот плавления дигалонидобензоловъ	145
Разсмотрѣніе формулы П е р с о н а	146
Разсмотрѣніе формулы Т а м м а н а	148
Значенія φ для дигалонидобензоловъ	149
Близкое родство формулъ (48), (50), (51) и (52)	153
Приложеніе тепловой теоремы Н е р н с т а	155
Вычисленіе измѣненія объема при плавленіи (при атмосферномъ давленіи).	157

Теплоемкости кристаллическихъ дигалонидозамещенныхъ бензола.

Выводы на основаніи эмпирическихъ формулъ	158
Краткій очеркъ развитія формулъ для теплоемкости кристаллическихъ веществъ	162
Примѣненіе раціональной формулы къ вычисленію теплоемкостей твердыхъ дигалонидобензоловъ	167

Главнѣйшіе результаты**Résultats principaux****Предисловіе.**

На основаніи тепловой теоремы Нернста оказалось возможнымъ вычислить изъ однихъ лишь термическихъ данныхъ свободную энергію при различныхъ температурахъ безъ опредѣленія ея опытнымъ путемъ при одной какой-нибудь температурѣ, что до этого не представлялось возможнымъ.

Приложеніе этой теоремы къ различнымъ реакціямъ въ неорганической химіи дало очень хорошіе результаты, и ея логическая сила теперь общепризнана. Поэтому весьма желательнымъ является и приложеніе ея къ реакціямъ въ органической химіи, хотя здѣсь часто придется сталкиваться съ затрудненіями чисто практическаго характера — затрудненіями, которыя, однако, въ недалекомъ будущемъ, благодаря успѣхамъ въ области катализа, нерѣдко нужно будетъ считать преодолимыми. Во всякомъ случаѣ, знаніе термическихъ данныхъ для органическихъ веществъ въ родѣ тѣхъ, изученіемъ которыхъ я занялся въ настоящей работѣ, является необходимымъ для выполненія работъ въ вышеуказанномъ направленіи, а закономерностей для вычисления этихъ данныхъ извѣстно пока очень мало.

Мнѣ пришлось ограничиться опытнымъ изслѣдованіемъ немногихъ соединений органической химіи, но, надѣюсь, и полученные результаты послужатъ облегченіемъ для продолженія изслѣдованій въ томъ направленіи, въ которомъ они начаты въ этой работѣ.

Литературы я коснулся настолько, насколько это было необходимо для пониманія и, далѣе, для сравненія моихъ опытныхъ данныхъ и выводовъ съ тѣми другихъ изслѣдователей, причемъ иностранной литературой я могъ воспользоваться только до второго полугодія 1914 г. Подробное изложеніе и

критика даже лишь самых главных относящихся сюда работ вызвали бы слишком большое увеличение объема этого сочинения и не входили въ мою задачу.

Обществу Естествоиспытателей при ИМПЕРАТОРСКОМЪ Юрьевскомъ Университетѣ, отпечатавшему настоящую работу въ своихъ „Трудахъ“, выражаю свою искреннюю благодарность.

Юрьевъ,
1-го іюля 1916 г.

Первая часть.

Описаніе приборовъ, способовъ наблюдений и вычислений.

Описаніе калориметра.

Калориметры, подобные тому, которымъ я пользовался, описаны Нернстомъ, Корефомъ и Линдеманомъ¹⁾, Линдеманомъ²⁾, Корефомъ³⁾, Брѣнстѣдомъ⁴⁾, Магнусомъ⁵⁾ и Гаузеромъ и Штегеромъ⁶⁾, но когда я началъ въ 1911 году свою работу, существовала только первая работа — Нернста, Корефа и Линдемана.

Калориметрическія изслѣдованія производятся здѣсь по методу смѣшенія, однако вмѣсто воды, обыкновенно примѣняющейсѣ, или другихъ жидкостей примѣняется мѣдь — твердое тѣло, обладающее большою теплопроводностью, вслѣдствіе чего перемѣшиваніе является лишнимъ.

Калориметрическій аппаратъ былъ заказанъ мною у братьевъ Гёно (Hoenow) въ Берлинѣ во время заграничной командировки, данной мнѣ Физико-Математическимъ Факультетомъ Императорскаго Юрьевскаго Университета. Однако, когда я его привезъ въ Юрьевъ, онъ оказался сломаннымъ, и мнѣ самому пришлось построить по этому образцу новый; можно было воспользоваться только нѣкоторыми металлическими частями.

Хотя мой калориметръ сравнительно мало отличается отъ описаннаго Нернстомъ и его сотрудниками (l. c.), но въ виду чрезмѣрной сжатости ихъ изложенія всего относящагося къ калориметру и работъ съ нимъ, я останавлиюсь на немъ болѣе подробно.

Схематическій рисунокъ 1 показываетъ главныя части и ихъ расположеніе⁷⁾. Самую существенную часть представлялъ собою толстостѣнный сосудъ К

1) W. Nernst, F. Koref u. F. Lindemann, Sitzungsberichte d. königl. preuss. Akademie der Wissenschaften (1910), 247.

2) F. Lindemann, Über das Dulong-Petitsche Gesetz. Inaugural-Dissertation. Berlin 1911.

3) F. Koref, Annalen d. Phys. [4] 36,49 (1911).

4) J. Brönsted, Zeit. f. Elektroch. 18,714 (1912).

5) A. Magnus, Phys. Zeit. 14,5 (1913).

6) O. Hauser u. W. Steger, Zeit. f. anorgan. Chem., 80,1 (1913).

7) Всѣ рисунки помѣщены въ таблицѣ позади текста.

(собственно калориметръ), выточенный изъ мѣднаго слитка: стѣнки его были снаружи и внутри цилиндрическими, дно внутри имѣло приблизительно видъ конуса съ незначительной высотой, а снаружи было шаровиднымъ. Вѣсъ мѣднаго сосуда¹⁾ равнялся приблизительно 400 гр., высота — 9 см., поперечный разрѣзъ — 3 см., высота высверленнаго углубленія — 8 см., діаметръ послѣдняго въ цилиндрической части — 1,5 см.

Для уменьшенія потери или пріобрѣтенія теплоты во время опытовъ мѣдный сосудъ К помѣщался въ специально для него заказанный сосудъ Дюара D. Пространство между мѣднымъ сосудомъ и сосудомъ Дюара было заполнено сплавомъ Вуда, причемъ особенное вниманіе нужно было обращать на то, чтобы края мѣднаго сосуда не выдавались въ воздухъ, и чтобы все пространство было сплошь заполнено сплавомъ. Такимъ образомъ достигались хорошій контактъ мѣди со стекломъ и достаточно правильная работа калориметра. Чтобы узнать величину промежутка между стѣнками мѣднаго сосуда и сосуда Дюара, я поступилъ слѣдующимъ образомъ: опустилъ мѣдный сосудъ въ сосудъ Дюара и подвѣсилъ его такъ, чтобы его дно отстояло отъ дна сосуда Дюара на разстояніи 1—2 миллиметровъ, затѣмъ на верхній край мѣднаго цилиндра наложилъ полосу фильтровальной бумаги, пропитанной растворомъ фенолфталеина, такъ, чтобы края бумаги немного выдавались за край мѣднаго цилиндра, и по стѣнкамъ сосуда Дюара осторожно влилъ изъ бюретки растворъ ѣдкаго натра; когда промежуточное пространство заполнилось и растворъ достигъ бумаги, она покраснѣла, и отсчитанный на бюреткѣ объемъ далъ величину промежуточного пространства, а такъ какъ удѣльный вѣсъ сплава Вуда былъ мнѣ извѣстенъ, я могъ вычислить навѣску сплава, нужную для заполнения. Благодаря такому тщательному опредѣленію величины промежуточного пространства было достигнуто совершенное заполненіе сплавомъ: когда мѣдный сосудъ былъ въ послѣдствіи медленно вдавленъ въ вполнѣ вертикальномъ положеніи въ расплавленный сплавъ Вуда, то одна капля его перелилась черезъ край сосуда, что можетъ служить доказательствомъ полного заполнения промежуточного пространства. Эта капля послѣ затвердѣванія, конечно, была удалена изъ сосуда.

Чтобы вплавить калориметръ въ сосудъ Дюара, я насыпалъ отвѣшенное количество сплава Вуда въ маленькихъ кусочкахъ въ сосудъ Дюара и опустилъ на нихъ калориметръ. Далѣе я обмоталъ одинъ конецъ длиннаго и толстаго стекляннаго стержня константа новой проволокой и пропустилъ черезъ нее электрическій токъ до побурѣнія обмотки проволоки. Тогда я вставилъ конецъ стержня въ углубленіе калориметра и, продолжая пропускать токъ, началъ нагрѣвать калориметръ. Нагрѣтый калориметръ расплавлялъ сплавъ Вуда и по мѣрѣ расплавленія опускался, доходя, наконецъ, почти до дна сосуда Дюара. Черезъ нѣкоторое время я прервалъ электрическій токъ, прикрѣпилъ стержень въ отвѣсномъ положеніи къ штативу, чтобы калориметръ не могъ бы всплыть и измѣнить своего положенія, и далъ калориметру охладиться до комнатной температуры, послѣ чего уже удалилъ стержень.

1) Въ дальнѣйшемъ изложеніи „мѣдный сосудъ“ и „калориметръ“ обозначаютъ одно и то же.

Однако, прежде чѣмъ впаять калориметръ въ сосудъ Дюара, нужно было помѣстить термоэлементы Т. Такъ какъ желательно было увеличеніе точности отсчетовъ температуръ (Нернста, l. c., упоминаетъ о десяти термоэлектрическихъ парахъ — константъ и желѣзо), то я взялъ шестнадцать термоэлектрическихъ паръ изъ константовой проволоки (діам. 0,2 мм.) и мѣдной (0,1 мм.), изъ которыхъ первая была обмотана бѣлымъ шелкомъ, а вторая покрыта чернымъ изолирующимъ лакомъ. Длина константовыхъ проволокъ равнялась прибл. 16—17 см., — мѣдныхъ — 20 см. Спаяны онѣ были оловомъ. Термоэлементы были соединены послѣдовательно.

Этими термоэлементами измѣрялась разность температуръ калориметра К и мѣднаго кольца М, которое обхватывало верхній массивный край сосуда Дюара, толщиной въ 2 мм. и высотой около 2 см. Насаженное мѣдное кольцо М имѣло внѣшній діаметръ около 4 см., внутренній — около 2 см. и высоту — около 1½ см.

Одни концы термоэлементовъ Т находились въ узкихъ тонкостѣнныхъ стеклянныхъ трубочкахъ, запаянныхъ съ одного конца и наполненныхъ сплавомъ Розе. Трубочки были плотно вставлены въ высверленные въ мѣдномъ сосудѣ К углубленія, которыя проходили отъ верхняго края калориметра приблизительно до его середины. Для болѣе хорошаго термического контакта въ высверленныхъ углубленіяхъ помѣщалось еще немного сплава Розе, такъ что онѣ имѣлись и внутри и снаружи стеклянныхъ трубочекъ. Сами трубочки изъ высверленныхъ углубленій выдавались наружу прибл. на 1 мм. Спаи термоэлементовъ находились приблизительно въ серединѣ мѣднаго калориметрическаго сосуда.

Здѣсь хочу указать на одно различіе моей конструкціи отъ конструкціи Нернста и его сотрудниковъ. Для наполненія стеклянныхъ трубочекъ и углубленій, въ которыя онѣ вставляются, былъ взятъ сплавъ съ болѣе высокой точкой плавленія, нежели тотъ сплавъ, при помощи котораго вплавлялся мѣдный сосудъ въ сосудъ Дюара. Такъ какъ трубочки съ термоэлементами нужно вставить въ калориметръ раньше, чѣмъ этотъ послѣдній будетъ опущенъ въ сосудъ Дюара, то при нагрѣваніи во время вдавливанія его въ сплавъ Вуда въ трубочкахъ также плавится этотъ сплавъ, причемъ трубочки могутъ подняться изъ своихъ углубленій, отчего термическій контактъ спаевъ термоэлементовъ съ мѣднымъ сосудомъ К ухудшается, а главное — при послѣдующемъ затвердѣваніи стеклянные трубочки легко могутъ лопнуть, такъ какъ сплавы, содержащіе Bi, при затвердѣваніи расширяются, и въ такомъ случаѣ получается электрическій контактъ спаевъ въ лопнувшихъ трубочкахъ съ калориметромъ, а вслѣдствіе этого теряется часть суммы электровозбудительныхъ силъ. — Благодаря этому измѣненію въ конструкціи у меня сумма электровозбудительныхъ силъ равнялась при нагрѣваніи на 1° приблизительно $16 \times 40 = 640$ микровольтамъ, т. е. суммѣ, требуемой по расчету. Въ образцѣ же, изготовленномъ братьями Гёно въ Берлинѣ (число термоэлементовъ, изъ константана и мѣди, равнялось 10), эта сумма не равнялась $10 \times 40 = 400$ микровольтамъ, но была значительно меньше. При ближайшемъ изслѣдованіи трубочекъ между ними оказались лопнувшія. — Вѣроятно, для избѣжанія этого Магнусъ (l. c.) вплавилъ спаи въ стеклянные трубочки съ помощью олова,

а пространства между трубочками и стѣнками высверленных углубленій наполнилъ сургучемъ. — Конечно, и у меня при затвердѣваніи сплава Розе лопались трубочки, но такъ какъ вторичнаго плавленія не происходило, то соприкосновенія сплавовъ внутри трубочекъ и снаружи не могло быть.

Другіе концы термоэлементовъ Т также находились въ узкихъ стеклянныхъ тонкостѣнныхъ трубочкахъ, запаянныхъ съ одного конца, которыя плотно входили въ углубленія, высверленные въ мѣдномъ кольцѣ М. Внутри трубочекъ находился сплавъ Розе, а снаружи морской клей. Температура этого кольца во время опытовъ сохранялась постоянной, почему термическій контактъ спаевъ съ мѣдью здѣсь могъ быть и менѣе хорошимъ.

На рис. 1 мы видимъ еще стеклянную трубку S съ расширеніемъ, которая была предназначена для удлиненія всего калориметрическаго аппарата. Такъ какъ мѣдное кольцо должно было во время опытовъ по возможности глубже погружаться въ тающій ледъ или твердую угольную кислоту, то трубка S служила для того, чтобы наблюдатель могъ ввести различныя тѣла въ калориметръ.

Въ слѣдующемъ я хочу описать, какъ весь приборъ собирается. Сперва обыкновеннымъ припоемъ припаиваютъ къ мѣдному кольцу М константовую и мѣдную проволоки, которыя должны составлять термоэлементъ для измѣренія той постоянной температуры, при которой находится кольцо во время опытовъ, и подвѣшиваютъ мѣдный сосудъ К къ кольцу М при помощи тоненькихъ шелковыхъ шнурковъ, которые продѣваются черезъ маленькія мѣдныя ушки, припаянныя къ мѣдному сосуду К и кольцу М (у того и другого по три ушка). Расстояніе калориметра отъ кольца должно быть рассчитано такъ, чтобы оно сохранилось и въ окончательномъ положеніи по опусканіи калориметра въ сосудъ Дюара. Калориметръ нагреваютъ немного выше 100° и вставляютъ стеклянные трубочки въ высверленные въ немъ углубленія, наполненные сплавомъ Розе, причемъ трубочки заполнены тѣмъ же сплавомъ. Въ трубочки вставляютъ одну половину спаевъ термоэлементовъ и даютъ калориметру охладиться до комнатной температуры. Далѣе нагреваютъ мѣдное кольцо нѣсколько выше 100° и вставляютъ въ него наполненные сплавомъ Розе стеклянные трубочки, въ которыхъ находится другая половина спаевъ термоэлементовъ. (Въ высверленныхъ углубленіяхъ, какъ уже было указано, имѣется морской клей). Послѣ этого кольцу даютъ охладиться до комнатной температуры и припаиваютъ къ двумъ конечнымъ тоненькимъ мѣднымъ проволокамъ отъ термоэлементовъ болѣе толстыя мѣдныя, діам. около 0,25 мм., которыя потомъ соединяются съ гальванометромъ. Тогда обматываютъ ту часть стеклянной трубки S, которая выходитъ изъ сосуда Дюара, начиная отъ расширенія трубки S, изолирующею лентою и надѣваютъ на трубку S мѣдное кольцо М съ калориметромъ, которое опускается до расширенія трубки S. Пространство между трубкой S и кольцомъ М заливается морскимъ клеемъ, по затвердѣваніи котораго кольцо и трубка оказываются крѣпко соединенными. — Затѣмъ опускаютъ калориметръ, подвѣшенный къ кольцу М, въ сосудъ Дюара и приступаютъ къ выплавлению калориметра, для чего въ сосудъ Дюара раньше кладутъ взвѣшенное количество сплава Вуда, и опускаютъ мѣдный сосудъ, нагревая послѣдній уже выше указаннымъ способомъ. Мѣдное кольцо не сразу накладывается на край сосуда Дюара, дабы не испортить или поломать термоэлементовъ, а только по расплавленіи всего количества сплава Вуда.

До полного расплавленія, однако, нужно еще соединить термоэлементъ, измѣряющій температуру мѣднаго кольца, съ однимъ гальванометромъ, а калориметрическіе термоэлементы съ другимъ. Тогда можно приблизительно измѣрить разность температуръ между мѣднымъ кольцомъ и калориметромъ и регулировать нагреваніе. (Въ данномъ случаѣ нагрѣтъ достаточно до 80° — 85° .) Затѣмъ накладываютъ кольцо М, въ которомъ имѣется надрѣзъ по всей окружности, на выдающійся массивный стеклянный край сосуда Дюара и замазываютъ промежутокъ между мѣдью и стекломъ морскимъ клеемъ. — Послѣ затвердѣванія сплава Вуда внутри сосуда Дюара приборъ запаиваютъ въ мѣдный листъ, толщиною въ 0,1 мм. Мѣдный кожухъ и обмотка изъ изолирующей ленты кончаются повыше мѣднаго кольца на разстояніи 12 см. Изолирующая лента и замазка морскимъ клеемъ должны препятствовать проникновенію въ калориметръ паровъ воды или другихъ веществъ, примѣняемыхъ въ опытахъ для поддержанія постоянной температуры. Мѣдный кожухъ имѣетъ то же назначеніе, а кромѣ того предохраняетъ сосудъ Дюара отъ разбиванія вслѣдствіе возможныхъ толчковъ. На конецъ мѣдной оболочки для плотнаго соединенія его со стеклянной трубкой S надѣтъ рукавъ G изъ черной резины, который къ мѣдному кожуху и стеклянной трубкѣ прочно прикрѣпленъ мѣдными проволоками.

Двѣ мѣдныя проволоки, шедшія отъ термоэлементовъ, которыми измѣрялась температура калориметра, а также константовая и мѣдная проволоки, которыя составляли термоэлементъ для измѣренія температуры кольца, выходили наружу изъ-подъ резинового рукава G.

Высота всего калориметрическаго аппарата, т. е. сосуда Дюара, который въ своемъ нижнемъ запаянномъ концѣ опирался на пробку Р, и наружной части стеклянной трубки S вмѣстѣ равнялась 48 см., причемъ длина стеклянной трубки выше мѣднаго кольца М равнялась 21 см. Расстояніе отъ верхняго конца стеклянной трубки до дна мѣднаго калориметрическаго сосуда равнялось 41 см. Стеклянная трубка S закрывалась сверху резиновой пробкой, которая снималась только тогда, когда нужно было что-нибудь опустить въ калориметръ, а затѣмъ сейчасъ же закрывалась. — Приспособленіе съ задвижкой (см. Нернстъ, I. с.) признано было неудобнымъ уже въ лабораторіи Нернста, почему я его и не устроилъ. — Сгущенія паровъ воды въ калориметрическомъ сосудѣ не происходило въ сколько-нибудь значительныхъ размѣрахъ даже тогда, когда калориметрическій аппаратъ стоялъ въ твердой CO_2 ; по крайней мѣрѣ, мнѣ даже послѣ долгаго періода работы ни разу не удавалось обнаружить капельки воды или только сырости на кусочкѣ фильтровальной бумаги, которой я стиралъ стѣнки и дно мѣднаго сосуда.

Нѣкоторыя измѣненія, сдѣланныя и опубликованныя уже послѣ устройства моего аппарата Брѣнстедомъ (I. с.) и Магнусомъ (I. с.), отчасти представляютъ собою улучшенія, отчасти для моего случая непримѣнимы.

Такъ Брѣнстедъ замѣнилъ термоэлементы термометромъ сопротивленія, которымъ онъ могъ опредѣлять температуру калориметра до $0,0005^{\circ}$, что, несомнѣнно, является улучшеніемъ, но, съ другой стороны, онъ защитилъ калориметрическій сосудъ отъ потери теплоты, окруживъ его гагачимъ пухомъ, который едва ли является такой же хорошей защитой, какъ пустота двойного внутри высеребренного сосуда. Кромѣ того размѣры всего аппарата отъ этого

сильно увеличиваются, такъ что уже при 0° расходъ льда былъ бы значительнымъ, а при -78° расходъ твердой CO_2 былъ бы даже очень большимъ. Его калориметрический аппаратъ стоялъ въ большомъ термостатѣ при комнатной температурѣ. — Объ одномъ измѣненіи конструкціи Магнусомъ я уже упомянулъ на стр. 3, но считать его улучшеніемъ не могу; о другихъ измѣненіяхъ я упомяну ниже.

Самое важное преимущество описаннаго мною и подобныхъ ему калориметровъ заключается въ томъ, что температура помѣщенія, въ которомъ производятся наблюденія, нисколько не вліяетъ на его температурный ходъ¹⁾. Такъ какъ весь калориметрический аппаратъ находился въ большомъ сосудѣ Дюара, гдѣ онъ былъ погруженъ почти до отверстія стеклянной трубки S въ вещество, посредствомъ котораго поддерживалась постоянная температура, то даже при температурѣ твердой CO_2 работа калориметра отличалась большою правильностью.

Здѣсь бросается въ глаза и второе преимущество. Съ этимъ калориметромъ можно работать при довольно различныхъ температурахъ, окружая его, напр., либо твердой CO_2 , либо парами кипящаго этилового спирта. Въ послѣднемъ случаѣ примѣняемые сплавы металловъ должны, конечно, плавиться значительно выше $+100^{\circ}$, но такіе легкоплавкіе сплавы, содержащіе висмутъ, существуютъ, и примѣненіе ихъ не можетъ представлять трудностей.

Наконецъ, третье преимущество состоитъ въ томъ, что водяной эквивалентъ калориметра очень невеликъ, всего около 40 кал. Поэтому число калорій, нужное для повышенія температуры калориметра на нѣсколько градусовъ, не велико, и можно ограничиваться небольшимъ количествомъ изслѣдуемаго вещества. Послѣднее обстоятельство играетъ большую роль, когда вещества дороги, какъ большинство моихъ, или трудно, т. е. медленно, очищаются.

Главный и, къ сожалѣнію, непоправимый недостатокъ устроенныхъ подобно моему калориметровъ состоитъ въ томъ, что калориметрический сосудъ плотно окруженъ стекломъ, отчего происходятъ нѣкоторыя особенности температурнаго хода, которыя нужно предварительно изучить. Чтобы по возможности устранить этотъ недостатокъ, Магнусъ (I. c.) построилъ свой калориметръ болѣе значительныхъ размѣровъ — водяной эквивалентъ его равнялся прибол. 2000 кал. Но если бы я хотѣлъ воспользоваться его калориметромъ, то, несмотря на значительныя улучшенія, введенныя имъ и состоящія въ примѣненіи втрое большаго числа термоэлементовъ и болѣе чувствительнаго гальванометра (зеркальнаго гальванометра отъ Гартмана и Брауна), я долженъ былъ бы взять для своихъ опредѣленій вещества, по крайней мѣрѣ, въ 6 разъ больше, чѣмъ я бралъ на самомъ дѣлѣ. Брѣнстэдъ (I. c.) избѣжалъ до известной степени упомянутого недостатка въ температурномъ ходѣ калориметра, примѣняя гагачій пухъ, какъ изолирующій матеріалъ, но, какъ уже мною было указано, такого рода измѣненіе въ конструкціи являлось бы для меня нежелательнымъ. Поэтому, замѣтивъ вышеупомянутыя особенности въ температурномъ ходѣ калориметра, я занялся ихъ изслѣдованіемъ, и, надѣюсь, такимъ образомъ мнѣ удалось по возможности избѣжать непріятныхъ постоянныхъ ошибокъ. Описаніе сюда относящихся опытовъ и выводы изъ нихъ будутъ помѣщены дальше.

1) О поддержаніи постоянной температуры въ моей комнатѣ не могло быть и рѣчи.

Еще одинъ недостатокъ моего калориметрическаго аппарата заключается въ томъ, что сосудикъ съ изслѣдуемымъ веществомъ, упавъ въ калориметръ, можетъ потерять вслѣдствіе излученія и конвекціонныхъ токовъ воздуха нѣкоторое количество теплоты, если отверстіе калориметра K останется открытымъ. Для избѣжанія потерь тепла Нернстъ и его сотрудники (I. c.), а за ними и я, прикрѣпляли поверхъ сосудика съ веществомъ кусочекъ ваты, такъ что отверстіе калориметра послѣ паденія въ него сосудика было закупорено. Хотя этотъ способъ и можетъ вызвать нѣкоторыя возраженія, потому что трудно указать точно ту долю теплоты, которую вата отдаетъ калориметру, но придавая куску всегда одну и ту же форму (въ видѣ войлочныхъ пробокъ въ ружейныхъ патронахъ) и по возможности малый вѣсъ и полагая, что ватой отдаются калориметру всегда $\frac{2}{3}$ ея количества теплоты, я получилъ вполне удовлетворительные результаты. Магнусъ (I. c.) устроилъ маленькую крышку изъ толстаго мѣднаго листа, которой отверстіе калориметра закрывается при помощи маленькаго электромагнита, но о томъ, насколько это приспособленіе было удачно, онъ не упоминаетъ. Если одновременно съ попаданіемъ тѣла въ калориметръ закрывается крышка и притомъ достаточно плотно, то это, несомнѣнно, является улучшеніемъ въ сравненіи съ моимъ способомъ, хотя бы и потому, что при температурахъ выше 150° уже нельзя примѣнять ваты.

Скорость охлажденія моего калориметра была мала: напр., при разности температуръ около $1,2^{\circ}$ (калориметрический аппаратъ былъ окруженъ тающимъ льдомъ) скорость охлажденія въ минуту равнялась 0,003⁰ и была меньше, чѣмъ у мѣднаго калориметра Нернста и его учениковъ (I. c.): при разности температуръ около $1,2^{\circ}$ въ тѣхъ же условіяхъ скорость охлажденія у нихъ равнялась прибол. 0,01⁰. Несмотря на то, что у нихъ было только 10 термоэлементовъ вмѣсто моихъ 16, которые вслѣдствіе теплопроводности также способствуютъ скорѣйшему выравниванію разности температуръ калориметра и кольца, скорость охлажденія ихъ калориметра приблизительно въ 3 раза больше. Это обстоятельство, конечно, имѣетъ большое значеніе, такъ какъ главный періодъ длился обыкновенно отъ $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ часа, почему поправка на потерю теплоты иногда достигала 10% всей наблюдаемой разности температуръ калориметра.

Для сравненія я хочу еще остановиться на скоростяхъ охлажденія калориметровъ у нѣкоторыхъ другихъ авторовъ. Прежде всего желательно было взять для сравненія данныя Брѣнстэда (I. c.), но такъ какъ его изложеніе очень сжато, то трудно сдѣлать изъ него точный выводъ. Но на основаніи сообщеннаго имъ слѣдуетъ заключить, что скорость охлажденія его калориметра была болѣе значительной, чѣмъ моего, что является достаточно понятнымъ, принимая во вниманіе его защиту отъ потери теплоты. Лугининъ и Щукаревъ¹⁾ въ своемъ примѣрѣ точной калориметрической работы даютъ для водяного калориметра при разности температуръ въ $2,0^{\circ}$ скорость охлажденія равную 0,008⁰. Къ сожалѣнію, водяной эквивалентъ ими не приводится, но, принимая во вниманіе, что они вообще отвергаютъ калориметры меньше 150 куб. см., можно думать, что ихъ калориметръ вмѣщалъ не меньше 150 гр. воды или водяной эквивалентъ былъ по крайней мѣрѣ раза въ четыре больше, чѣмъ

1) Руководство къ калориметріи, 56 (1905).

у моего калориметра. Но вѣроятно предположить, что водяной эквивалент калориметра у Лугинина еще гораздо болѣе значителен, ибо Ричардс¹⁾ даетъ, при очень тщательномъ устройствѣ калориметра, разности температуръ около $1,5^{\circ}$ и водяномъ эквивалентѣ въ 1071 кал. скорость охлажденія $0,004^{\circ}$ ²⁾.

Итакъ, мы видимъ, что калориметръ, построенный мною, въ смыслѣ скорости его охлажденія, нужно считать весьма удовлетворительнымъ, превосходящимъ сравненіемъ съ нимъ здѣсь калориметры лучшихъ изслѣдователей, построенные по принципу смѣшенія, и только одинъ изъ позднѣйшихъ калориметровъ, а именно Магнуса (I. c.), еще лучше, и его уже можно назвать почти идеальнымъ въ отношеніи скорости охлажденія. Изъ данныхъ Магнуса легко вычислить скорость охлажденія: при разности температуръ въ $1,2^{\circ}$ она равняется $0,0008^{\circ}$, т. е. въ 4 раза меньше, чѣмъ у меня; но не слѣдуетъ забывать, что водяной эквивалентъ этого калориметра около 50-ти разъ больше моего.

Описаніе гальванометровъ.

Оба гальванометра, которыми я пользовался, были мною заказаны у Сименса и Гальске въ Берлинѣ. Подобные гальванометры обыкновенно употребляются для измѣренія высокихъ температуръ и принадлежатъ къ типу такъ называемыхъ стрѣлочныхъ гальванометровъ, въ которыхъ стрѣлки подвѣшаны на металлическихъ ленточкахъ³⁾. Шкала у нихъ бумажная, и дѣленія у моихъ гальванометровъ нанесены по обѣ стороны нуля, который находится какъ разъ въ серединѣ: направо и налево отъ него имѣется 100 дѣленій. Каждое пятое дѣленіе обозначено болѣе длинной чертой и цифрой: такихъ интервалловъ въ пять дѣленій по обѣ стороны нуля имѣется двадцать, и они соотвѣтственно обозначены цифрами 0,1; 0,2; 0,3 до 2,0. Такимъ образомъ каждое дѣленіе = 0,02, а такъ какъ лупою отсчеты можно произвести съ точностью до $\frac{1}{20}$ дѣленія, то точность отчета = $\pm 0,001$.

Весьма желательно знать ширину дѣленій, черточекъ дѣленій и стрѣлокъ гальванометровъ, для чего я ихъ измѣрилъ съ помощью имѣющейся въ нашей лабораторіи дѣлительной машины. Для одного гальванометра, который я буду обозначать „98“, я получилъ: ширина каждой черточки дѣленій въ среднемъ = 0,10 мм., — каждого дѣленія вмѣстѣ съ черточкой = 0,69 мм. и — стрѣлки 0,14 мм.; для другого „82“ соотвѣтствующія числа были равны 0,11 мм., 0,71 мм. и 0,16 мм. Какъ видно, у гальванометра „98“ ширина стрѣлки укладывается почти ровно 5 разъ въ ширинѣ дѣленій вмѣстѣ съ черточками, а ширина каждой черточки 7 разъ. Такъ какъ отсчеты производились съ точностью до $\frac{1}{20}$ дѣленія, то, слѣд., каждая черточка = $\frac{3}{20}$ [дѣленія + черточки], а стрѣлка = $\frac{4}{20}$ [дѣленія + черточки]. Знаніе послѣднихъ чиселъ очень способствуетъ увѣренности и точности отсчетовъ. — Поэтому, да и по причинѣ его большаго постоянства, гальванометръ „98“ употреблялся мною для отсчетовъ

1) T. W. Richards, Zeit. f. phys. Chem. 70, 438 (1910).

2) Ср. еще В. Свѣнтославскій, Ж. Р. Х. О. 46, 1309 (1914).

3) Изображенія и описанія можно найти въ каталогахъ фирмы Сименса и Гальске и у др.

температуръ калориметра. Другой гальванометръ „82“ служилъ для измѣренія температуръ нагрѣваемыхъ и охлаждаемыхъ изслѣдуемыхъ веществъ¹⁾.

Гальванометры должны быть по возможности чувствительными и постоянными въ своихъ показаніяхъ, но оба эти свойства взаимно исключаютъ другъ друга: для болѣе чувствительности нужно уменьшить внутреннее сопротивление гальванометра, а для большаго постоянства — его увеличить. По совѣту главнаго инженера, завѣдывающаго отдѣленіемъ по изготовленію подобныхъ приборовъ у Сименса и Гальске, внутреннія сопротивления были сдѣланы равными 80—100 ом., почему заказанные мною гальванометры имѣли сопротивления (+ сопротивления внѣшнихъ проводовъ въ нѣсколько десятыхъ ома): „98“—97,6 ом. и „82“—80,9 ом. (при комнатной температурѣ). Чувствительность и постоянство, согласно письму отъ фирмы Сименса и Гальске, были наивысшими, достижимыми для такихъ гальванометровъ; для отклоненія стрѣлки гальванометра на одно дѣленіе шкалы необходимо было около 0,00002 вольт. Температурные коэффициенты, данные фирмой, равнялись для гальванометра „98“ прибол. 0,044%, для гальванометра „82“ прибол. 0,036%. Чтобы еще нѣсколько уменьшить значеніе вліянія температуры комнаты, я зажигалъ электрическую лампочку въ 25 свѣчей, висѣвшую на небольшомъ, одинаковомъ разстояніи отъ обоихъ гальванометровъ и служившую для освѣщенія шкалъ, обыкновенно на $1\frac{1}{2}$ или 2 часа до начала наблюденій. Такъ какъ нагрѣваніе отъ такой лампы уже довольно замѣтно, то лампочка могла дѣйствовать въ родѣ термостата и способствовать выравниванію температуръ въ разные дни. Кромѣ того и температура комнаты измѣнялась въ продолженіи одной серіи опытовъ не болѣе, чѣмъ на 2° или 3° .

Шкалы гальванометровъ были вывѣрены на фабрикѣ Сименса и Гальске, но для шкалы гальванометра „98“ я еще самъ установилъ простымъ способомъ, что, дѣйствительно, грубыхъ неточностей быть не могло. Вывѣрка производилась слѣдующимъ образомъ. Одинъ спай термоэлемента былъ погруженъ въ смѣсь твердой CO_2 съ абсол. этиловымъ алкоголемъ (около 150 куб. см. смѣси въ сосудѣ Дюара, емкостью около 200 куб. см.), а другой спай — въ тающій ледъ. По включеніи въ цѣпь сопротивленія въ 51,25 ома и гальванометра „82“, стрѣлка этого гальванометра установилась ровно на чертѣ дѣленія 1,48. (Предварительнымъ опытомъ было установлено, что, пока атмосферное давленіе не мѣнялось, положеніе стрѣлки гальванометра сохранялось неизмѣннымъ въ продолженіи 20 часовъ, безъ насыпки свѣжей CO_2). Тогда были выключены гальванометръ „82“ и сопротивленіе 51,25 ома, а вмѣсто нихъ включены гальванометръ „98“ и различныя возрастающія сопротивленія такъ, чтобы стрѣлка гальванометра всегда приходилась ровно надъ черточками дѣленій.

По окончаніи этихъ наблюденій гальванометръ „98“ былъ выключенъ, и включены были гальванометръ „82“ и сопротивленіе 51,25 ома. Оказалось, что смѣсь твердой CO_2 со спиртомъ не измѣнила своей температуры, стрѣлка установилась вновь на чертѣ дѣленія 1,48, и поэтому электровозбудительную силу Е во время наблюденій можно было считать постоянной.

1) Изъ вышесказаннаго явствуетъ, что необходимо принимать во вниманіе ширину черточекъ дѣленій.

Принимая, что отклонения стрѣлки гальванометра пропорціональны силѣ тока, мы можемъ написать:

$$\begin{cases} E = k \cdot A_1 (x + w_1) \\ E = k \cdot A_2 (x + w_2) \end{cases} \quad (1a)$$

гдѣ E — электровозбудительная сила термоэлемента, A — отклонения стрѣлки гальванометра, x — сопротивление термоэлемента, гальванометра и проводовъ, w — сопротивления реостата и k — множитель пропорціональности.

Изъ уравненій (1a) легко получить:

$$\frac{1}{A_1} - \frac{1}{A_2} = \frac{k}{E} (w_1 - w_2) \quad (1b)$$

и полагая $\frac{k}{E} = K$:

$$K = \frac{1}{w_1 - w_2} \left(\frac{A_2 - A_1}{A_1 A_2} \right) \quad (1c)$$

Форм. (1c) была выведена въ предположеніи, что множитель k постояненъ; поэтому, вставляя по два значенія A и соотвѣтственныхъ w въ форм. (1c) и находя K постояннымъ, мы доказываемъ и постоянство k — множителя пропорціональности и этимъ правильность дѣлений. Но такъ какъ отсчеты A не могли быть произведены точнѣе 0,001 дѣл. и вывѣренный точный реостатъ имѣлъ только десятые доли ома, т. е. сопротивление было имѣ известно съ точностью $\pm 0,05$ ома, то точность опредѣленій K не велика и не превышаетъ 0,3%, въ какихъ предѣлахъ колебались и разности найденныхъ мною значеній для K .

Наконецъ, слѣдуетъ еще сказать, что гальванометры стояли на толстой тяжелой березовой доскѣ, крѣпко придѣланной къ толстой каменной стѣнѣ нашей лабораторіи.

Вывѣрка системы термоэлементовъ, которыми измѣрялась температура калориметра.

При вывѣркѣ нужно было различать два случая: въ первомъ случаѣ калориметрической аппаратъ стоялъ въ тающемъ льду, во второмъ — въ смѣси твердой CO_2 съ этиловыми спиртомъ или эфиромъ.

А. Вывѣрка для температуръ около 0° .

Здѣсь необходимо еще различать вывѣрку выше 0° отъ той ниже 0° .

а) Вывѣрка выше 0° .

Для вывѣрки системы термоэлементовъ выше 0° я пользовался хорошимъ калиброваннымъ термометромъ Бекмана, который былъ раздѣленъ на сотыя доли градуса и могъ быть отсчитываемъ съ точностью до $1/10$ дѣленія, т. е. 0,001°.

Если бы я просто опустилъ термометръ Бекмана въ калориметръ, то тепловой контактъ шарика термометра и калориметра былъ бы слишкомъ плохимъ. Поэтому я помѣстилъ сосудикъ термометра въ цилиндрической сосудикъ изъ мѣди съ круглымъ дномъ, высотой около 4—5 см., который плотно входилъ въ калориметръ. Толщина стѣнокъ цилиндра равнялась 1 мм.; между стѣнками сосудика термометра Бекмана и мѣднаго сосудика налита была почти до краевъ его ртуть, а для устраненія конвекціонныхъ токовъ воздуха кругомъ стержня термометра была привязана узкая полоса ваты, которая закрывала такимъ образомъ отверстіе калориметра. Сквозь края цилиндрическаго сосудика были просверлены двѣ дырочки, и черезъ нихъ проходили длинныя тонкія нитки, придерживая которыя, я могъ свободно опускать или вытаскивать термометръ съ мѣднымъ сосудикомъ изъ калориметра.

Сама вывѣрка происходила такимъ образомъ. Термометръ съ мѣднымъ сосудикомъ, имѣвшіе оба комнатную температуру, былъ опущенъ въ калориметръ, который былъ нѣсколько нагрѣтъ, и повышалъ его температуру еще выше той, для которой желательна была вывѣрка термоэлементовъ. Затѣмъ я выжидалъ по крайней мѣрѣ часть, въ продолженіи котораго температура калориметра понижалась, и производилъ отсчеты гальванометра „98“ и термометра Бекмана ровно въ тотъ моментъ, когда уровень столбика ртути касался черты дѣленія 5,00, которое приходилось надъ краемъ стеклянной трубки S калориметрическаго аппарата (см. рис. 1) и могло быть удобно отсчитываемо. Передъ отсчетомъ термометра по немъ сильно постукивали деревянной палочкой, на которую былъ натянутъ толстый резиновый рукавъ, что дѣлалось для того, чтобы способствовать преодолѣнію тренія ртути въ капиллярѣ термометра. Послѣ этого я вытаскивалъ термометръ вмѣстѣ съ мѣднымъ сосудикомъ изъ калориметра и погружалъ термометръ въ тающій ледъ такъ, что и нить вся была погружена. По выжиданіи одного часа на термометрѣ производился отсчетъ дѣленія, соотвѣтствовавшего 0° , и разность между отсчетами термометра, когда онъ находился въ калориметрѣ и въ тающемъ льду, равнялась температурѣ калориметра въ моментъ отсчета гальванометра „98“.

Такъ какъ термометръ Бекмана обнималъ всего интервалъ въ 5 градусовъ, то вышеизложеннымъ способомъ я могъ произвести вывѣрку системы термоэлементовъ также лишь въ такомъ интервалѣ. — Наблюденія повторялись по крайней мѣрѣ два раза.

Въ слѣдующей табличкѣ подъ t° приведены среднія изъ температуръ, наблюденныхъ при помощи термометра Бекмана, подъ A_0 набл. — среднія изъ отсчетовъ гальванометра „98“ направо отъ нуля, подъ A_0 выч. — дѣленія гальванометра, вычисленные по формулѣ (2a) (см. ниже).

Т а б л и ц а I.

t°	A_0 набл.	A_0 выч.	A
+ 1,048°	0,4535 дѣл.	0,4540 дѣл.	— 0,0005 дѣл.
1,961	0,858 „	0,8577 „	+ 0,0003 „
3,220	1,423 „	1,4224 „	+ 0,0006 „
4,312	1,919 „	1,9198 „	— 0,0008 „

Изъ этихъ наблюденій была выведена съ достаточной точностью слѣдующая формула:

$$A_0 = -0,0036 + 0,4336t + 0,00287t^2, \dots \quad (2a)$$

гдѣ индексъ 0 означаетъ, что сопротивленія между гальванометромъ и термоэлементами не включено. Формула годна для $t = +1,0^{\circ}$ до $+4,3^{\circ}$.

Какъ видно изъ предыдущей таблицы I, шкала гальванометра „98“ кончается уже раньше, чѣмъ разность температуръ мѣднаго кольца и калориметра достигаетъ 5° , поэтому, для того чтобы расширить температурный интервалъ для калориметрическихъ опытовъ, я включилъ между гальванометромъ „98“ и системой калориметрическихъ термоэлементовъ сопротивленіе въ 44 ома и вновь сдѣлать рядъ наблюденій, изъ которыхъ была выведена формула:

$$A_{44} = -0,0027 + 0,3295t + 0,002t^2, \dots \quad (2b)$$

гдѣ индексъ 44 означаетъ, что включено было сопротивленіе, равное 44 ом. Формула годна для $t^{\circ} = +3,2^{\circ}$ до $+4,8^{\circ}$.

Для большаго удобства вычисленій были на основаніи форм. (2a) и (2b) составлены таблички, изъ которыхъ по наблюденнымъ отклоненіямъ стрѣлки гальванометра „98“ можно было взять температуры.

б) Вывѣрка ниже 0° .

Вывѣрка производилась здѣсь нѣсколько иначе. Калориметръ охлаждался на нѣсколько градусовъ ниже 0° , и затѣмъ въ него опускался термометръ Бекмана въ мѣдномъ сосудикѣ, имѣвшіе оба комнатную температуру. Калориметръ сначала нагрѣвался быстро, а потомъ медленно и равномерно; по прошествіи, по крайней мѣрѣ, одного часа, когда уровень столбика ртути въ термометрѣ, повышаясь, достигалъ дѣленія 5,00, послѣ постукиванія палочкой, одновременно дѣлались отсчеты гальванометра и термометра.

Для опредѣленія той температуры, которая соответствовала дѣленію 5,00 термометра Бекмана, здѣсь приходилось свѣрять термометръ Бекмана съ точнымъ и чувствительнымъ термометромъ отъ Фуэса въ Берлинѣ, вывѣреннымъ въ Physikalisch-Technische Reichsanstalt въ Берлинѣ и калиброваннымъ мною, который былъ раздѣленъ на десятые доли градуса и могъ быть отсчитываемъ при помощи лупы съ точностью до $0,01^{\circ}$. Поэтому полученныя въ этомъ случаѣ отъ непосредственнаго отсчета термометра Бекмана числа нужно считать, по крайней мѣрѣ, въ десять разъ менѣе точными, чѣмъ въ предыдущемъ случаѣ.

Свѣрять я показанія термометровъ Бекмана и отъ Фуэса такимъ образомъ. По удаленіи термометра Бекмана изъ калориметра онъ помѣщался вмѣстѣ съ термометромъ отъ Фуэса въ водный растворъ соли, криогидратнаго состава, гдѣ сосудики термометровъ почти соприкасались. Растворъ охлаждался снаружи охлажденнымъ спиртомъ, температура котораго держалась ниже температуры замерзанія раствора на $2-3^{\circ}$, и перемѣшивался стеклянной кольцевидной мѣшалкой. Когда онъ начиналъ замерзать, то показанія термометровъ уже нѣсколько не измѣнялись до полного закристаллизованія раствора, и постоянство температуры наблюдалось около 20 минутъ. Поправки на высту-

пающія нити избѣгались тѣмъ, что наблюденія дѣлались зимою на верандѣ химической лабораторіи, на которой температура была близка къ температурѣ замерзанія криогидрата. Такимъ образомъ устанавливались соответствующія дѣленія на обоихъ термометрахъ и находились температуры, которыя соответствовали дѣленію 5,00 термометра Бекмана.

Результатомъ этихъ не совсѣмъ удобныхъ наблюденій, повторенныхъ, по крайней мѣрѣ, два раза для каждой температуры, является слѣдующая табличка, которая понятна безъ объясненій:

Т а б л и ц а II.

A набл.	t° набл.	t° выч.	A
0,315 дѣл.	$-0,68^{\circ}$	$-0,69^{\circ}$	$+0,01^{\circ}$
0,825 „	1,86	1,84	$-0,02$
1,743 „	3,87	3,89	$+0,02$
1,942 „	4,35	4,34	$-0,01$

Изъ наблюденій мною была выведена формула:

$$t = 0,012 - 2,240 A \text{ (для } t^{\circ} = -0,7^{\circ} \text{ до } -4,4^{\circ}) \dots \quad (3)$$

Какъ видно, разности между наблюденными и вычисленными t доходятъ до $0,02^{\circ}$, но большаго согласованія здѣсь ожидать нельзя было.

При вывѣркѣ системы калориметрическихъ термоэлементовъ въ случаяхъ а) и б) предполагалось, что температура мѣднаго кольца сохранялась постоянной во время опыта. Хотя это предположеніе вѣроятно, если калориметръ стоитъ въ тающемъ льду, однако весьма желательно было непосредственно измѣрить температуру кольца и ея постоянство.

Для того чтобы измѣрить эту температуру со всей желаемой точностью, а именно, по крайней мѣрѣ, съ точностью измѣренія температуры калориметра, нуженъ былъ болѣе чувствительный гальванометръ, нежели мои стрѣлочные гальванометры, которые могли измѣрять эту температуру только до $\pm 0,03^{\circ}$. Поэтому я воспользовался для этихъ опытовъ болѣе чувствительнымъ зеркальнымъ гальванометромъ Дюбуа и Рубенса.

Прежде всего нужно было вывѣрить термоэлементъ, припаянный къ мѣдному кольцу М. Вывѣрка производилась такъ, что одинъ спай термоэлемента держался при температурѣ 0° , а другой, привязанный къ шарiku чувствительнаго термометра, вывѣренного въ Physikalisch-Technische Reichsanstalt въ Берлинѣ и отсчитываемаго до $\pm 0,02^{\circ}$, держался при различныхъ постоянныхъ температурахъ немного ниже и выше 0° . Температуры и показанія гальванометра Дюбуа и Рубенса наблюдались одновременно, и изъ полученныхъ чиселъ было выведено, что 1 мм. шкалы равнялся $0,010^{\circ}$, а такъ какъ шкала могла быть легко отсчитываема съ точностью до $\pm 0,2$ мм., то измѣренія температуры мѣднаго кольца можно было сдѣлать съ точностью до $\pm 0,002^{\circ}$, т. е. съ такой же, какъ и измѣренія температуры калориметра.

Послѣдовавшими затѣмъ первыми опытами для установленія постоянства температуры кольца мною было констатировано, что температура кольца какъ будто измѣнялась и притомъ довольно сильно, напр., въ продолженіи одного часа показанія гальванометра постепенно измѣнялись отъ $-0,4$ мм. до $+1,6$ мм., что соотвѣтствовало бы измѣненію температуры приблизительно въ $0,020^\circ$. Такія измѣненія, хотя бы и постепенныя въ одну сторону, сдѣлали бы всякія опредѣленія совершенно неточными, почему непременно нужно было найти причину этого непостоянства. Послѣ многочисленныхъ дальнѣйшихъ опытовъ, измѣняя условія, я установилъ, что измѣненіе температуры кольца, наблюдаемое гальванометромъ Дюбуа и Рубенса, только кажущееся, происходящее, лишь только насыпать свѣжаго льда въ сосудъ Дюара, въ которомъ помѣщался калориметрический аппаратъ.

Приведу одинъ изъ послѣднихъ протоколовъ опытовъ, которые меня убѣдили въ только-что сказанномъ.

Вечеромъ я насыпалъ свѣжій ледъ въ сосудъ Дюара, въ которомъ стоялъ калориметрический аппаратъ, и въ сосудъ Дюара, въ которомъ находился такъ называемый холодный спай термоэлемента, другой спай котораго былъ припаянъ къ мѣдному кольцу М, а на другой день (16 часовъ спустя), въ 12 час. дня, черезъ каждыя 5 минутъ, было сдѣлано три отсчета гальванометра Дюбуа и Рубенса, которые дали: $+0,6$ мм., $+0,8$ мм., $+0,6$ мм. — въ среднемъ $+0,7$ мм.

Затѣмъ была вылита образовавшаяся за ночь вода, насыпанъ свѣжій тающий ледъ въ сосудъ Дюара, въ которомъ находился холодный спай термоэлемента, и спустя 40 минутъ сдѣлано два отсчета гальванометра Д. и Р. (также съ промежуткомъ въ 5 минутъ): $+1,0$ мм. и $+1,0$ мм. — въ среднемъ $+1,0$ мм. Значитъ, холодный спай измѣнилъ свою температуру приблизительно на $0,003^\circ$, чему удивляться нельзя, потому что ледъ за ночь сильно стаялъ и окружалъ спай въ видѣ сосульки. Кромѣ того слѣдуетъ принять во вниманіе и точность отдѣльныхъ отсчетовъ всего около $0,2$ мм., т. е. $0,002^\circ$.

Потомъ изъ сосуда Дюара, въ которомъ стоялъ калориметрический аппаратъ, образовавшаяся вода была удалена сифономъ, который всегда оставался въ сосудѣ, и сдѣланъ отсчетъ гальванометра Д. и Р.: $+1,0$ мм.

Далѣе ледъ, покрывавшій мѣдное кольцо еще высотой около 5—6 см., былъ плотно утрамбованъ, и гальванометръ Д. и Р. снова отсчитанъ: $+1,0$ мм.

Наконецъ, сосудъ Дюара, въ которомъ находился калориметрический аппаратъ, былъ засыпанъ до верху, т. е. на нѣсколько сант. ниже края стеклянной трубки S (см. рис. 1) калориметрическаго аппарата, тающимъ льдомъ, который былъ плотно утрамбованъ, и черезъ нѣсколько минутъ сдѣланъ отсчетъ гальванометра Д. и Р.: $+2,0$ мм. Черезъ нѣкоторое время отклоненіе зеркала гальванометра стало уменьшаться, такъ что максимумъ отклоненія замѣчался сейчасъ послѣ насыпки и утрамбовыванія льда. Черезъ нѣсколько часовъ уже нельзя было замѣтить никакого хода температуры.

Этимъ, мнѣ кажется, было установлено вліяніе насыпки льда въ сосудъ Дюара, въ которомъ находился калориметрический аппаратъ. Спрашивается только, какимъ образомъ насыпка свѣжаго тающаго льда могла оказывать вліяніе на температуру мѣднаго кольца.

Возможно было сомнѣваться въ чистотѣ льда. Для изслѣдованія было отвѣшено около 100 гр. льда, которому дали растаять; образовавшуюся воду фильтровали для удаленія механическихъ примѣсей, въ родѣ песка, и выпарили въ платиновой чашкѣ. Сухой остатокъ былъ высушенъ при 100° и взвѣшенъ: его количество было настолько мало, что если бы остатокъ цѣликомъ состоялъ изъ поваренной соли, то и тогда депрессія точки плавленія выразилась бы только въ десятитысячныхъ доляхъ градуса. Такихъ пробъ было взято нѣсколько въ разные дни, и результаты выпариванія получались всегда одинаковые, изъ чего слѣдуетъ, что этотъ ледъ, взятый съ рѣки Эмбаха, былъ весьма чистъ.

Поэтому оставалось искать причину непостоянства въ самомъ термоэлементѣ. Такъ какъ константановая проволока обыкновенно представляетъ собою сплавъ, по крайней мѣрѣ, изъ двухъ металловъ, Cu и Ni, и потому можетъ скорѣе заключать въ себѣ неоднородности, нежели электролитическая чистая мѣдь, изъ которой дѣлаются мѣдные проволоки, то я, наконецъ, приписалъ кажущееся непостоянство температуры мѣднаго кольца (показываемое гальванометромъ) возможному появленію слабыхъ мѣстныхъ токовъ въ константановой проволоцѣ.

Дѣло въ томъ, что уже по истеченіи нѣсколькихъ часовъ послѣ насыпки льда видно, гдѣ ледъ таетъ скорѣе: это около стѣнокъ сосуда Дюара и кругомъ стеклянной трубки калориметрическаго аппарата, причемъ, конечно, чѣмъ выше, тѣмъ больше; напр., по истеченіи 30—35 часовъ, когда почти весь ледъ растаялъ, на мѣдномъ кольцѣ М лежитъ кольцо изъ льда, которое не касается стѣнокъ Дюара и трубки калориметра S. Поэтому константановая проволока, которая плотно прилегаетъ къ стеклянной трубкѣ калориметра, обладающей сравнительно небольшою теплопроводностью, находясь уже въ воздушномъ пространствѣ, образовавшемся вслѣдствіе оттаиванія льда, въ различныхъ частяхъ своихъ имѣетъ различную температуру, и потому вслѣдствіе неоднородности, быть можетъ, получаютъ мѣстные токи.

Нельзя предположить, что вышеописанное явленіе обусловливается простымъ измѣненіемъ сопротивленія вслѣдствіе измѣненія температуры, такъ какъ температурный коэффициентъ сопротивленія для константана слишкомъ незначителенъ; въ данномъ случаѣ, при измѣненіи температуры всей проволоки (длиною около 1,15 м. и діаметромъ около 0,2 мм.) съ сопротивленіемъ около 15 ом. на 1° , сопротивленіе ея измѣнилось бы на 0,0005 ом., тогда какъ сопротивленія термоэлемента, проводовъ и гальванометра Д. и Р. вмѣстѣ равнялись около 97 ом.

Для опроверженія опытнымъ путемъ упомянутого предположенія я опустилъ часть константановой проволоки отъ термоэлемента (длиною около 15 см.)¹⁾ въ сосудъ Дюара съ твердой угольной кислотой и получилъ сильное отклоненіе зеркала гальванометра Д. и Р.; погруженіе той же части въ горячую воду также вызвало сильное отклоненіе. Что простое измѣненіе сопротивленія и тутъ не имѣетъ значенія, показываетъ простое вычисленіе, такъ какъ въ случаѣ по-

1) Такой длины кусокъ могъ подвергаться въ приведенномъ на стр. 14 примѣрѣ колебаніямъ температуры.

груженія въ твердую CO_2 куса проволоки въ 15 см. длины сопротивление проволоки измѣняется всего на 0,006 ом.

Во всякомъ случаѣ, прямымъ путемъ мнѣ не удалось измѣрить постоянства температуры кольца М. Конечно, я могъ бы замѣнить эту константовую проволоку другою, болѣе однородною, если бы такая нашлась у меня: но замѣна одной проволоки другою потребовала бы разбора значительной части калориметрическаго аппарата, почему я рѣшилъ ограничиться косвеннымъ отвѣтомъ на интересующій меня вопросъ, который можно было получить довольно просто.

Когда слой льда, покрывавшій мѣдное кольцо, не превышалъ 3—4 см. и стрѣлка гальванометра „98“ установилась на дѣленіи 0,023 шкалы, т. е. температура калориметра равнялась $+0,05^\circ$, я сталъ наблюдать въ продолженіи часа температурный ходъ калориметра, дѣлая отсчеты черезъ каждыя 20 минутъ. Ходъ былъ совершенно ничтоженъ, меньше $0,0001^\circ$ въ минуту, такъ что имъ можно было пренебречь въ продолженіи 10 минутъ, ибо за это время стрѣлка гальванометра подвинулась бы только на 0,0005 дѣленія — величину, меньшую погрѣшности отчета, которая, какъ указано было раньше, составляла $\pm 0,001$ дѣленія. Изъ сказаннаго слѣдуетъ, что не произошло никакихъ замѣтныхъ колебаній температуры кольца во время часового наблюденія, и поэтому слой льда въ 3—4 см. является вообще уже достаточнымъ для правильнаго хода калориметра. Затѣмъ я насыпалъ льда въ сосудъ Дюара до самаго края и продолжалъ наблюденіе хода калориметра, причемъ оказалось, что въ ходѣ нельзя было замѣтить никакихъ измѣненій или неправильностей. Между тѣмъ, судя по одновременнымъ отсчетамъ гальванометра Дюбуа и Рубенса, насыпка льда должна была вызвать перемѣщеніе положенія стрѣлки гальванометра „98“, по крайней мѣрѣ, на 0,005 дѣленія и при этомъ въ сторону, обратную температурному ходу калориметра.

Такихъ опытовъ было сдѣлано нѣсколько въ различные дни, и результаты получались всегда одинаковые: температура кольца оказывалась постоянной; но равна ли она 0° или немного, хотя, вѣроятно, незначительно выше, осталось невыясненнымъ, что, впрочемъ, какъ увидимъ впоследствии, не можетъ оказать вліянія на точность моихъ калориметрическихъ опытовъ.

В. Вывѣрка для температуръ около -78° .

Мои опыты при 0° съ самаго начала заставляли здѣсь отказываться отъ прямого наблюденія температуры кольца М съ помощью припаяннаго термоэлемента, а также подсказывали, что и постоянство температуры кольца нельзя будетъ опредѣлить съ такой увѣренностью, какъ выше. Дѣло въ томъ, что температура сухой твердой CO_2 или находящейся въ смѣси съ этиловыми алкоголемъ или эфиромъ зависитъ отъ внѣшняго давленія и при измѣненіи внѣшняго давленія на 0,1 мм. измѣняется на $0,002^\circ$, а такъ какъ атмосферное давленіе въ продолженіи часа часто измѣняется на нѣсколько десятыхъ миллиметра, то можно предположить колебанія температуры кольца въ это время до полсотыхъ градуса и больше. Изъ этого вытекаетъ, что опыты, подобные раньше изложеннымъ, для опредѣленія постоянства температуры кольца¹⁾, здѣсь едва ли

1) Т. е. наблюденія температурнаго хода калориметра въ продолженіи достаточнаго промежутка времени, когда разность температуръ калориметра и кольца невелика.

выполнимы, такъ какъ требуютъ слишкомъ много времени. Однако, соответствующія наблюденія, продолжавшіяся болѣе короткое время и поэтому, разумѣется, менѣе убѣдительныя, все-таки, показали, что колебанія температуры кольца гораздо менѣе значительны, чѣмъ слѣдовало изъ одновременныхъ отсчетовъ показаній барометра. При этихъ опытахъ сосудъ Дюара, въ которомъ стоялъ калориметрический аппаратъ, наполнялся приблизительно на 6 см. ниже своихъ краевъ смѣсью твердой CO_2 со спиртомъ, и смѣсь покрывалась слоемъ сухой твердой CO_2 въ 2 см. высотой, а сверху еще толстымъ слоемъ ваты, послѣ чего до начала наблюденій выжидалось часа полтора.

Мнѣ кажется, что несоответствіе колебаній температуры кольца и колебаній атмосфернаго давленія можно объяснить себѣ очень малой теплопроводностью всей большой массы охлаждающей смѣси, окружавшей мѣдное кольцо, и, вѣроятно, эта причина была достаточна для того, чтобы въ дѣйствительности мѣдное кольцо очень медленно измѣняло свою температуру.

При насыпкѣ свѣжей угольной кислоты, особенно когда старой оставалось не болѣе половины прежняго объема, нужнаго для заполнения всего сосуда Дюара, наблюдались очень значительныя измѣненія температуры кольца, что происходило оттого, что твердая CO_2 , свѣжевыпущенная изъ желѣзной бомбы, имѣла температуру значительно ниже -78° и только медленно принимала температуру, соответствующую атмосферному давленію, почему я всегда приливалъ къ ней немного абсолютнаго спирта или эфира во время насыпки и тогда плотно утрамбовывалъ образовавшуюся смѣсь, которая, примѣрно, имѣла консистенцію крѣпко сдавленнаго сѣяжка, пропитаннаго водой. Прилитые спиртъ или эфиръ, имѣвшіе комнатную температуру, должны были своимъ запасомъ теплоты повысить и по возможности приблизить температуру всей охлаждающей массы къ нормальной при господствовавшемъ атмосферномъ давленіи. Послѣ засыпки я всегда выжидалъ $1\frac{1}{2}$ или 2 часа до начала какихъ бы то ни было наблюденій.

Такимъ образомъ постоянство температуры кольца здѣсь не могло быть доказано съ такой очевидностью, какъ въ случаѣ вывѣрки около 0° , но его слѣдуетъ считать достаточнымъ въ продолженіи времени, необходимаго для калориметрическаго опыта: нужно только слѣдить за барометромъ и отбрасывать опыты, во время которыхъ атмосферное давленіе измѣняется болѣе, чѣмъ на 0,2—0,3 мм. Къ этому хочу прибавить, что во время моей работы было мало такихъ дней, въ которые давленіе мѣнялось въ продолженіи $1-1\frac{1}{2}$ часа болѣе, чѣмъ на 0,3 мм. За температуру кольца я принималъ температуру твердой CO_2 при господствовавшемъ атмосферномъ давленіи, которая въ большинствѣ случаевъ, вѣроятно, разнилась отъ дѣйствительной на нѣсколько сотыхъ градуса, но это обстоятельство очень мало отзывалось на точности моихъ калориметрическихъ измѣреній.

Изъ всего сказаннаго видно, что опытная вывѣрка системы калориметрическихъ термоэлементовъ здѣсь трудна, и легче опредѣлить путемъ вычисленія, какъ велико отклоненіе стрѣлки гальванометра „98“ при измѣненіи температуры калориметра на извѣстное число градусовъ.

Положимъ, что при электровозбудительной силѣ E_1 , сопротивленіи W_1 и измѣненіи температуры на 1° отклоненіе стрѣлки гальванометра „98“ равно A_1 . Спрашивается, какъ велико будетъ отклоненіе стрѣлки гальванометра при электровозбудительной силѣ E_2 , сопротивленіи W_2 и измѣненіи температуры на 1° .

Обозначимъ искомое отклоненіе черезъ x . Тогда

$$x = A_1 \times \frac{W_1}{W_2} \times \frac{E_2}{E_1}, \dots \dots \dots (4)$$

гдѣ значенія для A_1 можно получить изъ формулы (2а).

Для полученія W_1 и W_2 (онѣ равны внутреннему сопротивленію гальванометра, сопротивленіямъ проводовъ и термоэлементовъ) нужно измѣрить сопротивленія гальванометра „98“, калориметрическихъ термоэлементовъ и электрическихъ мѣдныхъ проводовъ, ведущихъ отъ калориметра къ гальванометру.

Сумму сопротивленій гальванометра и проводовъ можно считать постоянной (ср. сказанное о температурномъ коэффициентѣ гальванометра), и опредѣленіе ея было сдѣлано по обыкновенному методу Уитстона; реостатъ былъ точный, мостикъ мною удлиненъ при помощи двухъ константановыхъ проволокъ (все сопротивленіе мостика = 100 ом.) и вывѣренъ, а въ качествѣ нулевого инструмента примѣненъ гальванометръ „82“. Токъ, которымъ я пользовался, равнялся $3\frac{1}{2}$ миллиамперамъ. — Приведу здѣсь числа, изъ которыхъ выведено среднее значеніе суммы сопротивленій гальванометра „98“ и проводовъ.

Т а б л и ц а Ш а.

Сопротив. реост.	Дѣлен. мост.	Вычисл. сопрот.
97,4 ом.	500,43 мм.	97,57 ом.
105,5 „	480,54 „	97,59 „
94,0 „	509,30 „	97,56 „
		Среднее 97,57 ом.

Далѣе были опредѣлены сопротивленія системы калориметрическихъ термоэлементовъ при 0° и -78° (калориметръ находился соответственно въ тающемъ льду и твердой угольной кислотѣ). Вмѣсто гальванометра здѣсь былъ взятъ телефонъ; первичный токъ равнялся 0,2 амп.

Т а б л и ц а Ш б.

Для 0° получились такіа числа:

Сопротив. реост.	Дѣлен. мост.	Вычисл. сопрот.
40,0 ом.	505,03 мм.	40,81 ом.
43,0 „	487,04 „	40,82 „
38,0 „	517,94 „	40,82 „
		Среднее 40,82 ом.

Для -78° получились слѣдующія числа:

Сопротив. реост.	Дѣлен. мост.	Вычисл. сопрот.
38,0 ом.	498,16 мм.	37,72 ом.
36,0 „	511,67 „	37,72 „
40,0 „	485,35 „	37,72 „
		Среднее 37,72 ом.

Слѣдуетъ прибавить, что токъ, конечно, пропускался недолго, для того чтобы не происходило согрѣванія термоэлементовъ. По окончаніи каждаго ряда опытовъ включался гальванометръ „98“ и было найдено, что сколько-нибудь значительнаго измѣненія температуры калориметра не произошло, т. е. отклоненіе стрѣлки гальванометра было почти такимъ же, какъ и до начала опредѣленій.

На основаніи этихъ опредѣленій можно было вычислить значенія для W_1 и W_2 и нужно было еще найти значенія E_1 и E_2 .

Для вычисленія этихъ значеній въ зависимости отъ температуры я воспользовался данными Вика¹⁾. Самъ Вика даетъ только кривую, выражающую зависимость электровозбудительной силы для термоэлемента изъ константана и мѣди отъ температуры въ промежуткѣ -190° до $+325^\circ$. Интерполированіемъ я нашелъ значенія, которыя хорошо сходились съ интерполированными данными въ таблицахъ Ландольта и Бёрнштейна (послѣдн. издан.) и съ данными Рейхарда²⁾, который опредѣлялъ электромоторную силу въ интерваллѣ между 0° и $+250^\circ$.

Изъ интерполированныхъ значеній я вычислилъ формулу:

$$E = -0,03574t - 0,00004541t^2, \dots \dots \dots (5)$$

гдѣ $t = -190^\circ$ до $+325^\circ$ и E выражено въ милливольтѣхъ.

Конечно, можно возразить, что у Вика были другіе образчики мѣди и константана, чѣмъ у меня, почему зависимость E отъ t можетъ быть нѣсколько иной. Но мнѣ кажется, что вообще различіе, навѣрно, не велико, подтвержденіемъ чего можетъ служить то, что данныя Рейхарда, который также работалъ съ другими образчиками, хорошо сравнимы съ тѣми Вика, а кромѣ того мы здѣсь имѣемъ дѣло съ отношеніями E и малыми разностями температуры.

Теперь мы обладаемъ всѣми данными для вычисленія x по форм. (4) и можемъ вычислить, напр., x при $A_1 = 0,433$ дѣл., $W_1 = 138,4$ ом., $W_2 = 135,3$ ом., $E_1 = -0,0358$ милливольтѣ $\times 16$ и $E_2 = +0,0286$ милливольтѣ $\times 16$. Это значитъ, что мы желаемъ опредѣлить отклоненіе стрѣлки гальванометра „98“, когда мѣдное кольцо имѣетъ температуру $-78,3^\circ$ и температура калориметра на 1° выше, а стрѣлка гальванометра „98“ стоитъ на дѣленіи 0,433, когда мѣдное кольцо находится при 0° и температура калориметра на 1° выше. По вычисленіи получаемъ, что $x = -0,354$ дѣл., т. е. стрѣлка гальванометра „98“ должна остановиться на дѣленіи 0,354. (Знакъ минусъ указываетъ только на сторону отклоненія стрѣлки).

Для удобства вычисленій была составлена таблица отклоненій гальванометра при измѣненіи температуры калориметра черезъ $0,1^\circ$, причемъ за основную температуру мѣднаго кольца была взята температура въ $-78,3^\circ$, потому что она соответствуетъ обыкновенному давленію атмосферы³⁾. Съ измѣненіемъ этой основной температуры немного измѣняются и вычисленные значенія въ

1) F. G. Wick, Phys. Rev. 25, 382 (1907).

2) G. Reichard, Annalen d. Phys. [4] 6, 832 (1901).

3) Ср. J. u. A. Zeleny, Phys. Zeit. 7, 716 (1906).

упомянутой таблицѣ, однако, эти измѣненія достигаютъ только 0,1% величины отклоненія стрѣлки при измѣненіи температуры калориметра на 5° и измѣненіи основной температуры (кольца) на 0,2°, а такого совпаденія величинъ этихъ двухъ факторовъ никогда не бывало въ моихъ опытахъ.

Вывѣрка термоэлементовъ, служившихъ для опредѣленія температуръ нагрѣваемыхъ и охлаждаемыхъ тѣлъ.

Термоэлементы были мною сдѣланы изъ обмотанныхъ шелкомъ константановой (0,2 мм.) и мѣдной (0,2 мм.) проволоки, спаянныхъ обыкновеннымъ припоемъ при помощи гарпюса, рекомендуемаго Уэйттомъ¹⁾, цѣнными указаніями котораго я большею частью воспользовался при изготовленіи термоэлементовъ.

При вывѣркѣ приходилось различать два случая: въ первомъ вывѣрялись термоэлементы для температуръ выше нуля, во второмъ — для температуръ ниже нуля.

а) Вывѣрка для температуръ выше 0°.

Для опредѣленія температуръ выше 0° было изготовлено два термоэлемента: одинъ имѣлъ константановую проволоку длиною въ 98 см. и мѣдную проволоку въ 100 и 60 см., а другой константановую проволоку въ 108 см. и мѣдную въ 100 и 60 см.

Вывѣрка производилась такъ. Термоэлементъ прикрѣплялся однимъ спаємъ посредствомъ тоненькаго платинового колечка къ шарикъ чувствительнаго ртутнаго термометра, вывѣреннаго въ Physikalisch-Technische Reichsanstalt въ Берлинѣ, и термометръ вставлялся въ узкую тонкостѣнную пробирку, въ которой находился керосинъ. (Это была фракція изъ перегнаннаго керосина, кипѣвшая при 175°—195°, совершенно безцвѣтная и не флуоресцирующая. Керосина я приготовилъ себѣ около 50 куб. см., и термоэлементы, которые должны были погружаться въ какую-нибудь жидкость, твердую смѣсь или тающій ледъ, всегда находились въ узенькихъ, тоненькихъ стеклянныхъ трубочкахъ въ керосинѣ, который покрывалъ спай слоемъ около 2 см. высотой). Термометръ погружался въ керосинъ настолько, что длина выступающей нити не превышала нѣсколькихъ градусовъ, а конецъ термоэлемента, находившагося въ керосинѣ, равнялся всегда 9—10 см. Другой спай термоэлемента находился въ узкой тонкостѣнной трубочкѣ, въ концѣ еще немного оттянутой для уменьшенія объема и запаянной, и доходилъ до ея дна. Въ трубочку былъ налитъ слой керосина около 2 см. высоты, и она была погружена въ тающій ледъ въ сосудѣ Дюара, причемъ длина погруженной части неизмѣнно равнялась 12 см.

Пробирка съ термометромъ и термоэлементомъ опускалась значительно глубже уровня въ ней керосина въ жидкость въ стаканѣ, вмѣстимостью около 800 куб. см., и термометръ прикрѣплялся къ штативу такъ, что его сосудикъ находился въ нижней половинѣ пробирки. Въ стаканѣ находилась либо вода, либо масло, смотря по температурѣ, для которой нужно было вывѣрять термоэлементъ, и

1) White, Phys. Rev. 31, 135—58.

жидкость при сильномъ перемѣшиваніи двумя мѣшалками, установленными по обѣимъ сторонамъ пробирки, медленно нагрѣвалась снизу горѣлкой: въ 10 мин. температура поднималась отъ 0,1°—0,2°. Отсчеты гальванометра „82“ дѣлались съ точностью до $\pm 0,001$ дѣл. и термометра — до $\pm 0,02^\circ$, причемъ по термометру постукивали палочкой. Обыкновенно дѣлалось 3 ряда наблюденій, изрѣдка 5.

Конечно, я не могу здѣсь дать всего числового матеріала, почему я ограничусь нѣсколькими таблицами изъ большого числа ихъ, чтобы показать достигнутую точность такихъ измѣреній.

Въ слѣдующихъ таблицахъ t набл. и t выч. обозначаютъ температуры, найденныя наблюденіемъ и вычисленныя по формуламъ, A — отклоненія стрѣлки гальванометра „82“ налѣво отъ нуля и Δ — разности между наблюденными и вычисленными t .

Т а б л и ц а IV а.

Термоэлементъ съ константановой проволокой въ 98 см. длины.

A_0	t набл.	t выч.	Δ
0,975	+ 29,00°	+ 29,00°	0,00°
1,009	30,00	30,01	— 0,01
1,042	31,00	30,98	+ 0,02
1,076	32,00	32,00	0,00
1,110	33,00	33,00	0,00
1,144	34,00	34,00	0,00
1,178	35,00	35,02	— 0,02

Изъ этихъ наблюденій была выведена формула для температуръ отъ + 29° до + 35°:

$$t = 0,10 + 29,64 A_0 \dots \dots \dots (5a)$$

Т а б л и ц а IV б.

Термоэлементъ тотъ же. Включено сопротивленіе въ 60 ом.

A_{60}	t набл.	t выч.	Δ
1,236	+ 58,00°	+ 58,02°	— 0,02°
1,258	59,00	59,00	0,00
1,280	60,00	59,98	+ 0,02
1,302	61,00	60,97	+ 0,03
1,325	62,00	62,01	— 0,01
1,347	63,00	62,97	+ 0,03
1,370	64,00	64,00	0,00
1,393	65,00	65,02	— 0,02
1,415	66,00	66,02	— 0,02
1,519	70,63	70,64	— 0,01

Изъ этихъ наблюденій была выведена съ достаточной точностью формула для t отъ + 58° до + 71°:

$$t = 2,86 + 44,63 A_{60} \dots \dots \dots (5b)$$

Т а б л и ц а IV c.

Термоэлементъ тотъ же. Включено сопротивленіе въ 170 ом.

A_{170}	t набл.	t выч.	Δ
1,305	+ 100,00°	+ 99,94°	+ 0,06°
1,320	101,00	100,97	+ 0,03
1,336	102,00	102,07	— 0,07
1,351	103,00	103,09	— 0,09
1,364	104,00	103,99	+ 0,01
1,378	105,00	104,96	+ 0,04
1,393	106,00	105,97	+ 0,03

Изъ этихъ наблюденій была выведена способомъ наименьшихъ квадратовъ формула для t отъ + 100° до + 106°:

$$t = 10,34 + 68,66 A_{170} \quad (5 c)$$

Хотя разности между наблюденными и вычисленными температурами въ послѣдней таблицѣ доходятъ до 0,09°, однако, принимая только въ соображеніе, что поправки къ термометру даны Physikalisch-Technische Reichsanstalt въ Берлинѣ въ двадцатыхъ доляхъ градуса, что отсчеты температуры дѣлались съ точностью до $\pm 0,02^\circ$ и, наконецъ, отсчеты гальванометра, перевода его показанія на показанія термометра, съ точностью до $\pm 0,07^\circ$ — слѣдуетъ признать и формулу (5 c) достаточно пригодною

Часть вывѣрокъ была сдѣлана въ нѣсколько иныхъ условіяхъ. Пробирка съ керосиномъ, термометромъ и термоэлементомъ опускалась въ сосудъ съ двойными стѣнками, между которыми кипѣли различныя жидкости. Пространство, въ которомъ помѣщалась пробирка, было только немного шире и выше ея и плотно закрывалось пробкой, черезъ которую проходили термометръ и привязанный къ его шарiku термоэлементъ. Такимъ образомъ можно было держать температуру, при которой желательна была вывѣрка, достаточно постоянной въ продолженіи часа и болѣе, если не было рѣзкихъ колебаній атмосфернаго давленія.

Изъ чиселъ, полученныхъ такимъ образомъ, также были выведены формулы, и данныя одной таблички я хочу привести ниже. — Впрочемъ, числа для A и t въ послѣдней строчкѣ табл. IV b также были получены выше изложеннымъ путемъ и, какъ видно, хорошо согласовались съ другими числами.

Т а б л и ц а IV d.

Термоэлементъ съ константановой проволокой въ 108 см. длины. Включенное сопротивленіе равнялось 170 ом.

A_{170}	t набл.	t выч.	Δ
1,741	+ 132,83°	+ 132,77°	+ 0,06°
1,678	128,31	128,39°	— 0,08
1,619	124,31	124,29	+ 0,02
1,607	123,46	123,49	+ 0,03

Способомъ наименьшихъ квадратовъ было выведено для t отъ + 123,5° до + 132,8°:

$$t = 11,89 + 69,428 A_{170} \quad (5 d)$$

Здѣсь нужно прибавить, что однѣ только поправки Physikalisch-Technische Reichsanstalt въ Берлинѣ для этого термометра были даны въ десятыхъ доляхъ градуса, почему полученное согласованіе нужно считать вполне удовлетворительнымъ.

б) Вывѣрка для температуръ ниже 0°.

Для измѣренія температуръ ниже 0° я пользовался термоэлементомъ, у котораго длина константановой проволоки равнялась 106 см., длина мѣдныхъ проволокъ — 100 и 85 см.

До $-30\frac{1}{2}^\circ$ я свѣрялъ термоэлементъ съ чувствительнымъ ртутнымъ термометромъ, раздѣленнымъ на пятая доли градуса и вывѣреннымъ въ Physikalisch-Technische Reichsanstalt въ Берлинѣ. Отсчеты температуры производились съ точностью до $\pm 0,02^\circ$, отсчеты гальванометра съ точностью до $\pm 0,001$ дѣленія; поправки на выдающийся столбикъ ртути избѣгались тѣмъ, что столбикъ никогда не выступали наружу болѣе одного — двухъ градусовъ.

Для поддержанія постоянныхъ температуръ во время вывѣрки я пользовался водными растворами солей криогидратнаго состава. Удобными въ смыслѣ скорости кристаллизаціи криогидратовъ, легкой очистки солей и дешевизны ихъ, а затѣмъ еще благодаря существованію надежныхъ данныхъ въ литературѣ относительно точекъ замерзанія и процентнаго состава криогидратовъ, оказались слѣдующія соли: KCl, NH₄Cl, NaCl, NaBr, NaJ. Всѣ соли были чистыя отъ Кальбаума, и мною разъ перекристаллизованы изъ воды. Точки замерзанія и плавленія криогидратовъ, опредѣленные мною, въ нѣкоторыхъ случаяхъ довольно значительно расходились съ данными другихъ авторовъ въ таблицахъ Ландольта и Бёрнштейна, но такъ какъ для меня было важно только постоянство температуры, то я не старался найти причинъ этихъ несогласованій.

При вывѣркѣ одинъ спай термоэлемента прикрѣплялся посредствомъ тоненькой нитки къ шарiku ртутнаго термометра, а другой погружался указаннымъ уже раньше образомъ въ тающій ледъ. Затѣмъ наливался растворъ соли въ пробирку, помѣщенную въ еще болѣе широкую, въ которой она держалась съ помощью кольца изъ пробки, обхватывающаго ея верхній край. Обѣ эти пробирки погружались въ смѣсь спирта и воды 50% состава, которая при -40° до -50° еще не кристаллизуется; смѣсь находилась въ большомъ сосудѣ Дюара, и ея было около 2 литровъ. (Такой водный растворъ спирта тѣмъ удобнѣе, что, конечно, значительно дешевле 90% спирта, еще хорошо растворяетъ въ себѣ и при -40° до -50° твердую угольную кислоту, которой его можно охлаждать, и, что самое главное, его теплоемкость гораздо больше теплоемкости спирта, почему весьма легко удается регулировать температуру съ точностью $\pm 0,5^\circ$). Температура спирта обыкновенно держалась около 10° ниже температуры замерзанія криогидрата и отсчитывалась съ помощью толуоловаго термометра, который былъ раздѣленъ на $\frac{1}{2}^\circ$. Спиртъ въ сосудѣ Дюара перемѣшивался въ

вертикальномъ направленіи кольцеобразной мѣшалкой. Затѣмъ во внутреннюю пробирку, содержащую всегда около 20 куб. см. раствора криогидратнаго состава, вставлялись платиновая мѣшалка и термометръ съ привязаннымъ къ нему термоэлементомъ, и дѣлались наблюденія температуры съ промежутками въ одну минуту. Когда растворъ замерзалъ въ составѣ криогидрата, температура оставалась постоянной вплоть до совершенной кристаллизаціи раствора, что продолжалось отъ 15 до 20 минутъ, а потомъ начинала быстро падать. Иногда замѣчались и переохлажденія, для избѣжанія коихъ нужно было прибавлять кристаллики соли и льда или вытягивать внутреннюю пробирку и касаться ея дна кусочкомъ твердой CO_2 . Были сдѣланы и обратные опыты оттаиванія замерзшихъ криогидратовъ — точки плавленія были всегда тѣ же, что и точки замерзанія.

Такъ какъ термоэлементъ находился въ соляномъ растворѣ, проводящемъ электричество, то можно было предположить, что токъ проходитъ побочно еще и черезъ растворъ, но при повтореніи нѣкоторыхъ опытовъ, при которыхъ термоэлементъ находился въ стеклянной трубчкѣ, отклоненія стрѣлки гальванометра получались тѣ же самыя, какъ и безъ этой предосторожности.

Для вывѣрки около -39° бралась ртуть (также около 20 куб. см.), которая была очищена разбавленной HNO_3 ¹⁾ и послѣ высушиванія перегнана въ безвоздушномъ пространствѣ. Ртуть, перегнанная одинъ разъ, дала ту же точку плавленія, какъ перегнанная два раза, изъ чего слѣдовало, что дальнѣйшей перегонкой ея уже нельзя было болѣе очистить. Аппаратура была та же, какъ и выше, только спай, который погружался въ ртуть, всегда находился въ узкой тонкостѣнной стеклянной трубчкѣ подъ слоемъ керосина въ 2 см. высоты. — Точка замерзанія Hg была въ новѣйшее время точно опредѣлена Тиммермансомъ²⁾ съ помощью термометра сопротивленія, и ее я и принялъ при вывѣркѣ.

Наконецъ, термоэлементъ былъ вывѣренъ и для температуры возгонки твердой CO_2 въ смѣси съ абс. спиртомъ отъ Кальбаума. Смѣсь была приготовлена по указаніямъ Зеленыхъ³⁾ и имѣла консистенцію густой каши, которая находилась въ сосудѣ Дюара, заполняя приблизительно $\frac{2}{3}$ объема. Высота слоя смѣси равнялась около 12 см., и отверстіе сосуда Дюара было закрыто ватой. Длина части термоэлемента, опущеннаго въ угольную кислоту, равнялась 9 см., и спай находился въ трубчкѣ съ керосиномъ. Температура вычислялась по формулѣ: $t = -78,34 + 0,20 (B - 76)$, гдѣ B — атмосферное давленіе⁴⁾.

Опыты съ криогидратами и твердой CO_2 повторялись, по крайней мѣрѣ, отъ 3 до 5 разъ, а точка замерзанія ртути опредѣлялась 7 разъ, причемъ наблюденія дѣлались безъ включенія сопротивленія и со включеніемъ 50 ом.

Въ результатѣ этихъ опредѣленій получились числа, приведенныя въ

1) См. Ostwald-Luther, Physiko-Chemische Messungen, 164 (1910).

2) J. Timmermanns, Bull. Soc. Chim. Belg. 25, 300.

3) J. u. A. Zeleny, Phys. Zeit. 7, 716 (1906).

4) Ostwald-Luther, Physiko-Chemische Messungen, 99 (1910). — Cp. A. Thiel u. E. Casper, Zeit. f. phys. Chem. 86, 257 (1914).

слѣдующей таблицѣ, въ которой t означаетъ температуру, въ скобкахъ обозначено вещество, служившее для поддержанія постоянства температуры, A_0 набл. и A_0 выч. суть отклоненія стрѣлки гальванометра „82“ влево отъ нуля безъ включенія сопротивленія, A_{50} набл. и A_{50} выч. — со включеніемъ сопротивленія въ 50 ом. и Δ — разности между A, найденными изъ отсчетовъ и вычисленными по формуламъ.

Т а б л и ц а IV e.

t	A_0 набл.	A_0 выч.	Δ	A_{50} набл.	A_{50} выч.	Δ
$-10,82^\circ (\text{KCl})$	0,340 д.	0,3411 д.	$-0,0011$ д.	0,225 д.	0,2259 д.	$-0,0009$ д.
$15,33 (\text{NH}_4\text{Cl})$	0,4795 „	0,4794 „	$+0,0001$ „	0,320 „	0,3180 „	$+0,0020$ „
$21,22 (\text{NaCl})$	0,6575 „	0,6565 „	$+0,0010$ „	0,437 „	0,4366 „	$+0,0004$ „
$27,38 (\text{NaBr})$	0,838 „	0,8377 „	$+0,0003$ „	0,556 „	0,5585 „	$-0,0025$ „
$30,46 (\text{NaJ})$	0,926 „	0,9266 „	$-0,0004$ „	0,6175 „	0,6186 „	$-0,0011$ „
$38,65 (\text{Hg})$				0,7785 „	0,7759 „ ¹⁾	$+0,0026$ „
$78,55 (\text{тверд. CO}_2)$				1,4865 „	1,4859 „	$+0,0006$ „

Наблюденіямъ при температурѣ твердой CO_2 пришлось придавать нѣсколько меньшій вѣсъ, такъ какъ барометръ химической лабораторіи сравнительно давно не былъ свѣренъ съ точнымъ.

Изъ приведенныхъ чиселъ способомъ наименьшихъ квадратовъ были выведены двѣ формулы:

$$A_0 = -0,03214t - 0,0000567t^2 \dots \dots \dots (5 e)$$

и

$$A_{50} = -0,02119t - 0,0000289t^2 \dots \dots \dots (5 f)$$

и изъ нихъ для удобства пользованія были вычислены таблицы.

Описание термостатовъ.

A. Для температуръ выше нуля я примѣнялъ слѣдующіе термостаты.

а) По примѣру Нернста и его сотрудников²⁾ я пользовался толстымъ мѣднымъ слиткомъ (рис. 2), вѣсомъ около 3 кгр., имѣвшимъ форму толстостѣннаго мѣднаго цилиндра, высотой около 18 см. и съ внутреннимъ діаметромъ въ 1,5 см. Вокругъ цилиндра былъ наклеенъ слой тонкой азбестовой бумаги, а на ней намотана изолированная константовая проволока толщиной въ 0,25 мм. Затѣмъ былъ намотанъ толстый слой азбестоваго картона, который былъ предварительно сильно смоченъ, такъ что послѣ высыханія образовался

1) Если взять для точки плавленія Hg среднее изъ еще болѣе новыхъ наблюденій Сименса [Annalen d. Phys. [4] 42, 871 (1913)] и Геннинга [тамъ-же 43, 282 (1914)]:

$$\frac{234,32^\circ + 234,20^\circ}{2} - 273,09 = -38,83^\circ,$$

то для A_{50} выч. получится 0,7791 д., т. е. $\Delta = -0,0006$ д.

2) Sitzungsber. d. königl. preuss. Akad. d. Wiss. (1910), 247.

вокругъ мѣднаго цилиндра компактный слой азбеста; внутри его находилась константановая проволока, концы которой были припаяны къ двумъ обхватывающимъ цилиндръ сверху и снизу проволочнымъ кольцамъ изъ никеля, съ припаянными къ нимъ мѣдными проводами. Поверхъ азбеста цилиндръ былъ еще окруженъ двойнымъ слоемъ толстаго войлока и слоемъ полотна, взятаго для того, чтобы войлокъ, теряя волосики, не пылилъ.

Нагрѣваніе производилось электрическимъ токомъ въ 80 вольт. изъ физическаго кабинета, сила котораго могла быть регулирована включеніемъ сопротивленія до $\pm 0,01$ амп., и въ такомъ случаѣ температуру цилиндра можно было держать постоянной до $\pm 0,03^\circ$ (при температурѣ термостата около $+35^\circ$). Для ускоренія передачи теплоты нагрѣваемому тѣлу черезъ цилиндръ пропусклся изъ аппарата Киппа медленный токъ водорода, обладающаго значительно большею теплопроводностью, нежели воздухъ.

Однако, регулировка силы тока до $\pm 0,01$ амп. представляла затрудненія, если въ другомъ мѣстѣ лабораторіи происходило болѣе значительное и притомъ непостоянное потребленіе электрической энергіи. Поэтому мнѣ пришлось отказаться отъ этого термостата, несмотря на его хорошія стороны, которыя заключались въ томъ, что онъ былъ весьма малыхъ размѣровъ, незначительно нагрѣвалъ окружающій воздухъ и допускалъ переводъ нагрѣтаго тѣла въ калориметръ съ наименьшей потерей тепла, такъ какъ при помощи латуннаго кольца, припаяннаго вокругъ нижняго отверстія мѣднаго цилиндра, могъ быть безъ прерыванія электрическаго тока плотно насаженъ на стеклянную трубку S калориметра и при выниманіи пробки изъ верхняго отверстія цилиндра нагрѣваемое тѣло падало прямо въ калориметръ.

б) Термостатъ (рис. 3), которымъ я больше всего пользовался, представлялъ собою сосудъ изъ стекла съ двойными стѣнками, между которыми кипѣли различныя жидкости. Размѣры сосуда были слѣдующіе: высота всего сосуда = 37 см., ширина между внѣшними стѣнками = 9 см., ширина внутренней части, представлявшей, въ сущности, пробирку длиною въ 26 см., равнялась 2,2 см. Къ верхнему краю двойнаго сосуда была припаяна стеклянная трубка, въ которую входилъ притертый конецъ трубки холодильника съ шариками. Верхняя часть стеклянной трубки была нѣсколько расширена на протяженіи 5 см., такъ что въ пространство между нижнимъ концомъ холодильника и упомянутой трубкой можно было влить ртуть. Верхній конецъ холодильника также былъ на нѣкоторомъ протяженіи расширенъ, и въ него входила пришлифованная трубка, загнутая въ двухъ мѣстахъ подъ прямымъ угломъ книзу. Наливая въ расширенія ртуть, сообщая нижній конецъ загнутой трубки посредствомъ резиновой пробки съ большой бутылкой емкостью около 10 литр. (не показанной на рисункѣ) и соединяя бутылку съ обыкновеннымъ водянымъ насосомъ, можно было, выкачивая изъ аппарата немного воздуха (около 1 мм. ртутнаго столба) и потомъ закрывая кранъ въ стеклянной трубкѣ, ведущей отъ насоса къ бутылкѣ, поддерживать давленіе въ аппаратѣ весьма постояннымъ въ продолженіи значительнаго промежутка времени, почему, конечно, и температуры кипѣнія не измѣнялись въ продолженіи такого же времени¹⁾. (Для отсчетовъ давленій доста-

1) Температуру легко можно было поддерживать постоянной до $0,01^\circ$.

точенъ простой открытый водяной манометръ, допускающій отсчеты до ± 1 мм.) Вся точность аппарата была предназначена только для отдѣльныхъ случаевъ; а если жидкости просто кипятились при атмосферномъ давленіи (безъ разрѣженія), то постоянство температуры равнялось нѣсколькимъ сотымъ градуса въ продолженіи одного часа.

Нужно еще сказать, что верхняя часть ($\frac{1}{5}$ всего) термостата была окутана слоемъ толстаго войлока и нижняя часть ($\frac{1}{5}$) заклеена тонкой азбестовой бумагой. Притокъ газа къ кольцевой горѣлкѣ регулировался при помощи обыкновеннаго винтового регулятора, и язычки пламени были очень коротки и едва касались дна сосуда. Внутри сосуда для избѣжанія неравномѣрнаго кипѣнія находились стеклянные бусы или платиновые тетраэдры.

По образцу описаннаго стекляннаго двойнаго сосуда былъ сдѣланъ потомъ и мѣдный сосудъ, который снаружи былъ немного шире, и въ который холодильникъ вставлялся съ помощью простой пробки. Оказалось, что этотъ сосудъ могъ замѣнять стеклянный вездѣ, гдѣ не требовалось большой точности регулировки температуры, т. е. требовалось постоянство только до нѣсколькихъ сотыхъ градуса.

с) Наконецъ, я работалъ еще въ нѣкоторыхъ случаяхъ съ термостатомъ — большимъ сосудомъ Дюара, цилиндрической формы, емкостью около 2 литровъ, который былъ наполненъ водою. Примѣнялся онъ мною до $+35^\circ$ въ случаяхъ, въ которыхъ желательно было постоянство температуры до $\pm 0,002^\circ$. Нагрѣваніе производилось посредствомъ тонкой платиновой проволоки, которая была намотана на двухъ стеклянныхъ палочкахъ, погруженныхъ въ воду. Черезъ проволоку пропусклся токъ въ 80 вольт. изъ физическаго кабинета, который можно было регулировать съ точностью до $\pm 0,005$ амп. Температура воды измѣрялась съ помощью термометра Бекмана. Въ водѣ находилась тонкостѣнная пробирка, длиною въ 26 см. и шириною въ 2,2 см., приделанная къ деревянной палочкѣ, которая посредствомъ зажима была прикрѣплена къ штативу. Эта пробирка, будучи погружена въ воду почти до края, служила помѣщеніемъ для нагрѣванія.

В. Для поддержанія постоянныхъ температуръ въ 0° и ниже брались ледъ, различныя криогидраты (до -36°) и твердая угольная кислота (для -78°).

Работа съ криогидратами требуетъ нѣкотораго поясненія. Въ сосудѣ Дюара (рис. 4), емкостью около 300—400 куб. см., вливался растворъ соли криогидратнаго состава, и въ него почти до края погружалась тонкостѣнная пробирка R, длиною въ 26 см. и шириною въ 2,1 см., которая придерживалась деревянной палочкой, прикрѣпленной съ помощью зажима къ штативу. Въ эту пробирку вставлялась другая A, плотно въ нее входившая и наполненная сухой твердой угольной кислотой, которая по мѣрѣ испаренія присыпалась и плотно утрамбовывалась палочкой. Растворъ соли охлаждался и закристаллизовывался, такъ что вокругъ внѣшней пробирки образовывалась длинная толстая сосулька изъ криогидрата, которая подъ конецъ заполняла почти весь сосудъ Дюара, причемъ нужно было избѣгать замораживанія всего количества раствора, такъ какъ въ такомъ случаѣ сосудъ Дюара могъ лопнуть. Затѣмъ внутренняя пробирка A вынималась, и внѣшняя R могла теперь служить помѣщеніемъ для охлажденія.

Температура въ пробиркѣ очень медленно повышалась вслѣдствіе теплопроводности выдающихся частей ея, но (при разности температуръ термостата и комнаты около 50°) не болѣе, чѣмъ на $0,03^{\circ}$ въ полчаса, почему этотъ способъ поддержанія постоянныхъ температуръ слѣдуетъ считать удовлетворительнымъ. — Я еще иначе пробовалъ поддерживать постоянство температуръ охлаждающей камеры, но всегда менѣе удачно, почему я о другихъ способахъ и умолчу. — Нельзя, однако, отрицать, что описанный способъ нѣсколько неудобенъ тѣмъ, что охлажденіе и замерзаніе раствора протекаютъ довольно медленно: напр., для полученія постоянной температуры около -35° до -36° (криогидратъ K_2CO_3) нужно было ждать отъ 2—3 часовъ, если растворъ былъ предварительно охлажденъ до 0° . Впрочемъ, при ежедневныхъ работахъ температура раствора къ утру была обыкновенно значительно ниже 0° , такъ что нужно было охлаждать не болѣе $1\frac{1}{2}$ часа, а послѣ обѣденнаго перерыва — около $\frac{3}{4}$ час., но, все-таки, въ виду этого, я успѣвалъ за день сдѣлать не болѣе 3 опытовъ.

Примѣненіе внутри высеребренного сосуда съ двойными стѣнками и сквозной трубкой, описаннаго Нернстомъ, Корефомъ и Линдеманомъ (I. с. 249), оказалось неудачнымъ. Я заказалъ такой сосудъ, емкостью около 1 литр., у Р. Бургера въ Берлинѣ, но при изслѣдованіи оказалось, что преимущества сосуда Дюара отъ проведенія трубки сквозь дно сосуда почти совсѣмъ теряются, и поддерживать постоянную температуру при помощи криогидратовъ, даже довольно высоко плавящихся (около -20°), въ продолженіи достаточнаго промежутка времени не легко. Кромѣ того, замораживаніе такого большого количества раствора являлось бы весьма затруднительнымъ, и вдобавокъ на нижнемъ концѣ сквозной трубки конденсировалась вода, что должно сдѣлать работу еще болѣе неудобной.

Охлажденіе при помощи сухой твердой угольной кислоты было очень просто: упомянутая при работѣ съ криогидратами пробирка R вставлялась въ большой сосудъ Дюара, и кругомъ пробирки до самаго ея края сыпалась твердая CO_2 (не свѣже выпущенная), которая плотно утрамбовывалась. Температура въ пробиркѣ была очень постоянна.

Такъ какъ нагрѣтое или охлажденное тѣло при переносѣ къ калориметру теряетъ или пріобрѣтаетъ нѣкоторую часть теплоты, то переносить его по воздуху незащищеннымъ нельзя. Поэтому оно предварительно помѣщалось въ толстостѣнную стеклянную трубку (рис. 5), длиною въ 22 см., внутренняго діаметра въ 1,5 см. и вѣсомъ около 70 гр., оба конца которой были закрыты пробками, черезъ верхнюю изъ которыхъ проходилъ термоэлементъ, въ короткой узкой резиновой трубкѣ, измѣрявшій температуру тѣла. Стеклянная трубка вся опускалась въ помѣщеніе для нагрѣванія или охлажденія, закрывавшееся сверху широкою пробкою, черезъ которую проходилъ термоэлементъ въ узкой резиновой трубкѣ. Такимъ образомъ тѣло было хорошо защищено и отъ колебаній температуры внутри термостата.

Такъ какъ переносъ отъ термостата въ калориметру, считая время отъ момента вытягиванія стеклянной трубки изъ термостата до момента паденія тѣла въ калориметръ, продолжался до 3 секундъ, то возникалъ вопросъ, доста-

точной ли была указанная защита съ помощью толстостѣнной стеклянной трубки. Нѣсколько нарочно поставленныхъ опытовъ съ несомнѣнностью доказали, что тѣло во время переноса, дѣйствительно, не измѣняло замѣтно своей температуры. Напр., тѣло (органическое вещество въ стеклянномъ сосудикѣ или слитокъ свинца), находившееся въ серебряной оболочкѣ, было помѣщено въ указанную толстую стеклянную трубку (см. рис. 5) (спай термоэлемента, измѣрявшего температуру тѣла, былъ плотно втиснутъ между нимъ и серебряной оболочкой), трубка охлаждена до наступленія постоянства температуры (около -79°) и послѣ этого вынута. Такъ какъ температура комнаты была приблизительно равна $+20^{\circ}$, то разность температуръ въ этомъ случаѣ равнялась около 100° . Только по истеченіи 10 сек. начала измѣнять свое положеніе стрѣлка гальванометра „82“, т. е. началось измѣненіе температуры тѣла, причемъ не слѣдуетъ забывать, что спай термоэлемента находился почти у самой стѣнки толстой стеклянной трубки. Результаты и другихъ опытовъ позволили вывести заключеніе, что за время переноса тѣло не успѣвало измѣнить своей температуры.

Толщина слоя воздуха между стѣнками пробирокъ (охлаждающего или нагрѣвающего помѣщенія) и вставленною въ нихъ стеклянною трубкою не превышала долей мм., вслѣдствіе чего охлажденіе и нагрѣваніе трубокъ съ ихъ содержимымъ происходили быстро: при -78° нужно было ихъ держать около $1\frac{1}{2}$ часа, при $+127^{\circ}$ также около $1\frac{1}{2}$ часа, послѣ чего показанія гальванометра, измѣрявшего температуру тѣла, заключеннаго въ трубку, уже не измѣнялись.

Для того, чтобы нижній конецъ стеклянной трубки, содержащей охлажденное или нагрѣтое тѣло, всегда можно было скоро и правильно соединить съ верхнимъ концомъ стеклянной трубки S калориметрическаго аппарата, на послѣднюю насаживалась короткая трубка изъ дерева, въ которую плотно входила въ совершенно отвѣсномъ положеніи стеклянная трубка съ испытуемымъ тѣломъ, такъ что тѣло могло упасть прямо въ калориметръ, нигдѣ не задерживаясь и ни къ чему не прикасаясь.

Сосудики для веществъ.

Вещества запаивались въ тонкостѣнныхъ пробиркахъ изъ стекла. Наполненіе веществомъ производилось при помощи вороночекъ, сдѣланныхъ изъ пробирокъ, съ тонко оттянутымъ концомъ, который свободно проходилъ черезъ суженную часть пробирки, предназначенной быть запаянной; при этомъ нужно было внимательно слѣдить за тѣмъ, чтобы эта часть не была покрыта веществомъ. Затѣмъ водянымъ насосомъ выкачивался воздухъ, и пробирка запаивалась. Такимъ образомъ вещества сохранялись въ темнотѣ очень хорошо въ продолженіи 3—4 лѣтъ, между тѣмъ какъ большая часть моихъ веществъ при болѣе продолжительномъ стояніи на воздухѣ разлагалась, особенно подѣйствіемъ свѣта и при повышенной температурѣ. Примѣненіе стекла потому являлось необходимымъ, что позволяло легко запаивать сосудики, и кромѣ того другіе матеріалы, кромѣ кварца, могущіе служить для изготовленія сосудиковъ, непрозрачны и отчасти могли дѣйствовать химически на включенныя вещества.

Стеклянные сосудики до опыта плотно вдвигались (см. рис. 2 и 5) въ серебряныя оболочки, изъ листа толщиною въ 0,1 мм. (отъ Кальбаума), съ цилиндрическими стѣнками и круглымъ дномъ, что дѣлалось для того, чтобы при паденіи въ мѣдный калориметръ стеклянные сосудики не разбивались.

Вслѣдствіе примѣненія стеклянныхъ сосудиковъ я обошелся малымъ числомъ серебряныхъ оболочекъ и сосудиковъ, все-таки, не совсѣмъ дешевыхъ. Такъ какъ вещества отвѣшивались въ стеклянныхъ сосудикахъ и тамъ и сохранялись, то число металлическихъ сосудиковъ должно было бы равняться числу стеклянныхъ, а послѣднихъ у меня было около 30; или же нужно было бы послѣ окончанія опытовъ съ однимъ веществомъ вскрыть запаянный металлическій сосудикъ, вылить вещество, большею частью очень дорогое и имѣющее часто въ весьма ограниченномъ количествѣ, и затѣмъ наполнить сосудикъ другимъ веществомъ и запаять его. Очевидно, послѣдняя возможность предполагаетъ различныя манипуляціи, во время которыхъ можетъ произойти загрязненіе веществъ, ихъ разложеніе и т. п. Однако, недостаткомъ примѣненія стеклянныхъ сосудиковъ является то, что водяной эквивалентъ матеріаловъ отъ этого значительно возрастаетъ.

Высота стеклянныхъ сосудиковъ до начала суженія равнялась отъ 4,3 см. до 4,5 см., а для нѣкоторыхъ цѣлей, если вещества было взято мало, сосудики были сдѣланы и короче; они всегда наполнялись веществомъ ниже начала суженной части на 0,3 до 0,5 см. Ширина ихъ была такова, что они съ нѣкоторымъ трудомъ вдвигались въ серебряныя оболочки. До наполненія веществомъ сосудики очищались самымъ тщательнымъ образомъ фѣдкимъ калиемъ, хромовой смѣсью, азотной кислотой, дистиллированной водой и абсолютнымъ спиртомъ отъ Кальбаума, послѣ чего высушивались нѣкоторое время при 100° и сохранялись въ эксиккаторѣ надъ кусками сплавленного CaCl_2 .

Серебряныхъ оболочекъ и сосудиковъ было у меня всего четыре. Первыхъ было двѣ: № 1 и № 2; представляли онѣ собою цилиндрической формы сосудики съ круглымъ дномъ, всего около 5,5 см. высоты и немного уже 1,50 см. (см. рис. 2 и 5). Сосудиковъ было также два: № 3 и № 4, имѣвшихъ видъ описанныхъ Нернстомъ, Корефомъ и Линдеманомъ (l. c. 248): въ серединѣ сосудика цилиндрической формы и съ круглымъ дномъ въ положеніи оси цилиндра была припаяна узкая тонкостѣнная серебряная трубочка, которая была предназначена для принятія термоэлемента, измѣрявшаго температуру; сверху сосудикъ закрывался крышкой. Высота этихъ сосудиковъ также равнялась 5,5 см., и были они немного уже 1,50 см. — Какъ видно, ширина всѣхъ серебряныхъ оболочекъ и сосудиковъ была такова, что они плотно входили въ углубленіе мѣднаго калориметра, которое имѣло діаметръ въ 1,50 см. — Припоая было взято при изготовленіи оболочекъ и сосудиковъ такъ мало, что водяной эквивалентъ его могъ быть приравненъ водяному эквиваленту равнаго количества серебра. Черезъ края оболочекъ и края трубочекъ въ серебряныхъ сосудикахъ проходили двѣ узенькія дырочки, черезъ которыя можно было продѣвать нитки, служившія для подвѣшиванія и вытаскиванія. Всѣя оболочекъ и сосудиковъ были слѣдующіе: № 1 — 2,828 гр., № 2 — 2,805 гр., № 3 — 4,144 гр., № 4 — 4,114 гр.

Здѣсь слѣдуетъ отмѣтить, что на днѣ серебряныхъ оболочекъ № 1 и № 2 находилось около 15 мгр. ваты, которая должна была еще лучше защищать дно стеклянныхъ сосудиковъ отъ разбиванія. Кромѣ того, какъ уже было упомянуто при описаніи устройства калориметра, она прикрѣплялась въ количествѣ около 35 мгр. немного выше серебрянаго сосудика (см. рис. 2 и 5) и по паденіи послѣдняго въ мѣдный калориметръ закрывала собою отверстіе калориметра. Прикрѣпленіе производилось такимъ образомъ: двѣ тоненькія ниточки, которыя были продѣты черезъ двѣ дырочки въ краяхъ серебряныхъ оболочекъ, связывались на нѣкоторомъ разстояніи отъ краевъ серебрянаго сосудика въ узелъ величиной съ булавоочную головку; обѣ нитки вдѣвались въ толстую иголку и съ ея помощью протягивались черезъ круглообрѣзанный плотный кусокъ ваты, діаметромъ около 1,7 см. и высотой около 3 мм. Поверхъ ваты снова завязывался узелъ еще болѣе крупныхъ размѣровъ, такъ что кусокъ ваты, находясь между двумя узлами, не могъ измѣнять своего положенія между отдѣльными наблюденіями. Для достиженія совершенно одинаковыхъ условій при работахъ съ различными оболочками и сосудиками, величины и всѣя кусковъ ваты всегда оставались почти одинаковыми, и высота прикрѣпленія надъ оболочками и сосудиками также была одинакова. — Когда сосудикъ находился въ калориметрѣ, разстояніе ваты внутри углубленія калориметра отъ его верхняго края было приблизительно равно $\frac{1}{4}$ до $\frac{1}{2}$ см.

Теплоемкости матеріаловъ, служившихъ для сосудиковъ и пр.

а) Теплоемкость стекла.

Для изготовленія стеклянныхъ сосудиковъ мнѣ пришлось пользоваться тремя сортами стекла. Такъ какъ діаметръ пробирокъ, которыя могли пригодиться для сосудиковъ, колебался въ очень узкихъ предѣлахъ, то изъ большого числа присланныхъ мнѣ пробирокъ, которыя уже были отобраны по моей просьбѣ фирмами „Шоттъ и Комп.“ въ Іенѣ и „Соединенные заводы для лабораторныхъ принадлежностей“ въ Берлинѣ, все-таки, годныхъ оказалось немного, а нѣсколько я нашелъ и въ большихъ запасахъ химической лабораторіи. Поэтому я работалъ съ сосудиками изъ іенскаго, тюрингенскаго и неизвѣстнаго происхожденія стекла, но при опредѣленіи мною средней теплоемкости всѣхъ трехъ сортовъ стекла оказалось, что только іенское стекло обладало различной отъ другихъ, а стекла тюрингенское и неизвѣстнаго происхожденія одинаковой теплоемкостью.

Іенскимъ стекломъ я пользовался только для опредѣленій теплоемкостей нѣкоторыхъ веществъ выше 0° до +100°, вслѣдствіе чего средняя теплоемкость іенскаго стекла была мною опредѣлена только въ промежуткахъ температуръ: +101° и +5°, +64° и +3°, и +34° и +2°. Всѣ толстаго стекляннаго стержня, который плотно входилъ въ серебряную оболочку № 2, равнялся около 9,5 гр. Для каждаго промежутка температуры было сдѣлано три измѣренія, изъ которыхъ была выведена формула для средней теплоемкости:

$$c_2^1 = 0,17123 + 0,0003167 (t_1 + t_2) - 0,000000875 (t_1^2 + t_1 t_2 + t_2^2), \quad (6a)$$

для температуръ отъ +101° до +2°.

Средняя теплоемкость двух остальных сортов стекла была мною определена въ предѣлахъ температуръ: $+132^{\circ}$ и $+5^{\circ}$, $+100^{\circ}$ и $+5^{\circ}$, $+64^{\circ}$ и $+3^{\circ}$, $+34^{\circ}$ и $+1,5^{\circ}$, -36° и $-1,5^{\circ}$ и, наконецъ, $-78,5^{\circ}$ и -3° . Навѣска мелко истолченного стекла, находившагося въ серебряномъ сосудикѣ № 3, колебалась отъ 7 до 9 гр. Для каждого промежутка температуры и каждого сорта стекла было сдѣлано отъ 3 до 5 измѣреній, и изъ ихъ среднихъ была выведена способомъ наименьшихъ квадратовъ формула для средней теплоемкости:

$$c_{t_2}^1 = 0,17956 + 0,0001990 (t_1 + t_2) - 0,000000163 (t_1^2 + t_1 t_2 + t_2^2), \quad (6b)$$

для температуръ отъ $+132^{\circ}$ до -79° .

б) Теплоемкость серебра.

Средняя теплоемкость серебра (см. табл. XI) была мною определена на маленькомъ слиткѣ, который плотно входилъ въ серебряныя оболочки № 1 и № 2. Всего я измѣрилъ теплоемкость въ трехъ промежуткахъ температуры: $+100^{\circ}$ и $+5^{\circ}$, $+53^{\circ}$ и $+3^{\circ}$, -78° и -4° . Вѣсъ взятаго серебра равнялся приблизительно 35,4 гр. Для каждого промежутка температуры было сдѣлано мною два или три измѣренія, и изъ полученныхъ чиселъ выведена формула, пригодная отъ $+100^{\circ}$ до -78° :

$$c_{t_2}^1 = 0,05540 + 0,0000103 (t_1 + t_2) \dots \dots \dots (7)$$

Для температуръ выше 0° я положилъ для удобства въ дальнѣйшихъ вычисленияхъ съ достаточной точностью среднюю теплоемкость серебра всегда $= 0,056$.

с) Теплоемкость ваты.

Средняя теплоемкость ваты также была мною определена опытнымъ путемъ, и для нея получились слѣдующія числа:

$c = 0,28$ (между $+120^{\circ}$ и 0°), $c = 0,27$ (между -36° и 0°) и $c = 0,24$ (между -78° и 0°).

Погрѣшности определений были значительными, почему полученные числа едва ли точнѣе 5—10%, что здѣсь является вполне достаточнымъ. При определенияхъ теплоемкости ваты, ея было взято въ количествѣ около 0,9 гр. въ серебряномъ сосудикѣ № 4.

Средняя теплоемкость клѣтчатки (фильтровальной бумаги) была определена еще Флѣри¹⁾, который нашелъ для средней теплоемкости ея 0,366, какое число разнится отъ моего между $+120^{\circ}$ и 0° значительно болѣе, чѣмъ на допустимыя среднія ошибки нашихъ измѣреній. Можетъ быть, число, полученное Флѣри, потому выше моего, что онъ бумагу прямо опускалъ въ скипидарное масло, которымъ былъ наполненъ его калориметръ, а, можетъ быть, еще и по другимъ, трудно установившимъ причинамъ.

1) G. Fleury, C. R. 130, 437 (1900).

д) Теплоемкость свинца.

Свинецъ, которымъ я пользовался, былъ самый чистый отъ Кальбаума и по Миліусу¹⁾ такой Рb содержитъ всего 0,002% примѣсей (Cu, Fe) и немного окиси. Р. Г. фонъ Заменъ имѣлъ любезность приготовить для меня три слитка различнаго вѣса, которыми я пользовался во время всей своей работы.

Теплоемкость свинца не была определена мною опытнымъ путемъ, такъ какъ она сама служила мнѣ для вычисленія водяного эквивалента калориметра, но была взята изъ весьма тщательной работы Гэде²⁾, который определилъ истинныя теплоемкости для различныхъ температуръ отъ $+18^{\circ}$ до $+92^{\circ}$, и изъ работъ Нернста, Корефа и Линдемана (I. с. 254) и Нернста (I. с. 268). Выведенныя мною формулы для средней теплоемкости Рb были слѣдующія:

$$c_{t_2}^1 = 0,03035 + 0,00000525 (t_1 + t_2), \text{ для температуръ отъ } 0^{\circ} \text{ до } +100^{\circ}, \quad (8a)$$

$$c_{t_2}^1 = 0,03037 + 0,00000435 (t_1 + t_2), \text{ для температуръ отъ } +25^{\circ} \text{ до } -80^{\circ} \quad (8b)$$

Посмотримъ теперь, насколько удачно сходятся значенія, вычисленныя по форм. (8a) и (8b), съ нѣкоторыми наиболѣе заслуживающими довѣрія новѣйшими определениями средней теплоемкости.

Такъ какъ определения дѣлались различными авторами въ предѣлахъ прибл. между $+100^{\circ}$ и $+17^{\circ}$ и между -79° и $+17^{\circ}$, то вычислимъ по форм. (8a) значенія для средней теплоемкости: c_{+17}^{+100} , и по (8b): c_{+17}^{-79} , и рядомъ приведемъ нѣкоторыя болѣе новыя определения.

c_{+17}^{+100} для Рb.

Вычисл. по (8a)	Шимпфъ ³⁾	Бартоли и Страччіати ⁴⁾	Среднее изъ определений 13 авторовъ по Шимпфу ⁵⁾
0,03097	0,0310	0,0309	0,0310

Вычисленное значеніе, очевидно, хорошо согласуется съ определениями Шимпфа и Бартоли и Страччіати, а также хорошо согласуется со среднимъ въ послѣднемъ столбцѣ, выведеннымъ Шимпфомъ, и со среднимъ, вычисленнымъ Бэнномъ (I. с.), 0,0310 между $+100^{\circ}$ и $+17^{\circ}$. Впрочемъ, послѣднее обстоятельство не имѣетъ большого значенія, такъ какъ определения различ-

1) F. Mylius, Zeit. f. anorgan. Chem. 74, 407 (1912).

2) W. Gaede, Dissertation, Freiburg i. B., 1902; Phys. Zeit. 4, 105 (1902).

3) H. Schimpff, Zeit. f. phys. Chem. 71, 275 (1910).

4) Bartoli u. Stracciati. Beibl. z. d. Annal. d. Phys. u. Chem. 19, 773 (1895).

5) Изъ измѣреній, послужившихъ Шимпфу для вывода средняго для теплоемкости между $+100^{\circ}$ и $+17^{\circ}$, нужно исключить число, приписанное Бэну (Behn), такъ какъ Бэнъ вообще не измѣрялъ теплоемкости между $+100^{\circ}$ и $+17^{\circ}$, а вывелъ только среднее изъ измѣреній прежнихъ авторовъ. Ср. U. Behn, Annalen d. Phys. [4] 1, 261 (1900).

ныхъ болѣе давнихъ авторовъ даютъ отклоненія отъ средняго до 2% и не представляется возможнымъ вывести среднюю ошибку средняго. — Въ 1913 г. Э. Г. Гриффидзъ и Э. Гриффидзъ¹⁾ опредѣлили истинныя теплоемкости для ряда металловъ, между которыми былъ и свинецъ, для котораго они вывели формулу:

$$c_t = 0,03020 (1 + 0,000400t - 0,00000036t^2), \text{ гдѣ } t = 0^\circ \text{ до } +97,5^\circ, \quad (8c)$$

и, если мы вычислимъ изъ этой формулы среднюю теплоемкость между $+100^\circ$ и $+17^\circ$, то найдемъ для нея 0,03087.

На основаніи приведенныхъ примѣровъ и детальнаго разбора остальнаго фактическаго матеріала мнѣ кажется, что вычисленные по формулѣ (8a) значенія для средней теплоемкости свинца между 0° и $+100^\circ$ не должны заключать въ себѣ ошибки болѣе $\pm 0,00006$.

c_{+17}^{-79} для Pb.

Вычисл. по (8b)	Шимпфъ (l. c.)	Бэнъ ²⁾
0,03010	0,0292	0,0300

Для интервала между $+17^\circ$ и -79° , къ сожалѣнію, имѣется только мало опредѣленій, которыя сравнимы между собою [опредѣленіе Корефа³⁾ (l. c. 64) было уже использовано при выводѣ форм. (8b)], приведенныя же опредѣленія разнятся между собою почти на 3%. Мнѣ кажется, что здѣсь слѣдуетъ отдать предпочтеніе опредѣленію Бэна передъ тѣмъ Шимпфа, который переносилъ по воздуху изслѣдуемая тѣла изъ термостатовъ для температуръ -79° и -190° безъ всякихъ мѣръ предосторожности, вводя нѣкоторую поправку на потерю теплоты во время переноса. Хотя подобнымъ образомъ поступалъ и Бэнъ, однако, послѣдній, вѣроятно, работалъ удачнѣе. Дѣло въ томъ, что, если сравнить опредѣленія средней теплоемкости для температуръ между $+17$ и -188° , то оказывается слѣдующее.

c_{+17}^{-188} для Pb.

Бэнъ ⁴⁾	Шимпфъ (l. c.)	Ричардсъ и Джэксонъ ⁵⁾
0,0296	0,0286	0,0300

Такъ какъ Ричардсъ и Джэксонъ работали съ очень большою тщательностью, то ихъ опредѣленію слѣдовало бы придать наибольшій вѣсъ, чему нѣсколько мѣшаетъ только то, что они ничего не говорятъ о чистотѣ своего свинца. Однако, изъ этихъ данныхъ, все-таки, нужно вывести то заключеніе, что теплоемкость Pb для интервала температуры между -79° до $+17^\circ$

1) E. H. Griffith and Ezer Griffith, Proc. Royal Soc., London, Ser. A. 88, 549—60 (1913).

2) U. Behn, Wied. Annalen N. F. 66, 242 (1898).

3) У Корефа встрѣчается досадная опечатка: теплоемкость свинца должна быть равна 0,03003, а не 0,0303.

4) Loco cit.

5) Richards and Jackson, Zeit. f. phys. Chem. 70, 445 (1910).

едва ли можетъ соответствовать значенію, найденному Шимпфомъ. Кромѣ того, не только изъ опредѣленій теплоемкости свинца, но и многихъ другихъ металловъ, которые примѣнялись въ достаточно чистомъ видѣ, видно, что значенія, которыя даются Шимпфомъ, болѣе частью значительно меньше тѣхъ у Бэна и Ричардса и Джэксона, между тѣмъ какъ для опредѣленій Бэна и Ричардса и Джэксона получаются въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ чистота матеріаловъ это допускаетъ, довольно хорошее согласованіе¹⁾.

Интересно еще отмѣтить, что, если мы вычислимъ по прямолинейной формулѣ (8b) среднюю теплоемкость свинца для промежутка температуры между -188° и $+17^\circ$, то получимъ для средней теплоемкости 0,02963, т. е. почти полное совпаденіе съ опредѣленіемъ Бэна.

На основаніи всего изложеннаго мнѣ кажется, что точность значеній средней теплоемкости Pb между $+25^\circ$ и -79° , вычисленныхъ по формулѣ (8b), будетъ не менѣе $\pm 0,00011$.

е) Теплоемкость воды.

Теплоемкость воды до $+100^\circ$ въ новѣйшее время была очень тщательно изучена многими изслѣдователями по различнымъ методамъ, и поэтому мнѣ показалось желательнымъ собрать въ среднія числа данныя самыхъ надежныхъ авторовъ, и изъ этихъ среднихъ вывести формулу для средней теплоемкости воды между 0° и t° , гдѣ t не болѣе $+100^\circ$.

Для этой цѣли я воспользовался данными Каллендара²⁾, Бусфіельда³⁾, Дитеричи⁴⁾ и Людина⁵⁾. Тщательныя опредѣленія Котти⁶⁾ мною не были использованы, потому что они простирались только отъ 0° до $+35^\circ$.

Т а б л и ц а V.

Средняя теплоемкость воды между 0° и t° при $c_{15} = 1,0000$.

t	Каллендаръ	Бусфіельдъ	Дитеричи	Людинъ	Среднее
0°	1,0094	1,0070	1,0095	1,0051	1,0078 [1,0073]
10	1,0051	1,0029	1,0060	1,0029	1,0042 [1,0042]
20	1,0026	1,0006	1,0030	1,0014	1,0019 [1,0020]
30	1,0011	0,9996	1,0004	1,0008	1,0005 [1,0006]
40	1,0002	0,9993	0,9993	1,0006	0,9999 [1,0000]

1) Ричардсъ и Джэксонъ невѣрно приводятъ теплоемкость Pb между $+17$ и -188 , данную Бэномъ: вмѣсто 0,0310 нужно читать 0,0296.

2) H. Callendar, Proc. Roy. Soc. Ser. A. 86, 257 (1912).

3) W. R. Bousfield and W. Eric Bousfield, Phil. Transact. 11, 236 (1911).

4) C. Dieterici, Annalen d. Phys. [4] 16, 610 (1905).

5) E. Lüdin, Fortschr. d. Phys. 56 II, 304 (1900).

6) A. Cotty, Annal. chim. phys. [8] 24, 282 (1911).

t	Каллендарь	Бусфилдъ	Дитерици	Людинъ	Среднее
50	0,9996	0,9998	0,9994	1,0010	1,0000 [0,9998]
60	0,9994	1,0003	0,9996	1,0017	1,0003 [1,0001]
70	0,9994	1,0011	1,0000	1,0026	1,0008 [1,0007]
80	0,9996	1,0019	1,0005	1,0035	1,0014 [1,0014]
90	0,9999	(1,0026)	1,0012	1,0045	1,0021 [1,0020]
100°	1,0004	(1,0029)	1,0020	1,0052	1,0026 [1,0025]

Первое значение 1,0094 въ столбцѣ „Каллендарь“ было экспериментально определено Барнсомъ и Кукомъ¹⁾, остальные вычислены по формулѣ, данной Каллендаромъ, l. c. (немного мною измѣненной):

$$\frac{h}{t} = c_0^t = \left[0,98536 + \frac{1,1605}{t} \log_{10} \frac{t+20}{20} + 0,42 \frac{t}{100^2} + 0,30 \frac{t^2}{100^3} \right] \times 0,9988 . \quad (9a)$$

Значенія въ столбцѣ „Бусфилдъ“ вычислены мною изъ формулы:

$$c_0^t = 1,00588 - 0,03611 \frac{t}{100} + 0,06241 \left(\frac{t}{100} \right)^2 - 0,02928 \left(\frac{t}{100} \right)^3, . . \quad (9b)$$

гдѣ калорія при 15° положена = 4,184 джоул. — Значенія въ скобкахъ () экстраполированы по формулѣ (9b), такъ какъ опредѣленія Бусфилда распространяются только до 80°.

Значенія въ столбцѣ „Дитерици“ списаны съ таблицы Дитерици, однако, всѣ они мною увеличены на 0,002. — Дитерици положили въ основаніе своихъ опредѣленій калорію Бунзена, принимая ее = 1, и далѣе нашли, что калорія Бунзена эквивалентна 4,1925 джоул. и при развиваніи ея въ ледяномъ калориметрѣ, которымъ онъ пользовался, всасываются 15,491 mgr. ртути; но по весьма тщательнымъ измѣреніямъ Барнса²⁾ калорія при +15° = 4,184 джоул., почему отношеніе $\frac{q_0^{+100}}{q_{+15}} = \frac{4,1925}{4,184} = 1,002$, а это значитъ, что значенія, данныя Дитерици, нужно помножить на 1,002 для того, чтобы получить ихъ въ калоріяхъ при +15°. — Подтвержденіемъ могутъ служить еще данныя Бэна³⁾, по которому отношеніе $\frac{q_0^{+100}}{q_{+15}} = 0,9997$ и эквивалентное q_0^{+100} количество ртути равно 15,456 mgr.⁴⁾. Такъ какъ эквивалентное количество

1) Barnes and Cooke, Phys. Rev. XV, 71 (1902).

2) H. T. Barnes, Proc. Roy. Soc. Ser. A. 82 (1909).

3) U. Behn, Annalen d. Phys. [4] 16, 663 (1905).

4) Среднее изъ значеній, данныхъ Шуллеромъ и Варга и Велтеномъ (ср. Бэнь, l. c. 654).

ртути дано Дитерици = 15,491 mgr., то изъ этого снова слѣдуетъ, что значенія Дитерици для средней теплоемкости воды между 0° и t° нужно помножить на 1,002. (Къ этому слѣдуетъ только прибавить, что Дитерици, которому были извѣстны данныя Бэна, пришелъ къ нѣскольکو иному выводу). — Затѣмъ интересно еще отмѣтить, что значеніе теплоемкости воды при 0°, полученное Дитерици графической интерполяціей и примѣненіемъ способа наименьшихъ квадратовъ, совершенно совпадаетъ со значеніемъ Барнса и Кука, найденнымъ экспериментально¹⁾.

Въ столбцѣ „Людинъ“ числа взяты изъ данной Людинымъ (l. c.) таблицы²⁾.

Подъ „Среднее“ помѣщены среднія изъ приведенныхъ данныхъ, причемъ имъ всѣмъ былъ приписанъ одинаковый вѣсъ.

Въ скобкахъ [] заключены значенія, вычисленные изъ формулы:

$$c_0^t = 1,00733 - 0,03708 \left(\frac{t}{100} \right) + 0,05615 \left(\frac{t}{100} \right)^2 - 0,02388 \left(\frac{t}{100} \right)^3, . . \quad (9c)$$

выведенной мною способомъ наименьшихъ квадратовъ, и изъ нея получается формула для истинной теплоемкости воды при t° (t не болѣе +100°):

$$c_t = 1,00733 - 0,0007416t + 0,000016845t^2 - 0,00000009552t^3 . . \quad (9d)$$

Изъ послѣдней формулы для температуры минимума истинной теплоемкости воды вычисляется +29°, и большинство новѣйшихъ авторовъ даетъ для минимума температуры отъ +25° до +35°.

Я полагаю, что значенія средней теплоемкости воды, вычисленные по формулѣ (9c), для t отъ +80° до +100° будутъ точны до ±0,002, ниже +80° — до ±0,001.

Методъ работы съ калориметромъ.

а) Опредѣленіе водяного эквивалента калориметра.

Сперва всегда нужно было устанавливать водяной эквивалентъ калориметра, для чего точно взвѣшенный свинцовый слитокъ или вода въ стеклянномъ сосудикѣ помѣщались въ серебряную оболочку, которая опускалась прямо въ термостатъ или чаще всего еще въ стеклянной трубкѣ (см. рис. 2 и 5).

По прошествіи достаточнаго промежутка времени, въ продолженіи котораго свинецъ или вода могли принимать температуру термостата, и по приготвленіи калориметра къ опыту, на верхній край стеклянной трубки калориметра надѣвалась деревянная соединительная трубка. Затѣмъ открывался

1) Слѣдуетъ только принять во вниманіе, что значеніе, данное Дитерици, мною увеличено на 0,002.

2) Дитерици (l. c. 618) находятъ, что кривая Людина для истинной теплоемкости воды между 0° и 30° лежитъ значительно ниже его кривой. Если же ввести указанную поправку и кромѣ того принять во вниманіе, что Дитерици ошибочно беретъ для сравненія значенія теплоемкости Людина, приведенныя не къ q₁₅, а q₀, то согласованіе получается хорошее.

термостатъ, и изъ него вытаскивалась стеклянная трубка, которая послѣ снятія нижней пробки вставлялась въ деревянную соединительную трубку: наконецъ, снималась и верхняя пробка, придерживавшая нитку, на которой висѣла серебряная оболочка, послѣ чего оболочка со своимъ содержимымъ падала въ калориметръ.

Послѣ введенія поправки на потерю или приобрѣтеніе теплоты калориметромъ во время опыта, пусть подъемъ или пониженіе температуры калориметра $=\Delta G$ (ΔG является разностью показанія гальванометра „98“ въ моментъ паденія тѣла въ калориметръ и конечнаго исправленнаго); разность между начальной температурой, отсчитываемой на гальванометръ „82“, и конечной температурой калориметра пусть $=\Delta T$; водяной эквивалентъ свинцоваго слитка (или воды и стекляннаго сосуда), серебряной оболочки и ваты вмѣстѣ пусть $=w$; тогда

$$w \times \frac{\Delta T}{\Delta G} = W, \quad (10 a)$$

гдѣ W водяной эквивалентъ мѣднаго калориметра.

Водяной эквивалентъ опредѣлялся и вычислялся всегда одинаково.

б) Опредѣленіе теплоемкостей и теплотъ плавленія.

Опыты опредѣленій теплоемкостей и теплотъ плавленія веществъ производились точно такъ же, какъ сейчасъ выше было изложено, а вычисления велись соотвѣтственно тому, опредѣлялись ли теплоемкости или теплоты плавленія по а) или по б).

а) Здѣсь нужно различать случай а), гдѣ опредѣляется теплоемкость вещества, которое во все время опыта остается или жидкимъ или твердымъ, и случай б), гдѣ во время опыта жидкое вещество кристаллизуется, и требуется найти теплоемкость жидкаго вещества.

а) Пусть измѣненіе температуры калориметра $=\Delta G'$ (разность показаній гальванометра „98“, ср. выше) и измѣненіе температуры тѣла, упавшаго въ калориметръ, $=\Delta T'$; тогда водяной эквивалентъ тѣла (ислѣдуемаго вещества, стекляннаго сосуда, серебряной оболочки и ваты вмѣстѣ)

$$= W \times \frac{\Delta G'}{\Delta T'}, \quad (10 b)$$

гдѣ W водяной эквивалентъ калориметра.

Обозначая водяной эквивалентъ стекляннаго сосуда, серебряной оболочки и ваты вмѣстѣ черезъ w_1 , вѣсъ изслѣдуемаго вещества черезъ P и его искомую теплоемкость черезъ c_s , получаемъ:

$$c_s = \left[W \times \frac{\Delta G'}{\Delta T'} - w_1 \right] \frac{1}{P} \quad (10 c)$$

б) Сохранимъ прежнія обозначенія W , $\Delta G'$, w_1 , $\Delta T'$ и P и введемъ новыя для всей теплоты, отданной веществомъ калориметру, Q_s кал., для теплоты плавленія q кал., для температуры плавленія ϑ^0 , для начальной температуры веще-

ства T_s^0 и для конечной t_s^0 ($T_s^0 - t_s^0$ по прежнему обозначенію равняется $\Delta T'$), для теплоемкостей жидкаго вещества c'_s между T_s^0 и ϑ^0 и твердаго c''_s между ϑ^0 и t_s^0 . Тогда

$$Q_s = W \times \Delta G' - w_1 \times \Delta T' \quad (10 d)$$

и

$$c'_s = \left[\frac{Q_s}{P} - q - (\vartheta - t_s) c''_s \right] \frac{1}{T_s - \vartheta} \quad (10 e)$$

б) Здѣсь приходится отличать случай а), гдѣ теплота плавленія опредѣляется безъ переохлажденія расплава вещества ($\vartheta^0 < T_s^0$), отъ случая б), гдѣ опредѣляется теплота плавленія переохлажденнаго жидкаго вещества ($\vartheta^0 > T_s^0$).

а) Сохранимъ прежнія обозначенія, которые входятъ въ формулы (10 d) и (10 e). Для теплоты плавленія получимъ:

$$q = \frac{Q_s}{P} - \left[(T_s - \vartheta) c'_s + (\vartheta - t_s) c''_s \right] \quad (10 f)$$

б) Тутъ введемъ новыя обозначенія: $c''_{T_s - t_s}$ для теплоемкости твердаго вещества между температурами T_s^0 и t_s^0 , $c'_{\vartheta - T_s}$ для теплоемкости жидкаго вещества между ϑ^0 и T_s^0 и $c''_{\vartheta - T_s}$ для теплоемкости твердаго вещества между ϑ^0 и T_s^0 . Тогда

$$q = \frac{Q_s}{P} - \Delta T' \times c''_{T_s - t_s} + (\vartheta - T_s) (c'_{\vartheta - T_s} - c''_{\vartheta - T_s}) \quad (10 g)$$

Два полныхъ примѣра калориметрическихъ опытовъ.

1. Опредѣленіе средней теплоемкости переохлажденнаго жидкаго орто-дихлорбензола между $-36,6^0$ и $-1,6^0$ и вычисленіе ея по формулѣ (10 c).

Вещество, запаянное въ стеклянномъ сосудикѣ № 2, находилось въ серебряной оболочкѣ № 1, и охлажденіе его производилось кріогидратомъ K_2CO_3 (ср. Описаніе термостатовъ, В) и продолжалось около $1\frac{1}{2}$ часа. — Калориметрическій аппаратъ стоялъ въ тающемъ льду, и начальная температура калориметра была немного ниже 0^0 .

Въ продолженіи десяти минутъ производились отсчеты показаній гальванометра „98“, какъ указано въ нижеслѣдующей таблицѣ, и одновременно производились отсчеты показаній гальванометра „82“.

Т а б л и ц а VI.

Время	Дѣленія гальван. „98“	Дѣленія гальван. „82“
1 ³⁵	0,0036	1,105
1 ³⁸	0,0036	1,104
1 ⁴¹	0,0036	1,104
1 ⁴⁴	0,0036	1,104
1 ⁴⁵	0,0036	

Какъ видно изъ приведенной таблицы, температурный ходъ калориметра не былъ замѣтенъ, т. е., на самомъ дѣлѣ, онъ былъ малъ, что не удивительно, такъ какъ температура калориметра равнялась всего $-0,08^{\circ}$, отсчеты же показаній гальванометра „98“ дѣлались только съ точностью до $\pm 0,001$ дѣл. или $\pm 0,002^{\circ}$. — Охлаждаемое вещество также не измѣнило своей температуры въ продолженіи девяти минутъ, такъ какъ и здѣсь отсчеты показаній гальванометра „82“ производились съ точностью до $\pm 0,001$ дѣл. или $\pm 0,03^{\circ}$.

Спусти 30 сек. послѣ послѣдняго отсчета (1 ч. 45 м.) я снялъ резиновую пробку со стеклянной трубки калориметрическаго аппарата и надѣлъ на конецъ ея деревянную соединительную трубку; затѣмъ за нѣсколько сек. до 1 ч. 46 м. открылъ охлаждающую камеру, вытасилъ толстую стеклянную трубку и по снятіи нижней пробки вставилъ ее въ деревянную соединительную трубку и снялъ верхнюю пробку: серебряный сосудикъ упалъ въ калориметръ, и одновременно со стукомъ сосудика о дно калориметра послышался электрическій звонокъ отъ часовъ, который показывалъ мнѣ минуты.

Продолженіе таблицы VI.

Время	Дѣл. гальван. „98“	Время	Дѣл. гальван. „98“	Время	Дѣл. гальван. „98“
1 ⁴⁶	— 1)		0,699		0,668
	0,390		97	2 ²⁰	67
	0,562	2 ⁰⁵	96		64
	0,644		93		63
1 ⁵⁰	0,685		91		61
	0,703		89		60
	0,713		86	2 ²⁵	58
	17	2 ¹⁰	84		56
	16		82		55
1 ⁵⁵	15		80		54
	14		79		51
	11		77	2 ³⁰	49
	09	2 ¹⁵	76		46
	06		75		44
2 ⁰⁰	03		73		43
	02		70		41
	00				

По окончаніи отсчетовъ каждый разъ контролировались нулевые точки гальванометровъ.

Какъ видно изъ таблицы, нѣсколько трудно судить о томъ, постояненъ ли температурный ходъ калориметра во время конечнаго періода, такъ какъ ошибки ежеминутныхъ отсчетовъ слишкомъ значительны. Разсматривая же отсчеты черезъ каждыя пять минутъ, мы можемъ убѣдиться въ томъ, что нѣкоторое постоянство наступило: разность между отсчетами 2³⁴ и 2²⁹ = $-0,010$, — 2²⁹ и 2²⁴ = $-0,009$, — 2²⁴ и 2¹⁹ = $-0,008$, — 2¹⁹ и 2¹⁴ = $-0,009$.

1) Въ моментъ паденія тѣла въ калориметръ не было сдѣлано отсчета.

Для того, чтобы по возможности точнѣе получить скорость охлажденія или нагрѣванія калориметра въ одну минуту, я вообще предполагалъ въ послѣдніе 20 минутъ конечнаго періода температурный ходъ калориметра уже вполне постояннымъ. Въмѣсто того, чтобы брать теперь два отстоящихъ другъ отъ друга на десять минутъ наблюденія и раздѣлить разность между ними на десять, какъ это обыкновенно дѣлается при калориметрическихъ наблюденіяхъ, я воспользовался двадцатью наблюденіями, изъ которыхъ по два отстояли другъ отъ друга на десять минутъ, такъ что получалось послѣдовательно десять разностей, и, раздѣливъ ихъ сумму на сто, я получалъ скорость охлажденія или нагрѣванія въ одну минуту. Очевидно, что скорость охлажденія и нагрѣванія калориметра во время конечнаго періода калориметрическаго опыта опредѣляется такимъ образомъ значительно точнѣе.

Въ нашемъ примѣрѣ десять разностей выразились такими числами: 0,019 (начнемъ съ разности между отсчетами 2²⁴ и 2³⁴); 0,018; 0,019; 0,018; 0,018; 0,017; 0,016; 0,018; 0,019; 0,018, сумма которыхъ, раздѣленная на сто, = 0,00180 — скорости нагрѣванія калориметра въ одну минуту, и, примѣняя теорію вѣроятности, можно утверждать, что скорость нагрѣванія опредѣлена съ точностью до $\pm 0,00003$, т. е. $1\frac{2}{3}\%$.

Такъ какъ отсчетъ показанія гальванометра могъ быть сдѣланъ рѣзче всего, когда край стрѣлки гальванометра совпадалъ съ краемъ или былъ близокъ отъ края черточки дѣленія шкалы, то для экстраполяціи до момента паденія тѣла въ калориметръ всегда выбиралось именно такое наблюденіе, которое приходилось близко или на чертѣ дѣленія шкалы гальванометра.

Въ нашемъ примѣрѣ для экстраполяціи лучше всего взять отсчетъ 0,660, но обыкновенно наблюденія, которыя брались для начала экстраполяціи, находились около пятнадцатаго наблюденія, считая отъ конца. Для того, чтобы получить въ дѣленіяхъ шкалы гальванометра исправленную конечную температуру калориметра въ моментъ паденія въ него тѣла, нужно прибавить къ 0,660 дѣл. еще 0,00180 дѣл. $\times 38 = 0,0684$ дѣл. и, такъ какъ поправки я округлялъ всегда до 0,0005 дѣл., то конечная температура = 0,7285 дѣл. или $-1,62^{\circ}$ (см. форм. 3).

Такъ какъ въ моментъ паденія тѣла въ калориметръ послѣдній имѣлъ температуру 0,036 дѣл., то все пониженіе температуры калориметра: $\Delta G' = 0,6925$ дѣл.

Отсчетъ гальванометра „82“, которымъ измѣрялась температура изслѣдуемаго вещества, равнялся 1,104 дѣл. или $-36,59^{\circ}$, почему повышеніе температуры изслѣдуемаго вещества: $\Delta T' = 34,97^{\circ}$.

Водяной эквивалентъ калориметра W былъ извѣстенъ, и $\log W = 1,9769$.

Поэтому $\log$ водяного эквивалента тѣла, введеннаго въ калориметръ, равнялся:

$$\log W + \log \Delta G' - \log \Delta T' = 0,2736$$

и Num его:

$$W \times \frac{\Delta G'}{\Delta T'} = 1,8774 \text{ (см. форм. 10 b).}$$

Для вычисленія теплоемкости вещества нужно теперь еще знать величину w, — водяного эквивалента стекляннаго сосудика, серебряной оболочки и

ваты вмѣстѣ. Стекла было 1,845 гр., и теплоемкость его между $-36,6^{\circ}$ и $-1,6^{\circ}$ равнялась 0,1718 (см. форм. 6 b), слѣд., водян. эквивалентъ его $= 0,3170$ кал.; серебряный сосудикъ вѣсилъ 2,828 гр., и теплоемкость Ag равнялась 0,0551 (см. форм. 7), слѣд., водян. эквивалентъ его $= 0,1559$ кал.; водяной эквивалентъ ваты $= 0,0115$ кал. Сумма этихъ трехъ водяныхъ эквивалентовъ: $w_1 = 0,4844$. — Наконецъ, вѣсъ изслѣдуемаго вещества: $P = 5,225$ гр.

По форм. (10 c) можно теперь вычислить теплоемкость жидкаго ортоди-хлорбензола между $-36,6^{\circ}$ и $-1,6^{\circ}$:

$$c_s = [1,8774 - 0,4844] \times \frac{1}{5,225} = 0,26658^1)$$

2. Определеніе теплоты кристаллизаціи изъ расплава (плавленія) ортоди-хлорбензола и вычисленіе ея по форм. (10 g).

Калориметрический аппаратъ стоялъ въ смѣси твердой CO_2 и абсолютнаго спирта. Температура калориметра была нѣсколько выше температуры твердой CO_2 .

Жидкое вещество, запаянное въ стеклянномъ сосудикѣ № 2, находилось въ серебряной оболочкѣ № 2. Охлажденіе производилось криогидратомъ K_2CO_3 (ср. „Описаніе термостатовъ“, В) и продолжалось около $1\frac{1}{2}$ часа.

Въ продолженіи десяти минутъ производились отсчеты показаній гальванометра „98“ и одновременно — гальванометра „82“.

Т а б л и ц а VII.

Время	Дѣленія гальван. „98“	Дѣленія гальван. „82“
6 ⁴⁸	0,122	1,092
6 ⁵¹	0,121	1,092
6 ⁵⁴	0,121	1,092
6 ⁵⁷	0,120	1,092
6 ⁵⁸	0,120	

Здѣсь наблюдается нѣкоторый температурный ходъ калориметра, правда довольно малый благодаря незначительной разности температуръ кольца и калориметра: $0,120$ дѣл. $= 0,347^{\circ}$ ²⁾.

Вещество не измѣнило своей температуры въ продолженіи 9 минутъ.

1) Вообще во всѣхъ вычисленияхъ, гдѣ точность четырехзначныхъ логарифмовъ была достаточна, я пользовался ими. Только въ рѣдкихъ случаяхъ приходилось прибѣгать къ пятизначнымъ логарифмамъ.

Въ тѣхъ случаяхъ, въ которыхъ достаточна была точность трехзначныхъ логарифмовъ, я пользовался счетною линейкою прибл. въ $\frac{1}{2}$ метра длины. Произведенія и частныя двухъ чиселъ вычислялись съ ея помощью съ точностью около 0,05%.

2) Начальная температура калориметра была на $0,347^{\circ}$ выше температуры смѣси твердой CO_2 съ абсолютнымъ спиртомъ.

Время	Дѣл. гальван. „98“	Время	Дѣл. гальван. „98“	Время	Дѣл. гальван. „98“
6 ⁵⁹	—		1,567		1,513
7 ⁰⁰	0,640	7 ²⁰	64	7 ⁴⁰	10
	0,980		61		06
	1,220		59		03
	1,390		56		01
	1,488		54		99
7 ⁰⁵	1,540	7 ²⁵	50	7 ⁴⁵	96
	70		46		95
	80		43		93
	86		41		90
	90		39		88
7 ¹⁰	88	7 ³⁰	36	7 ⁵⁰	86
	86		33		83
	84		30		81
	82		27		79
	81		24		77
7 ¹⁵	79	7 ³⁵	22	7 ⁵⁵	75
	77		20		73
	74		17		70
	70		15		

Тутъ же приходится отмѣтить, что въ данномъ примѣрѣ температурный ходъ калориметра въ конечномъ періодѣ одинъ изъ самыхъ неравномерныхъ, наблюдавшихся за все время моей работы.

Пользуясь первымъ и вторымъ указаніями, данными въ первомъ примѣрѣ, получимъ для скорости охлажденія калориметра въ одну минуту $0,00229$ съ точностью $\pm 0,00004$ и для конечной исправленной температуры калориметра (въ сущности разности температуръ мѣднаго кольца и калориметра): $1,503 + 0,00229 \times 43 = 1,6015$ дѣл. $= 4,382^{\circ}$. Разность температуръ калориметра и мѣднаго кольца въ моментъ паденія въ него тѣла равнялась $0,347^{\circ}$, почему повышеніе температуры калориметра $= 4,382^{\circ} - 0,347^{\circ} = 4,035^{\circ}$.

Барометръ былъ отсчитанъ въ началѣ и въ концѣ опыта, и показанія его разнились на 0,3 мм. при точности отсчетовъ въ $\pm 0,1$ мм., почему можно было полагать, что мѣдное кольцо не измѣняло своей температуры во время опыта. (Разность температуръ твердой CO_2 въ началѣ и въ концѣ опыта соответствовала бы $0,006^{\circ}$: ср. главу о вѣвѣркѣ термоэлементовъ калориметра при температурахъ около -78°). Температура твердой CO_2 , соответствовавшая наблюденному давленію атмосферы, $= -78,28^{\circ}$; слѣд., конечная температура калориметра $= -78,28^{\circ} + 4,38^{\circ} = -73,90^{\circ}$.

Первоначальная температура тѣла $= 1,092$ дѣл. гальванометра „82“ или $-36,17^{\circ}$; слѣд., тѣло испытало пониженіе температуры въ $-36,17^{\circ} + 73,90^{\circ} = 37,73^{\circ}$.

Водяной эквивалентъ калориметра былъ определенъ совершенно аналогично прежнему, и $\text{Log } W = 1,5870$.

Вычисленіе q производится теперь слѣдующимъ образомъ.

Сперва вычислимъ Q_s по форм. (10 d):

$\log W + \log \Delta G'$ (въ градусахъ) = 2,1929, и $W \times \Delta G' = 155,96$ кал.

Водяной эквивалентъ стекляннаго сосуда = $1,845 \times 0,1560 = 0,2878$ кал.,

„ „ серебрянаго сосуда и ваты . . . = 0,1605 „
 $w_1 = 0,4483$ кал.,

откуда $w_1 \times \Delta T' = 0,4483 \times 37,73 = 16,91$ кал.

$$Q_s = 155,96 - 16,91 = 139,05 \text{ кал.}$$

Далѣе вычисленіе q производится уже по форм. (10 g):

$c''_{T_s - t_s} = 0,1822$, разность $c'_{\theta - T_s} - c''_{\theta - T_s} = 0,0604$, $\theta = -17,5^\circ$ и $P = 5,225$ гр.

$$q = \frac{139,05}{5,225} - 37,73 \times 0,1822 + 18,67 \times 0,0604 = \underline{20,87} \text{ кал.}$$

Поправки.

а) Поправки, необходимыя вслѣдствіе развивавшейся отъ удара теплоты.

Отъ удара тѣла при паденіи въ случаѣ опредѣленія водяного эквивалента калориметра и въ случаѣ изслѣдованія теплоемкости или теплоты плавленія вещества въ калориметрѣ развиваются различныя количества теплоты. Найдемъ теперь поправки, которыя поэтому нужно ввести при вычисленіи теплоемкостей и теплотъ плавленія по форм. (10 с), (10 е), (10 f) и (10 g).

1. Поправка при вычисленіи теплоемкости по форм. (10 с). — Будемъ придерживаться обозначеній при выводѣ формулы для вычисленія теплоемкости и прибавимъ только q для обозначенія числа калорій, развиваемыхъ вслѣдствіе механической работы удара тѣла въ случаѣ опредѣленія водяного эквивалента, и q' — въ случаѣ опредѣленія теплоемкости.

Въ первомъ случаѣ вводится въ калориметръ всего теплоты въ калоріяхъ: $w \times \Delta T + q$, причемъ температура калориметра измѣняется на ΔG .

Во второмъ случаѣ вводится въ калориметръ всего теплоты въ калоріяхъ: $(w_1 + c_s P) \Delta T' + q'$, причемъ температура калориметра измѣняется на $\Delta G'$.

Раздѣливъ оба выраженія соотвѣтственно на ΔG и $\Delta G'$, мы можемъ ихъ приравнять:

$$\frac{w \times \Delta T + q}{\Delta G} = \frac{(w_1 + c_s P) \Delta T' + q'}{\Delta G'}.$$

Если здѣсь положить $q = q' = 0$, то получится форм. (10 с):

$$c_s = [W \times \frac{\Delta G'}{\Delta T'} - w_1] \frac{1}{P},$$

которая разнится отъ c_s , вычисленнаго изъ верхняго равенства, на поправку, которую нужно ввести:

$$\Delta c_s = \frac{1}{P \times \Delta T'} \left(q \times \frac{\Delta G'}{\Delta G} - q' \right) \quad (11 \text{ а})$$

Для примѣра вычислимъ поправку къ теплоемкости о — $C_6H_4Cl_2$ (см. стр. 39).

Высота паденія постоянно равнялась прил. 50 см., почему теплота отъ

удара была равна $\frac{50 \times m}{42700}$ кал., гдѣ m — масса падающаго тѣла.

Тогда

$$c_s (\text{исправл.}) = c_s (\text{найд.}) - \frac{50}{42700 \times 5,2 \times 35} \left(64,8 \times \frac{0,69}{0,73} - 9,9 \right)^1 = 0,26658 - 0,00033 = 0,26625.$$

Въ данномъ примѣрѣ c_s (исправл.) меньше c_s , раньше нами найденнаго, на $0,12\%$.

2. Поправка при вычисленіи теплоты плавленія по форм. (10 f).

При опредѣленіи водяного эквивалента мы вводимъ въ калориметръ теплоты въ калоріяхъ:

$w \times \Delta T + q$, причемъ температура калориметра измѣняется на ΔG .

Введеніемъ тѣла, заключающаго въ себѣ испытуемое вещество, мы сообщаемъ калориметру всего теплоты въ калоріяхъ:

$(Q_s + w_1 \times \Delta T') + q'$, причемъ температура калориметра измѣняется на $\Delta G'$.

Раздѣливъ оба выраженія соотвѣтственно на ΔG и $\Delta G'$ и приравнивъ ихъ, получимъ для Q_s :

$$Q_s = \frac{w \times \Delta T}{\Delta G} \times \Delta G' + \left(\frac{q}{\Delta G} \times \Delta G' - q' \right) - w_1 \times \Delta T'$$

или

$$Q_s = W \times \Delta G' - w_1 \times \Delta T' + \left(q \times \frac{\Delta G'}{\Delta G} - q' \right).$$

А теперь мы сразу можемъ написать поправку для q (ср. форм. 10 d и 10 f):

$$\Delta q = \frac{1}{P} \left(q \times \frac{\Delta G'}{\Delta G} - q' \right) \quad (11 \text{ б})$$

3. Далѣе уже просто вывести поправку для c_s' (теплоемкости жидкаго вещества, которое во время опыта кристаллизуется) (см. форм. 10 е):

$$\Delta c_s' = \frac{1}{P (T_s - \theta)} \left(q \times \frac{\Delta G'}{\Delta G} - q' \right) \quad (11 \text{ в})$$

4. Также просто вывести поправку для q переохлажденнаго вещества (см. форм. 10 g):

$$\Delta q = \frac{1}{P} \left(q \times \frac{\Delta G'}{\Delta G} - q' \right) \quad (11 \text{ д})$$

Формулы (11 б) и (11 д), очевидно, тождественны.

1) Въсѣ свинца, служившаго для опредѣленія водяного эквивалента, равнялся 61,9 гр. и серебряной оболочки — 2,9 гр., всего 64,8 гр.; $\Delta G = 0,73$ дѣл., $\Delta G' = 0,69$ дѣл.; $\Delta T' = 35^\circ$. — Въсѣ вещества былъ 5,2 гр., — стекляннаго сосуда 1,8 гр. и — серебряной оболочки 2,9 гр., всего 9,9 гр. — Массы можно здѣсь приравнять вѣсамъ.

Такъ какъ отношеніе $\frac{\Delta G'}{\Delta G}$ обыкновенно въ моихъ опытахъ мало отличалось отъ 1, то наибольшее вліяніе оказываютъ массы падающихъ тѣлъ (см. форм. (11а) и вычисленный примѣръ). Поправка бывала иногда значительной, когда водяной эквивалентъ опредѣлялся съ помощью свинца, и весьма малой, когда примѣнялась вода. Но въ послѣднемъ случаѣ приходилось ввести другую поправку на скрытую теплоту испаренія воды.

б) Поправки, необходимыя вслѣдствіе скрытой теплоты испаренія воды.

Вслѣдствіе того, что стеклянные сосудики въ большинствѣ случаевъ не были совершенно наполнены жидкой водой, а часть сосудиковъ была наполнена парами воды, которые конденсировались при охлажденіи, въ калориметръ вводилось теплоты больше, нежели принималось въ расчетъ для вычисленія водяного эквивалента (при условіи, чтобы вся вода находилась въ сосудикахъ въ жидкомъ видѣ).

Вычисленіе поправокъ тутъ уже такъ просто, что я ограничусь только приведеніемъ поправки къ W (см. форм. 10а). — Обозначимъ черезъ 1 кал. то количество теплоты, которое развивалось при сгущеніи паровъ воды въ стеклянномъ сосудикѣ и могло быть вычислено мною на основаніи измѣренія занятаго паромъ объема, вѣсового количества воды, находящагося при данной температурѣ въ измѣренномъ объемѣ, и скрытой теплоты испаренія для той же температуры. Послѣднія данныя были взяты мною изъ таблицъ справочной книги Ландольта и Бёрнштейна.

Въ калориметръ вводится теплоты при паденіи сосудика съ водой (не будемъ обращать вниманія на теплоту отъ удара, такъ какъ въ томъ случаѣ, если изслѣдуются сравнительно легкія органическія вещества, разность $q \times \frac{\Delta G'}{\Delta G} - q'$ мала) въ калоріяхъ: $w \times \Delta T + 1$, и водяной эквивалентъ калориметра: $W = \frac{w \times \Delta T + 1}{\Delta G}$.

Отсюда поправка для водяного эквивалента калориметра, ср. форм. (10а):

$$\Delta W = \frac{1}{\Delta G} \quad \dots \quad (12)$$

Точность измѣреній.

Мы ознакомились въ предыдущихъ главахъ съ методомъ работы съ калориметромъ, съ примѣрами вычисленій и поправками къ нимъ. Спрашивается, съ какой точностью могутъ быть выполнены измѣренія. Отвѣчая на этотъ вопросъ, опять нужно будетъ различать тѣ четыре случая, о которыхъ упоминалось въ главѣ „Опредѣленіе теплоемкостей и теплотъ плавленія“. Однако, я здѣсь хочу вывести формулу для вычисленія среднихъ ошибокъ только для перваго случая, а для другихъ это тогда уже достаточно просто.

Обозначимъ теплоемкости свинца, серебра, ваты, стекла и изслѣдуемаго

вещества черезъ c', c'', c''', c'''' , C ; вѣсъ свинца черезъ p' , серебра — p'' и p''' , ваты — p'''' и p'''' , стекла — p'''' , вещества — P ; разности между температурами нагреванія или охлажденія и конечными исправленными температурами калориметра для „нормального“¹⁾ и изслѣдуемаго веществъ соответственно $\Delta T'$ и $\Delta T''$; измѣненія температуръ калориметра отъ введенія въ него „нормального“ и изслѣдуемаго веществъ соответственно $\Delta t'$ и $\Delta t''$.

Вѣса p и P могутъ быть опредѣлены съ такой точностью, что погрѣшности взвѣшиваній только ничтожно повліяютъ на среднюю ошибку результата. То же самое можно сказать относительно поправокъ на теплоту отъ удара и испаренія воды.

Выведемъ теперь частныя производныя C по различнымъ c , ΔT и Δt , пользуясь формулой:

$$C = \frac{(c'p' + c''p'' + c'''p''') \Delta T' \Delta t''}{\Delta t' P \Delta T''} - \frac{c''p'' + c'''p''' + c''''p''''}{P}, \text{ ср. форм. (10с) } \quad (13)$$

$$1) \frac{\partial C}{\partial c'} = p' \times \frac{1}{P} \times \frac{\Delta T'}{\Delta t'} \times \frac{\Delta t''}{\Delta T''} = a$$

$$2) \frac{\partial C}{\partial c''} = p'' \times \frac{1}{P} \times \frac{\Delta T'}{\Delta t'} \times \frac{\Delta t''}{\Delta T''} - p'' \times \frac{1}{P} = b$$

$$3) \frac{\partial C}{\partial c'''} = p''' \times \frac{1}{P} \times \frac{\Delta T'}{\Delta t'} \times \frac{\Delta t''}{\Delta T''} - p''' \times \frac{1}{P} = c$$

$$4) \frac{\partial C}{\partial c''''} = -p'''' \times \frac{1}{P} = d$$

$$5) \frac{\partial C}{\partial (\Delta T')} = \frac{1}{\Delta t'} \times \frac{1}{P} \times \frac{\Delta t''}{\Delta T''} \times w^2 = e$$

$$6) \frac{\partial C}{\partial (\Delta T'')} = \frac{1}{\Delta T''} \times \frac{1}{P} \times \frac{\Delta T'}{\Delta t'} \times w = f$$

$$7) \frac{\partial C}{\partial (\Delta t')} = -\frac{1}{\Delta T''} \times \frac{1}{P} \times \frac{\Delta T'}{\Delta t'} \times \frac{\Delta t''}{\Delta T''} \times w = g$$

$$8) \frac{\partial C}{\partial (\Delta t'')} = -\frac{1}{\Delta t'} \times \frac{1}{P} \times \frac{\Delta T'}{\Delta t'} \times \frac{\Delta t''}{\Delta T''} \times w = h$$

Средняя ошибка результата опредѣленія C выразится такъ:

$$dC = \sqrt{a^2 (dc')^2 + b^2 (dc'')^2 + c^2 (dc''')^2 + d^2 (dc''')^2 + e^2 (d(\Delta T'))^2 + f^2 (d(\Delta T''))^2 + g^2 (d(\Delta t'))^2 + h^2 (d(\Delta t''))^2} \quad (14)$$

1) „Нормальнымъ“ будемъ называть вещество, служащее для опредѣленія водяного эквивалента калориметра.

2) $w = c'p' + c''p'' + c'''p'''$.

Здѣсь нужно прибавить, что каждое слагаемое, начиная отъ пятого, подъ знакомъ корня слѣдуетъ раздѣлить на число соответственныхъ наблюдений ΔT и Δt .

dc' , dc'' , dc''' , dc'''' суть среднія ошибки теплоемкостей свинца, серебра, ваты и стекла: dc' выше 0° можно принять равнымъ $\pm 0,00006$, ниже 0° — равнымъ $\pm 0,00011$, dc'' — равнымъ $\pm 0,0003$, dc''' — равнымъ $\pm 0,02$, dc'''' — равнымъ $\pm 0,0008$.

$d(\Delta T')$ и $d(\Delta T'')$ суть среднія ошибки разностей наблюденныхъ температуръ, и вообще слѣдовало бы принимать во вниманіе погрѣшности наблюдений отдѣльныхъ температуръ; но, такъ какъ погрѣшность наблюдений температуръ калориметра очень мала въ сравненіи съ той наблюдений температуръ нагреванія или охлажденія тѣла, то можно ограничиться одной погрѣшностью ΔT . При температурахъ отъ 0° до $+40^\circ$ ошибки отсчетовъ показаній гальванометра „82“ равнялись приблизительно $\pm 0,03^\circ$, отъ $+45^\circ$ до $+70^\circ$ — $\pm 0,05^\circ$, отъ $+80^\circ$ до $+135^\circ$ — $\pm 0,07^\circ$, отъ 0° до -40° — $\pm 0,03^\circ$, около -78° — $\pm 0,05^\circ$.

Далѣе, Δt равно послѣднему отсчету гальванометра, отъ котораго ведется прямолинейная экстраполяция, + поправка на потерю теплоты во время главнаго періода и — отсчетъ гальванометра въ моментъ паденія тѣла въ калориметръ, но и здѣсь я не вывелъ среднихъ ошибокъ отдѣльныхъ величинъ. При этомъ я руководствовался приблизительно слѣдующими соображеніями: для перваго изъ названныхъ отсчетовъ я допускалъ точность до $\pm 0,001$ дѣл., для послѣдняго она также приблизительно $\pm 0,001$ дѣл., а для поправки на потерю теплоты точность была различной — отъ $\pm 0,0015$ до $\pm 0,003$ дѣл., почему ошибки $d(\Delta t)$ я принималъ равными отъ $\pm 0,002$ до $\pm 0,0035$ (согласно теоріи вѣроятности). И здѣсь, какъ видно, рѣшающее значеніе имѣетъ наибольшая погрѣшность наблюдений.

П р и м ѣ р ы.

Для примѣра вычислимъ среднюю ошибку теплоемкости ортодихлорбензола между $-36,6^\circ$ и $-1,6^\circ$ (см. стр. 39)¹⁾.

$$1) \frac{\partial C}{\partial c'} = 61,9 \times \frac{1}{5,2} \times \frac{34,2}{0,74} \times \frac{0,69}{35,0} = a.$$

$$2) \frac{\partial C}{\partial c''} = 2,83 \times \frac{1}{5,2} \times \frac{34,2}{0,74} \times \frac{0,69}{35,0} - 2,83 \times \frac{1}{5,2} = 2,83 \times \frac{1}{5,2} \left(\frac{34,2}{0,74} \times \frac{0,69}{35} - 1 \right) = b$$

$$3) \frac{\partial C}{\partial c'''} = 0,036 \times \frac{1}{5,2} \times \frac{34,2}{0,74} \times \frac{0,69}{35,0} - 0,036 \times \frac{1}{5,2} = 0,036 \times \frac{1}{5,2} \left(\frac{34,2}{0,74} \times \frac{0,69}{35} - 1 \right) = c$$

$$4) \frac{\partial C}{\partial c''''} = -1,85 \times \frac{1}{5,2} = d$$

$$5) \frac{\partial C}{\partial (\Delta T')} = \frac{1}{0,74} \times \frac{1}{5,2} \times \frac{0,69}{35,0} \times 2,04 = e$$

1) Положимъ: $p' = 61,9$ гр., $p'' = p = 2,83$ гр., $p''' = p_{,,,} = 0,036$ гр., $p_{,,,,} = 1,85$, $P = 5,2$ гр.; $\Delta T' = 34,2^\circ$, $\Delta T'' = 35,0^\circ$, $\Delta t' = 0,74$ дѣл., $\Delta t'' = 0,69$ дѣл.; $w = 2,04$ кал.

$$6) \frac{\partial C}{\partial (\Delta t')} = \frac{1}{35,0} \times \frac{1}{5,2} \times \frac{34,2}{0,74} \times 2,04 = f$$

$$7) \frac{\partial C}{\partial (\Delta T'')} = -\frac{1}{35,0} \times \frac{1}{5,2} \times \frac{34,2}{0,74} \times \frac{0,69}{35,0} \times 2,04 = g$$

$$8) \frac{\partial C}{\partial (\Delta t'')} = -\frac{1}{0,74} \times \frac{1}{5,2} \times \frac{34,2}{0,74} \times \frac{0,69}{35,0} \times 2,04 = h$$

Вставимъ теперь въ форм. (14) численные значенія для $a, b, \dots$, помножимъ ихъ соответственно на $dc', dc'', \dots$ ¹⁾, произведенія возвысимъ въ квадратъ и сложимъ, тогда для dC найдемъ:

$$dC = \sqrt{(0,00112)^2 + (0,00002)^2 + (0,00001)^2 + (0,00003)^2 + (0,00031)^2 + (0,00104)^2 + (0,00031)^2 + (0,00097)^2}.$$

Изъ полученнаго для dC выраженія видно, что второе, третье и четвертое слагаемые представляютъ настолько малые числа въ сравненіи съ остальными, что ихъ можно отбросить и $\frac{\partial C}{\partial c''} dc'', \frac{\partial C}{\partial c'''} dc'''$ и $\frac{\partial C}{\partial c''''} dc''''$ вообще можно пренебречь. Далѣе, чтобы сократить вычисления, можно вообще безъ ощутительной ошибки принять, что пятое слагаемое равно седьмому и шестое — восьмому, или

$$\frac{\partial C}{\partial (\Delta T')} d(\Delta T') = \frac{\partial C}{\partial (\Delta T'')} d(\Delta T'') \text{ и } \frac{\partial C}{\partial (\Delta t')} d(\Delta t') = \frac{\partial C}{\partial (\Delta t'')} d(\Delta t'').$$

Такимъ образомъ найдемъ: $dC = \pm 0,0019$.

Итакъ, средняя теплоемкость жидкаго ортодихлорбензола между $-36,6^\circ$ и $-1,6^\circ$ будетъ равна $0,2663 \pm 0,0019$, если ограничиться единичными опредѣленіями водяного эквивалента калориметра и теплоемкости вещества.

Нѣкоторыя замѣчанія, касающіяся успѣшнаго выполненія работъ съ мѣдными калориметромъ.

а) Выборъ веществъ, могущихъ служить для опредѣленія водяного эквивалента калориметра.

Прежде всего нужно удачно выбрать „нормальное“ вещество, съ помощью котораго опредѣляется водяной эквивалентъ калориметра, причемъ важными факторами являются точность, съ которой извѣстна теплоемкость, и величина водяного эквивалента „нормальнаго“ вещества.

Изъ твердыхъ веществъ однимъ изъ самыхъ чистыхъ, имѣющихся въ продажѣ сравнительно дешево, притомъ съ хорошо изученною и сравнительно

1) Положимъ: $dc' = \pm 0,00011$, $dc'' = \pm 0,0003$, $dc''' = \pm 0,02$, $dc'''' = \pm 0,0008$; $d(\Delta T') = d(\Delta T'') = \pm 0,03^\circ$, $d(\Delta t') = d(\Delta t'') = \pm 0,002$ дѣл.

мало измѣняющеюся съ температурою теплоемкостью, является свинецъ, и было бы очень желательно, чтобы его теплоемкость была еще изучена при болѣе высокихъ температурахъ и при температурахъ ниже 0° съ точностью, приближающейся къ той, съ которой она сейчасъ извѣстна между 0° и $+100^{\circ}$.

Изъ жидкихъ веществъ вода обладаетъ очень хорошо извѣстной теплоемкостью между 0° и $+100^{\circ}$ и легко можетъ быть получена въ достаточно чистомъ видѣ; но для опредѣленія водяного эквивалента калориметра ниже 0° , водой пользоваться нельзя. Однако, и выше нуля пользование водой имѣетъ преимущество передъ пользованіемъ свинцомъ только въ тѣхъ случаяхъ, когда температура воды, которая вводится въ калориметръ, не превышаетъ 70° — 80° , что я хочу пояснить слѣдующимъ.

Въ моихъ изслѣдованіяхъ теплоемкостей твердыхъ и жидкихъ тѣлъ при температурахъ выше 0° водяной эквивалентъ „нормальнаго“ вещества равнялся приблизительно 1,9 кал. Воды нужно было въ такомъ случаѣ взять около 1,9 гр., а вѣсъ свинцоваго слитка, который имѣлъ водяной эквивалентъ около 1,9 кал., равнялся приблизительно 62 гр.

Обратимся теперь къ $\frac{\partial C}{\partial c'}$, выведенной изъ форм. (13), и къ произведенію

$\frac{\partial C}{\partial c'} dc'$ и положимъ для упрощенія $\frac{\Delta T'}{\Delta t'} \times \frac{\Delta t''}{\Delta T''} = 1$, къ которой это произведение

отношеній обыкновенно приближалось, тогда

$$\frac{\partial C}{\partial c'} = \frac{p'}{P} \text{ и } \frac{\partial C}{\partial c'} dc' = \frac{p'}{P} dc'.$$

Какъ мною было указано въ главахъ о теплоемкостяхъ свинца и воды, можно считать среднюю теплоемкость свинца между 0° и 100° извѣстной съ точностью до $\pm 0,00006$, а среднюю теплоемкость воды между 0° и 80° до 100° — извѣстной съ точностью до $\pm 0,002$. Въ случаѣ свинца будемъ поэтому имѣть:

$$\frac{\partial C}{\partial c'} dc' = \frac{p'}{P} \times dc' = \frac{62 \times 0,00006}{P} = \frac{0,0037}{P},$$

и въ случаѣ воды:

$$\frac{\partial C}{\partial c'} dc' = \frac{p'}{P} \times dc' = \frac{1,9 \times 0,002}{P} = \frac{0,0038}{P}.$$

Мы видимъ, что для $\frac{\partial C}{\partial c'} dc'$ получаются практически равныя числа; но

картина измѣняется, если брать воду съ температурой $< 80^{\circ}$, тогда $\frac{\partial C}{\partial c'} dc'$ для воды можетъ уменьшиться вдвое. Однако, по другому соображенію примѣненіе воды, какъ „нормальнаго“ вещества, представлялось нежелательнымъ въ случаѣ опредѣленія теплоемкостей веществъ твердыхъ или жидкихъ, когда послѣднія не кристаллизовались во время опытовъ.

b) Достиженіе калориметромъ максимума температуры во время главнаго періода калориметрическаго опыта.

Сумма водяныхъ эквивалентовъ вещества и стекляннаго сосуда при опредѣленіяхъ теплоемкостей (см. стр. 38, случ. а) приблизительно равнялась водяному эквиваленту свинца или воды и стекляннаго сосуда для нея и, такъ какъ также $\Delta T'$ приблизительно равнялось $\Delta T''$ и начальныя температуры калориметра были очень близки другъ къ другу, то достиженіе калориметромъ наивысшей температуры во время главнаго періода можно было ожидать въ почти равное число минутъ какъ въ случаѣ „нормальнаго“, такъ и изслѣдуемаго веществъ, если теплопроводности были близки по своей величинѣ другъ къ другу.

Однако, мои опыты показали, что достиженіе максимальной температуры происходило одинаково скоро какъ въ случаѣ свинца, такъ и въ случаѣ всѣхъ изслѣдованныхъ мною органическихъ веществъ, въ жидкомъ или твердомъ состояніи, а также стекла, несмотря на очень различныя теплопроводности. При этомъ число минутъ зависѣло какъ-бы всецѣло отъ разностей температуръ нагрѣванія тѣла и калориметра: напр., при нагрѣваніи тѣла до 100° и начальной температурѣ калориметра около 0° , время, въ которое достигалась максимальная температура, равнялось приблизительно 7 мин. (отсчеты гальванометра дѣлались ежеминутно). — Въ опытахъ же съ водой максимальная температура калориметра достигалась медленнѣе, напр., вмѣсто 7 только въ 11 мин.

Трудно объяснить себѣ то обстоятельство, что вода и изслѣдованныя мною органическія вещества, которыя, вѣроятно, обладали теплопроводностями, по порядку близко лежащими другъ къ другу, вели себя такъ различно, и легче себѣ представить, почему свинецъ, хотя имѣлъ теплопроводность гораздо болѣе высшаго порядка, нежели мои органическія вещества и стекло, велъ себя такъ же, какъ и послѣднія.

Дѣло было въ томъ, что стеклянные сосудики, содержащіе вещества (а также и воду), туго входили въ серебряныя оболочки, свинцовые же слитки были отчасти окружены слоемъ воздуха толщиной около 0,1 мм., ибо слитки не должны входить совсѣмъ плотно, потому что они отъ удара расширяются въ своей нижней части (особенно слитки повыше) и вмѣстѣ съ ними расширяются и нижнія части тонкихъ серебряныхъ оболочекъ, такъ что вытащить слитки послѣ опытовъ затруднительно. Весьма возможно, что этотъ слой воздуха и дѣйствовалъ достаточно замедляюще на отдачу теплоты.

Медленная отдача теплоты водою побудила меня при упомянутыхъ опредѣленіяхъ теплоемкостей отказаться отъ нея, какъ отъ „нормальнаго“ вещества, и отдать предпочтеніе свинцу. Однако, при опредѣленіяхъ теплотъ кристаллизаціи (когда калориметръ стоялъ въ тающемъ льду), а также теплоемкостей веществъ въ жидкомъ состояніи, которыя кристаллизовались во время опыта, приходилось пользоваться водой, такъ какъ нужно было вводить „нормальное“ вещество съ большимъ водянымъ эквивалентомъ. (Въ нѣкоторыхъ случаяхъ величина его доходила до 5,4 кал.). При опредѣленіяхъ же теплотъ кристаллизаціи, когда калориметрическій аппаратъ стоялъ въ твердой CO_2 , я пользовался

свинцомъ: максимумъ температуры достигался и здѣсь въ опытахъ со свинцомъ и съ веществомъ въ почти одинаковое время.

Важень для сужденія о температурномъ ходѣ калориметра во время главнаго періода, однако, не столько моментъ кажущагося достиженія максимальной температуры, сколько моментъ полной отдачи теплоты калориметру введеннымъ въ калориметръ тѣломъ. Въдѣ въ моментъ максимальной температуры калориметра „нормальный“ и изслѣдуемая вещества могутъ имѣть относительно довольно различныя температуры, а такъ какъ при температурахъ около 0° , а тѣмъ болѣе около -78° , передачи теплоты вообще идутъ медленно и въ обоихъ случаяхъ съ различной скоростью, то отдача всей теплоты произойдетъ въ обоихъ случаяхъ въ довольно различные моменты главнаго періода. — О происшедшей полной отдачѣ теплоты въ калориметрическихъ опытахъ вообще судить по постоянству температурнаго хода калориметра во время конечнаго періода, но здѣсь судить о постоянствѣ немного затруднительно по причинѣ, о которой я сообщу въ дальнѣйшемъ.

с) Скорость отдачи теплоты калориметру тѣломъ, упавшимъ въ калориметръ.

Теперь зададимъ себѣ вопросъ, какъ скоро вообще происходитъ выравниваніе температуръ тѣла и калориметра.

Для выясненія этого были поставлены особые опыты. Въ серебряную оболочку № 2 было налито воды 7,2 гр. съ температурой около 20° , и отверстіе оболочки закрыто деревянной пробкой толщиной въ 2 мм., верхній край которой возвышался надъ краемъ серебряной оболочки на нѣсколько десятыхъ миллиметра. Черезъ середину пробки проходила до середины серебряной оболочки короткая тоненькая стеклянная трубочка, запаянная съ одного конца и содержащая каплю керосина; въ этой трубочкѣ помѣщался одинъ спай термоэлемента, другой спай котораго находился въ тающемъ льду. Вся система была опущена въ стеклянную пробирку съ внутреннимъ діаметромъ въ 16 мм. (серебряная оболочка имѣла діаметръ немного меньшій 15 мм.), стоявшую въ толченомъ льду. Ходъ температуры наблюдался по гальванометру „82“, и спустя 27 минутъ послѣ опусканія системы въ стеклянную пробирку стрѣлка гальванометра остановилась на 0,000 дѣл.

Здѣсь слѣдуетъ обратить вниманіе на слѣдующее. Водяной эквивалентъ введеннаго тѣла равнялся около 7,5 кал., т. е. былъ раза въ $1\frac{1}{2}$ больше, нежели онъ бывалъ у меня въ крайнемъ случаѣ при калориметрическихъ опытахъ; затѣмъ серебряная оболочка касалась пробирки только дномъ и незначительною частью своей боковой поверхности, а главнымъ образомъ была окружена довольно широкимъ слоемъ воздуха; наконецъ, и незначительная теплопроводность стекла пробирки могла тормозить выравниваніе температуръ. Во всякомъ случаѣ условія здѣсь были выбраны самыя невыгодныя.

Далѣе серебряная оболочка съ тѣмъ же количествомъ воды (имѣвшей комнатную температуру), пробкою, стеклянною трубочкою и термоэлементомъ была опущена въ калориметръ, начальная температура котораго была немного выше 0° . (Нужно еще прибавить, что пробка изъ ваты, каковая всегда

примѣнялась при моихъ опытахъ, здѣсь также закрывала отверстіе калориметра, такъ что все было обставлено, какъ въ случаѣ обыкновеннаго калориметрическаго опыта; только выходящій изъ калориметра термоэлементъ указывалъ на особенное назначеніе опыта). Ежеминутно производились отсчеты обоихъ гальванометровъ: „82“, соединеннаго съ термоэлементомъ, посредствомъ котораго измѣрялась температура воды, и „98“, показывавшаго температуру калориметра. Черезъ 16 минутъ температуры калориметра и воды разнились всего на $0,02^{\circ}$, что было меньше ошибки отсчета гальванометра „82“. — Въ другомъ опытѣ выравниваніе температуръ произошло въ 20 минутъ.

О томъ, что термоэлементъ отводилъ значительныя количества теплоты и такимъ образомъ способствовалъ выравниванію температуръ, думать не приходилось, потому что проволоки были тонки и нигдѣ не касались холодныхъ частей калориметра.

Для этихъ опытовъ, которые были въ послѣдствіи еще повторены и дали результаты, лежащіе между приведенными, вода была взята мною потому, что величина ея теплопроводности, нужно предполагать, приближается къ величинѣ теплопроводностей твердыхъ и жидкихъ веществъ, которыя я изслѣдовалъ.

Въ двухъ послѣднихъ опытахъ вода имѣла начальную температуру около 18° , что является вполне достаточнымъ, такъ какъ выравниваніе температуръ происходитъ медленно только подъ конецъ, и самымъ важнымъ обстоятельствомъ здѣсь является большое количество теплоты, отдаваемой или приобретаемой тѣломъ при небольшой разности температуръ. Такъ какъ конечная температура калориметра равнялась въ обоихъ приведенныхъ случаяхъ около $+2\frac{1}{2}^{\circ}$, то при разности начальной температуры воды и конечной калориметра всего около 15° , калориметру было отдано болѣе 100 кал., чего въ моихъ калориметрическихъ опытахъ не бывало, почему слѣдовало считать, что черезъ 20—30 минутъ послѣ паденія тѣла въ калориметръ тѣла, весьма вѣроятно, температуры тѣла и калориметра уже выровнились.

d) Сравненіе температурнаго хода калориметра во время главнаго періода калориметрическаго опыта въ случаѣ различныхъ веществъ.

Если сравнить температурный ходъ калориметра во время первыхъ минутъ послѣ паденія въ него „нормальнаго“ вещества (свинца) и изслѣдуемаго органическаго, то замѣчается нѣкоторое различіе. Благодаря большей теплопроводности свинца калориметръ въ первыя минуты приобретаетъ большія количества теплоты, и температура его повышается скорѣе, нежели въ случаѣ органическаго вещества, почему въ послѣднемъ случаѣ калориметръ теряетъ черезъ излученіе и теплопроводность калориметрическихъ термоэлементовъ нѣсколько менѣе, нежели въ случаѣ свинца. Указанное мною раньше (см. стр. 41) вычисленіе конечной исправленной температуры калориметра допускается обыкновенно въ тѣхъ случаяхъ, когда отдача и приобретение теплоты тѣломъ происходитъ очень скоро и выравниваніе температуръ продолжается не болѣе 1—2 минутъ; здѣсь же даже достиженія максимальной температуры вообще не бываетъ раньше 5—6 минутъ. Поэтому довольствоваться упомянутой прямо-

линейной экстраполяцией можно, строго говоря, только тогда, если въ каждый моментъ температуры калориметра въ обоихъ случаяхъ равны или разнятся другъ отъ друга только на нѣкоторую небольшую величину, чего, какъ мы выше узнали, какъ разъ и не бываетъ.

е) Къ вычисленію поправки на потерю или приобрѣтеніе теплоты калориметромъ во время главнаго періода калориметрическаго опыта.

Спрашивается теперь, нельзя ли иначе опредѣлить конечную исправленную температуру и велики ли ошибки отъ примѣненія прямолинейной экстраполяціи.

Для вычисленія конечной исправленной температуры можно было бы воспользоваться формулой, похожей на ту Реньо-Пфаундлера-Усова, но я отказался отъ нея по слѣдующей причинѣ. Примѣненіе такой формулы не соотвѣтствовало бы условію равномерности температуры во всѣхъ частяхъ калориметра, которое должно быть поставлено при ея выводѣ, такъ какъ калориметръ, въ составъ котораго входитъ и прилегающее къ мѣдному сосуду стекло сосуда Дюара, въ дѣйствительности не можетъ имѣть въ первыя минуты опыта во всѣхъ своихъ частяхъ равномерной температуры, и температура поверхности стекла, на долю которой приходится почти все излученіе, навѣрно ниже или выше температуры мѣдныхъ частей калориметра; при этомъ слѣдуетъ, однако, думать, что температуры излучающей поверхности стекла въ случаяхъ введенія свинца и вещества въ соотвѣтственные первые моменты разнятся не такъ значительно между собою, какъ температуры мѣдной части калориметра, которыя мы считываемъ на гальванометрѣ „98“.

Чтобы сколько-нибудь удовлетворительно отвѣтить на второй вопросъ, я произвелъ вычисленія для ряда опредѣленій теплоемкостей, пользуясь для вывода конечной исправленной температуры калориметра формулой Реньо-Пфаундлера-Усова и прямолинейной экстраполяціей. Истинныя значенія теплоемкостей, вѣроятно, будутъ лежать между тѣми значеніями, которыя получились по обыкновенному моему способу вычисленія (прямолинейной экстраполяціей), и тѣми, которыя я получилъ, примѣняя формулу Реньо-Пфаундлера-Усова.

Сами опыты были произведены нѣсколько иначе, чѣмъ во всѣхъ другихъ случаяхъ опредѣленія теплоемкости, и имѣли цѣлью опредѣленіе теплоемкостей веществъ приблизительно между -36° и $+2^{\circ}$. Различіе состояло въ томъ, что калориметръ¹⁾ предварительно нагрѣвался настолько, чтобы послѣ введенія въ него холоднаго тѣла и выравниванія температуръ конечная исправленная температура калориметра равнялась приблизительно $+2^{\circ}$. Охлажденіе калориметра выражалось, смотря по веществу, $1\frac{1}{2}^{\circ}$ до $1\frac{3}{4}^{\circ}$ и отъ свинца происходило въ первыя минуты болѣе быстро, чѣмъ отъ моихъ органическихъ веществъ. Поэтому, экстраполируя прямолинейно, мы дѣлаемъ въ случаѣ свинца меньшую ошибку, нежели въ случаѣ органическихъ веществъ: въ дѣйствительности кало-

1) Калориметрический аппаратъ стоялъ въ тающемъ льду.

риметръ терялъ какъ въ первомъ, такъ и во второмъ случаѣ больше теплоты, чѣмъ слѣдовало по расчету, но въ первомъ меньше.

Въ слѣдующей таблицѣ мы найдемъ значенія $\frac{\Delta G'}{\Delta T'}$ (см. форм. 10 b), гдѣ поправки вычислены по двумъ способамъ, для твердыхъ и жидкихъ веществъ, среднія изъ нихъ и далѣе въ процентахъ увеличеніе или уменьшеніе противъ средняго изъ значеній, выведенныхъ прямолинейной экстраполяціей.

Т а б л и ц а VIII a.

Прямолин. экстрапол.	По форм. Р.-П.-У.	Разности
Парадихлорбензолъ (тверд.).		
0,01957	0,01942	
47	36	
46	33	
Среднія 0,01950	0,01937	— 0,67
Метадихлорбензолъ (жидк.).		
0,02029	0,02015	
63	48	
41	26	
31	17	
26	13	
Среднія 0,02038	0,02024	— 0,69
Парахлорбромбензолъ (тверд.).		
0,01847	0,01835	
37	24	
45	31	
Среднія 0,01843	0,01830	— 0,71
Метахлорбромбензолъ (жидк.).		
0,02052	0,02039	
56	40	
46	32	
Среднія 0,02051	0,02037	— 0,68
Парадибромбензолъ (тверд.).		
0,01890	0,01880	
95	85	
88	76	
Среднія 0,01891	0,01880	— 0,58

Параброміодбензолъ (твѣрд.).

0,01818	0,01805	
24	11	
44	30	
25	14	
45	30	
Среднія 0,01831	0,01818	— 0,71

Парадиіодбензолъ (твѣрд.).

0,01753	0,01742	
35	24	
57	43	
Среднія 0,01748	0,01736	— 0,69

Такимъ же образомъ помѣстимъ въ слѣдующей таблицѣ значенія $\frac{\Delta T}{\Delta G}$ (см. форм. 10 а):

Т а б л и ц а VIII b.

Прямолин. экстрапол.	По форм. Р.-Ц.-У.	Разность въ ‰
Свинецъ.		
45,69	45,90	
58	82	
54	81	
65	90	
68	93	
68	93	
58	81	
Среднія 45,63	45,87	+ 0,53

Къ этому слѣдуетъ прибавить, что въ первой таблицѣ числа въ первомъ и второмъ столбцахъ вычислены съ точностью до поледины въ послѣднемъ знакѣ, а во второй таблицѣ — приблизительно до единицы¹⁾.

1) Изъ второй таблицы мы можемъ попутно видѣть, съ какой точностью калориметръ работалъ въ сравнительно невыгодныхъ условіяхъ (ΔG , разности температуръ калориметра, и ΔT , разности температуръ свинца, здѣсь были сравнительно невелики): $\frac{\Delta T}{\Delta G}$ есть именно то, что определяется опытнымъ путемъ, и, какъ видно, наибольшая разниця между двумя опредѣленіями равна 0,3‰. — Въ первой таблицѣ эти отклоненія значительно большія, но зависятъ это главнымъ образомъ оттого, что это были мои первые опыты съ криогидратами, и поэтому еще не было достигнуто мною достаточно совершеннаго постоянства температуръ, что, конечно, должно было отзываться болѣе на опытахъ съ органическими веществами, нежели со свинцомъ. Кроме того нѣкоторую роль играетъ тутъ и большая температурная зависимость теплоемкостей изслѣдованныхъ веществъ. Впрочемъ, эти измѣренія вслѣдствіе первой причины были мною отброшены и не помѣщены въ дальнѣйшихъ таблицахъ теплоемкостей веществъ; для настоящаго же доказательства того, что оба вычисленія даютъ ощутительную разность, эти опыты совершенно пригодны.

Въ таблицѣ VIII a интересно слѣдующее. Совершенно безразлично, какое органическое вещество бралось для опытовъ, было ли оно твердымъ или жидкимъ, находилось ли оно въ стеклянномъ сосудикѣ, который входилъ въ серебряную оболочку болѣе или менѣе плотно. — оба способа вычисленія даютъ разности, которыя, будучи выражены въ процентахъ, почти одинаковы и мѣняются всего отъ —0,71‰ до —0,58‰. Относительно числа —0,58‰ нужно, впрочемъ, сдѣлать ту оговорку, что сосудикъ въ этомъ случаѣ чрезвычайно туго входилъ въ серебряную оболочку, такъ что пользованіе имъ было весьма затруднительно, но благодаря этому обстоятельству какъ бы получилось указаніе на вліяніе худшаго или лучшаго сопряженія со стѣнками калориметра, которое достигло здѣсь максимума; для нормальныхъ же случаевъ тогда остаются еще болѣе узкіе предѣлы отъ —0,71‰ до —0,67‰.

Мнѣ кажется, что изъ этого явствуетъ, что температурный ходъ калориметра для всѣхъ моихъ органическихъ веществъ былъ одинаковъ и вообще очень правиленъ.

Обратимся теперь къ таблицѣ для свинца VIII b, гдѣ разность равна +0,53‰. Не обращая вниманія на различіе въ знакахъ, которое является достаточно понятнымъ, мы, однако, замѣчаемъ, что она явно разнится по своей абсолютной величинѣ отъ разностей, названныхъ мною выше нормальными и колеблющихся въ предѣлахъ отъ 0,71‰ до 0,67‰, изъ чего нужно заключить, что температурный ходъ калориметра для свинца нѣсколько иной и только для парадибромбензола и свинца почти тождественъ.

Попробуемъ теперь указать наибольшіе предѣлы ошибокъ теплоемкостей, которыя могутъ произойти вслѣдствіе несоотвѣтствія температурнаго хода калориметра во время главнаго періода для органическихъ веществъ и свинца.

Обратимся къ форм. (10 с), которую можно (см. форм. 10 а) переписать такъ:

$$c_s = \left[w \times \frac{\Delta T}{\Delta G} \times \frac{\Delta G'}{\Delta T'} - w_1 \right] \frac{1}{P} \dots \dots \dots (15)$$

Если мы вставимъ на мѣсто $\frac{\Delta T}{\Delta G}$ и $\frac{\Delta G'}{\Delta T'}$ значенія изъ перваго столбца таблицъ VIII a и VIII b, то теплоемкости выразятся одними значеніями, если же вставимъ значенія изъ втораго столбца, то — другими.

Разности теплоемкостей, получающихся въ обоихъ случаяхъ, можно прямо выразить въ процентахъ отъ w : среднее изъ нормальныхъ разностей въ табл. VIII a равно —0,69‰, среднее для свинца равно +0,53‰, откуда измѣненіе w равно

$$w [-0,69‰ + 0,53‰],$$

и разность между двумя значеніями теплоемкости одного и того же вещества, вычисленными по обоимъ способамъ, будетъ равна

$$-\frac{w \times 0,0016}{P} \dots \dots \dots (16)$$

гдѣ w равнялось приблизительно 2,0 кал. и P измѣнялось въ зависимости отъ вещества отъ 5,0 гр. до 11,3 гр., причемъ навѣска веществъ увеличивалась съ уменьшеніемъ ихъ теплоемкости.

Для твердаго парадигбензола эта разность теплоемкостей составляла

$$\frac{-2,0 \times 0,0016}{11,3} = -0,00028 \text{ или } -0,29\% \text{ набл. величины,}$$

для жидкаго метадихлорбензола она равнялась

$$\frac{-2,0 \times 0,0016}{5,0} = -0,00064 \text{ или } -0,24\% \text{ набл. величины}$$

и для особеннаго случая съ парадибромбензоломъ она была равна

$$\frac{-2,0 \times 0,0005}{9,4} = -0,00011 \text{ или } -0,08\% \text{ набл. величины.}$$

Итакъ, мы здѣсь выяснили, что полученныя прямолинейной экстраполяціей изъ данныхъ опытовъ теплоемкости немного увеличены, причемъ найдены и предѣльныя погрѣшности, но будутъ ли эти предѣлы достигнуты, рѣшить трудно. Мнѣ думается, что они не будутъ достигнуты именно потому, что стекло, прилегающее къ мѣдному калориметру, навѣрно сначала нѣсколько запаздываетъ своей температурой. Весьма возможно, что поэтому можно даже въ крайнихъ случаяхъ довольствоваться поправками въ одну десятую процента найденной величины теплоемкости или совсѣмъ не вводить поправокъ (какъ я и поступалъ въ своихъ вычисленіяхъ).

Съ такой полнотой были сдѣланы вычисленія по двумъ способамъ только для указанныхъ опытовъ. Но и въ другихъ случаяхъ, когда изслѣдовались другія органическія вещества, когда измѣненія температуры калориметра были болѣе значительными и когда калориметрической аппаратъ стоялъ въ твердой CO_2 , приблизительно сохранялись выше найденныя разности величинъ $w \times \frac{\Delta T}{\Delta G} \times \frac{\Delta G'}{\Delta T}$, выраженные въ процентахъ отъ w , какъ было мною установлено пробными вычисленіями.

Поэтому вообще можно утверждать, что ошибки оттого, что конечная температура калориметра устанавливалась прямолинейной экстраполяціей, не превышали 0,3% наблюденныхъ величинъ теплоемкостей, когда вещества не измѣняли своего состоянія во время опытовъ, а, вѣроятно, были менѣе значительны, потому что стекло, окружающее калориметръ, обладаетъ малой теплопроводностью и выравниваніе температуръ калориметра и окружающаго его стекла происходитъ довольно медленно.

Однако, въ тѣхъ случаяхъ, когда вещества кристаллизовались во время опытовъ, эти постоянныя ошибки иногда могли достигать по произведеннымъ мною вычисленіямъ $\frac{1}{2}\%$ найденныхъ величинъ теплотъ плавленія и 2% — теплоемкостей жидкихъ веществъ, но, вѣроятно, по вышеуказанной причинѣ и тамъ бывали значительно меньше. И въ этихъ случаяхъ я не вводилъ поправокъ.

f) Доказательство медленнаго выравниванія температуръ мѣднаго калориметра и окружающихъ его стеклянныхъ частей.

Фактъ медленнаго выравниванія температуръ былъ мною обнаруженъ косвеннымъ путемъ.

Послѣ калориметрическаго опыта, отъ котораго температура калориметра (калориметрической аппаратъ стоялъ въ тающемъ льду) повысилась приблизительно до $+3\frac{1}{2}^\circ$, я оставилъ въ калориметрѣ серебряную оболочку съ веществомъ и спустя нѣсколько часовъ, когда калориметръ имѣлъ еще температуру около $+2,0^\circ$, сталъ опредѣлять скорость охлажденія калориметра, чтобы узнать, разнится ли она отъ скорости охлажденія, опредѣленной мною раньше въ конечномъ періодѣ калориметрическаго опыта, когда калориметръ имѣлъ тоже температуру около $+2,0^\circ$. (Нужно сказать, что скорости охлажденія калориметра около $+2,0^\circ$ были мнѣ извѣстны изъ большого числа другихъ опытовъ, причемъ онѣ были найдены близкими по своей величинѣ другъ къ другу, независимо отъ того, находились ли въ калориметрѣ свинецъ или органическое вещество). Теперь оказалось, что скорость охлажденія калориметра меньше.

Тогда для изслѣдованія причины этого явленія были поставлены спеціальныя опыты, которые были просты, но длились только довольно долго. Сначала калориметръ нагревался приблизительно до тѣхъ поръ, пока стрѣлка гальванометра „98“ не достигала дѣленія 1,80 (сопротивленія не было включено); затѣмъ гальванометръ выключался, и въ калориметрѣ опускались въ серебряныхъ оболочкахъ свинецъ или вещество, имѣвшіе комнатную температуру, отчего калориметръ нагревался еще болѣе, такъ что окончательное нагреваніе его превышало 2,00 дѣл. гальванометра (безъ включенія сопротивленія) и равнялось прибл. $+4,5^\circ$ до $+5^\circ$. Затѣмъ я выжидалъ $1\frac{1}{2}$ часа, включалъ гальванометръ „98“, начиналъ отсчеты для вывода скорости охлажденія и, сдѣлавъ достаточное число ихъ, выключалъ гальванометръ, снова выжидалъ нѣкоторое время и т. д. Такой опытъ обыкновенно длился около 8 часовъ, т. е. цѣлый рабочий день. Въ результатѣ я получалъ для различныхъ температуръ калориметра соответствующія скорости охлажденія, причемъ какъ температуры калориметра, такъ и скорости охлажденія я выражалъ въ дѣленіяхъ гальванометра „98“.

Такъ какъ для меня только важно было имѣть эмпирическую формулу для интерполированія, то я просто предположилъ пропорціональность между температурой калориметра G и скоростью охлажденія v :

$$G = a \times v \dots \dots \dots (17)$$

Я изслѣдовалъ скорости охлажденія, имѣя въ калориметрѣ свинецъ, стекло и органическія вещества, твердыя и жидкія, въ болѣе или менѣе плотно входящихъ въ серебряныя оболочки стеклянныхъ сосудахъ, въ различныхъ серебряныхъ оболочкахъ и сосудахъ и т. д., однако постоянная a въ форм. (17) мѣнялась въ узкихъ предѣлахъ отъ 424 до 434, т. е. около $2\frac{1}{2}\%$, въ случаѣ же того же самаго тѣла отклоненія были еще немного меньше.

Для примѣра я приведу въ слѣдующей таблицѣ температуры калориметра и скорости охлаждения, найденныя изъ опыта и вычисленныя по форм. (17), для метадніодбензола въ калориметрѣ, причемъ постоянная a равняется 424.

Т а б л и ц а IX.

G	v набл.	v выч.	Δ
1,560	0,00371	0,00368	+ 0,00003
1,360	316	321	— 0,00005
1,155	270	272	— 0,00002
0,840	199	198	+ 0,00001
0,710	171	167	+ 0,00004
0,610	140	144	— 0,00004

Здѣсь слѣдуетъ указать на то, что разности Δ по своей величинѣ соответствуютъ среднимъ ошибкамъ v , выведеннымъ изъ наблюдений по теоріи вѣроятности, и приблизительно въ тѣхъ же предѣлахъ колебались разности Δ въ случаѣ другихъ веществъ.

Далѣе я хочу показать на десяти примѣрахъ со свинцомъ, что v , которымъ я пользовался въ вычисленіяхъ поправки на потерю теплоты калориметромъ во время главнаго періода, разнится отъ того, которое я получилъ при вышеизложенныхъ опытахъ. Въ слѣдующихъ двухъ таблицахъ я опять привожу наблюденныя температуры калориметра G , въ дѣленіяхъ шкалы гальванометра „98“, число минутъ t , прошедшихъ послѣ опусканія тѣла въ калориметрѣ, и скорости охлаждения v , найденныя изъ калориметрическихъ опытовъ. Подъ v выч. находимъ интерполированныя скорости охлаждения для данныхъ температуръ калориметра и подъ Δ — разности между найденными изъ опытовъ и вычисленными v . (Когда въ калориметрѣ находился данный слитокъ Рb, постоянная a установленная изъ двухъ рядовъ отдѣльныхъ опытовъ, равнялась 434).

Т а б л и ц а X a.

G	t	v набл.	v выч.	Δ
0,720	34 мин.	0,00176	0,00166	+ 0,00010
0,700	33 „	180	161	19
0,700	32 „	174	161	13
0,700	30 „	173	161	12
0,680	34 „	176	157	19
Среднія 0,700		0,00176	0,00161	+ 0,00015

Т а б л и ц а X b.

G	t	v набл.	v выч.	Δ
1,280	30 мин.	0,00310	0,00295	0,00015
1,280	32 „	317	295	22
1,280	31 „	310	295	15
1,280	31 „	305	295	10
1,300	33 „	320	300	20
Среднія 1,284		0,00312	0,00296	+ 0,00016

Изъ этихъ чиселъ видно, что, дѣйствительно, v различны и притомъ выведенныя изъ калориметрическихъ опытовъ больше. Въ третьемъ столбцѣ v были получены изъ отсчетовъ, начатыхъ спустя прибол. полчаса послѣ опусканія тѣла въ калориметрѣ, а въ четвертомъ столбцѣ послѣ гораздо болѣе долгаго выжиданія: первые отсчеты (когда G равнялось прибол. 1,80 до 1,90 дѣл.) начинались только черезъ $1\frac{1}{2}$ часа послѣ опусканія тѣла въ калориметрѣ. Изъ этого, мнѣ кажется, нужно вывести то заключеніе, что въ первомъ случаѣ калориметрѣ еще не пришелъ въ совершенное температурное равновѣсіе, что, вѣроятно, можно объяснить происходящей еще болѣе продолжительное время усиленной передачей теплоты мѣднымъ калориметромъ и сплавомъ Вуда стекляннымъ частямъ, которыя ихъ окружали и которыя еще не успѣли принять температуры мѣдныхъ частей. — Вотъ почему я думаю, что пользоваться болѣе сложной формулой для вычисленія того количества теплоты, которое теряется или пріобрѣтается калориметромъ во время главнаго періода калориметрическаго опыта, не нужно, такъ какъ очень вѣроятно, что въ первыя минуты послѣ паденія въ калориметрѣ какъ „нормальнаго“ вещества, такъ и изслѣдуемаго, излучающая поверхность стекла имѣетъ близкія въ обоихъ случаяхъ температуры.

Далѣе, изъ чиселъ для v набл. въ послѣднихъ таблицахъ можно заключить, что, если отсчитывать температуры калориметра въ почти одинаковые моменты времени, то v постоянны въ предѣлахъ погрѣшности ихъ наблюдений, которыя составляютъ приблизительно $\pm 2\%$ (ср. вычисленіе на стр. 41 и 43)¹⁾.

Весьма вѣроятно, что явленіе медленной передачи теплоты однѣхъ калориметрическихъ частей другимъ происходитъ во всѣхъ калориметрахъ, построенныхъ подобно моему, т. е. съ мѣднымъ калориметромъ въ сосудѣ Дюара; по крайней мѣрѣ это можно заключить изъ наблюдений Магнуса²⁾.

Изъ его таблицы I видно, что въ начальномъ періодѣ температура калориметра ($i + \theta e$) равнялась прибол. 0,11 и v (скорость охлаждения) = 0,00024 (въ пять минутъ); послѣ введенія тѣла въ калориметрѣ ($i + \theta e$) равнялось приблизительно 0,15 и въ конечномъ періодѣ $v = 0,00051$ (въ пять минутъ). Такъ какъ температура калориметра измѣнилась всего отъ 0,11 до 0,15 или меньше, чѣмъ на 40%, а скорость охлаждения v болѣе, чѣмъ на 100%, то, по моему мнѣнію, изъ этого вытекаетъ, что калориметрѣ еще не пришелъ въ температурное равновѣсіе; но насколько это обстоятельство повліяло на полученныя Магнусомъ числа, рѣшить нельзя.

g) Продолжительность главнаго періода калориметрическаго опыта.

Раньше мною было показано, что нагрѣтыя тѣла, введенныя въ калориметрѣ, даже имѣющія очень значительный водяной эквивалентъ, отдають всю свою теплоту прибол. въ 20 минутъ. Поэтому при вычисленіи поправокъ на

1) Матеріала для сравненія значеній v было у меня очень много, и смыслъ измѣненія v былъ всегда такой же, какъ въ предыдущихъ примѣрахъ.

2) A. Magnus, Phys. Zeit. XIV, 8 (1913).

потерю или приобретение теплоты калориметромъ можно было вполне ограничить длительностью главного периода калориметрического опыта въ 30—40 мин., если определялись теплоемкости веществъ, не изменявшихъ своего состоянія во время калориметрического опыта (водяной эквивалентъ тѣла равнялся обыкновенно около 2 кал.); при опредѣленіяхъ же теплотъ кристаллизации и теплоемкостей кристаллизовавшихся во время опыта веществъ я предполагалъ періодъ немного дольше — около 45 минутъ (водяной эквивалентъ воды, служившей „нормальнымъ“ веществомъ, съ сосудиками, доходилъ здѣсь иногда до 5,4 кал.). Для вычисленія поправокъ бралось всегда почти равное число минутъ какъ въ случаѣ „нормальныхъ“, такъ и изслѣдуемыхъ веществъ. Этимъ, мнѣ кажется, исполнено было все необходимое: ждать, пока температура калориметра во всѣхъ частяхъ его будетъ совершенно одинаковой, было невозможнымъ (ср. предшествующую главу) и являлось даже нежелательнымъ, потому что, увеличивая въ нѣсколько разъ n — число минутъ главного періода, мы должны были бы быть въ состояніи увеличить во столько же разъ и точность опредѣленій γ , для того чтобы и для ν точность не изменялась.

h) Ошибки вслѣдствіе потери теплоты во время переноса тѣла и вслѣдствіе возможной невѣрной вывѣрки термоэлементовъ.

Остается еще сказать о нѣсколькихъ постоянныхъ ошибкахъ, которыя были возможны при работахъ.

Мы видѣли уже изъ специальныхъ опытовъ (см. стр. 29), что даже при большихъ разностяхъ температуры въ 100° въ указанной обстановкѣ измѣненіе температуры тѣла начинается только спустя 10 сек. по выниманіи его изъ термостата. Если даже допустить, что, хотя время переноса равнялось обыкновенно только 3 сек., все-таки, произошла потеря или приобретение теплоты, то, во всякомъ случаѣ, она будетъ мало ощутительной и, главное, вслѣдствіе относительнаго метода работы будетъ имѣть мѣсто, какъ въ случаѣ изслѣдуемаго вещества, такъ и въ случаѣ „нормальнаго“, почему ошибки взаимно уничтожаются.

Далѣе, постоянныя ошибки могутъ происходить оттого, что термоэлементы, измѣряющіе температуры вводимыхъ въ калориметръ тѣла и температуры самого калориметра, калиброваны съ постоянными ошибками. Но и здѣсь легко убѣдиться въ томъ, что ошибки въ виду относительности метода работы взаимно уничтожаются, если только измѣренныя температуры не много разнятся въ случаѣ изслѣдуемаго и „нормальнаго“ веществъ. (Рекомендуется по возможности пользоваться однимъ и тѣмъ же термоэлементомъ для измѣренія температуръ вводимыхъ въ калориметръ тѣла). Изъ этого слѣдуетъ, если обратиться къ форм. (10 а) до (10 г), что отношенія $\frac{\Delta T}{\Delta T'}$ и $\frac{\Delta G'}{\Delta G}$ должны каждое въ отдѣльности возможно болѣе приближаться къ единицѣ, причемъ также начальныя температуры калориметра должны по возможности быть равными другъ другу.

Кромѣ того, приближеніе $\frac{\Delta T}{\Delta T'}$ къ единицѣ важно еще тѣмъ, что во время паденія въ калориметръ тѣло, проходя путь приблизительно въ 50 см., несомнѣнно, охлаждается или нагревается, хотя время паденія по расчету равняется

только 0,3 сек., и, если ΔT и $\Delta T'$ сильно разнятся, то изслѣдуемое вещество и „нормальное“ теряютъ или приобретаютъ неодинаковыя количества теплоты.

При моихъ опредѣленіяхъ названныя условія по возможности соблюдались. Наиболѣе трудно осуществимымъ, по легко понятнымъ соображеніямъ, было условіе: $\frac{\Delta G'}{\Delta G} = 1$; однако, и это отношеніе только въ рѣдкихъ случаяхъ достигало $1 \pm 0,08$ и то только въ самомъ началѣ моей работы, обыкновенно же оно значительно болѣе приближалось къ 1, что достигалось мною примѣненіемъ трехъ различныхъ слитковъ свинца съ приблизительными вѣсами: 61,8, 49,4 и 40,1 гр., и примѣненіемъ ряда стеклянныхъ сосудиковъ съ различными количествами воды.

i) Охлажденіе и нагреваніе калориметра передъ производствомъ новыхъ опытовъ.

Для охлажденія въ калориметръ вставлялась длинная стеклянная трубка, внизу запаянная, наверху расширенная воронкообразно, шириною около 1 см., на запаянный конецъ которой былъ надѣтъ еще мѣдный наконечникъ, длиною около 7 см., плотно прилегавшій къ трубкѣ. Въ эту трубку высыпалась сухая твердая CO_2 , такъ что на днѣ трубки образовывался слой, высотой около 6 см., который плотно утрамбовывался деревянной палочкой. Такимъ образомъ охлажденіе происходило весьма скоро, если калориметрический аппаратъ стоялъ въ тающемъ льду. Если же калориметрический аппаратъ стоялъ въ твердой CO_2 , то нужно было прибѣгать къ разрѣженію газоваго пространства надъ твердой CO_2 въ трубкѣ, для чего водянымъ насосомъ быстро выкачивался газъ до 15—20 мм. ртутнаго столба, при каковомъ давленіи температура твердой CO_2 значительно ниже -100° . Охлажденіе здѣсь происходило, конечно, гораздо медленнѣе, и кромѣ того не такъ удобно было наблюдать за измѣненіемъ температуры калориметра, такъ какъ отъ проходящей вставной стеклянной трубки мѣдное кольцо M сначала нагревалось, но при нѣкоторомъ умѣншіи, все-таки, охлажденіе удавалось вполне удовлетворительно.

Для нагреванія калориметра нужно было только опустить въ него нагрѣтое тѣло, которое всегда находилось въ серебряной оболочкѣ.

Едва ли нужно послѣ приобретения нами опыта еще упомянуть о томъ, что послѣ только-что описанныхъ манипуляцій съ калориметромъ выжидалось достаточно долго до начала новыхъ калориметрическихъ опытовъ: при температурахъ около 0° отъ $1\frac{1}{4}$ до $1\frac{1}{2}$ час. и около -78° отъ 2 до $2\frac{1}{2}$ час.

Сравненіе значеній теплоемкостей нѣкоторыхъ хорошо изученныхъ веществъ, найденныхъ другими авторами, съ моими.

Въ предыдущихъ главахъ мы ознакомились со многими деталями работы съ мѣднымъ калориметромъ, и я на нихъ останавливался такъ подробно потому, что хотѣлъ бы, чтобы тѣмъ изъ изслѣдователей, которые еще пожелаютъ примѣнить упомянутый калориметръ, были уже заранѣе извѣстны нѣкоторыя

трудности, особенности и преимущества работы съ нимъ. Не скрою, что мнѣ пришлось много времени потратить на изученіе своего калориметра для достиженія желаемой точности и обнаруживанія возможныхъ постоянныхъ ошибокъ, въ какомъ направленіи, вѣроятно, и были сдѣланы опыты другими изслѣдователями, но во всякомъ случаѣ они не опубликованы.

Насколько удачна можетъ быть работа съ мѣднымъ калориметромъ при соблюденіи извѣстныхъ намъ условій, покажетъ слѣдующее.

а) Теплоемкость серебра.

Опредѣленія теплоемкости серебра могутъ служить хорошимъ контролемъ, такъ какъ серебро легко получить достаточно чистымъ, и его теплоемкость удовлетворительно изучена.

Въ слѣдующей таблицѣ подъ t_n будемъ понимать начальную температуру Ag, подъ t_k — конечную, подъ c — найденную теплоемкость и въ скобкахъ — вычисленную по формулѣ (18).

Т а б л и ц а XI.

Серебро было чистое отъ Эслера (Rössler) въ Франкфуртѣ, и слитокъ вѣсилъ 35,387 гр.¹⁾.

	t_n	t_k	c
	— 78,37	— 3,78	0,05460
	78,25	3,83	0,05458
	78,37	3,86	0,05455
Среднія	— 78,33	— 3,82	0,05458
Поправка в теплоту отъ удара			— 0,00001
			0,05457 [0,05456]
			± 0,00021
	+ 52,85	+ 2,72	0,05595
	53,31	2,78	0,05593
Среднія	+ 53,08	+ 2,75	0,05594
Поправка теплоту отъ удара			+ 0,00002
			0,05596 [0,05597]
			± 0,00015
	+ 100,21	+ 5,02	0,05649
	100,69	5,03	0,05637
	100,14	5,13	0,05659
Среднія	+ 100,35	+ 5,06	0,05648
Поправка теплоту отъ удара			+ 0,00001
			0,05649 [0,05648]
			± 0,00014

1) Слитокъ былъ полученъ явленіемъ кусковъ Ag и отточенъ на станкѣ.

Изъ среднихъ чиселъ была выведена съ достаточной точностью формула для средней теплоемкости серебра между t_1^0 и t_2^0 , гдѣ значенія для t могутъ измѣняться отъ -78^0 до $+100^0$:

$$c_{t_1}^{t_2} = 0,05540 + 0,0000103 (t_1 + t_2) \dots \dots \dots (18)$$

Для истинной теплоемкости отсюда получается:

$$c_t = 0,05540 + 0,0000206 t \dots \dots \dots (18a)$$

Вычислимъ изъ форм. (18) среднія теплоемкости между $+100^0$ и $+17^0$ и -79^0 и $+17^0$ и сравнимъ ихъ съ приведенными Шимпфомъ¹⁾.

Изъ форм. (18) находимъ: $c_{+17}^{+100} = 0,05660$, между тѣмъ какъ по Шимпфу четырьмя наблюдателями даются значенія отъ 0,0558 до 0,0563, среднее изъ которыхъ равно 0,0560. Разница довольно велика и трудно объяснима, такъ какъ ошибка у меня въ данномъ случаѣ едва ли болѣе $\pm 0,00015$ и ошибка выше упомянутого средняго также не должна была бы быть значительно больше моей.

Однако, изъ формулы обонхъ Гриффидзовъ²⁾, давшихъ ее въ 1913 г. для истинной теплоемкости серебра, которую они опредѣлили опытнымъ путемъ:

$$c_t = 0,05560 (1 + 0,0003396 t - 0,000000141 t^2), \dots \dots \dots (19)$$

гдѣ t можетъ принимать значенія отъ 0^0 до $+97,5^0$, также слѣдуетъ, что средняя теплоемкость между $+100^0$ и $+17^0$ больше и равняется 0,05667, что почти совпадаетъ съ вычисленнымъ мною значеніемъ 0,05660³⁾.

Для c_{+17}^{-79} находимъ изъ форм. (18) 0,05476, а по Шимпфу три различныхъ наблюдателя даютъ значенія отъ 0,0544 до 0,0550, среднее изъ которыхъ равно 0,0546, какое согласованіе вполне удовлетворительно.

Изъ форм. (18a) можно еще вычислить истинную теплоемкость для температуръ, не слишкомъ приближающихся къ -78^0 , и сравнить съ числами для истинной теплоемкости, которыя были найдены Нернстомъ⁴⁾ опытнымъ путемъ. Если это сдѣлать для -40^0 , какъ наиболѣе подходящей температуры для сравненія, то найдемъ по форм. (18a) 0,05458, а Нернстъ въ своей таблицѣ (I. с. 273) даетъ для этой температуры 0,0546.

б) Теплоемкость мѣди.

Мѣдь также можетъ быть куплена очень чистой, почему и она годится для контроля работы калориметра, и теплоемкость ее изучена удовлетворительно.

1) H. Schimpff, Zeit. f. phys. Chem. 71, 277 (1910).

2) E. H. Griffith and Ezer Griffith, Proc. Royal Soc., London, Ser. A. 88, 549 (1913).

3) Проверка значенія c_{+17}^{+100} была бы весьма желательна, такъ какъ Ag иногда примѣняется для опредѣленія водяныхъ эквивалентовъ калориметровъ.

4) W. Nernst, Sitzungsber. d. königl. preuss. Akad. d. Wiss. (1910), 262.

Т а б л и ц а XII.

Мѣдъ была электролитическая отъ Кальбаума, и слитокъ вѣсилъ 21,883 гр. ¹⁾

t_n	t_k	c
— 78,40	— 3,84	0,08784
78,49	3,84	0,08806
78,31	3,74	0,08798
Средняя — 78,40	— 3,81	0,08796
Поправка на теплоту отъ удара		— 0,00002
		0,08794
		$\pm 0,00034$
+ 100,17	+ 5,14	0,09288
99,83	5,07	0,09309
100,17	5,08	0,09296
Средняя + 100,06	+ 5,10	0,09298
Поправка на теплоту отъ удара		+ 0,00002
		0,09300
		$\pm 0,00022$

Изъ среднихъ можно вывести формулу для средней теплоемкости мѣди для температуръ отъ $+100^\circ$ до -78° :

$$c_{t_2}^{t_1} = 0,09016 + 0,0000270 (t_1 + t_2) \quad (20)$$

Для истинной теплоемкости отсюда получается:

$$c_t = 0,09016 + 0,0000540 t^2 \quad (20a)$$

Изъ форм. (20) вычислимъ среднія теплоемкости между $+100^\circ$ и $+17^\circ$ и между -78° и $+17^\circ$ и сравнимъ съ ними данныя, приведенныя Шимпфомъ (l. c. 276).

Изъ форм. (20) для c_{+17}^{+100} получается 0,09332. По Шимпфу тринадцатью наблюдателями даются значенія отъ 0,0922 до 0,0947, изъ которыхъ среднее равно 0,0932. Изъ этихъ тринадцати значеній особеннаго довѣрія заслуживаютъ числа Шимпфа — 0,0925, Шмитца (Schmitz) — 0,0936, Бартоли и Страччати (Bartoli u. Stracciati) — 0,0932 и Гæде (Gaede) — 0,0930, какъ болѣе новыя. (Послѣдній опредѣлялъ опытнымъ путемъ истинную теплоемкость). Мое значеніе для c_{+17}^{+100} удовлетворительно сходится съ этими числами.

Сравнимъ еще значеніе: $c_{+17}^{+100} = 0,09332$, съ вычисленнымъ изъ формулы,

1) Слитокъ мѣди былъ сплавленъ для меня Р. Г. фонъ Заменомъ и отточенъ на станкѣ. Какъ за изготовленіе этого, такъ и серебрянаго слитка, высказываю благодарность Рудольфу Гейнриховичу фонъ Замену.

данной обоими Гриффидзами (l. c.) для истинной теплоемкости мѣди (они ее опредѣляли опытнымъ путемъ):

$$c_t = 0,09088 (1 + 0,0005341t - 0,00000048t^2), \quad (21)$$

гдѣ t можетъ измѣняться отъ 0° до $+97,5^\circ$. По обоимъ Гриффидзамъ $c_{+17}^{+100} = 0,09354$, съ чѣмъ хорошо сходится выше вычисленное мною значеніе.

Для c_{+17}^{-79} находимъ изъ формулы (20) 0,08849. Для этого интервала Шимпфъ приводитъ два значенія ¹⁾: Бæна — 0,0883 и собственное — 0,0880, изъ которыхъ среднее $= 0,08815$ и удовлетворительно согласуется съ моимъ значеніемъ, особенно если принять во вниманіе, что для температуръ ниже 0° числа Шимпфа вообще немного слишкомъ низки.

Наконецъ, для одного промежутка температуры, между 0° и $-76,6^\circ$, Ф. Корей ²⁾ нашелъ среднюю теплоемкость равной 0,0878. Изъ моей форм. (20) для того же интервала температуры слѣдуетъ 0,08809.

с) Теплоемкость воды.

Вода можетъ быть получена почти въ какомъ угодно чистомъ состояніи, и средняя теплоемкость ея хорошо извѣстна, почему ею можно производить контроль работы калориметра.

Я взялъ около 200 куб. см. дистиллированной воды и перегонялъ ее два раза такимъ образомъ, что оба раза отгонялъ сперва одну треть, которую отбрасывалъ, а вторую треть собиралъ. Вода была запаяна въ стеклянномъ сосудикѣ, и воздушное пространство надъ водой при $+100^\circ$ было очень мало.

Т а б л и ц а XIII.

Воды было взято 1,725 гр., и стеклянный сосудикъ вѣсилъ 1,125 гр.

t_n	t_k	c
+ 99,45	+ 2,55	0,9975
99,41	2,30	1,0009
99,41	2,28	0,9977
Средняя + 99,42	+ 2,38	0,9983
Поправка на теплоту отъ удара		+ 0,0004
		0,9987
		$\pm 0,0029$

Съ помощью форм. (9d) средняя теплоемкость воды для того же промежутка температуры вычисляется равной 1,002, причемъ слѣдуетъ допустить неточность въ $\pm 0,002$, откуда видно, что оба значенія хорошо согласуются въ предѣлахъ погрѣшностей измѣреній.

1) Третье значеніе Шюца (Schütz) 0,0903 очевидно невѣрно. Шимпфъ его заключилъ въ скобки.

2) F. Koref, Annalen d. Phys. [4] 36, 49 (1911).

Во всѣхъ этихъ и еще другихъ случаяхъ контроль далъ благопріятную оцѣнку работъ моего калориметра, несмотря на то, что вещества, взятые для проверки, имѣли очень различную теплопроводность и различныя теплоемкости, прямо помѣщались въ серебряныя оболочки или находились еще въ стеклянныхъ сосудахъ, примѣнялась то одна, то другая серебряная оболочка, между отдѣльными наблюденіями лежали иногда мѣсяцы и годы и т. д.

Изучивъ достаточно свой калориметръ, я болѣе или менѣе удовлетворительно могъ выполнить интересующія меня задачи. Но раньше, чѣмъ приступить къ изложенію результатовъ своихъ измѣреній, я долженъ еще кое-что сказать о чистотѣ изслѣдованныхъ мною органическихъ веществъ.

Чистота веществъ.

Потративъ много времени и труда на изученіе калориметра для того, чтобы онъ въ моихъ условіяхъ работы, не особенно благопріятствовавшихъ калориметрическимъ опытамъ, давалъ достаточно точные результаты, понятно, я очистку своихъ веществъ производилъ съ возможной тщательностью, такъ какъ извѣстно, что примѣси могутъ сильно повліять на различныя физическія свойства веществъ. А. Д. Богоявленскій въ своей работѣ „Объ измѣненіи теплоемкости кристаллическихъ веществъ съ температурой“¹⁾ показалъ съ особенной наглядностью, что присутствіе даже сравнительно небольшихъ количествъ примѣсей можетъ совершенно исказить величину наблюдаемой теплоемкости, причемъ на основаніи значительнаго фактическаго матеріала имъ было показано, что теплоемкость кристаллическихъ веществъ оказывается увеличенной, и были установлены количественныя соотношенія (l. c. 30) въ нѣсколькихъ случаяхъ, когда чистое вещество и ея примѣсь давали эвтектическую смѣсь.

Менѣе точнымъ критеріемъ для опредѣленія чистоты веществъ у меня служило постоянство ихъ температуръ кристаллизаціи. При этомъ примѣнялся для того же самаго вещества всегда одинъ и тотъ же термометръ, и сохранялись одинаковыя условія наблюденій. Такъ какъ во всѣхъ случаяхъ отсчеты термометра могли быть сдѣланы съ точностью до $\pm 0,02^\circ$, то измѣненіе температуры кристаллизаціи отъ повторенной очистки могло быть установлено приблизительно съ такою же точностью.

Гораздо болѣе значительныя затрудненія представляла окончательная установка температуры кристаллизаціи потому, что при болѣе высокихъ температурахъ поправки на выступающую нить ртутнаго термометра становились довольно значительными, почему здѣсь удобнѣе было пользоваться термоэлементомъ. Такъ какъ, однако, было интересно установить тѣ же температуры кристаллизаціи еще и съ помощью чувствительныхъ ртутныхъ термометровъ, вывѣренныхъ въ Physikalisch-Technische Reichsanstalt въ Берлинѣ, то я взялъ на себя трудъ найти при помощи особыхъ опытовъ для каждаго отдѣльнаго случая ту поправку, которую нужно было ввести вслѣдствіе выступающей нити. Описанія

1) Труды Общества Естествоиспытателей при ИМПЕРАТОРСКОМЪ Юрьевскомъ Университетѣ XIII (1904).

этихъ опытовъ¹⁾, которые велись въ совершенно такихъ же условіяхъ, какъ и окончательныя опредѣленія температуръ кристаллизаціи, я не приведу, потому что это заняло бы слишкомъ много мѣста, и скажу только, что наблюденныя посредствомъ термометровъ температуры кристаллизаціи, если приняты были въ соображеніе найденныя мною поправки на выступающія нити, оказались одинаковыми въ предѣлахъ погрѣшностей наблюденій съ опредѣленными съ помощью термоэлемента.

Прибавить нужно еще то, что для нѣкоторыхъ веществъ точность отсчетовъ и поправокъ къ отсчитаннымъ температурамъ кристаллизаціи была гораздо большей, нежели этого требовала бы чистота данныхъ веществъ, съ чѣмъ мы еще встрѣтимся далѣе при описаніи результатовъ измѣреній.

Въ нѣкоторыхъ другихъ случаяхъ, однако, точность отсчетовъ температуръ являлась недостаточной для того, чтобы судить объ окончаніи очистки веществъ. Дѣло въ томъ, что примѣси съ высокимъ молекулярнымъ вѣсомъ, которыя особенно трудно отдѣлить, мало вліяютъ на температуру кристаллизаціи, между тѣмъ какъ онѣ, все-таки, даютъ себя знать при калориметрическомъ изслѣдованіи вещества. Поэтому, очищая вещество, можно было быть увѣреннымъ въ его чистотѣ только въ томъ случаѣ, если для теплоемкости твердаго вещества въ одномъ и томъ же промежуткѣ температуры, причемъ начальная температура находилась близко (всего на нѣсколько градусовъ ниже) отъ точки плавленія вещества, получались значенія, одинаковыя въ предѣлахъ погрѣшностей измѣреній. Критерій этотъ можно было сдѣлать еще немного болѣе чувствительнымъ, если послѣ кажущагося достиженія постоянства въ послѣдовавшихъ калориметрическихъ опытахъ начальная температура бралась еще на 1° или 2° ближе къ точкѣ плавленія, и какъ только замѣчалось болѣе рѣзкое увеличеніе теплоемкости, слѣдовало продолжать очистку.

О томъ, какъ практически производилась очистка изслѣдованныхъ мною веществъ, будетъ сказано особо для каждаго вещества.

1) Опыты дѣлались только въ промежуткѣ температуры между $+50^\circ$ и $+130^\circ$, въ которомъ лежали температуры кристаллизаціи части веществъ. Для температуръ кристаллизаціи же другой части веществъ, которыя лежали между -24° и $+34^\circ$, поправки на выступающую нить были малы.

Вторая часть.

Результаты измѣреній.

Приступая къ изложенію результатовъ измѣреній, необходимо кратко объяснить обозначенія въ таблицахъ.

$\log W$ обозначаетъ десятичный логарифмъ водяного эквивалента калориметра ¹⁾, t_n — температуру въ градусахъ, до которой было нагрѣто или охлаждено вещество, t_k — конечную исправленную температуру калориметра въ градусахъ, $\Delta G'$ — измѣненіе температуры калориметра въ дѣленіяхъ шкалы гальванометра „98“, Δt — измѣненіе температуры калориметра въ градусахъ, c' — теплоемкость жидкаго и c'' — твердаго вещества, q — теплоту плавленія; c' испр., c'' испр. и q испр. обозначаютъ, что введена поправка на теплоту отъ удара или на скрытую теплоту испаренія воды. Наконецъ, водяные эквиваленты серебряныхъ оболочекъ и ваты вмѣстѣ обозначены черезъ Ag № 1 или Ag № 2, смотря по тому, примѣнялась ли серебряная оболочка № 1 или № 2.

Если номера стеклянныхъ сосудиковъ не носятъ отличительныхъ знаковъ (кромѣ звѣздочекъ, которыми иногда отличались другъ отъ друга одинаковыя номера), то стекло бывало либо тюрингенскимъ, либо „неизвѣстнаго происхожденія“; іенское же стекло, теплоемкость котораго была иная, отмѣчено маленькимъ i послѣ номера сосудика.

Иногда измѣреніямъ нужно было придавать меньшій вѣсъ, на что мною указывается въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ.

1) Цифра внизу W обозначаетъ число опредѣленій водяного эквивалента. W безъ звѣздочки наверху указываетъ на то, что примѣнялся свинцовый слитокъ вѣсомъ въ 61,8 гр., съ одной звѣздочкой — слитокъ вѣсомъ въ 49,4 гр. и съ двумя звѣздочками — слитокъ вѣсомъ въ 40,1 гр.

Иногда часть опредѣленій W (приблизительно равное число разъ) производилась съ однимъ слиткомъ, часть — съ другимъ; тогда это обозначается, напр., такъ: $(W_m + W_n^*)$.

Въ тѣхъ случаяхъ, въ которыхъ для опредѣленія W была взята вода, въ скобкахъ указанъ № стекляннаго сосудика (сокращенно S №), наполненнаго водою:

S № 50	вѣсилъ 1,785 гр. и содержалъ 3,735 гр. воды.
„ 60	„ 1,901 „ „ „ 4,210 „ „ „
„ 70	„ 1,921 „ „ „ 4,872 „ „ „
„ 80	„ 1,603 „ „ „ 3,083 „ „ „

Вычисленія теплоемкостей производились, смотря по точности измѣреній, съ точностью въ нѣсколько сотыхъ до нѣсколькихъ десятыхъ процента, вычисленія теплоты плавленія — въ одну двадцатую до нѣсколькихъ десятыхъ процента.

Вычисленные согласно изложенному въ главѣ „О точности измѣреній“ среднія ошибки результата были округлены для теплоемкостей до единицы четвертаго или третьяго десятичнаго знака или даны въ ‰; для теплоты плавленія онѣ были округлены до единицы второго или перваго десятичнаго знака.

А. Дихлорбензолы.

І. Парадихлорбензолъ.

Вещество было выписано мною отъ Кальбаума и кристаллизовалось ¹⁾ при $+52,72^{\circ}$ (не исправл.).

Послѣ одной перегонки водянымъ паромъ я приступилъ къ очисткѣ кристаллизациею изъ абсолютнаго спирта отъ Кальбаума и повторилъ ее три раза, послѣ чего, тонко измельчивъ кристаллы, я далъ порошокъ высохнуть въ вакуумэкзикаторѣ надъ хлористымъ кальціемъ въ продолженіи 35 дней (причемъ я его часто перемѣшивалъ шпателемъ) и опредѣлилъ температуру кристаллизации, которая нѣкоторое время спустя снова была опредѣлена: оказалось, что она стала уже постоянной и равнялась теперь $+52,86^{\circ}$ (не исправл.). — Ходъ кривой охлажденія при опредѣленіи температуры кристаллизации былъ типиченъ для чистаго вещества.

Съ веществомъ, такимъ образомъ очищеннымъ, были произведены предварительные калориметрическіе опыты, причемъ, однако, оказалось, что при начальныхъ температурахъ (t_n) вблизи точки плавленія еще была замѣтна нѣкоторая неправильность измѣненія теплоемкости твердаго вещества. Ее можно было приписать присутствію примѣсей и, что было наиболѣе вѣроятно, — растворителя, почему я разъ сублимировалъ вещество подъ уменьшеннымъ давленіемъ въ 12—15 мм. ртутнаго столба.

Сублимированный продуктъ былъ совершенно безцвѣтенъ и прозраченъ, и, хотя точка плавленія не измѣнилась, замѣченной раньше неправильности въ теплоемкости твердаго вещества здѣсь уже не было.

1) Температуры кристаллизации опредѣлялись здѣсь и въ другихъ случаяхъ, когда онѣ лежали выше 0° , слѣдующимъ образомъ.

Въ пробиркѣ длиною около 15 см. и шириною въ 1,5 см. помѣщалось столько вещества, чтобы при расплавленіи его образовался слой въ 4,5 см. высоты. Эта пробирка держалась съ помощью пробковаго кольца въ болѣе широкой, діам. 2,2 см., которая была погружена въ воду или масло, находившіяся въ большомъ стаканѣ емкостью отъ 2—3 литровъ. Температуры воды и масла могли быть съ легкостью поддержаны постоянными до $\pm 1/2^{\circ}$ и были ниже температуръ кристаллизации веществъ на 4° — 6° .

Температуры кристаллизации отсчитывались здѣсь и въ другихъ случаяхъ на чувствительныхъ термометрахъ отъ Фуэса, выѣренныхъ Physikalisch-Technische Reichsanstalt въ Берлинѣ, съ точностью до $\pm 0,02^{\circ}$, и расплавъ вещества въ началѣ кристаллизации хорошо перемѣшивался кольцеобразной мѣшалкой изъ толстой платиновой проволоки, которая не касалась шарика термометра. Отсчеты дѣлались ежеминутно, наблюденія повторялись нѣсколько разъ, и изъ нихъ бралось среднее.

Для калориметрических исследований было взято только сублимированное вещество, которое кристаллизовалось при $+52,9^{\circ}$ (исправл.)¹⁾.

В литературе для $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ встречаются точки плавления от $+52,5^{\circ}$ до $+56,4^{\circ}$, но серьезного внимания заслуживают только точки плавления, данные Мильсем²⁾ $+52,72^{\circ}$, так как этот автор специально занимался исследованием точек плавления органических веществ, Н. Н. Нагорновым, С. Ф. Жемчужным и Н. С. Курпачковым³⁾ $+52,8^{\circ}$ и ван дер Линденом⁴⁾ $+52,6$. Последним автором для ряда дигалогидобензолов были тщательно определены точки плавления и коэффициенты светопреломления (для жидких), и мы в дальнейшем придется неоднократно сравнивать его данные с нашими.

1. Теплоемкость твердого $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$.

Для всех опытов $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ был отвѣшенъ въ стеклянномъ сосудикѣ № 10 въ количествѣ 5,928 гр. Вѣсъ стекла равнялся 2,447 гр.

Т а б л и ц а XIV.

	t_n	t_k	$1G'$	c''	c'' испр.
Ag № 1 = 0,1702; Log $W_6 = 1,9717$.					
	+ 52,40	+ 2,57	1,0895	0,23832	
	52,72	2,52	1,0955	0,23775	
Средня	+ 52,56	+ 2,55		0,23804	0,2382 $\pm$ 0,0011
	+ 51,67	+ 2,63	1,076	0,23966	
	51,57	2,51	1,0795	0,24070	
	51,57	2,60	1,072	0,23895	
Средня	+ 51,60	+ 2,58		0,23977	0,2400 $\pm$ 0,0010
	+ 48,81	+ 2,38	1,0105	0,23700	
	47,54	2,34	0,986	0,23800	
	47,59	2,38	0,9835	0,23705	
Средня	+ 47,98	+ 2,37		0,23735	0,2376 $\pm$ 0,0010

1) Точность абсолютных значений найденных мною температур кристаллизации или точек плавления (по обыкновенному обозначению) равняется только около $0,1^{\circ}$ — $0,2^{\circ}$, так как термометры от Фуэса не были калиброваны, нужно было иногда вводить значительные поправки на выступающие нити и т. д.

2) Mills, Phil. Mag. (5) 14, 27.

3) Ж. Р. Х. О. 42, 1168 (1910).

4) T. van der Linden, Cbl. 1912, I, 219; Rec. Trav. chim. Pays-Bas 30, 305—80 (1911).

	t_n	t_k	$1G'$	c''	c'' испр.
Ag № 1 = 0,1674; Log $W_8 = 1,9792$.					
	— 36,13	— 1,61	0,6625	0,20915	
	34,96	1,58	0,643	0,21035	
	33,19	1,41	0,6095	0,20900	
	35,92	1,53	0,6585	0,20865	
Средня	— 35,05	— 1,53		0,20929	0,2090 $\pm$ 0,0013

$$\text{Ag № 1} = 0,1640; \text{Log } (W_4 + W_8^*) = 1,9743.$$

	— 78,49	— 3,17	1,351	0,19038 ($1/2$ в.)	
	78,34	3,17	1,348	0,19038 ($1/2$ в.)	
	78,40	3,15	1,3545	0,19145	
	78,18	3,12	1,354	0,19210	
	78,31	3,12	1,3555	0,19198	
Средня	— 78,34	— 3,15		0,19148	0,1914 $\pm$ 0,0010

Из найденных c'' испр. была вычислена способом наименьших квадратов формула для средней теплоемкости твердого $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ между $+52,6^{\circ}$ и $-78,3^{\circ}$:

$$c_{t_2}^{t_1} = 0,22024 + 0,0003462 (t_1 + t_2) \quad (22)$$

Из форм. (22) получается для истинной теплоемкости:

$$c_t = 0,22024 + 0,0006924t \quad (22a)$$

В следующей таблицѣ приведены измеренныя и вычисленныя по форм. (22) значения средней теплоемкости и разности между ними.

Т а б л и ц а XV.

t_n	t_k	c'' набл.	c'' выч.	Δ
+ 52,6	+ 2,6	0,2382 $\pm$ 0,0011	0,2393	— 0,0011
+ 51,6	+ 2,6	0,2400 $\pm$ 0,0010	0,2390	+ 0,0010
+ 48,0	+ 2,4	0,2376 $\pm$ 0,0010	0,2377	— 0,0001
— 35,1	— 1,5	0,2090 $\pm$ 0,0013	0,2076	+ 0,0014
— 78,3	— 3,2	0,1914 $\pm$ 0,0010	0,1920	— 0,0006

2. Теплота кристаллизации (плавления) $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$.

$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ было отвѣшено 5,928 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 10, который вѣсилъ 2,447 гр.

При вычислении ϱ я взял вместо теплоемкости жидкого $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ c' из форм. (24). Легко убедиться в том, что так можно поступить, ибо (см. форм. 10 f):

$$\frac{\partial \varrho}{\partial c_s} \cdot dc'_s = -(T_s - \vartheta) \cdot dc'_s,$$

и dc'_s , даже равное нескольким %, обуславливает погрешность ϱ только в несколько единиц второго десятичного знака; кроме того, теплоемкости жидких пара-, орто- и метадихлорбензолов нужно считать равными (см. III часть).

Т а б л и ц а XVI.

t_n	t_k	$\Delta G'$	ϱ	ϱ испр.
Ag № 1 = 0,1702; Log W_3 = 2,0929 (S № 70).				
+ 56,21	+ 3,14	2,312	29,73 кал.	
56,12	3,52	2,2975	29,59 „	
56,24	3,75	2,2935	29,53 „	
Среднее			29,62 кал.	29,62 $\pm$ 0,10 кал.

Ag № 2 = 0,1683; Log W_3 = 2,0901 (S № 70).				
+ 62,80	+ 3,87	2,422	29,32 кал.	
63,02	3,35	2,4355	29,34 „	
63,25	3,69	2,4375	29,41 „	
Среднее			29,36 кал.	29,37 $\pm$ 0,12 кал.

Оба эти средние можно соединить в одно:

$$\varrho = 29,50 \pm 0,11 \text{ кал.}$$

3. Теплоемкость жидкого $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$.

$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ было отвешено 5,928 гр. в стеклянном сосудик № 10, всомъ в 2,447 гр.

Для вычисления теплоемкости жидкого $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ я принял $\varrho = 29,50$ кал.

Т а б л и ц а XVII.

t_n	t_k	$\Delta G'$	c'	c' испр.
Ag № 2 = 0,1682; Log W_3 = 2,0912 (S № 50).				
+ 98,98	+ 4,52	3,1285	0,294	
98,77	4,74	3,126	0,297	
99,53	4,85	3,144	0,299	
Средняя	+ 99,09		$c_{+52,9}^{+99,1} = 0,297$	0,298 $\pm$ 0,004

II. Ортодихлорбензолъ.

Ортодихлорбензолъ былъ выпущенъ отъ К а л ь б а у м а. — Хотя мною всегда выписывались самые чистые вещества, однако, какъ показала практика, всегда еще была возможна дальнейшая очистка; поэтому я здѣсь и еще в несколько случаях не опредѣлялъ температуры кристаллизаціи неочищенного вещества.

Для очистки вещества я его перегонялъ два раза подъ уменьшеннымъ давленіемъ в 49 мм. ртутнаго столба, причемъ окончательно собранный перегонъ кипѣлъ отъ + 93,0° до + 94,0°, т. е. в промежуткѣ одного градуса и въ среднемъ при + 93,5°.

Перегонка производилась в атмосферѣ чистой CO_2 , которая изъ аппарата Киппа по прохожденіи черезъ H_2O , H_2SO_4 и CaCl_2 вступала в перегонную колбочку черезъ капиллярную трубку, доходившую почти до дна колбочки. — Отсчетъ давленія производился съ помощью закрытаго короткаго ртутнаго манометра съ точностью до $\pm 0,1$ мм. Малые колебанія давленія упразднялись включеніемъ большой бутылки величиною около 10 литровъ, а установка желаемого давленія становилась возможной благодаря длинной капиллярной трубкѣ, проходившей черезъ резиновую пробку упомянутой большой бутылки, закупоривавшую ее, и благодаря крану водяного насоса; посредствомъ крана насосъ сообщался съ большой бутылкою, и къ крану былъ прикрѣпленъ длинный стеклянный стержень, поднятіе или опусканіе свободного конца котораго обуславливало незначительное закрытіе или открытіе отверстія крана. — Колбочки до $\frac{2}{3}$ своего объема были погружены в жидкость бани (глицеринъ), которая нагрѣвалась приблизительно на 15° выше температуры перегонки вещества и температура которой держалась постоянной до $\pm 3^\circ$; перегоняемая жидкость наполняла ихъ немного больше половины. — В концѣ перегонки замѣчалось нѣкоторое неизбѣжное перегрѣваніе перегона, почему слѣдуетъ думать, что окончательно собранный перегонъ кипѣлъ, в сущности, в предѣлахъ меньшихъ одного градуса.

Съ препаратомъ, полученнымъ двукратной перегонкой, были сдѣланы опредѣленія температуры кристаллизаціи в аппаратѣ Бекмана, но съ термометромъ отъ Фуэса, со всѣми предосторожностями, которыя требуются в случаѣ веществъ, плавящихся значительно ниже 0°, и в среднемъ получилось — 17,44° (не исправл.). Интерваллъ кристаллизаціи равнялся 0,4°: при — 17,82° все вещество стало твердымъ. При этомъ нужно сказать, что максимальная температура держалась очень долго, а потомъ время паденія до — 17,82° было сравнительно непродолжительнымъ¹⁾.

Далѣе я приступилъ къ очисткѣ путемъ вымораживанія, которое производилось также в аппаратѣ Бекмана и в тѣхъ же условіяхъ, какъ и опредѣленія температуры кристаллизаціи, напр., все время производилось перемѣши-

1) Для поддержанія низкихъ температуръ здѣсь и в слѣдующихъ случаяхъ служилъ водный спиртъ, в который бросались кусочки твердой угольной кислоты. При объемѣ жидкости около одного литра регуловка температуры удавалась легко до $\pm 1^\circ$; температура ванны была всегда ниже температуры кристаллизаціи вещества на 5°—7°. Наблюденія температуръ кристаллизаціи всегда повторялись нѣсколько разъ, и изъ нихъ бралось среднее.

ваніе платиновой мѣшалкой и наблюденіе температуры вещества. Кристаллизация происходила довольно медленно (температура охлаждающей ванны держалась здѣсь и въ дальнѣйшихъ случаяхъ на 5° — 7° ниже температуръ кристаллизации веществъ), такъ что изъ 90 гр. вещества спустя $1\frac{1}{2}$ часа закристаллизовались прибл. $\frac{3}{4}$ всего количества. Незакристаллизовавшаяся жидкость была отлита съ кристалловъ, когда температура упала съ $-17,44^{\circ}$ до $-17,56^{\circ}$. Послѣ этого твердое вещество было расплавлено, и вымораживание повторено, причемъ жидкій остатокъ былъ слитъ, когда температура вещества упала на $0,1^{\circ}$ ниже, температуры начала кристаллизации. Затѣмъ были опредѣлены точка плавленія и температура кристаллизации вещества, очищеннаго двойнымъ вымораживаніемъ въ томъ же аппаратѣ Бекмана. Обѣ температуры совпадали практически, а также и съ той отъ очищеннаго только двойной перегонкой вещества. Окончательно температура кристаллизации была опредѣлена мною равной $-17,5^{\circ}$ (исправл.).

Въ то время, когда я началъ изслѣдованія съ $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (въ 1910 г.) физическія постоянныя его были мало извѣстны, почему я счелъ нужнымъ опредѣлить и провѣрить еще нѣкоторые самыя простыя. (Двѣ уже были указаны мною выше — температура плавленія $-17,5^{\circ}$ и точка кипѣнія при 49 мм. ртутнаго столба $+93,5^{\circ}$).

Изъ нихъ мною былъ измѣренъ коэффициентъ свѣтопреломленія для натріевой линіи (n_D) при помощи рефрактометра Аббэ, причемъ веществомъ для вѣвѣрки рефрактометра служила вода¹⁾. Опредѣленія были сдѣланы по указаніямъ, а вычисленія по таблицамъ, имѣвшимся къ рефрактометру Аббэ. Во время опытовъ, которые продолжались около 15 минутъ, температуру можно было поддерживать постоянной до $0,1^{\circ}$. Среднее изъ двухъ измѣреній коэффициента свѣтопреломленія при $+17,0^{\circ}$ равнялось 1,5524, причемъ слѣдуетъ допустить неточность въ 2 или 3 единицы въ послѣднемъ десятичномъ знакѣ.

Затѣмъ былъ мною опредѣленъ удѣльный вѣсъ вещества при помощи пикнометра Шпренгеля-Оствальда, причемъ я руководствовался указаніями, данными Кольраушемъ²⁾. Подробнѣе останавливаться на выполненіи не буду, а укажу только на то, что съ легкостью можно было поддерживать постоянство температуры воды въ стаканѣ (термостата), емкостью около 5 литровъ, до нѣсколькихъ сотыхъ градуса, и что пикнометръ былъ изготовленъ изъ іенскаго стекла, емкостью около 10 куб. см., причемъ объемъ былъ установленъ вѣвѣшиваніемъ съ дистиллированной водой.

Удѣльные вѣса были мною найдены: $d_{+4}^{+15,0} = 1,3104$ и $d_{+4}^{+20,0} = 1,3048$, причемъ точность измѣреній удѣльнаго вѣса равна $\pm 0,0001$ —2.

Въ справочной книгѣ Бейльштейна³⁾ находимъ: $d^0 = 1,3278$ (Бейльштейнъ и Курбатовъ) и $d_0^0 = 1,3254$ (Фридель и Крафтсъ). Если экстраполировать прямолинейно, то изъ опредѣленныхъ мною значеній слѣдуетъ: $d_{+4}^0 = 1,3272$.

1) $n_D^{+17,30}$ для воды опредѣлено былъ мною равнымъ 1,3331, вмѣсто 1,3332 при $+18^{\circ}$ по Кольраушу. [Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys., 712 (1910)].

2) F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys., 74—76 (1910).

3) Handb. d. organ. Chem., III Aufl., II, 43.

Въ 1911 году ванъ деръ Линденъ¹⁾ нашелъ точку плавленія орто-дихлорбензола равной $-17,6^{\circ}$ и коэффициентъ свѣтопреломленія (n_D) при $+17^{\circ}$ равнымъ 1,5532.

Какъ видимъ, для точки плавленія и для коэффициента преломленія мною и ванъ деръ Линденомъ найдены удовлетворительно согласующіяся значенія.

На основаніи полученныхъ мною значеній для n_D и d я вычислилъ молекулярную рефракцію по формулѣ:

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}, \quad \dots \dots \dots (23)$$

причемъ MR оказалось равнымъ 35,92.

Если вычислить MR изъ новѣйшихъ данныхъ для атомныхъ свѣтопреломленій²⁾, то оно получится равнымъ 36,04. Согласованіе теоретической величины съ найденной мною экспериментально удовлетворительное.

Филиппъ³⁾ нашелъ MR равнымъ 36,06.

Слѣдуетъ еще прибавить, что при пользованіи болѣе старыми данными для атомныхъ свѣтопреломленій, напр., приведенными Нернстомъ⁴⁾, разогласіе теоретическихъ съ вычисленными мною значеніями здѣсь и въ дальнѣйшемъ довольно значительное, достигающее 0,3.

Вообще же изъ вышеприведеннаго видно, что очищенное мною вещество не отличалось рѣзко по своимъ свойствамъ.

Самымъ важнымъ критеріемъ чистоты, заключающимся въ постоянствѣ теплоемкости послѣ повторенной очистки и достаточно равномерномъ измѣненіи теплоемкости твердаго вещества съ температурою, я не могъ воспользоваться, такъ какъ вещество плавилось значительно ниже 0° , почему опредѣленіе теплоемкости твердаго вещества съ обыкновеннымъ калориметромъ было бы слишкомъ неточнымъ, а опыты съ мѣднымъ калориметромъ въ твердой CO_2 могли быть произведены только въ самомъ концѣ работы.

1. Теплоемкость жидкаго $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$.

Для опытовъ $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ было отвѣшено 5,050 гр. въ стеклянномъ сосудицѣ № 3 i, вѣсомъ въ 1,671 гр., и 5,225 гр. въ стеклянномъ сосудицѣ № 2, вѣсомъ въ 1,845 гр.

Т а б л и ц а XVIII.

t_n	t_k	$\Delta G'$	c	c' испр.
$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ въ сосуд. № 3 i; Ag № 2 = 0,1680; Log $W_7 = 2,0854$.				
$+102,07$	$+4,63$	1,5515	0,28580	
$101,23$	$4,60$	1,5385	0,28586	
Среднія $+101,65$	$+4,62$		0,28583	$0,2859 \pm 0,0009$

1) T. van der Linden, Cbl. 1912, I, 219.

2) W. A. Roth und F. Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch, 128—131 (1911).

3) J. C. Philip, Cbl. 1913, I, 234; Journ. Chem. Soc., London, 101, 1866—71 (1912).

4) W. Nernst, Theoret. Chem, 311 (1907).

	t_n	t_k	$\Delta G'$	c'	c' испр.
$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ въ сосуд. № 2*; Ag № 2 = 0,1682; Log $W_4 = 2,0903$ ¹⁾ .					
	+ 99,41	+ 4,70	1,565	0,28696	
	99,41	4,70	1,5675	0,28770	
	99,32	4,71	1,559	0,28598	
Среднія	+ 99,38	+ 4,70		0,28688	$0,2869 \pm 0,0010$
$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ въ сосуд. № 3i; Ag № 2 = 0,1680; Log $W_{11} = 1,9673$.					
	+ 63,91	+ 2,96	1,241	0,27824	
	63,74	2,94	1,240	0,27874	
$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ въ сосуд. № 2*; Ag № 2 = 0,1683; Log $W_5 = 1,9700$ ²⁾ .					
	63,02	2,93	1,273	0,27842	
Среднія	+ 63,56	2,94		0,27847	$0,2787 \pm 0,0011$
$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ въ сосуд. № 3i; Ag № 2 = 0,1680; Log $W_{10} = 1,9663$.					
	+ 34,67	+ 1,75	0,662	0,27510	
	34,59	1,70	0,661	0,27504	
Среднія	+ 34,63	+ 1,73		0,27507	$0,2754 \pm 0,0014$
$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ въ сосуд. № 2*; Ag № 2 = 0,1654; Log $W_3 = 1,9769$.					
	— 36,31	— 1,61	0,6845	0,26580	
Ag № 1 = 0,1674.					
	36,59	1,63	0,6925	0,26664	
	35,25	1,57	0,665	0,26568	
Среднія	— 36,05	— 1,60		0,26604	$0,2657 \pm 0,0017$

2. Теплота кристаллизации (плавления) $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$.

Вещество находилось въ количествѣ 5,225 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 2*, вѣсомъ въ 1,845 гр.

Для получения q я воспользовался форм. (22) и (24) для вычисленія c'' и $c' - c''$. (Теплоемкости твердыхъ изомеровъ равны. См. III часть).

Т а б л и ц а XIX.

t_n	t_k	Δt	q	q испр.
Ag № 2 = 0,1605; Log $W_6 = 1,5870$.				
— 36,17	— 73,90	4,035	20,87 кал.	
35,01	73,60	4,103	21,05 „	
36,01	73,84	4,063	21,02 „	
35,94	73,91	4,072	21,05 „	
Среднее			21,00 кал.	$21,01 \pm 0,14$ кал.

1) Эти опредѣленія были сдѣланы на $2\frac{1}{2}$ года позже предыдущихъ.

2) Это опредѣленіе было сдѣлано на $2\frac{1}{2}$ года позже предыдущихъ.

3. Теплоемкость твердаго $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$.

Было сдѣлано два опредѣленія, которыя должны были служить контролемъ того, насколько былъ чистъ препаратъ, служившій для опредѣленія всѣхъ раньше приведенныхъ физическихъ константъ. Сравнивая способы очистки, вообще нельзя, конечно, падѣяться на то, что чистота его будетъ такой же, какъ у парадихлорбензола. Если нельзя примѣнить растворителей и сублимированія, то, какъ показали опыты, приведенные въ дальнѣйшемъ изложеніи ¹⁾, очень чистые препараты можно получить только при крайне медленной кристаллизаціи вещества изъ расплава, повторенной много разъ. Однако, въ данномъ случаѣ вещество оказалось очень чистымъ (см. главу о теплоемкостяхъ твердыхъ веществъ въ III части).

Вещество закристаллизовывалось такимъ образомъ, что толстостѣнная стеклянная трубка, въ которой висѣло вещество въ стеклянномъ сосудикѣ и серебряной оболочкѣ (см. рис. 5), опускалась сперва въ пробирку, находившуюся въ твердой CO_2 . Спустя нѣкоторое время, когда все вещество закристаллизовалось (обыкновенно черезъ часъ), трубка вытягивалась изъ пробирки и помѣщалась въ другую, находившуюся въ криогидратѣ (см. рис. 4), для приготовленія котораго здѣсь была взята поваренная соль.

$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ было отвѣшено 5,225 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 2*, вѣсомъ въ 1,845 гр.

Т а б л и ц а XX.

t_n	t_k	Δt	c''
Ag № 2 = 0,1604; Log $W_4^* = 1,5841$.			
— 21,28	— 75,67	2,021	0,186
21,32	75,55	2,002	0,184
Среднія	— 21,30	— 75,61	$0,185 \pm 1\%$

III. Метадихлорбензолъ.

Отъ Кальбаума былъ выписанъ $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, температура кристаллизаціи котораго мною не была опредѣлена.

Для очистки вещество было два раза перегнано подъ уменьшеннымъ давленіемъ въ 49 мм. ртутнаго столба, причемъ окончательно собранная фракція кипѣла отъ $+87,4^\circ$ до $+88,4^\circ$, въ среднемъ при $+87,9^\circ$. Все сказанное относительно способа перегонки и пр. у ортодихлорбензола относится и сюда.

Температура кристаллизаціи полученнаго перегона была опредѣлена въ аппаратѣ Бекмана такъ же, какъ для ортодихлорбензола. Температура кристаллизаціи была мною найдена равной $-24,40^\circ$ (не исправл.).

Затѣмъ было приступлено къ очисткѣ путемъ вымораживанія, которое производилось дважды такъ же, какъ сообщено при $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$. Во второй разъ я отлилъ жидкую часть, когда температура понизилась отъ $-24,40^\circ$ до $-24,60^\circ$.

1) Ср. также мою статью въ Протоколахъ Общества Естествоиспытателей при ИМПЕРАТОРСКОМЪ Юрьевскомъ Университетѣ XXIII, 191 и д. (1915).

Температура кристаллизации была определена равной $-24,4^{\circ}$ (исправл.).

Коэффициент свѣтопреломленія (n_D) и удѣльный вѣсъ метадихлорбензола я опредѣлили тѣми же аппаратами, какіе указаны мною у o - $C_6H_4Cl_2$.

Изъ двухъ измѣреній коэффициента свѣтопреломленія получилось среднее: $n_D^{+17,3} = 1,5472$, съ точностью, не меньшей $\pm 0,0003$.

Удѣльные вѣса были мною найдены: $d_{+4}^{+15,0} = 1,2937$ и $d_{+4}^{+20,0} = 1,2881$, причемъ точность измѣреній равна $\pm 0,0001-2$.

У Бейльштейна¹⁾ находимъ для m - $C_6H_4Cl_2$: $d^0 = 1,307$ (Бейльштейнъ и Курбатовъ). Изъ моихъ измѣреній прямолинейнымъ экстраполированіемъ получается: $d_{+4}^0 = 1,305$.

Ванъ деръ Линденъ²⁾ даетъ точку плавленія $-24,8^{\circ}$ и $n^{+17} = 1,5480$.

На основаніи полученныхъ мною значеній для n_D и d я вычислилъ молекулярную рефракцію: $MR = 36,11$.

По Роту и Эйзенлору³⁾ MR должно равняться 36,04.

Изъ вышесказаннаго слѣдуетъ, что найденныя мною физическія постоянныя сходятся съ данными другихъ изслѣдователей, но степень чистоты моего вещества нужно считать высшей, чѣмъ вещества ванъ деръ Линдена (ср. точки плавленія).

Самый важный критерій чистоты (постоянство теплоемкости и правильное ея измѣненіе съ температурою) и здѣсь не могъ быть примѣненъ.

1. Теплоемкость жидкаго m - $C_6H_4Cl_2$.

m - $C_6H_4Cl_2$ было отвѣшено 5,040 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 1, который вѣсилъ 2,320 гр.

Т а б л и ц а XXI.

	t_n	t_k	$\Delta G'$	c'	c' испр.
Ag № 1 = 0,1700; Log $W_7 = 2,0854$.					
	+ 103,92	+ 5,06	1,693	0,28784	
	103,54	5,29	1,683	0,28784	
Среднія	+ 103,73	+ 5,18		0,28784	0,2880 $\pm$ 0,0010
Ag № 2 = 0,1682; Log $W_4 = 2,0903$.					
	+ 99,41	+ 4,84	1,5865	0,28496	
	99,41	4,81	1,5915	0,28598	
Среднія	+ 99,41	+ 4,83		0,28547	0,2856 $\pm$ 0,0010
Ag № 1 = 0,1700; Log $W_{11} = 1,9673$.					
	+ 64,65	+ 3,35	1,341	0,28008	
	65,60	3,24	1,365	0,28026	
Среднія	+ 65,13	+ 3,30		0,28017	0,2804 $\pm$ 0,0010

1) Handb. d. organ. Chem., III Aufl., II, 44.

2) T. van der Linden, Cbl. 1912, I, 219.

3) Refraktometr. Hilfsbuch, 128-131 (1911).

	t_n	t_k	$\Delta G'$	c''	c'' испр.
Ag № 2 = 0,1683; Log $W_5 = 1,9700$ ¹⁾ .					
	+ 61,65	+ 2,93	1,2705	0,27895	
	61,73	2,98	1,275	0,28008	
Среднія	+ 61,69	+ 2,96		0,27952	0,2797 $\pm$ 0,0011
Ag № 1 = 0,1700; Log $W_{10} = 1,9663$.					
	+ 34,44	+ 1,89	0,699	0,27462	
	34,38	1,84	0,699	0,27480	
	34,53	1,86	0,700	0,27385	
Среднія	+ 34,45	+ 1,86		0,27442	0,2748 $\pm$ 0,0013
Ag № 1 = 0,1674; Log $W_8^* = 1,9792$.					
	- 37,05	- 1,64	0,7075	0,26562	
	36,34	1,63	0,6925	0,26514 ($1/2$ в.)	
	36,59	1,61	0,7005	0,26652	
Среднія	- 36,66	- 1,63		0,26588	0,2656 $\pm$ 0,0017

Въ слѣдующей таблицѣ мы находимъ подѣ c' набл. сопоставленіе найденныхъ изъ опытовъ среднихъ теплоемкостей жидкихъ o - и m - $C_6H_4Cl_2$, причемъ въ горизонтальныхъ рядахъ онѣ соотвѣтствуютъ приблизительно одинаковымъ промежуткамъ температуры.

Т а б л и ц а XXII.

o - $C_6H_4Cl_2$				m - $C_6H_4Cl_2$			
t_1/t_2	c' набл.	c' выч.	Δ	t_1/t_2	c' набл.	c' выч.	Δ
+101,7/+4,6	0,2859 $\pm$ 0,0009	0,2863	-0,0004	+103,7/+5,2	0,2880 $\pm$ 0,0010	0,2867	+0,0013
+ 99,4/+4,7	0,2869 $\pm$ 0,0010	0,2859	+0,0010	+ 99,4/+4,8	0,2856 $\pm$ 0,0010	0,2860	-0,0004
+ 63,6/+2,9	0,2787 $\pm$ 0,0011	0,2803	-0,0016	+ 65,1/+3,3	0,2804 $\pm$ 0,0010	0,2806	-0,0002
				+ 61,7/+3,0	0,2797 $\pm$ 0,0011	0,2800	-0,0003
+ 34,6/+1,7	0,2754 $\pm$ 0,0014	0,2757	-0,0003	+ 34,5/+1,9	0,2748 $\pm$ 0,0013	0,2757	-0,0009
- 36,1/- 1,6	0,2657 $\pm$ 0,0017	0,2645	+0,0012	- 36,7/- 1,6	0,2656 $\pm$ 0,0017	0,2644	+0,0012

Изъ таблицы видно, что опытыя теплоемкости жидкихъ орто- и метадихлорбензоловъ въ соотвѣствующихъ промежуткахъ температуры приблизительно равны въ предѣлахъ погрѣшностей наблюденій, почему я счелъ возможнымъ способомъ наименьшихъ квадратовъ вывести только одну формулу для обоихъ жидкихъ дихлорбензоловъ (отъ $+103,7^{\circ}$ до $-36,7^{\circ}$):

$$c_{t_2}^{t_1} = 0,27022 + 0,0001512 (t_1 + t_2) \quad \dots \quad (24)$$

1) Эти опыты были сдѣланы позже предшествующихъ (приблизительно для того же температурнаго интервала) на $21/2$ года.

Послѣ этого температура кристаллизаціи вещества равнялась $+64,40^{\circ}$ (не исправл.) (ср. раньше найденную температуру кристаллизаціи) и $+64,6^{\circ}$ (исправл.).

Въ литературѣ температуры кристаллизаціи и плавления приводятся отъ $+64,5^{\circ}$ до $+67,4^{\circ}$. Изъ нихъ, мнѣ кажется большого довѣрія заслуживаютъ только новѣйшія данныя Сперанскаго ¹⁾ $+64,7^{\circ}$, Нагорнова ²⁾ $+64,5^{\circ}$ и ванъ деръ Линдена ³⁾ $+64,6^{\circ}$, съ которыми, какъ видно, хорошо сходится опредѣленная мною температура кристаллизаціи.

Всѣ слѣдующія опредѣленія были произведены мною съ сублимированнымъ веществомъ.

1. Теплоемкость твердаго $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$.

$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$ было отвѣшено въ стеклянномъ сосудикѣ № 7 въ количествѣ 7,243 гр. Вѣсъ стекла равнялся 2,204 гр.

Т а б л и ц а XXVI.

	t_n	t_k	$\Delta G'$	c''	c'' испр.
Ag № 2 = 0,1683; Log $W_3 = 1,9696$.					
	$+63,26$	$+2,98$	1,261	0,18762	
	63,09	2,90	1,2555	0,18680	
	63,11	2,95	1,2585	0,18766	
Среднія	$+63,15$	$+2,94$		0,18736	$0,1875 \pm 0,0007$
	$+60,93$	$+2,91$	1,209	0,18660	
	60,87	2,79	1,2065	0,18580	
	60,87	2,79	1,205	0,18552	
Среднія	$+60,89$	$+2,83$		0,18597	$0,1861 \pm 0,0007$
Ag № 1 = 0,1700; Log $W_{10} = 1,9663$.					
	$+33,91$	$+1,66$	0,652	0,17808 ($1/2$ в.)	
	33,82	1,60	0,656	0,17986	
	34,18	1,52	0,664	0,17950	
Среднія	$+33,97$	$+1,59$		0,17936	$0,1796 \pm 0,0009$
Ag № 2 = 0,1654; Log $W_8^* = 1,9792$.					
	$-36,36$	$-1,50$	0,628	0,16204	
	37,14	1,59	0,6465	0,16430 ($1/2$ в.)	
	34,27	1,41	0,5915	0,16168	
	33,68	1,37	0,5815	0,16164	
Среднія	$-35,36$	$-1,47$		0,16215	$0,1620 \pm 0,0010$

1) Zeit. f. phys. Chem. 51,46 (1905).

2) Ж. Р. Х. О., 42, 1169 (1910).

3) T. van der Linden, Cbl. 1912, I, 219.

	t_n	t_k	$\Delta G'$	c''	c'' испр.
Ag № 2 = 0,1620; Log ($W_4 + W_3^*$) = 1,9743.					
	$-78,37$	$-3,06$	1,288	0,15082	
	78,40	3,03	1,2825	0,14964	
	78,31	2,99	1,2855	0,15038	
	78,09	2,93	1,2805	0,15009	
Среднія	$-78,29$	$-3,00$		0,15023	$0,1501 \pm 0,0008$

Изъ найденныхъ c'' испр. способомъ наименьшихъ квадратовъ была вычислена формула для средней теплоемкости твердаго $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$ между $+63,2^{\circ}$ и $-78,3^{\circ}$:

$$c_{t_2}^{t_1} = 0,17066 + 0,0002499(t_1 + t_2) \quad (25)$$

Истинная теплоемкость будетъ:

$$c_t = 0,17066 + 0,0004998 t \quad (25 a)$$

Въ слѣдующей таблицѣ я приведу наблюденныя и вычисленныя для указанныхъ промежутковъ температуры по форм. (25) значенія средней теплоемкости и разности между ними.

Т а б л и ц а XXVII.

t_n	t_k	c'' набл.	c'' выч.	Δ
$+63,2$	$+2,9$	$0,1875 \pm 0,0007$	0,1872	$+0,0003$
$+60,9$	$+2,8$	$0,1861 \pm 0,0007$	0,1866	$-0,0005$
$+34,0$	$+1,6$	$0,1796 \pm 0,0009$	0,1796	0,0000
$-35,4$	$-1,5$	$0,1620 \pm 0,0010$	0,1614	$+0,0006$
$-78,3$	$-3,0$	$0,1501 \pm 0,0008$	0,1503	$-0,0002$

2. Теплота кристаллизаціи (плавления) $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$.

$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$ было отвѣшено 7,243 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 7, вѣсомъ въ 2,204 гр.

Для полученія q я вычислилъ c'' по формулѣ (25) и c' по формулѣ (27). Для незначительнаго температурнаго интервала, какой здѣсь имѣетъ мѣсто, теплоемкость жидкаго $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$ во всякомъ случаѣ можно принять равной той $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$. Кромѣ того, какъ увидимъ въ III части, теплоемкость жидкаго $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$ въ предѣлахъ погрѣшности измѣреній нужно считать равной той обоимъ другимъ изомерамъ.

Т а б л и ц а XXVIII.

t_n	t_k	AG'	ρ	ρ испр.
Ag № 2 = 0,1683; Log W_3 = 2,0912 (S № 60).				
+ 68,20	+ 2,64	2,4265	23,52 кал. ($1/2$ в.)	
69,66	3,70	2,437	23,52 „	
69,71	3,80	2,4255	23,32 „	
69,94	3,63	2,4315	23,32 „	
		Среднее	23,41 кал.	23,42 $\pm$ 0,09 кал.

3. Теплоемкость жидкого n -C₆H₄ClBr.

7,243 гр. вещества было в стеклянном сосудикъ № 7, вѣсомъ въ 2,204 гр.

Для вычисления теплоемкости жидкого n -C₆H₄ClBr я взялъ ρ = 23,42 кал.

Т а б л и ц а XXIX.

t_n	t_k	AG'	c'	c' испр.
Ag № 2 = 0,1683; Log W_7 = 2,0908 [S № 50 (3 раза) и S № 80 (4 раза)].				
+ 99,87	+ 3,87	3,010	0,237	
99,88	4,45	2,9955	0,235	
99,56	4,38	3,003	0,241	
Среднія	+ 99,77		$c_{+64,6}^{+99,8} = 0,238$	0,239 $\pm$ 0,004

II. Ортохлорбромбензолъ.

o -C₆H₄ClBr былъ мною полученъ диазотированіемъ чистаго o -C₆H₄ClNH₂ отъ Кальбаума и превращеніемъ диазосоединенія въ o -C₆H₄ClBr по способу Зандмейера.

Затѣмъ o -C₆H₄ClBr былъ перегнанъ водянымъ паромъ разъ надъ 10% растворомъ H₂SO₄, два раза надъ 7% растворомъ NaOH и послѣ этого долго сушился палочками безводнаго CaCl₂.

Далѣе было приступлено къ перегонкѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ по описанному уже раньше способу, и второй перегонъ далъ фракцію, кипѣвшую при 17 мм. давленія ртутнаго столба между + 85,8° и + 86,6°, въ среднемъ при + 86,2°.

Вещество кристаллизовалось въ аппаратѣ Бекмана въ интерваллѣ отъ — 12,80° до — 12,88° (не исправл.).

Послѣ этого я приступилъ къ очисткѣ вымораживаніемъ, которое производилось въ аппаратѣ Бекмана такъ же, какъ раньше было описано. При

вторичномъ вымораживаніи температура вещества упала съ — 12,80° до — 12,82° т. е. на 0,02°, послѣ чего жидкая часть была слита.

Температура кристаллизаціи очищеннаго такимъ образомъ препарата была равна — 12,80° (не исправл.) и — 12,6° (исправл.). При этомъ интересно отмѣтить, что и отлитая часть кристаллизовалась при той же температурѣ, т. е. при — 12,80° (не исправл.).

Коэффициентъ свѣтопреломленія для o -C₆H₄ClBr былъ найденъ мною изъ двухъ измѣреній: $n_D^{+17,3} = 1,5821 \pm 0,0002$ —3.

Удѣльные вѣса были опредѣлены мною: $d_{+4}^{+15,0} = 1,6511$ и $d_{+4}^{+20,0} = 1,6444$, причемъ точность измѣреній удѣльнаго вѣса равна $\pm 0,0001$ —2.

У Бейльштейна¹⁾ приводятся: $d^{+12,5} = 1,6555$ и $n_D^{+15} = 1,583$. Изъ моихъ опредѣленій прямолинейной экстраполяціей находимъ: $d_{+4}^{+12,5} = 1,6544$ — расхождение довольно значительно.

Ванъ деръ Линденъ²⁾ даетъ для o -C₆H₄ClBr точку плавленія — 12,1° и $n_D^{+17} = 1,5836$.

Изъ данныхъ ванъ деръ Линдена и у Бейльштейна какъ бы слѣдуетъ, что мое вещество содержитъ примѣсь, притомъ болѣе легкую и менѣе свѣтопреломляющую, нежели o -C₆H₄ClBr, хотя изъ опредѣленій точекъ плавленія и относящихся сюда кривыхъ охлажденія нельзя было заключить о присутствіи примѣсей.

Изъ полученныхъ мною данныхъ для n_D и d я вычислилъ молекулярную рефракцію: $MR = 38,77$.

Филиппъ³⁾ нашелъ: $MR = 38,81$, что хорошо согласуется съ моимъ числомъ.

По Роту и Эйзенлору⁴⁾ MR должно равняться 38,94.

Изслѣдованія постоянства и температурной зависимости теплоемкости твердаго вещества съ цѣлью выясненія степени чистоты не было сдѣлано по причилъ, уже раньше указанной.

1. Теплоемкость жидкого o -C₆H₄ClBr.

6,678 гр. o -C₆H₄ClBr находилось въ стеклянномъ сосудикѣ № 4i, вѣсомъ въ 2,519 гр., и 7,293 гр. o -C₆H₄ClBr находилось въ стеклянномъ сосудикѣ № 4*, вѣсомъ въ 2,190 гр.⁵⁾

1) Handb. d. organ. Chem., III Aufl., II Suppl., 31.

2) T. van der Linden, Cbl. 1912, I, 219.

3) J. C. Philip, Cbl. 1913, I, 234; Journ. Chem. Soc., London, 101, 1866—71 (1912).

4) Refraktometr. Hilfsbuch, 128—131 (1911).

5) Опыты съ веществомъ въ сосудикѣ № 4i были сдѣланы около $2\frac{1}{2}$ лѣтъ раньше опытовъ съ веществомъ, находившимся въ сосудикѣ № 4*.

Т а б л и ц а XXX.

t	t _k	ΔG'	c'	c' испр.
<i>o</i> -C ₆ H ₄ ClBr въ сосуд. № 4 i; Ag № 2=0,1680; Log W ₇ =2,0854.				
+ 101,27	+ 5,22	1,716	0,22685	
101,27	5,27	1,7155	0,22600	
Средня + 101,27	+ 5,25		0,22688	0,2270 ± 0,0007

o-C₆H₄ClBr въ сосуд. № 4*; Ag № 2=0,1683; Log W₄=2,0903.

+ 99,41	+ 5,19	1,7315	0,22740	
99,41	5,19	1,7275	0,22670	
Средня + 99,41	+ 5,19		0,22705	0,2271 ± 0,0007

Ag № 2=0,1683; Log W₅=1,9700.

+ 62,80	+ 3,34	1,410	0,22270	
63,04	3,27	1,419	0,22304	
63,34	3,29	1,4265	0,22245	
Средня + 63,06	+ 3,30		0,22273	0,2229 ± 0,0007

o-C₆H₄ClBr въ сосуд. № 4 i; Ag № 2=0,1680; Log W₁₁=9673.

+ 62,70	+ 3,41	1,358	0,22185	0,2220 ± 0,0009
---------	--------	-------	---------	-----------------

o-C₆H₄ClBr въ сосуд. № 4*; Ag № 1=0,1674; Log W₃=1,9769.

- 36,50	- 1,78	0,7655	0,21205	
33,49	1,66	0,701	0,21170	
36,68	1,79	0,770	0,21235	
Средня - 35,56	- 1,74		0,21203	0,2118 ± 0,0013

Изъ с' испр. я вывелъ формулу для средней теплоемкости жидкаго *o*-C₆H₄ClBr между + 101,3° и - 35,6°:

$$c_{t_2}^{t_1} = 0,21497 + 0,0001174 (t_1 + t_2) \quad (26)$$

Отсюда для истинной теплоемкости слѣдуетъ:

$$c_t = 0,21497 + 0,0002348 t \quad (26 a)$$

Изъ слѣдующей таблицы видна пригодность формулы (26).

Т а б л и ц а XXXI.

t _n	t _k	c' набл.	c' выч.	Δ
+ 101,3	+ 5,3	0,2270 ± 0,0007	0,2275	- 0,0005
+ 99,4	+ 5,2	0,2271 ± 0,0007	0,2272	- 0,0001
+ 63,1	+ 3,3	0,2229 ± 0,0007	0,2228	+ 0,0001
+ 62,7	+ 3,4	0,2220 ± 0,0009	0,2227	- 0,0007
- 35,6	- 1,7	0,2118 ± 0,0013	0,2106	+ 0,0012

2. Теплота кристаллизаци (плавленія) *o*-C₆H₄ClBr.

Отвѣшено было 7,293 гр. *o*-C₆H₄ClBr въ стеклянномъ сосудикѣ № 4*, который вѣсилъ 2,190 гр.

Для полученія *q* я воспользовался форм. (25) и (26) для вычисленія с'' и с'—с''.

Т а б л и ц а XXXII.

t _n	t _k	Δt	q	q испр.
Ag № 2 = 0,1604; Log W ₅ = 1,5864.				
- 20,97	- 74,14	5,048	15,42 кал.	
20,97	74,01	5,026	15,37 „	
21,20	73,74	5,026	15,49 „	
Среднее			15,43 кал.	15,44 ± 0,11 кал.

3. Теплоемкость твердаго *o*-C₆H₄ClBr.

Вещество было закристаллизовано и охлаждено по описанному уже раньше способу, и опредѣленія теплоемкости имѣли кромѣ того цѣлью контроль чистоты *o*-C₆H₄ClBr.

o-C₆H₄ClBr было 7,293 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 4*, вѣсившемъ 2,190 гр.

Т а б л и ц а XXXIII.

t _n	t _k	Δt	c''
Ag № 2 = 0,1610; Log W ₄ * = 1,5841.			
- 15,19	- 74,90	2,989	0,193
15,09	74,60	2,944	0,190
Средня - 15,14	- 74,75		0,192 ± 1%

III. Метаклорбромбензолъ.

m-C₆H₄ClBr былъ мною приготовленъ диазотированіемъ чистаго *m*-C₆H₄ClNH₂ отъ Кальбаума и превращеніемъ диазосоединенія въ *m*-C₆H₄ClBr по способу Зандмейера.

Полученный продукт был перегнан водяным паром раз над 10% раствором H_2SO_4 , два раза над 7% раствором $NaOH$ и затѣм долго сушился палочками безводнаго $CaCl_2$.

Высушенное вещество было подвергнуто перегонкѣ подь уменьшеннымъ давлениѣмъ извѣстнымъ уже способомъ. Собранная при вторичной перегонкѣ окончательная фракція кипѣла подь давлениѣмъ въ 17 мм. ртутнаго столба при $+81,4^{\circ}$ до $+82,2^{\circ}$, въ среднемъ при $+81,8^{\circ}$.

Это вещество кристаллизовалось отъ $-21,24^{\circ}$ до $-21,42^{\circ}$ (не исправл.).

При вторичномъ вымораживаніи жидкая часть была отлита, когда температура упала съ $-21,22^{\circ}$ до $-21,26^{\circ}$.

Температура кристаллизации $m-C_6H_4ClBr$ была найдена равной $-21,2^{\circ}$ (исправл.).

Коэффициентъ свѣтопреломленія, опредѣленный мною изъ двухъ измѣреній, $n_D^{+17,1} = 1,5773 \pm 0,0002 - 3$.

Удѣльные вѣса были мною найдены: $d_{+4}^{+15,0} = 1,6365$ и $d_{+4}^{+20,0} = 1,6297$, причемъ точность измѣреній удѣльнаго вѣса равнялась $\pm 0,0001 - 2$.

У Бейльштейна¹⁾ приводится: $d^{+14} = 1,6274$. Изъ моихъ опредѣленій прямолинейной экстраполяціе находимъ: $d_{+4}^{+14} = 1,6379$. Эти два значенія совершенно не согласуются. — Тамъ же находимъ: $n_D^{+15} = 1,578$, что очень близко къ найденному мною значенію.

Ванъ деръ Линденъ²⁾ даетъ точку плавленія $m-C_6H_4ClBr$ $-21,4^{\circ}$, но n_D^{+17} у него равняется 1,5795.

MR, вычисленное изъ моихъ данныхъ для n_D и d , равно 38,85. По Роту и Эйзенлору³⁾ MR должно равняться 38,94.

Исслѣдованіе постоянства и температурной зависимости теплоемкости твердаго вещества съ цѣлью выясненія степени чистоты вещества не могло быть сдѣлано.

1. Теплоемкость жидкаго $m-C_6H_4ClBr$.

$m-C_6H_4ClBr$ находилось 6,700 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 4, который вѣсилъ 2,117 гр.

Т а б л и ц а XXXIV.

t_n	t_k	$\Delta G'$	c'	c' испр.
Ag № 1 = 0,1703; Log $W_7 = 2,0854$.				
+ 102,13	+ 5,03	1,6785	0,22565	
102,07	5,03	1,676	0,22535	
Среднія + 102,10	+ 5,03		0,22550	0,2256 $\pm$ 0,0007

1) Handb. d. organ. Chem., III Aufl., II Suppl., 31.

2) T. van der Linden, Cbl. 1912, I, 219.

3) Refraktometr. Hilfsbuch, 128—131 (1911).

t_n	t_k	$\Delta G'$	c'	c' испр.
Ag № 2 = 0,1682; Log $W_4 = 2,0903$ ¹⁾ .				
+ 99,53	+ 4,86	1,608	0,22420	
99,53	4,83	1,6045	0,22340	
Среднія + 99,53	+ 4,85		0,22380	0,2239 $\pm$ 0,0007

Ag № 1 = 0,1703; Log $W_{11} = 1,9673$.

+ 63,30	+ 3,11	1,330	0,21970
63,00	3,18	1,3215	0,21965

Ag № 2 = 0,1683; Log $W_5 = 1,9700$ ²⁾.

	+ 63,15	+ 3,02	1,3205	0,22010	
	63,20	3,07	1,314	0,21865	
	63,38	3,07	1,320	0,21915	
Средня	+ 63,21	+ 3,08		0,21945	0,2196 + 0,0007

Ag № 1 = 0,1674; Log $W_8 = 1,9792$.

	— 35,60	— 1,62	0,687	0,20840	
	36,15	1,64	0,6985	0,20870	
Средня	— 35,88	— 1,63		0,20855	0,2083 + 0,0014

Изъ c' испр. способомъ, наименьшихъ квадратовъ была выведена слѣдующая формула для средней теплоемкости жидкаго $m-C_6H_4ClBr$ между $+102,1^{\circ}$ и $-35,9^{\circ}$:

$$c_{t_2}^{t_1} = 0,21224 + 0,0001174 (t_1 + t_2) \dots \dots \dots (27)$$

Изъ форм. (27) для истинной теплоемкости слѣдуетъ:

$$c_t = 0,21224 + 0,0002348 t \dots \dots \dots (27 a)$$

Слѣдующая таблица понятна безъ объясненій.

Т а б л и ц а XXXV.

t_n	t_k	c' набл.	c' выч.	Δ
+ 102,1	+ 5,0	0,2256 $\pm$ 0,0007	0,2248	+ 0,0008
+ 99,5	+ 4,9	0,2239 $\pm$ 0,0007	0,2245	— 0,0006
+ 63,2	+ 3,1	0,2196 $\pm$ 0,0007	0,2200	— 0,0004
— 35,9	— 1,6	0,2083 $\pm$ 0,0014	0,2078	+ 0,0005

1) Эти наблюденія сдѣланы на $2\frac{1}{2}$ года позже двухъ предыдущихъ.

2) Эти наблюденія сдѣланы на $2\frac{1}{4}$ года позже двухъ предыдущихъ.

Наконецъ, приведу еще одно опредѣленіе теплоемкости жидкаго, сильно переохлажденнаго $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$, которое мнѣ удалось сдѣлать случайно: при опредѣленіи теплоемкости твердаго вещества (см. ниже) жидкое вещество по опусканіи въ твердую CO_2 разъ не закристаллизовалось; не закристаллизовалось оно и потомъ въ калориметрѣ.

Т а б л и ц а XXXVI.

t_n	t_k	Δt	c'
Ag № 1 = 0,162; Log $W_4^* = 1,5841$.			
— 27,94	— 75,78	2,281	$0,199 \pm 2\%$

2. Теплота кристаллизаціи (плавления) $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$.

$m\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$ было отвѣшено 6,700 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 4, вѣсившемъ 2,117 гр.

Для получения ρ я воспользовался форм. (25) и (27) для вычисленія c'' и $c' - c''$.

Т а б л и ц а XXXVII.

t_n	t_k	Δt	ρ	ρ испр.
Ag № 2 = 0,1605; Log $W_6 = 1,5870$.				
— 36,37	— 74,27	3,944	15,30 кал.	
37,07	74,06	3,912	15,36 „	
36,18	74,02	3,947	15,33 „	
Среднее			15,33 кал.	$15,34 \pm 0,10$ кал.

3. Теплоемкость твердаго $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$.

Вещество было закристаллизовано и охлаждено по прежнему, и опредѣленіе теплоемкости имѣло вдобавокъ цѣлью провѣрить чистоту вещества, которое въ количествѣ 6,700 гр. находилось въ стеклянномъ сосудикѣ № 4, вѣсившемъ 2,117 гр.

Т а б л и ц а XXXVIII.

t_n	t_k	Δt	c''
Ag № 1 = 0,1619; Log $W_4^* = 1,5841$.			
— 27,61	— 76,00	1,895	0,150
27,67	76,08	1,888	0,149
Средняя	— 27,64	— 76,04	$0,150 \pm 1\%$

С. Дибромбензолы.

I. Парадибромбензолъ.

$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ былъ выписанъ мною отъ Кальбаума и кристаллизовался при $+86,80^\circ$ (не исправл.). Кривая охлажденія имѣла видъ, обычный для чистаго вещества: максимальная температура держалась очень долго, послѣ чего начиналось быстрое паденіе температуры.

Затѣмъ вещество было разъ перегнано водянымъ паромъ надъ 10% растворомъ H_2SO_4 и два раза надъ 7% растворомъ NaOH . Послѣ недолгаго высушивания въ тепломъ мѣстѣ вещество было три раза перекристаллизовано изъ абсолютнаго спирта отъ Кальбаума и потомъ лежало 4 мѣсяца въ вакуумэкзиккаторѣ надъ CaCl_2 , послѣ чего была опредѣлена температура кристаллизаціи. Температура кристаллизаціи найдена мною равной $+86,88^\circ$ (не исправл.) и $+86,9^\circ$ (исправл.).

Въ литературѣ для точекъ плавленія и температуръ кристаллизаціи даются значенія отъ $+84,9^\circ$ до $+89,5^\circ$, но изъ нихъ слѣдуетъ выдѣлить только наиболѣе тщательныя наблюденія Мильса¹⁾ $+87,04^\circ$, А. Д. Богоявленскаго²⁾ $+87,05^\circ$, Н. Н. Нагорнова³⁾ $+87,1^\circ$ и ванъ деръ Линдена⁴⁾ $+86,7^\circ$. Данная мною точка плавленія немного ниже, чѣмъ данныя тремя первыми авторами; однако, поправки на выступающую нить термометра могутъ принять здѣсь уже довольно значительныя размѣры и, такъ какъ онѣ не особенно точны, если не пользоваться специальными термометрами для опредѣленія температуры нити, то онѣ могутъ довольно сильно исказить найденныя значенія. Два первыхъ названныхъ автора не останавливаются ближе на способѣ опредѣленія ихъ точекъ плавленія, а третій — Нагорновъ — опредѣлялъ точки плавленія едва ли точнѣе $0,1^\circ$.

Во всякомъ случаѣ препаратъ съ точкою плавленія $+86,9^\circ$ оказался уже достаточно чистымъ, какъ показываютъ мои опредѣленія теплоемкости твердаго вещества.

1. Теплоемкость твердаго $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$.

$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ было отвѣшено 9,370 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 6, который вѣсилъ 2,104 гр.

Т а б л и ц а XXXIX.

t_n	t_k	$\Delta G'$	c''	c'' испр.
Ag № 2 = 0,1683; Log $W_6 = 1,9722$.				
+ 83,94	+ 4,11	1,763	0,15896	
83,84	4,01	1,7535	0,15798	
83,76	3,96	1,7525	0,15795	
Средняя	+ 83,85	+ 4,03	0,15830	$0,1584 \pm 0,0005$

1) Mills, Phil. Mag. (5) 14, 27.

2) Труды Общ. Ест. при И. Ю. У., XIII, 59 (1904).

3) Ж. Р. Х. О., 42, 1164 (1910).

4) T. van der Linden, Cbl. 1912, I, 219.

	t_n	t_k	$\Delta G'$	c''	c'' испр.
	+ 79,97	+ 3,78	1,6555	0,15575	
	80,06	3,76	1,6505	0,15480	
	80,34	3,80	1,664	0,15587	
Среднія	+ 80,12	+ 3,78		0,15547	0,1556 ± 0,0005
	+ 76,31	+ 3,63	1,5695	0,15463	
	76,50	3,62	1,5695	0,15403	
	76,48	3,63	1,5675	0,15379	
Среднія	+ 76,43	+ 3,63		0,15415	0,1542 ± 0,0005

Ag № 1 = 0,1703; Log W_{11} = 1,9673.

+ 63,00	+ 3,10	1,290	0,15181
62,65	2,94	1,2875	0,15213

Ag № 2 = 0,1683; Log W_5 = 1,9700¹⁾.

+ 62,01	+ 2,93	1,264	0,15206	
Среднія	+ 62,55	+ 2,99	0,15200	0,1521 ± 0,0005

Ag № 1 = 0,1703; Log W_{10} = 1,9663.

+ 34,59	+ 1,66	0,686	0,14568	
34,94	1,75	0,690	0,14518	
32,82	1,58	0,651	0,14590	
Среднія	+ 34,12	+ 1,66	0,14559	0,1458 ± 0,0007

Ag № 1 = 0,1674; Log W_8^* = 1,9792.

— 35,94	— 1,53	0,6425	0,13348	0,1333 ± 0,0011
---------	--------	--------	---------	-----------------

Ag № 2 = 0,1620; Log ($W_4 + W_3^*$) = 1,9743.

— 78,37	— 3,10	1,3255	0,12353	
78,31	3,08	1,3255	0,12360	
78,37	3,05	1,3285	0,12374	
Среднія	— 78,35	— 3,08	0,12362	0,1236 ± 0,0006

При вычислении формулы изъ найденных c'' испр. я не взял c'' испр. между + 83,85° и + 4,03°, такъ какъ здѣсь замѣтенъ нѣкоторый, хотя и не особенно большой скачекъ. Изъ остальныхъ шести значеній была выведена

1) Это наблюдение сдѣлано на 2½ года позже предыдущихъ двухъ.

способомъ наименьшихъ квадратовъ формула для средней теплоемкости твердаго парадибромбензола между + 80,1° и — 78,4°:

$$c_t^1 = 0,13934 + 0,0001907 (t_1 + t_2) \quad (28)$$

Формула для истинной теплоемкости будетъ:

$$c_t = 0,13934 + 0,0003814t \quad (28a)$$

Слѣдующая таблица понятна безъ объясненій.

Т а б л и ц а XL.

t_n	t_k	c'' набл.	c'' выч.	Δ
+ 80,1	+ 3,8	0,1556 ± 0,0005	0,1553	+ 0,0003
+ 76,4	+ 3,6	0,1542 ± 0,0005	0,1546	— 0,0004
+ 62,6	+ 3,0	0,1521 ± 0,0005	0,1518	+ 0,0003
+ 34,1	+ 1,7	0,1458 ± 0,0007	0,1462	— 0,0004
— 35,9	— 1,5	0,1333 ± 0,0011	0,1322	+ 0,0011
— 78,4	— 3,1	0,1236 ± 0,0006	0,1238	— 0,0002

2. Теплота кристаллизациі (плавленія) n -C₆H₄Br₂.

n -C₆H₄Br₂ было отвѣшено 9,370 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 6, въсѣившемъ 2,104 гр.

Для вычисления q было взято для теплоемкости жидкаго n -C₆H₄Br₂ значеніе, вычисленное изъ форм. (30) для жидкаго m -C₆H₄Br₂.

Т а б л и ц а XLI.

t_n	t_k	$\Delta G'$	q	q испр.
Ag № 2 = 0,1683; Log W_3 = 2,0946 (S № 50).				
+ 90,50	+ 4,45	2,9995	20,82 кал.	
91,05	4,54	3,005	20,78 „	
90,93	4,52	2,9995	20,72 „	
Среднее			20,77 кал.	20,80 ± 0,08 кал.

II. Ортодибромбензолъ.

o -C₆H₄Br₂ былъ полученъ мною Diazотированіемъ чистаго o -C₆H₄BrNH₂ отъ Кальбаума и превращеніемъ Diazосоединенія въ o -C₆H₄Br₂ по способу Зандмейера.

Полученное вещество было дважды перегнано водянымъ паромъ надъ 10% растворомъ H₂SO₄, дважды надъ 7% растворомъ NaOH и послѣ этого долго сушилось палочками безводнаго CaCl₂.

При вторичномъ фракціонированіи подъ давленіемъ въ 17 мм. ртутнаго столба была собрана фракція, кипѣвшая между $+104,2^{\circ}$ и $+104,6^{\circ}$, въ среднемъ при $+104,4^{\circ}$.

Температура кристаллизаціи этого препарата была найдена равной $+1,60^{\circ}$ (не исправл.).

Послѣ этого я началъ очистку путемъ вымораживанія, но, къ сожалѣнію, интервалъ кристаллизаціи оказался здѣсь значительнымъ даже при третьемъ вымораживаніи.

Окончательная температура кристаллизаціи была установлена мною равной $+1,80^{\circ}$ (не исправл.) и $+1,8^{\circ}$ (исправл.), откуда видно, что путемъ вымораживанія мнѣ удалось повысить точку кристаллизаціи всего на $0,2^{\circ}$.

Въ то время, когда я приготавливалъ свой препаратъ, точка плавленія $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ не была точно извѣстна въ литературѣ, почему и не было оснований считать его сильно загрязненнымъ. Когда же въ 1911 году ванъ деръ Линденъ¹⁾ далъ для $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ точку плавленія $+6,7^{\circ}$, я еще приготовилъ вещество, исходя изъ чистаго $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrNO}_3$, и подвергъ его еще болѣе тщательной очисткѣ; однако, большей чистоты препарата я не могъ достигнуть.

Между тѣмъ коэффициентъ свѣтопреломленія, найденный ванъ деръ Линдепомъ: $n_D^{+17} = 1,6120$, почти совершенно совпадаетъ съ определеннымъ мною изъ двухъ измѣреній: $n_D^{+17,4} = 1,6117$, особенно если принять во вниманіе, что температура въ моемъ случаѣ немного выше и что погрѣшность наблюденій у меня одного равна $\pm 0,0002-3$.

Удѣльные вѣса были опредѣлены мною: $d_{+4}^{+15,0} = 1,9633$ и $d_{+4}^{+20,0} = 1,9557$, причемъ точность измѣреній равна $\pm 0,0001-2$.

У Бейльштейна²⁾ удѣльный вѣсъ дается для $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ при 0° равнымъ 2,003 и при $+17,6$ равнымъ 1,977 (по Кёрнеру, Jahresber. (1875), 302), между тѣмъ какъ изъ моихъ значеній прямолинейной экстраполяціей находимъ d_{+4}^0 равнымъ 1,986: согласованіе мало удовлетворительное.

MR, вычисленное изъ найденныхъ мною значеній для n_D и d , равняется 41,83.

По Роту и Эйзенлору³⁾ MR должно равняться 41,84, каковое значеніе почти совершенно совпадаетъ съ моимъ.

Калориметрически чистота препаратовъ первоначально не могла быть проверена.

1. Теплоемкость жидкаго $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$.

$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ было отвѣшено 7,276 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 1 i, вѣсомъ въ 1,670 гр., и 8,656 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ 1*, вѣсомъ въ 1,856 гр.

- 1) T. van der Linden, Cbl. 1912, I, 219.
- 2) Handb. d. organ. Chem., III Aufl., II, 57.
- 3) Refraktometr. Hilfsbuch, 128—131 (1911).

Т а б л и ц а XLII.

t_n	t_k	$\Delta G'$	c'	c' испр.
Стекл. сосуд. № 1 i; Ag № 2 = 0,1680; Log $W_7 = 2,0854$.				
$+102,07$	$+4,55$	1,510	0,19112	
$+102,27$	$+4,84$	1,509	0,19116	
Средня $+102,17$	$+4,70$		0,19114	$0,1912 \pm 0,0006$
Стекл. сосуд. № 1*; Ag № 2 = 0,1683; Log $W_4 = 2,0903$ 1).				
$+98,75$	$+4,97$	1,6705	0,19132	
98,71	5,02	1,671	0,19170	
Log $W_3 = 2,0884$ 2).				
$+98,78$	$+5,05$	1,6765	0,19128	
Средня $+98,75$	$+5,01$		0,19143	$0,1915 \pm 0,0006$
Стекл. сосуд. № 1 i; Ag № 2 = 0,1680; Log $W_{11} = 1,9673$.				
$+64,74$	$+2,87$	1,230	0,18700	
64,57	2,83	1,227	0,18690	
Стекл. сосуд. № 1*; Ag № 2 = 0,1683; Log $W_5 = 1,9700$ 3).				
$+62,80$	$+3,16$	1,370	0,18710	
Средня $+64,04$	$+2,95$		0,18700	$0,1872 \pm 0,0007$
Стекл. сосуд. № 1 i; Ag № 2 = 0,1680; Log $W_{10} = 1,9663$.				
$+35,14$	$+1,55$	0,655	0,18312	
35,42	2,02	0,653	0,18386	
Средня $+35,28$	$+1,79$		0,18349	$0,1837 \pm 0,0010$

Изъ полученныхъ c' испр. была мною найдена формула для средней теплоемкости жидкаго $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ между $+102,2^{\circ}$ и $+1,8^{\circ}$:

$$c_{t_2}^{t_1} = 0,17994 + 0,0001070 (t_1 + t_2) \dots \dots \dots (29)$$

Истинная теплоемкость выразится тогда формулой:

$$c_t = 0,17994 + 0,0002140 t \dots \dots \dots (29 a)$$

Пригодность формулы (29) видна изъ слѣдующей таблицы.

- 1) Эти измѣренія сдѣланы на $2\frac{1}{2}$ года позже двухъ предшествующихъ.
- 2) Это измѣреніе сдѣлано на $2\frac{3}{4}$ года позже двухъ предшествующихъ.
- 3) Это измѣреніе сдѣлано на $2\frac{1}{2}$ года позже двухъ предыдущихъ.

Т а б л и ц а XLIII.

t_n	t_k	c' набл.	c' выч.	Δ
+ 102,2	+ 4,7	$0,1912 \pm 0,0006$	0,1914	— 0,0002
+ 98,8	+ 5,0	$0,1915 \pm 0,0006$	0,1910	+ 0,0005
+ 64,0	+ 3,0	$0,1872 \pm 0,0007$	0,1871	+ 0,0001
+ 35,3	+ 1,8	$0,1837 \pm 0,0010$	0,1839	— 0,0002

2. Теплота кристаллизации (плавления) o -C₆H₄Br.

o -C₆H₄Br₂ было отвѣшено 8,656 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 1*, вѣсомъ въ 1,856 гр.

Для получения q я пользовался форм. (28) и (29) для вычисленія c'' и $c' - c''$.

Т а б л и ц а XLIV.

t_n	t_k	Δt	q	q испр.
Ag № 2 = 0,1604; Log W ₅ = 1,5864.				
— 21,06	— 74,01	4,740	12,74 кал.	
21,18	73,98	4,740	12,78 „	
21,20	74,00	4,750	12,82 „	
Среднее			12,78 кал.	12,79 $\pm$ 0,10 кал.

3. Теплоемкость твердаго o -C₆H₄Br₂.

Эти опредѣленія были сдѣланы и съ цѣлью провѣрки чистоты вещества.

Отвѣшено было 8,656 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 1*, вѣсомъ въ 1,856 гр.

Т а б л и ц а XLV.

t_n	t_k	Δt	c''
Ag № 2 = 0,1622; Log W ₄ * = 1,5841.			
0	— 73,20	4,981	0,248
0	— 73,19	4,970	0,247
Средняя 0	— 73,20		$0,248 \pm \frac{3}{4}\%$

III. Метадибромбензолъ.

m -C₆H₄Br₂ былъ мною полученъ диазотированіемъ чистаго m -C₆H₄BrNH₂ отъ Кальбаума и превращеніемъ диазосоединенія въ m -C₆H₄Br₂ по способу Зандмейера.

Далѣе вещество было перегнано водянымъ паромъ разъ надъ 10% растворомъ H₂SO₄, два раза надъ 7% растворомъ NaOH и потомъ долго сушилось палочками безводнаго CaCl₂.

При вторичной перегонкѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ въ 15 мм. ртутнаго столба была собрана фракція, кипѣвшая отъ +97,0° до +97,8°, въ среднемъ при +97,4°, и кристаллизовавшаяся въ интервалѣ отъ —7,04° до —7,20° (не исправл.).

При вторичномъ вымораживаніи температура вещества понизилась съ —7,02° до —7,14°, послѣ чего жидкая часть была слита.

Окончательно температура кристаллизации была опредѣлена мною равной —7,02° (не исправл.) и —6,9° (исправл.).

Коэффициентъ свѣтопреломленія былъ найденъ мною для m -C₆H₄Br₂ изъ двухъ измѣреній: $n_D^{+17,4} = 1,6083 \pm 0,0002$ — 3.

Удельные вѣса были опредѣлены мною: $d_{+4}^{+15,0} = 1,9599$ и $d_{+4}^{+20,0} = 1,9523$, причемъ точность измѣреній удѣльнаго вѣса равна $\pm 0,0001$ — 2.

У Бейльштейна¹⁾ дается для $d_{+4,2}^{+18,6}$ значеніе 1,955. Изъ данныхъ мною значеній находимъ интерполяціей для $d_{+4}^{+18,6}$ также 1,955.

Голлеманъ²⁾ нашелъ $d^{+18,5} = 1,960$ и точку плавленія = —7°. Ванъ деръ Линденъ³⁾ опредѣлилъ коэффициентъ преломленія $n^{+17} = 1,6086$ и точку плавленія = —6,8°. Всѣ эти значенія хорошо сходятся съ моими.

Изъ найденныхъ мною значеній для n_D и d я вычислилъ: MR = 41,71.

По Роту и Эйзенлору⁴⁾ MR должно равняться 41,84.

Калориметрически вещество не было предварительно изслѣдовано.

1. Теплоемкость жидкаго m -C₆H₄Br₂.

m -C₆H₄Br₂ было отвѣшено 7,356 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 3, вѣсомъ въ 2,113 гр.

Т а б л и ц а XLVI.

t_n	t_k	$\Delta G'$	c'	c' испр.
Ag № 1 = 0,1700; Log W ₇ = 2,0854.				
+ 102,40	+ 4,85	1,582	0,18790	
101,25	4,92	1,561	0,18766	
Средняя + 101,83	+ 4,89		0,18778	0,1879 $\pm$ 0,0011
Ag № 2 = 0,1682; Log W ₄ = 2,0903.				
+ 99,41	+ 4,54	1,5045	0,18554	
99,41	4,61	1,5055	0,18580	
Средняя + 99,41	+ 4,58		0,18562	0,1857 $\pm$ 0,0007

1) Handb. d. organ. Chem., III Aufl., II, 57.

2) A. F. Hollemann, Cbl. 1906, II, 771; Rec. trav. chim. Pays-Bas 25, 183—205 (1906).

3) T. van der Linden, Cbl. 1912, I, 219.

4) Refraktometr. Hilfsbuch, 128—131 (1911).

	t_n	t_k	$\Delta G'$	c'	c' испр.
Ag № 1 = 0,1700; Log W_{11} = 1,9673.					
	+ 64,57	+ 3,02	1,278	0,18320	
	64,50	2,98	1,273	0,18240	
Ag № 2 = 0,1683; Log W_5 = 1,9700.					
	62,10	2,84	1,215	0,18212	
Средня	+ 63,72	+ 2,95		0,18257	0,1827 ± 0,0007
Ag № 1 = 0,1700; Log W_{10} = 1,9663.					
	+ 34,03	+ 1,83	0,657	0,17994	
	33,94	1,80	0,6545	0,17946	
Средня	+ 33,99	+ 1,82		0,17970	0,1799 ± 0,0010
Ag № 2 = 0,1654; Log W_8^* = 1,9792.					
	— 35,71	— 1,51	0,6505	0,17192	
	36,47	1,51	0,6595	0,17004	
	35,60	1,52	0,645	0,17060	
Log W_3 = 1,9769.					
	33,61	1,47	0,615	0,17204	
Средня	— 35,35	— 1,50		0,17115	0,1710 ± 0,0011

Изъ найденныхъ c' испр. была выведена способомъ наименьшихъ квадратовъ формула для средней теплоемкости жидкаго m -C₆H₄Br₂ между +101,8° и —35,4°:

$$c_t^1 = 0,17535 + 0,0001070 (t_1 + t_2) \dots \dots \dots (30)$$

Истинная теплоемкость выразится формулою:

$$c_t = 0,17535 + 0,0002140 t \dots \dots \dots (30 a)$$

Слѣдующая таблица понятна безъ объясненій.

Т а б л и ц а XLVII.

t_n	t_k	c' набл.	c' выч.	Δ
+ 101,8	+ 4,9	0,1879 ± 0,0011	0,1868	+ 0,0011
+ 99,4	+ 4,6	0,1857 ± 0,0007	0,1865	— 0,0008
+ 63,7	+ 3,0	0,1827 ± 0,0007	0,1835	— 0,0008
+ 34,0	+ 1,8	0,1799 ± 0,0010	0,1792	+ 0,0007
— 35,4	— 1,5	0,1710 ± 0,0011	0,1714	— 0,0004

2. Теплота кристаллизаціи (плавления) m -C₆H₄Br₂.

m -C₆H₄Br₂ было отвѣшено 7,356 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 3, вѣсомъ въ 2,113 гр.

Для полученія ρ я воспользовался форм. (28) и (30) для вычисленія c'' и $c' - c''$.

Т а б л и ц а XLVIII.

t_n	t_k	Δt	ρ	ρ испр.
Ag № 2 ± 0,1605; Log W_6 = 1,5870.				
36,89	74,73	3,653	13,39 кал. ($1/2$ в.)	
36,37	74,65	3,673	13,39 „	
36,66	74,59	3,654	13,37 „	
Среднее				13,38 кал. 13,39 ± 0,09 кал.

3. Теплоемкость твердаго m -C₆H₄Br₂.

Опредѣленія теплоемкости твердаго вещества служили кромѣ того для контроля чистоты вещества.

Отвѣшено было 7,356 гр. въ стекл. сосуд. № 3, вѣсомъ въ 2,113 гр.

Т а б л и ц а XLIX.

t_n	t_k	Δt	c''
Ag № 1 = 0,1626; Log W_4^* = 1,5841.			
— 12,46	— 75,74	2,468	0,135
12,52	75,80	2,444	0,133
Средня	— 12,49	— 75,77	0,134 ± 1%

D. Бромідбензолы.

I. Парабромідбензолъ.

n -C₆H₄BrJ былъ приготовленъ по моему заказу Кальбаумомъ и кристаллизовался при +89,84° (не исправл.).

Вещество было по одному разу перегнано водянымъ паромъ надъ 10% растворомъ H₂SO₄ и 7% растворомъ NaOH. Высушенный между фильтровальной бумагой препаратъ былъ два раза перекристаллизованъ изъ смѣси абсолютнаго спирта и эфира отъ Кальбаума (последній былъ мною разъ перегнанъ) и разъ изъ абсолютнаго спирта отъ Кальбаума.

Послѣ четырехмѣсячнаго высушиванія въ вакуумэкзикаторѣ надъ CaCl₂ была опредѣлена температура кристаллизаціи, которая равнялась +89,99° (не

исправл.) и $+90,1^{\circ}$ (исправл.). — Ходъ кривой охлажденія былъ такимъ, какимъ онъ обыкновенно бываетъ у чистаго вещества.

У Бейльштейна¹⁾ приведена точка плавления $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ} + 92^{\circ}$. — Н. Н. Нагорновъ²⁾ даетъ температуру кристаллизаціи $+89,9^{\circ}$, каковое значеніе достаточно хорошо согласуется съ моимъ.

1. Теплоемкость твердаго $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$.

Вещества было отвѣшено 10,741 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 8, который вѣсилъ 2,135 гр.

Т а б л и ц а L.

	t_n	t_k	$\Delta G'$	c''	c'' испр.
Ag № 2 = 0,1683; Log $W_5 = 2,0918$.					
	+ 88,09	+ 4,33	1,355	0,13132	
	87,61	4,09	1,345	0,13048	
	87,82	4,08	1,352	0,13090	
	87,82	4,04	1,347	0,13015	
Среднія	+ 87,84	+ 4,17		0,13071	$0,1308 \pm 0,0004$
	+ 84,27	+ 3,92	1,2925	0,13036	
	84,54	3,97	1,297	0,13048	
Среднія	+ 84,41	+ 3,95		0,13042	$0,1305 \pm 0,0005$

Ag № 1 = 0,1700; Log $W_{11} = 1,9673$.

+ 63,43	+ 2,95	1,2645	0,12647
63,00	2,89	1,260	0,12695
63,22	3,13	1,2565	0,12653

Ag № 2 = 0,1683; Log $W_5 = 1,9700$.

	62,07	2,85	1,226	0,12608	
Среднія	+ 62,93	+ 2,96		0,12651	$0,1266 \pm 0,0004$

Ag № 1 = 0,1700; Log $W_{10} = 1,9663$.

	+ 33,68	+ 1,49	0,650	0,12101	
	33,91	1,62	0,6535	0,12142	
Среднія	+ 33,80	+ 1,56		0,12122	$0,1214 \pm 0,0007$

1) Handb. d. organ. Chem., III Aufl., II, 74.

2) Ж. Р. Х. О., 42, 1165 (1910). — У Нагорнова, I. с., встрѣчается опечатка: нужно читать не „Температура плавления $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ “, а — $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$.

	t_n	t_k	$\Delta G'$	c''	c'' испр.
Ag № 1 = 0,1674; Log $W_8 = 1,9792$.					
	— 35,87	— 1,48	0,624	0,11128	
	35,12	1,46	0,6115	0,11145	
	35,42	1,45	0,615	0,11090	
Среднія	— 35,47	— 1,46		0,11121	$0,1111 \pm 0,0007$

Ag № 1 = 0,1640; Log ($W_4 + W_3$) = 1,9743.

	— 78,25	— 3,00	1,2955	0,10356	
	78,34	3,02	1,2925	0,10300	
	78,43	3,04	1,2935	0,10298	
Среднія	— 78,34	— 3,02		0,10318	$0,1031 \pm 0,0005$

Изъ найденныхъ c'' испр. была выведена форм. (32), которая будетъ приведена дальше у $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$, такъ какъ въ нее вошли и c'' испр., найденныя при опредѣленіяхъ средней теплоемкости твердаго $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$.

2. Теплота кристаллизаціи (плавления) $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$.

$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$ было отвѣшено 10,741 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 8, вѣсившемъ 2,135 гр.

Для полученія q я вычислилъ необходимыя значенія теплоемкости жидкаго $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$ изъ форм. (31) для жидкаго $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$ и теплоемкости твердаго $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$ изъ форм. (32).

Т а б л и ц а LI.

	t_n	t_k	$\Delta G'$	q	q испр.
Ag № 2 = 0,1683; Log $W_3 = 2,0956$ (S № 50).					
	+ 92,68	+ 4,18	2,8515	16,53 кал.	
	92,68	4,12	2,8575	16,60 „	
	92,92	3,89	2,8565	16,49 „ ($1/2$ в.)	
Среднее				16,55 кал.	$16,57 \pm 0,07$ кал.

II. Ортобромідбензолъ.

Приготовленный по моему заказу Кальбаумомъ $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$ кристаллизовался около $+0,1^{\circ}$, причемъ ходъ кривой охлажденія ясно указывалъ на то, что вещество заключало примѣсь.

Препаратъ былъ подвергнутъ перегонкѣ водянымъ паромъ разъ надъ 10% растворомъ H_2SO_4 и разъ надъ 7% растворомъ NaOH , послѣ чего нѣкоторое время сушился палочками безводнаго CaCl_2 и долго простоялъ въ вакуумэксикаторѣ надъ CaCl_2 .

Затѣмъ было приступлено къ дальнѣйшей очисткѣ путемъ вымораживанія, причемъ я воспользовался способомъ Блока¹⁾, который былъ мною уже примѣненъ при полученіи чистыхъ препаратовъ *o*-C₆H₄J₂ и *m*-C₆H₄J₂²⁾.

Такъ какъ температура кристаллизаціи препарата отъ К а л ь б а у м а была только на 0,1° выше 0°, то въ качествѣ термостата я воспользовался сосудомъ Дюара, въ которомъ находился мелко истолченный ледъ. Первые кристаллизаціи происходили очень медленно, но съ увеличеніемъ чистоты вещества скорость кристаллизаціи, конечно, возрастала³⁾. Послѣ восьми перекристаллизацій изъ расплава получился препаратъ, температура кристаллизаціи котораго равнялась +2,1° (исправ.).

Въ литературѣ я не нашелъ указаній относительно температуры кристаллизаціи *o*-C₆H₄BrJ.

Калориметрическое изслѣдованіе показало, что вещество является достаточно чистымъ.

Я здѣсь не опредѣлилъ коэффициента свѣтопреломленія и удѣльнаго вѣса, такъ какъ для опредѣленія послѣдняго съ достаточной точностью, послѣ наполненія стекляннаго сосуда для калориметрическихъ опытовъ, уже осталось слишкомъ мало вещества, а потому я и не могъ опредѣлить молекулярной рефракціи для *o*-C₆H₄BrJ.

1. Теплоемкость жидкаго *o*-C₆H₄BrJ.

o-C₆H₄BrJ было отвѣшено 10,180 гр. въ стеклянномъ сосудицѣ № 11*, который вѣсилъ 1,768 гр.

Т а б л и ц а LII.

t_n	t_k	$\Delta G'$	c'	c' испр.
Ag № 1 = 0,1702; Log W ₈ = 2,0881.				
+ 100,97	+ 4,98	1,6700	0,16009	
Ag № 2 = 0,1683.				
100,35	5,00	1,6675	0,15940	
100,07	4,96	1,6615	0,15917 ($\frac{1}{2}$ в.)	
99,72	5,11	1,6565	0,15968	
99,79	4,94	1,6595	0,15948	
Среднія + 100,00	+ 5,00		0,15961	0,1597 ± 0,0004

1) H. Block, Zeit. f. phys. Chem. 78. 385 (1911).

2) Прот. Общ. Ест. при И. Ю. У. XXIII, 183 (1915).

3) Здѣсь слѣдуетъ отмѣтить, что жидкій *o*-C₆H₄BrJ очень сильно переохлаждался: температура его кристаллизаціи была выше 0°, но при -78° онъ иногда долго оставался жидкимъ (охлажденіе до -78° примѣнялось для вызванія кристаллизаціи).

При этомъ при одной изъ первыхъ попытокъ закристаллизовать вещество, когда оно было еще относительно нечисто, при -78° выкристаллизовалось и собралось на днѣ трубокъ нѣсколько хорошо развитыхъ кристалликовъ, которые имѣли нѣсколько иной видъ, чѣмъ твердый *o*-C₆H₄BrJ, почему я ихъ отдѣлилъ отъ жидкости, высушилъ и опредѣлилъ точку плавленія въ очень тонкостѣнной, узенькой стеклянной трубкѣ. Оказалось, что кристаллики плавилась около +90°, и выкристаллизовавшееся вещество, вѣроятно, было *n*-C₆H₄BrJ.

Способность сильно переохлаждаться сохранилась и послѣ очистки.

t_n	t_k	$\Delta G'$	c'	c' испр.
Ag № 2 = 0,1683; Log W ₅ = 1,9699.				
+ 64,62	+ 3,20	1,388	0,15724	
64,62	3,16	1,388	0,15704	
64,60	3,21	1,3845	0,15682	
Среднія + 64,61	+ 3,19		0,15703	0,1571 ± 0,0005

Ag № 1 = 0,1702; Log W ₅ = 1,9685.				
+ 33,98	+ 1,74	0,7185	0,15447	
33,94	1,82	0,7215	0,15609	
34,18	1,82	0,7225	0,15482	
34,00	1,83	0,7215	0,15584	
34,09	1,73	0,7255	0,15588	
Среднія + 34,04	+ 1,79		0,15542	0,1556 ± 0,0007

Изъ c' испр. съ достаточной точностью была выведена формула для средней теплоемкости жидкаго *o*-C₆H₄BrJ между +100,0° и +1,8°:

$$c_{t_2}^{t_1} = 0,15285 + 0,0000666 (t_1 + t_2) \dots \dots \dots (31)$$

Для истинной теплоемкости формула (31) приметъ видъ:

$$c_t = 0,15285 + 0,0001332 t \dots \dots \dots (31a)$$

Пригодность форм. (31) видна изъ слѣдующей таблицы.

Т а б л и ц а LIII.

t_n	t_k	c' набл.	c' выч.	Δ
+ 100,0	+ 5,0	0,1597 ± 0,0004	0,1598	— 0,0001
+ 64,6	+ 3,2	0,1571 ± 0,0005	0,1574	— 0,0003
+ 34,0	+ 1,8	0,1556 ± 0,0007	0,1552	+ 0,0004

Затѣмъ мнѣ разъ еще случайно удалось при опредѣленіи теплоты кристаллизаціи (см. стр. 107) найти среднюю теплоемкость переохлажденного жидкаго *o*-C₆H₄BrJ между 0° и -75,5°:

Т а б л и ц а LIV.

t_n	t_k	Δt	c'
Ag № 2 = 0,162; Log W ₄ * = 1,5841.			
0	- 75,45	3,844	0,148 ± 2%

2. Теплота кристаллизации (плавления) $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$.

$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$ было отвѣшено 10,180 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 11*, вѣсомъ въ 1,768 гр.

$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$, какъ нужно заключить изъ опытовъ при опредѣленіи теплоемкости твердаго $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$ (см. дальше), существуетъ въ двухъ модификаціяхъ α и β , отчего и при опредѣленіи теплоты кристаллизации (см. стр. 107) получились различныя значенія: въ одномъ случаѣ для q получилось значеніе почти на 10% больше, нежели въ трехъ другихъ случаяхъ, въ которыхъ максимальное отклоненіе другъ отъ друга равнялось всего около $\frac{1}{2}\%$, если при вычисленіяхъ во всѣхъ случаяхъ положить для твердаго $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$ одну и ту же теплоемкость (β -модификаціи). Изъ этого очевидно, что въ первомъ случаѣ выкристаллизовалась одна модификація, въ остальныхъ — другая.

Теплота плавления β -модификаціи.

Такъ какъ мною было установлено (см. дальше), что α -модификація (съ меньшей теплоемкостью твердаго вещества) превращается въ β -модификацію (съ большей теплоемкостью) ниже 0° (точка превращенія находится, вѣроятно, ниже $-2,5^\circ$), то, закристаллизовывая жидкое вещество, напр., при -78° , оставляя его стоять нѣкоторое время при 0° и введя такимъ образомъ твердую β -модификацію въ калориметръ, температура котораго комнатная, мы должны получить теплоту плавления только β -модификаціи.

Опредѣленія были сдѣланы въ томъ же самомъ ртутномъ калориметрѣ, которымъ, какъ сообщено было раньше, уже пользовался А. Д. Богоявленскій. Всѣ части прибора были тѣ же, только хорошо очищены и вновь взвѣшены; ртуть была, конечно, свѣжая, два раза перегнанная въ специальномъ вакуумаппаратѣ.

Такъ какъ сосудикъ № 11* не имѣлъ необходимой длинной ручки, то я прикрѣпилъ къ нему съ боку при помощи двухъ колечекъ изъ красной резины тонкую стеклянную трубку изъ іенскаго стекла.

Чтобы получить q , по форм. (32) и (31) были вычислены c'' и c' .

Т а б л и ц а LV.

Водяной эквивалентъ калориметра = 207,7 кал., часть трубки изъ іенскаго стекла, которая при калориметрическомъ опытѣ была погружена въ ртуть, = 0,940 гр. и вѣсъ резиновыхъ колечекъ = 0,138 гр. Теплоемкость красной резины была мною принята = 0,4.

t_n	t_k	Δt	q
0	+ 16,31	— 0,756	12,1 кал.
0	+ 16,34	— 0,749	12,0 „
0	+ 16,44	— 0,772	12,4 „
Среднее			12,2 кал. $\pm 2\%$

Теплота кристаллизации α -модификаціи.

Слѣдующія измѣренія были сдѣланы съ мѣднымъ калориметромъ. Для того, чтобы ясно бросились въ глаза тѣ неодинаковыя количества теплоты, которыя получалъ калориметръ въ первомъ и въ трехъ другихъ случаяхъ (см. табл. LVI), я приведу подъ Q_s всю теплоту, которую калориметръ получалъ только отъ вещества, и, такъ какъ начальныя температуры вещества равны, а конечныя близки другъ къ другу, то различіе въ Q_s является очень нагляднымъ.

Первое значеніе для q было вычислено въ предположеніи, что это теплота кристаллизации чистой β -модификаціи, но, несомнѣнно, выкристаллизовались обѣ модификаціи. Три остальныхъ вычислены въ предположеніи, что тутъ имѣемъ дѣло съ α -модификаціей, причемъ для вычисленій я воспользовался опредѣленнымъ для c'' значеніемъ между $-78,5^\circ$ и $-2,5^\circ$ (см. стр. 109), хотя вѣроятно кристаллизация нѣкоторой части $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$ и въ видѣ β -модификаціи.

Т а б л и ц а LVI.

t_n	t_k	Δt	Q_s	q
Ag № 2 = 0,1622; $\text{Log } W_5 = 1,5864$.				
0	— 73,38	5,812	191,08	11,2 кал. (β -мод.)
0	— 73,74	5,564	181,37	11,5 „
0	73,69	5,556	181,09	11,4 „
0	73,82	5,576	181,79	11,5 „
Среднее изъ трехъ послѣднихъ измѣреній				$11,5 \pm 0,1$ кал.

3. Теплоемкость твердаго $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$.

Отвѣшено было 10,180 гр. вещества въ стеклянномъ сосудикѣ № 11*, вѣсившемъ 1,768 гр.

Т а б л и ц а LVII.

t_n	t_k	Δt	c''	c'' испр.
Ag № 1 = 0,1670; $\text{Log } W_6^* = 1,9777$.				
	— 36,29	— 1,29	0,5425	0,09835
	— 35,95	— 1,36	0,5755	0,10898
Ag № 2 = 0,1654.				
	36,05	1,36	0,5785	0,10954
	35,86	1,33	0,5745	0,10910
Ag № 1 = 0,1670.				
	36,15	1,36	0,5795	0,10913
Сред. изъ 4 посл. измѣр.			— 36,00	— 1,35
				0,10919
				$0,1091 \pm 0,0007$

Къ приведеннымъ въ этой таблицѣ опредѣленіямъ необходимо прибавить слѣдующее. Первое значеніе, какъ видно, сильно разнится отъ послѣдующихъ четырехъ, но приписать различіе ошибкамъ при наблюденіяхъ нѣтъ оснований: какъ увидимъ ниже и при опытахъ, въ которыхъ начальная температура вещества равнялась -78° , вообще удастся наблюдать двѣ теплоемкости твердаго вещества, которыя слѣдуетъ приписать двумъ соотвѣтствующимъ модификаціямъ, почему и здѣсь слѣдуетъ принять, что въ первомъ случаѣ имѣемъ дѣло съ иной модификаціей, чѣмъ въ другихъ четырехъ.

Мысль эта подтверждается еще тѣмъ, что при первомъ измѣреніи теплоемкости въ температурномъ ходѣ калориметра была замѣчена нѣкоторая неправильность. Какъ намъ извѣстно изъ сообщеннаго на стр. 59, скорость охлаждения или нагрѣванія калориметра въ одинаковыхъ условіяхъ работы — величина въ высокой степени постоянная, вслѣдствіе чего какое-нибудь развитіе или поглощеніе теплоты во время конечнаго періода калориметрическаго опыта внутри изслѣдуемаго вещества непремѣнно должно отразиться на температурномъ ходѣ калориметра во время конечнаго періода, причемъ въ данномъ случаѣ, такъ какъ температура калориметра была ниже нуля, развитіе теплоты должно было увеличить скорость нагрѣванія, а поглощеніе теплоты — ее уменьшить. При первомъ опредѣленіи теплоемкости скорость нагрѣванія во время конечнаго періода, при температурѣ калориметра (въ дѣленіяхъ шкалы гальванометра „98“) въ 0,521 дѣл., равнялась 0,00160 дѣл. въ одну минуту, а при четырехъ послѣднихъ опредѣленіяхъ, при температурѣ въ среднемъ равной 0,556 дѣл., она равнялась въ среднемъ 0,00146 дѣл.¹⁾, почему въ первомъ случаѣ для скорости нагрѣванія слѣдовало ожидать значенія нѣсколько меньшаго 0,00146 дѣл. и приблизительно равнаго 0,00137 дѣл. (ср. стр. 59).

Изъ этого слѣдуетъ, что съ веществомъ произошло еще что-то съ выдѣленіемъ теплоты — очевидно, превращеніе одной модификаціи въ другую, и кромѣ того этимъ выяснилось, что превращеніе это совершается ниже -1° . Во всякомъ случаѣ, вслѣдствіе происходящихъ процессовъ величина теплоемкости здѣсь является искаженной. (Вдобавокъ еще возможно, что уже съ самаго начала въ калориметръ была введена и смѣсь обѣихъ модификацій.)

Поэтому при послѣднихъ четырехъ измѣреніяхъ послѣ закристаллизованія вещества (для этого оно держалось около одного часа при -78°) оно еще около одного до двухъ часовъ выдерживалось при 0° , а затѣмъ въ продолженіи часа при -36° . Такимъ образомъ я могъ быть увѣренъ, что ввожу въ калориметръ всегда одну β -модификацію, и четыре упомянутыхъ опыта (№ 2 до № 5), дѣйствительно, подтверждаютъ это постоянствомъ значеній c'' ²⁾.

1) Самое большое отклоненіе отъ средняго равнялось 0,00005 дѣл.

2) Въ опытѣ (№ 1), въ которомъ была измѣрена теплоемкость α -модификаціи, вещество для полного закристаллизованія выдерживалось около двухъ часовъ при -36° ; но по окончаніи опыта при осмотрѣ оказалось, что въ запаянномъ суженномъ концѣ сосуда осталась капелька жидкаго вещества.

Продолженіе таблицы LVII.

	t_n	t_k	AG'	c''	c'' испр.
Ag № 2 = 0,1623; Log W_7^{**} = 1,9735.					
	— 78,52	— 2,50	1,0835	0,08762	
	78,67	2,53	1,0865	0,08776	
	78,49	2,49	1,081	0,08736	
Ag № 1 = 0,1641.					
	78,37	2,44	1,0825	0,08748	
Среднія	— 78,51	— 2,49		0,08756	
Ag № 2 = 0,1623; Log W_6^{*} = 1,9757.					
	— 78,58	— 2,78	1,2035	0,10336	
	78,34	2,82	1,202	0,10380	
Ag № 1 = 1641.					
	78,34	2,74	1,202	0,10338	
Среднія	— 78,41	— 2,78		0,10351	0,1035 $\pm$ 0,0005
Ag № 1 = 0,1641.					
	— 78,09	— 2,74	1,2075	0,10458	
	78,22	2,76	1,2035	0,10404 ($1/2$ в.)	
	78,03	2,71	1,203	0,10420	
Среднія	— 78,11	— 2,74		0,10432	0,1043 $\pm$ 0,0005

Къ приведеннымъ тремъ рядамъ измѣреній нужно прибавить слѣдующее: первые два ряда были получены съ веществомъ, закристаллизованнымъ при -78° и введеннымъ въ калориметръ по достиженіи имъ постоянной температуры, послѣдній же рядъ былъ полученъ съ веществомъ, которое сперва было закристаллизовано при -78° , затѣмъ нагрѣто до 0° , а потомъ опять охлаждено до -78° .

Изъ таблицы ясно видно, что мы тутъ имѣемъ дѣло съ двумя модификаціями, и спрашивается только, удалось ли точно опредѣлить величину теплоемкости α -модификаціи, или она является здѣсь тоже искаженной. Отвѣтъ на этотъ вопросъ могъ бы намъ дать и приблизительную температуру превращенія одной модификаціи въ другую, такъ какъ раньше было установлено, что превращеніе происходитъ уже при температурѣ калориметра немного ниже -1° .

Обратимся опять къ скоростямъ нагрѣванія в калориметра во время конечнаго періода калориметрическаго опыта: въ первомъ рядѣ измѣреній при температурѣ калориметра въ среднемъ въ 1,028 дѣл. скорость нагрѣванія въ

среднемъ равнялась 0,00281 дѣл., во второмъ — при 1,141 дѣл. она равнялась 0,00297 дѣл. и въ третьемъ — при 1,136 дѣл. — 0,00290 дѣл., откуда можно заключить (ср. стр. 59), что при измѣреніяхъ перваго ряда съ веществомъ въ калориметрѣ происходили во время конечнаго періода какіе-то процессы, выдѣлявшіе теплоту, почему величину теплоемкости и здѣсь безъ всякаго сомнѣнія слѣдуетъ признать искаженной и точка превращенія лежитъ еще ниже — 2,5°.

Вдобавокъ хочу привести еще скорость нагрѣванія калориметра, когда въ немъ находился свинцовый слитокъ № 3: при температурѣ калориметра въ 1,025 дѣл. она равнялась 0,00256 дѣл. Какъ мною раньше было указано (см. стр. 59), скорости охлажденія и нагрѣванія вообще мало отличались въ случаяхъ различныхъ органическихъ веществъ и свинца, здѣсь же онѣ отличались почти на 10%.

Между скоростями нагрѣванія при измѣреніяхъ, перечисленныхъ во второмъ и третьемъ рядахъ, также существуетъ разница въ 0,00006 дѣл., но она не превышаетъ величины ошибокъ наблюденій. Однако, принимая въ соображеніе способъ полученія закристаллизованнаго вещества, нельзя отрицать возможности присутствія примѣси α -модификаціи во второмъ ряду опытовъ, почему вполне надежными въ смыслѣ присутствія только β -модификаціи нужно признать одни опыты въ третьемъ ряду.

Сопоставимъ въ слѣдующей таблицѣ среднія (c'' испр.) изъ наблюденныхъ среднихъ теплоемкостей твердаго n -C₆H₄BrJ (табл. L) и тѣ β -модификаціи o -C₆H₄BrJ (табл. LVII).

Т а б л и ц а LVIII.

n -C ₆ H ₄ BrJ				o -C ₆ H ₄ BrJ			
t_1/t_2	c'' набл.	c'' выч.	Δ	t_1/t_2	c'' набл.	c'' выч.	Δ
+87,8/+4,2	0,1308±0,0004	0,1308	0,0000				
+84,4/+4,0	0,1305±0,0005	0,1302	+0,0003				
+62,9/+3,0	0,1266±0,0004	0,1266	0,0000				
+33,8/+1,6	0,1214±0,0007	0,1218	-0,0004				
-35,5/-1,5	0,1111±0,0008	0,1104	+0,0007	-36,0/-1,4	0,1091±0,0008	0,1104	-0,0013
-78,3/-2,7	0,1031±0,0005	0,1035	-0,0004	-78,1/-2,7	0,1043±0,0005	0,1035	+0,0008

Хотя, какъ явствуетъ изъ предыдущей таблицы, среднія значенія для наблюденныхъ среднихъ теплоемкостей n - и o -C₆H₄BrJ въ приблизительно одинаковыхъ промежуткахъ температуры и разнятся другъ отъ друга нѣсколько болѣе, чѣмъ на вычисленные среднія ошибки, но, принимая во вниманіе большую чувствительность теплоемкости твердыхъ веществъ къ примѣсямъ и другія возможные причины, мнѣ кажется, что ихъ можно соединить въ общія среднія.

Тогда мы въ состояніи вычислить одну формулу для средней теплоемкости твердыхъ n - и o -C₆H₄BrJ между точками плавленія и — 78°:

$$c_{t_2}^{t_1} = 0,11627 + 0,0001576 (t_1 + t_2) \quad (32)$$

Для истинной теплоемкости будемъ имѣть:

$$c_t = 0,11627 + 0,0003152 t \quad (32a)$$

Въ таблицѣ подѣ Δ находимъ разности между найденными опытнымъ путемъ и вычисленными по форм. (32) теплоемкостями.

Кромѣ того было сдѣлано еще два опредѣленія средней теплоемкости твердаго o -C₆H₄BrJ, которыя съ одной стороны могутъ служить подтвержденіемъ величины значенія средней теплоемкости твердой β -модификаціи между — 78° и — 3°, съ другой — удовлетворительной работы калориметра, когда калориметрическій аппаратъ находился въ смѣси твердой CO₂ съ абсол. спиртомъ.

Отвѣшено было o -C₆H₄BrJ 10,180 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 11*, который вѣсилъ 1,768 гр.

Т а б л и ц а LIX.

t_n	t_k	Δt	c'' испр.
Ag № 2 = 0,1622; Log W ₄ * = 1,5839.			
0	— 75,18	2,988	0,1054
0	— 75,14	2,975	0,1050
Среднія 0	— 75,16		0,1052 ± 0,0007

III. Метабромідбензолъ.

Приготовленный по моему заказу Кальбаумомъ m -C₆H₄BrJ имѣлъ темно-желтую окраску.

Послѣ одной перегонки водянымъ паромъ надъ 10% растворомъ H₂SO₄ и двухъ надъ 7% NaOH полученный препаратъ былъ высушенъ палочками безводнаго CaCl₂. — Температура кристаллизаціи равнялась — 9,6° (не исправл.), причемъ ходъ кривой охлажденія указывалъ на то, что вещество не чисто.

Затѣмъ было приступлено къ вымораживанію. Послѣ пятого вымораживанія температура кристаллизаціи уже больше не измѣнялась, но слегка желтоватая окраска жидкости сохранилась до самаго конца. Вымораживаніе было повторено всего десять разъ и было прекращено потому, что изъ 50 гр. вещества осталось всего около 20 гр., а на наполненіе одного стекляннаго сосудика шло уже прибл. 10 гр. и на всякій случай нужно было наполнить еще второй сосудикъ.

Окончательно температура кристаллизаціи была мною найдена равной — 9,31° (не исправл.) и — 9,3° (исправл.).

Хотя ходъ кривой охлажденія указывалъ на удовлетворительную чистоту препарата (максимальная температура держалась довольно долго, и интерваллы кристаллизаціи были меньше 0,1°), m -C₆H₄BrJ изъ всѣхъ веществъ, служившихъ мнѣ для опредѣленій, слѣдуетъ считать, все-таки, однимъ изъ болѣе не-

чистыхъ, что особенно обнаруживается при опредѣленіи теплоемкости твердаго вещества.

Кромѣ препарата Кальбаума у меня въ небольшомъ количествѣ былъ еще препаратъ, который былъ приготовленъ однимъ изъ практикантовъ нашей лабораторіи. Такъ какъ его было немного, то онъ послужилъ мнѣ только для того, чтобы установить температуру кристаллизаціи. Послѣ многихъ вымораживаній я, дѣйствительно, получилъ температуру плавленія нѣсколько высшую, равную $-9,0^{\circ}$.

Въ литературѣ я не нашелъ никакихъ указаній на физическія постоянныя, кромѣ точки кипѣнія.

Калориметрически ни одинъ изъ обоихъ препаратовъ не былъ предварительно изслѣдованъ.

Вслѣдствіе недостатка $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$ мною здѣсь не былъ изслѣдованъ удѣльный вѣсъ, почему и опредѣленіе молекулярной рефракціи не могло быть произведено.

1. Теплоемкость жидкаго $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$.

$m\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$ было отвѣшено 10,294 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 9, вѣсомъ въ 1,713 гр.

Т а б л и ц а LX.

t_n	t_k	$\Delta G'$	c'	c' испр.
Ag № 2 = 0,1683; $\text{Log } W_8 = 2,0881$.				
+ 100,07	+ 4,93	1,653	0,15728 ($1/2$ в.)	
100,55	5,01	1,667	0,15814	
100,07	4,94	1,660	0,15874	
99,79	5,01	1,6575	0,15870	
Среднія + 100,12	+ 4,97		0,15835	0,1584 $\pm$ 0,0004

Ag № 2 = 0,1683; $\text{Log } W_5 = 1,9699$.

+ 64,44	+ 3,17	1,377	0,15528	
64,53	3,18	1,381	0,15564	
64,55	3,22	1,3815	0,15580	
Среднія + 64,51	+ 3,19		0,15557	0,1557 $\pm$ 0,0005

Ag № 2 = 0,1677; $\text{Log } W_5 = 1,9685$.

+ 34,15	+ 1,80	0,722	0,15432	
33,91	1,70	0,717	0,15377	

Ag № 1 = 0,1702.

34,33	1,69	0,723	0,15264	
33,97	1,74	0,7175	0,15356	
Среднія + 34,09	+ 1,73		0,15357	0,1538 $\pm$ 0,0007

t_n	t_k	$\Delta G'$	c'	c' испр.
Ag № 2 = 0,1654; $\text{Log } W_4 = 1,9763$.				
— 36,29	— 1,68	0,7295	0,14918	
36,36	1,69	0,7275	0,14839	
36,26	1,68	0,7295	0,14936	
35,98	1,67	0,7255	0,14964	
Среднія — 36,22	— 1,68		0,14914	0,1490 $\pm$ 0,0008

Изъ полученныхъ c' испр. способомъ наименьшихъ квадратовъ была выведена формула для средней теплоемкости жидкаго $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$ между $+100,1^{\circ}$ и $-36,2^{\circ}$:

$$c_{t_2}^{t_1} = 0,15134 + 0,0000666 (t_1 + t_2) \quad (33)$$

Истинная теплоемкость выразится формулою:

$$c_t = 0,15134 + 0,0001332 t \quad (33a)$$

Слѣдующая таблица достаточно понятна.

Т а б л и ц а LXI.

t_n	t_k	c' набл.	c' выч.	Δ
+ 100,1	+ 5,0	0,1584 $\pm$ 0,0004	0,1584	0,0000
+ 64,5	+ 3,2	0,1557 $\pm$ 0,0005	0,1558	— 0,0001
+ 34,1	+ 1,7	0,1538 $\pm$ 0,0007	0,1537	+ 0,0001
— 36,2	— 1,7	0,1490 $\pm$ 0,0008	0,1488	+ 0,0002

2. Теплота кристаллизаціи (плавленія) $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$.

Отвѣшено было 9,723 гр. вещества въ стеклянномъ сосудикѣ № 20*, вѣсившемъ 3,441 гр.

Для вычисленія q я воспользовался форм. (32) и (33), чтобы получить c'' и $c' - c''$.

Т а б л и ц а LXII.

t_n	t_k	Δt	q	q испр.
Ag № 2 = 0,1602; $\text{Log } W_6 = 1,5870$.				
— 35,16	— 74,23	4,042	10,40 кал. ($1/2$ в.)	
36,33	74,24	3,946	10,31 "	
36,63	74,41	3,928	10,24 "	
36,24	74,39	3,958	10,27 "	
Среднее			10,29 кал.	10,30 $\pm$ 0,10 кал.

3. Теплоемкость твердаго $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$.

Отвѣшено было 9,723 гр. вещества въ стеклянномъ сосудикѣ № 20*, вѣсомъ въ 3,441 гр.

Опредѣленія были сдѣланы кромѣ того съ цѣлью провѣрить чистоту $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$.

Т а б л и ц а LXIII.

t_n	t_k	Δt	c''
Ag № 1 = 0,1626; Log $W_4^* = 1,5841$.			
— 12,52	— 74,82	3,431	0,144
12,51	74,70	3,405	0,142
Среднія — 12,52	— 74,76		0,143 $\pm 1\%$

Е. Диодбензолы.

I. Парадиодбензолъ.

Объ очисткѣ препарата отъ Кальбаума мною было уже сообщено въ статьѣ „Теплоемкость кристаллическихъ диодбензоловъ“¹⁾, почему я на этомъ болѣе останавливаться не буду.

Температура кристаллизаціи препарата отъ Кальбаума равнялась $+128,50^\circ$ (не исправл.) и послѣ очистки $+128,80^\circ$ (не исправл.) и $+129,0^\circ$ (исправл.). — Ходъ кривой охлажденія былъ совершенно такимъ же, какимъ онъ бываетъ въ случаѣ чистаго вещества.

У Бейльштейна²⁾ дана точка плавленія $+129,4^\circ$; Н. Н. Нагорновъ³⁾ даетъ точку плавленія $+128,0^\circ$.

Трудно объяснить значительное расхожденіе между точкою плавленія, данной Нагорновымъ, и данной мною, такъ какъ мы оба крайне тщательно очищали вещество⁴⁾, и точность опредѣленія точки плавленія у Нагорнова, какъ и у меня, вѣроятно, около $0,1^\circ$ (онъ самъ ея не указываетъ).

Воточекъ и Кёлеръ⁵⁾ и Бренанъ⁶⁾ также даютъ температуру плавленія $+129^\circ$, но объ ихъ точности опредѣленія точки плавленія нельзя себѣ сдѣлать представленія.

Калориметрическое изслѣдованіе твердаго вещества дало очень благоприятные результаты, которыхъ я здѣсь приводить не стану, потому что они достаточно ясно проглядываютъ и въ моихъ измѣреніяхъ теплоемкости (l. c. 189): никакого болѣе рѣзкаго увеличенія теплоемкости не замѣтно, хотя начальная температура вещества была всего на $1,8^\circ$ ниже точки плавленія.

1) Прот. Общ. Ест. при И. Ю. У. XXIII, 183 (1915).

2) Handb. d. organ. Chem., III Aufl., II, 73.

3) Ж. Р. Х. О. 42, 1161 (1910).

4) Нагорновъ очищаль свой препаратъ многократной кристаллизаціей изъ спирта и возгонкой.

5) E. Votoček u. J. Köhler, Ber. 47, 1219 (1914).

6) P. Brenans, C. R. 158, 717 (1914).

1. Теплота кристаллизаціи (плавленія) $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2$.

$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2$ было отвѣшено 11,798 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 18*, вѣсившемъ 2,156 гр.

Для вычисленія q я воспользовался форм. (34) и (35), чтобы получить c' и c'' .

Т а б л и ц а LXIV.

t_n	t_k	$\Delta G'$	q	q непр.
Ag № 2 = 0,1682; Log $W_3 = 2,0924$ (S № 60).				
+ 132,98	+ 5,43	3,6375	16,30 кал.	
134,05	5,46	3,648	16,20 „	
133,05	5,69	3,622	16,16 „	
133,39	5,31	3,6285	16,11 „	
Среднее 16,19 кал.				16,21 $\pm 0,10$ кал.

2. Теплоемкость твердаго $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2$.

Данныя для средней теплоемкости между $+127^\circ$ и -78° мы найдемъ въ табл. I—VII¹⁾ упомянутой моей статьи, гдѣ выведена и эмпирическая формула, на стр. 196.

Между опредѣленіями, сдѣланными для сравненія работы мѣднаго калориметра, когда калориметрический аппаратъ стоялъ либо въ смѣси твердой CO_2 съ абсол. спиртомъ, либо въ тающемъ льду, были и опредѣленія средней теплоемкости $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2$ между 0° и -75° , которыя я приведу въ слѣдующей таблицѣ. И эти опредѣленія подтверждаютъ удовлетворительную работу калориметра.

Отвѣшено было 11,798 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 18*, вѣсившемъ 2,156 гр.

Т а б л и ц а LXV.

t_n	t_k	Δt	c'' непр.
Ag № 2 = 0,1622; Log $W_3^* = 1,5873$.			
0	— 74,86	3,084	0,0914
0	75,14	3,075	0,0906
Среднія 0	— 75,00		0,0910 $\pm 0,0007$

1) Въ цитированной работѣ нѣтъ указаній на число опредѣленій водяного эквивалента и на тотъ свинцовый слитокъ, который мною примѣнялся, почему я здѣсь дополню эти свѣдѣнія.

Вмѣсто Log $W = 2,0906$ нужно читать Log $W_5 = 2,0906$,

„ „ = 2,0903 „ „ „ $W_4 = 2,0903$,

„ „ = 2,0884 „ „ „ $W_3 = 2,0884$,

„ „ = 1,9700 „ „ „ $W_5 = 1,9700$,

„ „ = 1,9660 „ „ „ $W_{10} = 1,9663$, (Исправл. опечатка)

„ „ = 1,9792 „ „ „ $W_8^* = 1,9792$,

„ „ = 1,9743 „ „ „ Log $(W_1 + W_7^*) = 1,9743$.

II. Ортодиодбензолъ.

Данные о происхождении препарата и его очистки мы найдемъ въ моей статьѣ (I. с. 194).

Температура кристаллизаціи вещества была найдена равной $+23,4^{\circ}$ (исправл.). — Ходъ кривой охлажденія указывалъ на большую чистоту, которая потомъ была доказана и калориметрическимъ путемъ.

Въ справочной книгѣ Бейльштейна¹⁾ находимъ для температуры плавленія $+27^{\circ}$, но это значеніе едва ли заслуживаетъ довѣрія.

1. Теплоемкость жидкаго $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2$.

$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2$ было отвѣшено 11,024 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 8*, вѣсомъ въ 1,949 гр.

Т а б л и ц а LXVI.

	t_n	t_k	$\Delta G'$	c'	c' испр.
Ag № 2 = 0,1682; Log W_4 = 2,0903.					
	+ 99,45	+ 4,92	1,6135	0,14021	
	99,41	4,89	1,610	0,13984	
	99,53	4,87	1,612	0,13980	
Среднія	+ 99,46	+ 4,89		0,13995	$0,1400 \pm 0,0004$
Ag № 1 = 0,1702; Log W_4 = 1,9721.					
	+ 64,64	+ 1,57	1,388	0,13779	
	65,17	1,73	1,4035	0,13882	
	64,71	1,59	1,3885	0,13773	
	64,38	1,69	1,380	0,13785	
Среднія	+ 64,73	+ 1,65		0,13805	$0,1381 \pm 0,0004$
Ag № 2 = 0,1677; Log W_5 = 1,9685.					
	+ 34,30	+ 1,68	0,7145	0,13665	
	34,11	1,72	0,7125	0,13740	
	33,97	1,72	0,708	0,13704	
	34,05	1,78	0,711	0,13767	
Среднія	+ 34,11	+ 1,73		0,13719	$0,1373 \pm 0,0006$

Изъ найденныхъ c' испр. была съ достаточной точностью выведена формула для средней теплоемкости жидкаго $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2$ между $+99,5^{\circ}$ и $+1,7^{\circ}$:

$$c_{t_1}^{t_2} = 0,13574 + 0,0000388 (t_1 + t_2) \quad (34)$$

1) Handb. d. organ. Chem., III Aufl., II, 73.

Для истинной теплоемкости получимъ:

$$c_t = 0,13574 + 0,0000776 t \quad (34a)$$

Слѣдующая таблица уже понятна безъ объясненій.

Т а б л и ц а LXVII.

t_n	t_k	c' набл.	c' выч.	Δ
+ 99,5	+ 4,9	$0,1400 \pm 0,0004$	0,1398	$+ 0,0002$
+ 64,7	+ 1,7	$0,1381 \pm 0,0004$	0,1383	$- 0,0002$
+ 34,1	+ 1,7	$0,1373 \pm 0,0006$	0,1371	$+ 0,0002$

2. Теплота кристаллизаціи (плавленія) $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2$.

Отвѣшено было 11,024 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 8*, вѣсившемъ 1,949 гр.

Для вычисленія q я воспользовался форм. (35) и (34), чтобы получить c'' и $c' - c''$.

Т а б л и ц а LXVIII.

t_n	t_k	$\Delta G'$	q	q испр.
Ag № 2 = 0,1682; Log W_3 = 1,9736 (S № 50).				
+ 15,92	+ 1,05	1,437	10,26 кал.	
16,66	0,77	1,449	10,18 „	
17,48	0,75	1,458	10,11 „	
Среднее			10,18 кал.	$10,18 \pm 0,05$ кал.

Вслѣдствіе того, что въ суженной запаянной части стекляннаго сосудика одна капелька жидкаго $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2$ не закристаллизовывалась, нужно было прибавить къ 10,18 кал. еще 0,02 кал., такъ какъ вѣсъ этой капли приблизительно равнялся 0,02 гр.

Слѣдовательно, $q = 10,20 \pm 0,05$ кал.

3. Теплоемкость твердаго $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2$.

Данные для средней теплоемкости между $+23^{\circ}$ и -79° мы найдемъ въ табл. XIII—XVI¹⁾ упомянутой моей статьи, гдѣ выведена и эмпирическая формула, на стр. 196.

1) И здѣсь, какъ при $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2$, нужно привести нѣсколько добавочныхъ свѣдѣній относительно Log W :

Вмѣсто Log W = 1,9700 слѣдуетъ читать Log $W_5^* = 1,9700$,			
„	„	= 1,9777	„ „ „ $W_6^* = 1,9777$,
„	„	= 1,9757	„ „ „ $W_5^* = 1,9757$.

III. Метадидбензолъ.

О происхождении препарата и его очистки сообщено въ моей статьѣ (l. с. 191).

Температура кристаллизаціи¹⁾ была найдена равной $+34,2^{\circ}$ (исправл.). — Ходъ кривой охлажденія былъ обыкновеннымъ для чистаго вещества.

Чистота $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2$ была доказана и калориметрическимъ путемъ, причемъ слѣдуетъ прибавить, что препаратъ отъ Кальбаума и препараты, полученные изъ него путемъ только перекристаллизаціи изъ растворителей, имѣли въ интервалѣ между $+30^{\circ}$ и $+1^{\circ}$ сильно увеличенную теплоемкость.

У Бейльштейна²⁾ мы находимъ для $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2$ точки плавленія $+40,4^{\circ}$ и $+36,5^{\circ}$, но нельзя считать соответствующіе имъ препараты болѣе чистыми, нежели мой, такъ какъ не извѣстна точность наблюденій этихъ точекъ плавленія; другихъ физическихъ постоянныхъ, могущихъ служить критеріемъ для чистоты этихъ препаратовъ, не дано авторами.

Вильгеротъ и Дезага³⁾ нашли точку плавленія $+38^{\circ}$, причемъ ихъ элементарный анализъ указываетъ на значительную чистоту препарата:

С найд. 21,6%	Н найд. 1,3%	Ј найд. 76,93%,
„ выч. 21,8 „	„ выч. 1,2 „	„ выч. 76,90 „

Но изъ ихъ описанія приготовленія нельзя заключить, чтобы ихъ препаратъ былъ чище моего, равно какъ нельзя судить изъ ихъ работы о точности опредѣленія точки плавленія.

1. Теплоемкость жидкаго $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2$.

Отвѣшено было $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2$ 11,422 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 12*, вѣсившемъ 2,202 гр.

При вычисленіи c' мною было принято q равнымъ 11,55 кал.; c'' было вычислено изъ форм. (35).

Т а б л и ц а LXIX.

t_n	t_k	$\Delta G'$	c'	c' испр.
Ag № 2 = 0,1683; Log W_4 = 2,0904 (S № 80).				
$+99,28$	$+3,87$	2,6735	0,138	
99,63	4,06	2,695	0,141	
99,80	4,30	2,6855	0,140	
Среднія $+99,57$			$c_{+34,2}^{+99,6} = 0,140$	$0,140 \pm 0,002$

1) Препарат отъ Кальбаума и полученные изъ него посредствомъ многихъ перекристаллизаций изъ различныхъ растворителей имѣли всѣ температуру кристаллизаціи $+34,00^{\circ}$ (не исправл.), и только послѣ многократныхъ перекристаллизаций изъ расплава удалось ее повысить до $34,20^{\circ}$ (не исправл.).

2) Handb. d. organ. Chem., III Aufl., II, 73.

3) C. Willgerodt u. A. Desaga, Ber. 37, 1301 (1904).

t_n	t_k	$\Delta G'$	c'	c' испр.
Ag № 1 = 0,1702; Log W_3 = 2,0907 (S № 50).				
$+63,36$	$+2,97$	2,035	0,136	
63,02	2,99	2,033	0,137	
63,34	3,40	2,032	0,137	
Среднія $+63,24$			$c_{+34,2}^{+63,2} = 0,137$	$0,137 \pm 0,003$

2. Теплота кристаллизаціи (плавленія) $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2$.

$m\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2$ было отвѣшено 11,422 гр. въ стеклянномъ сосудикѣ № 12*, который вѣсилъ 2,202 гр.

Вычисленіе q производилось съ помощью форм. (35) и (34), изъ которыхъ были взяты c'' и $c' - c''$.

Т а б л и ц а LXX.

t_n	t_k	$\Delta G'$	q	q испр.
Ag № 1 = 0,1702; Log W = 1,9692 (S № 70).				
$+29,74$	$+2,32$	1,9345	11,63 кал.	
34,11	2,84	2,012	11,53 „	
34,11	2,55	2,023	11,55 „	
34,11	2,26	2,023	11,50 „	
Среднее			11,55 кал.	$11,55 \pm 0,03$ кал.

3. Теплоемкость твердаго $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2$.

Данныя для среднихъ теплоемкостей между $+33^{\circ}$ и -78° мы найдемъ въ табл. VIII—XII¹⁾ моей статьи.

Въ слѣдующей таблицѣ сопоставлены найденныя опытомъ среднія теплоемкости твердыхъ n -, m - и o - $\text{C}_6\text{H}_4\text{J}_2$ и вычисленныя по формулѣ²⁾ (l. с. 196):

$$c_{t_2}^{t_1} = 0,10093 + 0,0001332(t_1 + t_2) \quad (35)$$

и приведены разности между ними. При этомъ значенія теплоемкостей въ горизонтальныхъ рядахъ соответствуютъ приблизительно одинаковымъ промежуткамъ температуры.

• Для истинной теплоемкости изъ форм. (35) получимъ:

$$c_t = 0,10093 + 0,0002664t \quad (35a)$$

1) Здѣсь также нужно привести нѣсколько добавочныхъ свѣдѣній относительно Log W въ этихъ таблицахъ:

Вмѣсто Log $W = 1,9700$ слѣдуетъ читать Log $W_5^* = 1,9700$,

„ „ = 1,9777 „ „ „ $W_6^* = 1,9777$,

„ „ = 1,9757 „ „ „ $W_5^* = 1,9757$.

2) Формула пригодна для температуръ, начиная отъ точекъ плавленія до -78° .

n-C ₆ H ₄ l ₂					o-C ₆ H ₄ l ₂					m-C ₆ H ₄ l ₂				
t ₁ /t ₂	c'' набл.	c'' выч.	Δ		t ₁ /t ₂	c'' набл.	c'' выч.	Δ		t ₁ /t ₂	c'' набл.	c'' выч.	Δ	
+126,8/+4,9	0,1183±0,0004	0,1185	-0,0002											
+99,3/+4,4	0,1144±0,0004	0,1147	-0,0003											
+69,5/+3,1	0,1116±0,0004	0,1106	+0,0010											
+62,4/+2,9	0,1109±0,0004	0,1096	+0,0013											
+32,4/+1,5	0,1042±0,0006	0,1054	-0,0012											
-35,4/-1,4	0,0960±0,0006	0,0960	0,0000		+23,0/+1,0	0,1036±0,0006	0,1041	-0,0005						
-78,4/-2,9	0,0892±0,0005	0,0901	-0,0009		+20,0/+0,9	0,1043±0,0007	0,1037	+0,0006						
					-36,3/-1,3	0,0963±0,0006	0,0959	+0,0004						
					-78,6/-2,7	0,0906±0,0005	0,0901	+0,0005						

Т а б л и ц а LXXI.

Третья часть.
Теплоемкости жидких дигалоидзамещенных бензола.

Эмпирическія формулы и нѣкоторые выводы.

Свѣдѣнія относительно болѣе общихъ закономерностей, которымъ подчинены теплоемкости жидкихъ веществъ, довольно скудны, почему попытка теоретическаго разбора приведеннаго мною во II части фактическаго матеріала для уясненія соотношеній между теплоемкостями различныхъ жидкихъ дигалоидзамѣщенныхъ бензола является нѣсколько трудной.
Въ слѣдующей таблицѣ помѣщены выведенныя раньше формулы для истинныхъ теплоемкостей изслѣдованныхъ мною жидкихъ веществъ.

Т а б л и ц а LXXII.

$\left. \begin{matrix} o-C_6H_4Cl_2 \\ m-C_6H_4Cl_2 \end{matrix} \right\}$	$c_t = 0,27022 + 0,0003024 t$	(24 a)
$o-C_6H_4ClBr$	$c_t = 0,21497 + 0,0002348 t$	(26 a)
$m-C_6H_4ClBr$	$c_t = 0,21224 + 0,0002348 t$	(27 a)
$o-C_6H_4Br_2$	$c_t = 0,17994 + 0,0002140 t$	(29 a)
$m-C_6H_4Br_2$	$c_t = 0,17535 + 0,0002140 t$	(30 a)
$o-C_6H_4BrJ$	$c_t = 0,15285 + 0,0001332 t$	(31 a)
$m-C_6H_4BrJ$	$c_t = 0,15134 + 0,0001332 t$	(33 a)
$o-C_6H_4J_2$	$c_t = 0,13574 + 0,0000776 t$	(34 a)

Разсматривая таблицу, можно заключить слѣдующее.
1) Съ увеличеніемъ молекулярнаго вѣса истинныя теплоемкости уменьшаются, причемъ уменьшаются какъ независимыя отъ температуры (свободные) члены, такъ и коэффициенты при t въ формулахъ для c_t.

2) У изомеров $\frac{dc_t}{dt}$ одинаковы.

3) Свободные члены въ большинствѣ случаевъ въ формулахъ для c_t изомеровъ не равны, причемъ ортосоединенія обладаютъ большей теплоемкостью, нежели метасоединенія. Однако, мнѣ кажется, что тутъ нѣкоторую роль могутъ играть примѣси, такъ какъ наиболѣе разнятся другъ отъ друга теплоемкости орто- и метадибромбензоловъ, а при изслѣдованіи теплоемкостей твердыхъ веществъ (ср. главу о теплоемкостяхъ твердыхъ веществъ) были обнаружены довольно сильное загрязненіе ортодибромбензола и относительная чистота метадибромбензола. Точно также $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$ и особенно $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$ оказались менѣ чистыми, нежели $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$ и $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$. Въ двухъ послѣднихъ случаяхъ разности, впрочемъ, относительно невелики.

Вліяніе примѣсей можно себѣ легко уяснить такимъ образомъ. Если въ веществѣ А находится немного примѣси В съ иной теплоемкостью, то, принимая количество примѣси равнымъ $p\%$, формулу для истинной теплоемкости вещества А: $c_a + at$, формулу для истинной теплоемкости вещества В: $c_b + bt$, и предполагая аддитивность теплоемкости смѣси, мы для теплоемкости этой смѣси c_s получимъ:

$$c_s = \frac{(100 - p)(c_a + at) + p(c_b + bt)}{100}$$

Послѣ нѣкоторыхъ преобразованій формула для c_s приметъ такой видъ:

$$c_s = \left[c_a - (c_a - c_b) \frac{p}{100} \right] + \left[a - (a - b) \frac{p}{100} \right] t. \quad (36)$$

Изъ форм. (36) путемъ подстановки въ нее чиселъ легко убѣдиться въ томъ, что членъ $(c_a - c_b) \frac{p}{100}$ можетъ оказать довольно большое вліяніе, а членъ $(a - b) \frac{p}{100}$ — только незначительное.

Для примѣра вычислимъ истинную теплоемкость нѣкотораго нечистаго препарата $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$, причемъ примемъ: $p = 2\%$, а истинную теплоемкость примѣси выразимъ формулой: $0,4 + 0,0008 t$.

Тогда по форм. (36) будемъ имѣть:

$$c_s = [0,1754 - (0,1754 - 0,4) 0,02] + [0,000214 - (0,000214 - 0,0008) 0,02] t$$

или

$$c_s = 0,1799 + 0,000226 t.$$

Какъ видимъ, вліяніе примѣси сильно сказывается на свободномъ членѣ и мало на коэффициентѣ при t , и полученное для c_s выраженіе приближается къ формулѣ для теплоемкости $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$. Незначительному различію коэффициентовъ при t въ форм. (29 а) и въ формулѣ для c_s соответствуетъ при $+100^\circ$ разность въ 0,6% истинныхъ теплоемкостей и разность всего въ 0,3% среднихъ

теплоемкостей между 0° и $+100^\circ$. Конечно, подставленные мною числа были произвольны, но вполне возможны въ дѣйствительности.

Относительно пунктовъ 2) и 3) слѣдуетъ еще замѣтить, что уже Ш и ф ф т¹⁾ нашелъ, что теплоемкости жидкихъ o - и m -ксилоловъ выражаются одной и той же формулой. Это до нѣкоторой степени и меня склоняетъ отнести различіе въ формулахъ для теплоемкости изомеровъ на счетъ возможныхъ примѣсей, которыя, несомнѣнно, присутствовали въ нѣкоторыхъ моихъ препаратахъ, какъ показали опредѣленія теплоемкостей твердыхъ веществъ.

Затѣмъ найденныя мною для среднихъ теплоемкостей жидкихъ $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ и $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$ значенія также даютъ основаніе заключить, что и теплоемкости этихъ изомеровъ можно выразить форм. (24) и (27), и далѣе оказалось, что опытные значенія для теплоемкости жидкаго $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2$ хорошо согласуются съ вычисленными по форм. (34).

Т а б л и ц а LXXIII.

	t_1/t_2	c' набл.	c' выч.	f
$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ 2)	$+99,1/+52,9$	$0,298 \pm 0,004$	0,293	$+0,005$
$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$	$+99,8/+64,6$	$0,239 \pm 0,004$	0,232	$+0,007$
$m\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2$	$+99,6/+34,2$	$0,140 \pm 0,002$	0,141	$-0,001$
"	$+63,2/+34,2$	$0,137 \pm 0,0025$	0,1395	$-0,0025$

Если кромѣ того принять во вниманіе возможность постоянныхъ ошибокъ и то, что и значенія, вычисленные по эмпирическимъ формуламъ, нѣсколько ошибочны, то разности въ 0,005 и 0,007 можно считать допустимыми³⁾.

Изъ сказаннаго слѣдуетъ, что, пока не будутъ произведены болѣе точныя изслѣдованія, можно, но не необходимо присоединиться къ упомянутому выводу Ш и ф ф а. Практически теплоемкости изомеровъ можно считать равными.

Какъ у Ш и ф ф а, такъ и у меня теплоемкости могутъ быть выражены линейными формулами, причемъ промежутки температуръ у меня были значительно шире, и частью мною наблюдались теплоемкости переохлажденных жидкостей. Вообще, однако, не слѣдуетъ ожидать и добиваться такихъ простыхъ формулъ, какъ это въ свое время дѣлалъ Ш и ф ф т, ибо уже тогда и позже различными изслѣдователями было выяснено, что иногда для выраженія результатовъ измѣреній нужно прибѣгать въ параболическимъ формуламъ. Возможно, что и мнѣ нужно было бы выразить теплоемкости болѣе сложными формулами, если бы наблюденія были сдѣланы при еще болѣе высокихъ температурахъ. При довольно значительныхъ же экстраполяціяхъ въ сторону низкихъ темпе-

1) R. Schiff, Lieb. Ann. 234, 327 (1886); Zeit. f. phys. Chem. 1, 389 (1887).

2) L. Bruner, Ber. 27, 2102 (1894), опытнымъ путемъ нашелъ для теплоемкости жидкаго $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ между $+73^\circ$ и $+59^\circ$ значеніе 0,289, а изъ форм. (24) для того же промежутка температуръ вычисляется 0,290. Хотя опыты Брунера и не отличаются точностью, но найденное имъ значеніе, все-таки, можетъ служить нѣкоторымъ подтвержденіемъ сдѣланнаго Ш и ф ф о м т вывода, къ которому я пока считаю возможнымъ присоединиться.

3) А. Д. Боголюбенскій, Труды Общ. Вст. прп И. Ю. У. XIII, 60 (1904), даетъ для c жидкаго $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ между $+130^\circ$ и $+87^\circ$ значеніе 0,207, а изъ форм. (30) для того же промежутка температуръ находимъ 0,199.

ратуръ съ помощью моихъ линейныхъ формулъ, какъ показали случаи съ переохлажденными *m*-C₆H₄ClBr и *o*-C₆H₄BrJ, получаются вычисленные теплоемкости, почти совершенно совпадающія съ наблюдаемыми.

Дѣйствительно, если мы по форм.(27) для средней теплоемкости *m*-C₆H₄ClBr:

$$c_{t_2}^{t_1} = 0,21224 + 0,0001174 (t_1 + t_2),$$

которая дана была для температуръ отъ +102° до —36°, вычислимъ $c_{-76,8}^{-27,9}$ и сопоставимъ его съ найденной опытнымъ путемъ теплоемкостью въ томъ же промежуткѣ температуръ, то получимъ слѣдующее:

$$c' \text{ набл.} = 0,199 \pm 2\%,$$

$$c' \text{ выч.} = 0,1999.$$

Точно также, если мы по форм. (31) для средней теплоемкости *o*-C₆H₄BrJ:

$$c_{t_2}^{t_1} = 0,15285 + 0,0000666 (t_1 + t_2),$$

данной для температуръ отъ +100° до +2°, вычислимъ $c_{-75,5}^0$ и опять сопоставимъ его съ наблюдаемой въ томъ же промежуткѣ температуръ теплоемкостью, то получимъ:

$$c' \text{ набл.} = 0,148 \pm 2\%,$$

$$c' \text{ выч.} = 0,1478.$$

Какъ видно, теплоемкость и довольно сильно переохлажденныхъ жидкихъ веществъ (переохлажденія доходили до 78°) измѣняется по той же закономерности, по которой она измѣняется выше точекъ плавленія этихъ веществъ.

Возвращаясь опять къ работамъ Шиффа, нужно замѣтить, что его начальные температуры веществъ слишкомъ близки другъ къ другу, разнясь въ крайнихъ случаяхъ не болѣе, чѣмъ на 50°—60°, почему въ случаѣ плоскихъ кривыхъ¹⁾, дѣйствительно, можетъ показаться, что измѣненіе теплоемкости въ предѣлахъ этихъ температуръ прямо пропорціонально температурѣ. Кромѣ того и потеря теплоты во время переноса изъ термостата въ калориметръ, которая до нѣкоторой степени, несомнѣнно, имѣла мѣсто, при все повышающихся начальныхъ температурахъ веществъ должна была дѣйствовать выпрямляюще на верхнюю часть кривой.

До чего можетъ дойти такое „выпрямленіе“, показываютъ опыты и выведенныя изъ нихъ формулы Рейса²⁾, который для истинныхъ теплоемкостей многихъ жидкихъ веществъ получилъ кривыя съ вогнутостью въ сторону температурной оси, т. е. максимумы теплоемкостей. Шиффъ (l. c.), который также обратилъ вниманіе на эти максимумы, приписалъ ихъ невѣрнымъ измѣреніямъ болѣе высокихъ температуръ, между тѣмъ какъ мнѣ кажется, что тутъ большую роль сыграла потеря теплоты во время переноса изъ термостата въ калориметръ, такъ какъ количества веществъ были сравнительно малы: напр., метиловаго спирта было взято Рейсомъ для опытовъ

1) Ср. В. Курбатовъ, Ж. Р. Ф. Х. О. 35, 125 (1903).

2) М. А. von Reis, Wied. Ann. 13, 447 (1881).

всего 5,154 гр., и вообще вѣсовые количества веществъ едва ли доходили до 20 гр., какъ явствуетъ изъ обращенія Рейса къ читателямъ, на стр. 465, въ которомъ онъ проситъ присылать ему прибл. по 20 гр. чистыхъ жидкихъ веществъ для изслѣдованія ихъ теплоемкостей. — Шиффъ при своихъ изслѣдованіяхъ пользовался значительно большими количествами веществъ, около 55—60 куб. см., но и здѣсь при переносѣ вещества въ калориметръ должна была происходить потеря теплоты. Если переносъ совершался всегда въ равное число секундъ, то найденныя теплоемкости могли оказаться по своей величинѣ одинаковыми, но, все-таки, будутъ отличаться отъ дѣйствительно вѣрныхъ. Эти постоянныя ошибки отъ переноса, даже при не особенно высокихъ температурахъ, далеко не малы, какъ показалъ А. Д. Богоявленскій, пользуясь своимъ обратимымъ калориметромъ¹⁾, но онѣ легко избѣгаются при относительномъ методѣ работы, какимъ, напр., пользовался я.

Истинныя молекулярныя теплоемкости.

Помножимъ теперь формулы для истинныхъ теплоемкостей на соответствующіе веществамъ молекулярныя вѣса и посмотримъ, нельзя ли найти между ними какую-нибудь общую связь или вывести нѣкоторую закономерность.

Въ слѣдующей таблицѣ мы найдемъ формулы для истинныхъ молекулярныхъ теплоемкостей жидкихъ веществъ, причемъ я ихъ привожу только для тѣхъ изомеровъ, которые по изслѣдованіи ихъ теплоемкостей въ твердомъ состояніи (ср. главу о теплоемкости твердыхъ веществъ) оказались достаточно чистыми, почему эти формулы являются наиболѣе вѣроятными.

Т а б л и ц а LXXIV.

	М. с.	
C ₆ H ₄ Cl ₂	39,72 + 0,0444 t	(24 b)
C ₆ H ₄ ClBr	40,61 + 0,0449 t	(27 b)
C ₆ H ₄ Br ₂	41,36 + 0,0505 t	(30 b)
C ₆ H ₄ BrJ	43,24 + 0,0377 t	(31 b)
C ₆ H ₄ J ₂	44,77 + 0,0256 t	(34 b)

Прежде всего, молекулярныя теплоемкости можно сравнить для того, чтобы установить, насколько онѣ измѣняются при замѣнѣ хлора бромомъ, іодомъ и т. д. Для этого необходимо сравнить теплоемкости при сравнимой температурѣ, которой, конечно, не является 0°, хотя при этой температурѣ разности, какъ легко найти изъ форм. (24 с) до (34 с), при послѣдовательной замѣнѣ хлора бромомъ, дѣйствительно, почти равны, но объ разности при послѣдовательной замѣнѣ брома іодомъ согласуются менѣе хорошо.

Несомнѣнно, болѣе цѣлесообразнымъ является сравнить молекулярныя теплоемкости при соответственныхъ температурахъ, допуская такимъ образомъ существованіе приведеннаго уравненія состоянія вана деръ Ваальса. Приблизительно соответственными температурами, какъ извѣстно, можно считать

1) Труды Общ. Ест. при И. Ю. У. XIII, 22 (1904).

температуры кипѣнія при нормальномъ атмосферномъ давленіи, но такъ какъ мои опредѣленія теплосмостей не распространились до такихъ высокихъ температуръ, то мнѣ нужно было избрать другія соотвѣтственные температуры, а для этого необходимо было знать критическія температуры изслѣдуемыхъ веществъ, которыя мнѣ были неизвѣстны, почему я попытался путемъ вычисленій найти требуемыя величины изъ точекъ кипѣнія при атмосферномъ давленіи.

Уже Гульдбергъ показаль, что абсол. температуры кипѣнія приблизительно равны $\frac{2}{3}$ абсол. критическихъ, но, такъ какъ это правило не особенно точно, я не рѣшился имъ прямо воспользоваться. Изъ отношеній же абсол. температуры кипѣнія къ критической для фтор-, хлор-, бром- и йодбензоловъ ¹⁾ легко усмотрѣть (см. табл. LXXV), что эти отношенія для послѣднихъ четырехъ названныхъ веществъ очень постоянны, и среднее изъ нихъ, равное 0,640, только немного больше отношенія для бензола, равнаго 0,630. Поэтому я принялъ на основаніи экстраполяціи для моихъ веществъ отношеніе температуры кипѣнія къ критической равнымъ 0,65, какое число, впрочемъ, приближается къ тому, которое должно получиться примѣненіемъ правила Гульдберга, и затѣмъ вычислилъ критическія температуры.

Въ слѣдующей таблицѣ приведены для бензола и ряда моно- и дигалоидобензоловъ точки кипѣнія при обыкновенномъ давленіи, критическія температуры и отношенія первыхъ къ послѣднимъ. При этомъ я взялъ среднее изъ точекъ кипѣнія для всѣхъ трехъ изомѣровъ дигалоидобензоловъ, такъ какъ ошибка въ критическихъ температурахъ въ нѣсколько градусовъ оказываетъ незначительное вліяніе на результаты дальнѣйшихъ вычисленій. Но, конечно, какъ вездѣ, такъ и здѣсь, температуры кипѣнія изомеровъ различаются между собою, причемъ ортоизомеры кипятъ на нѣсколько градусовъ выше обоихъ другихъ, точки кипѣнія которыхъ мало отличаются другъ отъ друга. Точки кипѣнія дигалоидозамѣщенныхъ бензола взяты мною изъ справочной книги Бейльштейна.

Т а б л и ц а LXXV.

	Абсол. темп. кипѣн.	Абсол. крит. темп.	Абсол. темп. кипѣн. Абсол. крит. темп.	
C_6H_6	$273,1 + 80,4 = 353,5^2)$	$561,5^2)$	0,630	
C_6H_5Cl	$273 + 132 = 405^2)$	$633^2)$	0,640	} въ среднемъ 0,640
C_6H_5Br	$273 + 155 = 428^2)$	$670^2)$	0,639	
C_6H_5J	$273 + 189 = 462^2)$	$721^2)$	0,641	
$C_6H_4Cl_2$	$273 + 175 = 448$	689	0,65	} экстрапол.
C_6H_4ClBr	$273 + 198 = 471$	725	0,65	
$C_6H_4Br_2$	$273 + 221 = 494$	760	0,65	
C_6H_4BrJ	$273 + 253 = 526$	809	0,65	
$C_6H_4J_2$	$273 + 285 = 558$	858	0,65	
C_6H_4ClJ	$273 + 230 = 503$	774	0,65	экстрапол.

1) Ср. В. К у р б а т о в ъ, Ж. Р. Х. О. 40, 813 (1908).

2) Winkelmann's Handb. d. Physik, III, 902 (1906).

Хотя я не работалъ съ C_6H_4ClJ , но я помѣстилъ его въ этой таблицѣ потому, что онъ дополняетъ выводъ правильности измѣненія точекъ кипѣнія ¹⁾ и критическихъ температуръ при замѣнѣ одного атома галоида другимъ, какъ въ моно-, такъ и въ дигалондозамѣщенныхъ бензола.

Именно, если сравнимъ точки кинѣнія между собою, то окажется, что при замѣнѣ

одного атома Cl через Br, точка кипѣнія повышается въ среднемъ на 23° .

"	"	J	"	"	"	"
"	"	Br	"	"	"	"

При этомъ сумма разностей при замѣнѣ хлора бромомъ и брома іодомъ равняется разности при замѣнѣ хлора іодомъ: $23 + 33 = 56$.

Изъ чисто ариѳметическихъ соображеній слѣдуетъ, что правильности при измѣненіи точекъ кипѣнія должны повторяться и при измѣненіи вычисленныхъ мною критическихъ температуръ, и разности при замѣнѣ одного галоида другимъ будутъ лишь больше. Такъ, при замѣнѣ

одного атома Cl через Br, критическая температура повышается в среднем на 36° .

[illegible]

Возьмемъ теперь для сравненія истинныхъ молекулярныхъ теплоемкостей изслѣдованныхъ мною жидкихъ дигалондобензоловъ три приведенныя температуры: $\vartheta_1 = 0,35$, $\vartheta_2 = 0,39$ и $\vartheta_3 = 0,43$, и вычислимъ истинныя молекулярныя теплоемкости C при соответственныхъ температурахъ и разности между послѣдующими и предыдущими значеніями ихъ.

Т а б л и ц а LXXVI.

Соотвѣтствен. темп.	Истин. молек.	Разности между послѣд.
въ град. Ц.	тепл. С	и предыд. С
$\vartheta_1 = 0,35$		
$C_6H_4Cl_2$ — 32	38,30	
C_6H_4ClBr — 19	39,76	1,46
$C_6H_4Br_2$ — 7	41,01	1,25
C_6H_4BrJ + 10	43,62	2,61
$C_6H_4J_2$ + 27	45,46	1,84
$\vartheta_2 = 0,39$		
$C_6H_4Cl_2$ — 4	39,54	
C_6H_4ClBr + 10	41,06	1,52
$C_6H_4Br_2$ + 23	42,52	1,46
C_6H_4BrJ + 43	44,86	2,34
$C_6H_4J_2$ + 62	46,36	1,50

1) Ср. Н. Меншуткинъ, Лекціи органической химіи, 4-ое изд., 139. — W. Nernst u. A. Hesse, Siede- und Schmelzpunkt, 48 (1893).

Соответствен. темп. в град. Ц. Истин. молек. темп. С Разности между послѣд. и предыд. С

$$\vartheta_3 = 0,43$$

$C_6H_4Cl_2$	+ 23	40,74	1,62
C_6H_4ClBr	+ 39	42,36	1,73
$C_6H_4Br_2$	+ 54	44,09	1,98
C_6H_4BrJ	+ 75	46,07	1,16
$C_6H_4J_2$	+ 96	47,23	

Какъ видно изъ послѣдняго столбца, разности не остаются постоянными съ измѣненіемъ ϑ , т. е. приведенной температуры.

Можно было бы предположить, что данныя вещества, несмотря на то, что они очень близки другъ къ другу по химическому составу, не подчиняются приведенному уравненію ванъ деръ Ваальса, а это можетъ быть обусловлено различной степенью ассоціаціи. Послѣднюю же мы можемъ провѣрить, хотя бы для температуры кипѣнія при обыкновенномъ давленіи, на основаніи правила Лонгинеску¹⁾, который показалъ, что

$$\frac{T}{V\bar{M}} + 1000 \frac{V\bar{M}}{T} = K \quad (37)$$

(Т — абсол. температура кипѣнія, М — молекулярный вѣсъ и К — постоянная, равная 64 для неассоциированныхъ веществъ, причемъ допустимы отклоненія прибл. въ $\pm 1\frac{1}{2}\%$ ея величины; для веществъ же ассоциированныхъ она больше 64).

Въ слѣдующей таблицѣ мы найдемъ вычисленныя значенія К, причемъ опять воспользуемся средними изъ температуръ кипѣнія для всѣхъ трехъ изомеровъ.

Т а б л и ц а LXXVII.

	Абсол. темп. кипѣнія	Молек. вѣсъ	К
$C_6H_4Cl_2$	448	147,0	64,0
C_6H_4ClBr	471	191,4	63,4
$C_6H_4Br_2$	494	236,9	63,2
C_6H_4BrJ	526	282,9	63,2
$C_6H_4J_2$	558	329,9	63,3

Послѣдній столбецъ показываетъ, что отклоненія К отъ 64 не превышаютъ тѣхъ, допущенныхъ Лонгинеску, почему жидкія вещества слѣдуетъ считать неассоциированными.

Повидимому, здѣсь нѣсколько трудно вывести подобную закономерность, какую пытался найти Рейсъ (l. c.) для разностей истинныхъ молекулярныхъ теплоемкостей, но, какъ увидимъ, опытные данныя поддаются нѣкоторой иной, болѣе удобной теоретической обработкѣ.

1) G. Longinescu, Cbl. 1908, II, 1403; Journ. d. chim. phys. 6, 552 (1908).

Измѣненная формула Шиффа.

Обратимся къ работѣ Ш и ф ф а „О теплоемкости гомологическихъ рядовъ жидкихъ соединений углерода“ (l. c.), опытный матеріалъ которой, по моему мнѣнію, самимъ авторомъ не былъ достаточно исчерпывающе использованъ.

Сейчасъ насъ будетъ интересоватъ только то, что Ш и ф ф ъ вывелъ для изслѣдованныхъ имъ сложныхъ эфировъ жирнаго ряда, что плотности и истинныя теплоемкости ихъ обратно пропорціональны другъ другу при температурахъ, выраженныхъ въ одинаковыхъ доляхъ критическихъ температуръ.

Если мы обозначимъ плотность черезъ d и истинную теплоемкость одного грамма вещества черезъ c, то для всѣхъ изслѣдованныхъ Ш и ф ф о м ъ сложныхъ эфировъ

$$c = \frac{k}{d} \quad (k \text{ — постоянная}) \quad (38)$$

Дѣйствительно, постоянство k для изслѣдованныхъ 26 сложныхъ эфировъ довольно удовлетворительное: k мѣняется отъ 0,410 до 0,425 и въ среднемъ равняется 0,417, причемъ максимальная ошибка при вычисленіи c по данной плотности не превышаетъ 2%¹⁾, въ чемъ можно убѣдиться изъ слѣдующей таблицы, въ которой я привожу первую часть таблицы Ш и ф ф а, какъ онъ ее даетъ (l. c. 330), только цифры I, II, III и скобки (прибавлены мною. Всѣ данныя вычислены Ш и ф ф о м ъ, какъ онъ говоритъ, „для шестидесятого критическаго градуса, выраженаго въ градусахъ Ц“. К и D у него обозначаютъ истинную теплоемкость и плотность.

Т а б л и ц а LXXVIII.

	Сложные эфиры	ϑ	K	D	$K \times D$
I	Уксусноэтиловый	46,2	0,4822	0,8671	0,418
	Муравьинопропиловый	48,6	0,4844	0,8629	0,418
	Пропіоновометиловый	47,9	0,4837	0,8801	0,425
II	Муравьиноизобутиловый	58,2	0,4928	0,8449	0,416
	Уксуснопропиловый	61,6	0,4958	0,8420	0,417
	Пропіоновоэтиловый	59,6	0,4940	0,8455	0,417
	Маслянометиловый	61,5	0,4957	0,8544	0,423
	Изомаслянометиловый	56,1	0,4910	0,8487	0,417
III	Муравьиноизоамиловый	74,4	0,5070	0,8223	0,417
	Уксусноизобутиловый	70,2	0,5034	0,8195	0,412
	Пропіоновопропиловый	73,8	0,5065	0,8266	0,418
	Масляноэтиловый	71,4	0,5044	0,8256	0,415
	Изомасляноэтиловый	66,0	0,4997	0,8214	0,410
	Валеріанометиловый	69,6	0,5028	0,8291	0,416

1) Точность своихъ опытныхъ данныхъ для среднихъ теплоемкостей Ш и ф ф ъ полагаетъ въ среднемъ равной около 0,5%.

Однако, формулировку Шиффа: „Равные объемы имѣютъ при равныхъ доляхъ абсолютныхъ критическихъ температуръ равныя теплотемкости“, нужно считать неудачной, что видно будетъ изъ слѣдующаго.

Изъ только что сказаннаго ясно, что Шиффъ сравнивалъ теплотемкости веществъ въ ихъ соответственныхъ состояніяхъ, потому что его обозначеніе „при равныхъ доляхъ абсолютныхъ критическихъ температуръ“ равносильно современному обозначенію — при приведенныхъ температурахъ. Такъ какъ $d = \frac{1}{v}$, то по Шиффу можно написать для изслѣдованныхъ имъ сложныхъ эфировъ:

$$\frac{c_1}{v_1} = k; \frac{c_2}{v_2} = k; \frac{c_3}{v_3} = k \text{ и т. д. (при } \vartheta^1)$$

или

$$\frac{c_1}{v_1} = \frac{c_2}{v_2} = \frac{c_3}{v_3}$$

и

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{v_1}{v_2}, \frac{c_2}{c_3} = \frac{v_2}{v_3}.$$

Но мы знаемъ изъ ученія о соответственныхъ состояніяхъ, что при ϑ

$$\frac{v_1}{\varphi_0'} = \frac{v_2}{\varphi_0''} = \frac{v_3}{\varphi_0'''}, \text{ гдѣ } \varphi_0 \text{ — критическіе объемы,}$$

а потому

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\varphi_0'}{\varphi_0''}; \frac{c_2}{c_3} = \frac{\varphi_0''}{\varphi_0'''} \dots \dots \dots (39)$$

$\frac{\varphi_0'}{\varphi_0''}, \frac{\varphi_0''}{\varphi_0'''}$ суть постоянныя, въ общемъ неравныя другъ другу, почему, въ

концѣ концовъ, получимъ:

$$\frac{c_1}{c_2} = k; \frac{c_2}{c_3} = k_1 \text{ (при } \vartheta) \dots \dots \dots (39a)$$

Поэтому формулировку Шиффа пока измѣнимъ такъ: При соответственныхъ температурахъ отношеніе истинныхъ теплотемкостей двухъ сложныхъ эфировъ равно отношенію ихъ критическихъ объемовъ и постоянно для данной пары сложныхъ эфировъ. Въ такомъ случаѣ формулировка Шиффа въ общемъ не можетъ соответствовать дѣйствительности, ибо по ней, напр., $c_1 = c_2$, когда $v_1 = v_2$, но послѣднее равенство, какъ выше видно, имѣетъ мѣсто только тогда, когда $\varphi_0' = \varphi_0''$; а вообще при ϑ объемы v не будутъ равны.

Обратимся теперь къ таблицѣ LXXVIII. Въ ней весь длинный рядъ веществъ можно разбить на нѣсколько группъ: въ каждой группѣ будемъ имѣть сложные эфиры съ одинаковымъ молекулярнымъ вѣсомъ, а сложные эфиры отдѣльныхъ группъ отличаются другъ отъ друга на CH_2 , т. е. отдѣльныя группы расположены въ гомологическій рядъ. Самъ Шиффъ такого явнаго разграниченія группъ не сдѣлалъ и никакихъ связанныхъ съ этимъ заключеній не вывелъ; мнѣ же кажется, что это раздѣленіе можетъ привести къ интереснымъ соотношеніямъ.

1) ϑ — приведенная температура.

Дѣйствительно, мы замѣчаемъ, что теплотемкости сложныхъ эфировъ съ одинаковымъ молекулярнымъ вѣсомъ при соответственныхъ температурахъ почти одинаковы, а въ такомъ случаѣ по форм. (39) φ_0' должно равняться φ_0'' , φ_0''' и т. д.

Возьмемъ изъ первой группы теплотемкость пропіоновометилового эфира и раздѣлимъ ее на теплотемкость уксусноэтилового эфира:

$$\frac{c \text{ (пропіон.-метил.)}}{c \text{ (уксусн.-этил.)}} = \frac{0,4837}{0,4822} = 1,003.$$

Если теперь возьмемъ изъ таблицъ Ландольта и Бёрнштейна соответствующія значенія для d_k , опредѣленные Надеждинымъ, и ихъ также раздѣлимъ другъ на друга, помня, что d_k обратно пропорціональны φ_0 , то получимъ:

$$\frac{\varphi_0 \text{ (пропіон.-метил.)}}{\varphi_0 \text{ (укс.-этил.)}} = \frac{d_k \text{ (укс.-этил.)}}{d_k \text{ (пропіон.-метил.)}} = \frac{0,2993}{0,300} = 0,998.$$

Далѣе, возьмемъ изъ третьей группы сложные эфиры — масляно-этиловый и валеріановометиловый и также вычислимъ отношенія теплотемкостей и критическихъ объемовъ:

$$\frac{c \text{ (масл.-этил.)}}{c \text{ (вал.-метил.)}} = \frac{0,5044}{0,5024} = 1,003;$$

$$\frac{\varphi_0 \text{ (масл.-этил.)}}{\varphi_0 \text{ (вал.-метил.)}} = \frac{1}{0,276} : \frac{1}{0,279} = 1,011.$$

Наконецъ, раземотримъ изъ второй группы три сложныхъ эфира — маслянометиловый, пропіоновоэтиловый и уксуснопропиловый:

$$\begin{aligned} c \text{ (масл.-метил.)} : c \text{ (пропіон.-этил.)} : c \text{ (укс.-пропил.)} &= 0,4957 : 0,4940 : 0,4958 = 1 : 0,997 : 1 \\ \varphi_0 \text{ (масл.-метил.)} : \varphi_0 \text{ (пропіон.-этил.)} : \varphi_0 \text{ (укс.-пропил.)} &= \frac{1}{0,291} : \frac{1}{0,286} : \frac{1}{0,29} = \\ &= 1 : 1,017 : 1,003. \end{aligned}$$

Изъ перечисленныхъ примѣровъ достаточно ясно видно, что если принять во вниманіе неизбежныя погрѣшности въ опредѣленіяхъ критическихъ плотностей и достижимую чистоту перечисленныхъ веществъ, то условіе: $\varphi_0' = \varphi_0'' = \dots$, здѣсь выполнено. — Вотъ въ этихъ то случаяхъ, т. е., когда имѣемъ дѣло съ сложными эфирами съ равными молекулярными вѣсами, оправдывается формулировка Шиффа.

Далѣе, займемся сравненіемъ отношеній теплотемкостей, удѣльныхъ объемовъ и критическихъ объемовъ сложныхъ эфировъ изъ разныхъ группъ.

Возьмемъ сложные эфиры съ одинаковымъ спиртомъ, у которыхъ кислоты отличаются другъ отъ друга послѣдовательно на CH_2 , напр., уксусно-этиловый, пропіоновоэтиловый и масляноэтиловый эфиры, и вычислимъ $c_1 : c_2$ и $c_2 : c_3$, $v_1 : v_2$ и $v_2 : v_3$, $\varphi_0' : \varphi_0''$ и $\varphi_0'' : \varphi_0'''$:

$$\begin{aligned}
c_1 (\text{укс.-этил.}) : c_2 (\text{пропіон.-этил.}) &= 0,4822 : 0,4940 = 0,976, \\
c_2 (\text{пропіон.-этил.}) : c_3 (\text{масл.-этил.}) &= 0,4940 : 0,5044 = 0,979; \\
v_1 (\text{укс.-этил.}) : v_2 (\text{пропіон.-этил.}) &= \frac{1}{0,8671} : \frac{1}{0,8455} = 0,975, \\
v_2 (\text{пропіон.-этил.}) : v_3 (\text{масл.-этил.}) &= \frac{1}{0,8455} : \frac{1}{0,8256} = 0,976; \\
\varphi_0' (\text{укс.-этил.}) : \varphi_0'' (\text{пропіон.-этил.}) &= \frac{1}{0,2993} : \frac{1}{0,286} = 0,956, \\
\varphi_0'' (\text{пропіон.-этил.}) : \varphi_0''' (\text{масл.-этил.}) &= \frac{1}{0,286} : \frac{1}{0,276} = 0,965.
\end{aligned}$$

Изъ этого видно, что

$$\frac{\varphi_0'}{\varphi_0''} \neq \frac{c_1}{c_2}, \quad \frac{\varphi_0''}{\varphi_0'''} \neq \frac{c_2}{c_3}.$$

При этомъ, принимая во вниманіе возможныя погрѣшности въ опредѣленіяхъ c и φ_0 , нужно считать, что

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{c_2}{c_3} \text{ и } \frac{\varphi_0'}{\varphi_0''} = \frac{\varphi_0''}{\varphi_0'''},$$

Если взять среднее изъ отношеній c , то получимъ 0,9775; если взять среднее изъ отношеній φ_0 , то получимъ 0,9605. Эти числа недостаточно различаются другъ отъ друга (всего на 1,7%), для того чтобы вывести опредѣленное заключеніе. Однако, если мы сравнимъ отношенія $c_1 : c_3$ и $\varphi_0' : \varphi_0'''$, то станутъ очевидными вышеприведенныя неравенства:

$$c_1 : c_3 = 0,4822 : 0,5044 = 0,956;$$

$$\varphi_0' : \varphi_0''' = \frac{1}{0,2993} : \frac{1}{0,276} = 0,922.$$

Разница между $c_1 : c_3$ и $\varphi_0' : \varphi_0'''$ равна приблизительно 3,7%, почему можно предположить, что мы имѣемъ дѣло съ нѣкоторой закономерностью.

Для подтвержденія я приведу еще одинъ примѣръ сложныхъ эфировъ — пропіонометиловаго, маслянометиловаго и валеріанометиловаго:

$$c_1 (\text{пропіон.-метил.}) : c_2 (\text{масл.-метил.}) = 0,4837 : 0,4957 = 0,976,$$

$$c_2 (\text{масл.-метил.}) : c_3 (\text{вал.-метил.}) = 0,4957 : 0,5028 = 0,986;$$

$$v_1 (\text{пропіон.-метил.}) : v_2 (\text{масл.-метил.}) = \frac{1}{0,8801} : \frac{1}{0,8544} = 0,971,$$

$$v_2 (\text{масл.-метил.}) : v_3 (\text{вал.-метил.}) = \frac{1}{0,8544} : \frac{1}{0,8291} = 0,971;$$

$$\varphi_0' (\text{пропіон.-метил.}) : \varphi_0'' (\text{масл.-метил.}) = \frac{1}{0,300} : \frac{1}{0,291} = 0,970,$$

$$\varphi_0'' (\text{масл.-метил.}) : \varphi_0''' (\text{вал.-метил.}) = \frac{1}{0,291} : \frac{1}{0,279} = 0,959.$$

Если возьмемъ среднее изъ первыхъ двухъ чиселъ, которое равно 0,982, и сравнимъ со среднимъ изъ двухъ послѣднихъ, равнымъ 0,965, то опять окажется, что первое среднее больше (прибл. на 1,7%), а это значитъ:

$$\frac{\varphi_0'}{\varphi_0''} \neq \frac{c_1}{c_2}, \quad \frac{\varphi_0''}{\varphi_0'''} \neq \frac{c_2}{c_3}.$$

Для большей убѣдительности вычислимъ еще $c_1 : c_3$ и $\varphi_0' : \varphi_0'''$:

$$c_1 : c_3 = 0,4837 : 0,5028 = 0,962;$$

$$\varphi_0' : \varphi_0''' = \frac{1}{0,300} : \frac{1}{0,279} = 0,930.$$

Здѣсь разность между $c_1 : c_3$ и $\varphi_0' : \varphi_0'''$ приблизительно равна 3,4% ¹⁾.

Наконецъ, приведу еще одинъ примѣръ, въ которомъ спирты сложныхъ эфировъ отличаются на CH_2 : пропіонометиловый и -этиловый эфиры. Онъ еще тѣмъ интересенъ, что значенія φ_0 опредѣлены Надеждинымъ въ 1887 г. и Юнгомъ въ 1910 году (см. таблицы Ландольта и Бёрнштейна). Какъ ниже увидимъ, они сильно разнятся другъ отъ друга, но ихъ отношенія почти одинаковы, изъ чего можно заключить о вѣроятныхъ постоянныхъ ошибкахъ, допущенныхъ, по крайней мѣрѣ, однимъ изъ изслѣдователей, что, однако, для насъ оказывается маловажнымъ:

$$\frac{c_1 (\text{пропіон.-метил.})}{c_2 (\text{пропіон.-этил.})} = \frac{0,4837}{0,4940} = 0,979;$$

$$\frac{v_1 (\text{пропіон.-метил.})}{v_2 (\text{пропіон.-этил.})} = \frac{1}{0,8801} : \frac{1}{0,8455} = 0,961;$$

по Надеждину

$$\frac{\varphi_0' (\text{пропіон.-метил.})}{\varphi_0'' (\text{пропіон.-этил.})} = \frac{1}{0,300} : \frac{1}{0,286} = 0,954,$$

по Юнгу

$$\frac{\varphi_0' (\text{пропіон.-метил.})}{\varphi_0'' (\text{пропіон.-этил.})} = \frac{1}{0,3124} : \frac{1}{0,2965} = 0,949.$$

¹⁾ Кстати, въ обоихъ примѣрахъ при измѣненіи молекулярнаго вѣса на CH_2 разность отношеній теплоемкостей и критическихъ объемовъ равна прибл. 1,7%, а при измѣненіи на $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2$ она приблизительно въ два раза больше.

Изъ этого вновь видно, что отношеніе теплоемкостей не равно отношенію критическихъ объемовъ.

Поэтому мнѣ кажется, что форм. (39), выведенную раньше изъ эмпирически установленной формулы Ш и ф ф а при допущеніи примѣнимости теоріи о соответственныхъ состояніяхъ, для большей общности слѣдуетъ измѣнить такимъ образомъ:

$$\frac{c_1}{c_2} = m' \frac{\varphi_0'}{\varphi_0''}; \quad \frac{c_2}{c_3} = m'' \frac{\varphi_0''}{\varphi_0'''} \text{ и т. д. (при } \vartheta), \dots \quad (40)$$

гдѣ $m', m'', \dots$ имѣютъ нѣкоторые численные значенія, въ частности могутъ быть равны другъ другу или единицѣ, въ общемъ случаѣ же, возможно, будутъ функциями отъ температуры и другихъ величинъ.

Вѣроятно, въ случаѣ сложныхъ эфировъ съ одинаковымъ молекулярнымъ вѣсомъ $m' = m'' = \dots = 1$ или очень близки къ 1; въ гомологическомъ же ряду, вѣроятно, $m' = m'' = \dots$ или почти равны другъ другу, но отъ единицы замѣтно отличаются.

Такъ какъ ученіе о соответственныхъ состояніяхъ требуетъ, чтобы

$$\frac{\varphi_0'}{\varphi_0''} = \frac{v_1}{v_2},$$

то

$$\frac{c_1}{c_2} = m \frac{\varphi_0'}{\varphi_0''} = m \frac{v_1}{v_2} \text{ (при } \vartheta). \dots \quad (40 \text{ а})$$

Въ первомъ примѣрѣ отношенія удѣльныхъ объемовъ значительно разнятся отъ отношеній критическихъ объемовъ, но во второмъ и третьемъ ихъ значенія совпадаютъ уже лучше. Потомъ мы еще увидимъ, что требованіе: $\frac{v_1}{v_2} = \frac{\varphi_0'}{\varphi_0''}$, удовлетворяется въ тѣхъ случаяхъ, когда критическіе и удѣльные объемы опредѣлены съ удовлетворительною точностью.

Спрашивается теперь, будетъ ли m сильно измѣняться съ температурою или останется почти постояннымъ, хотя бы только въ случаѣ сложныхъ эфировъ. Отвѣтить на этотъ вопросъ мы едва ли сможемъ на основаніи опытныхъ данныхъ Ш и ф ф а. Для этого необходимо будетъ вновь опредѣлить теплоемкости, по крайней мѣрѣ, нѣсколькихъ выбранныхъ сложныхъ эфировъ въ возможно большихъ промежуткахъ температуры вплоть до критической. Но такъ какъ величина m , какъ мы видѣли, мало отличается отъ единицы, то можно съ нѣкоторой вѣроятностью предположить, что температурная зависимость ея въ случаѣ упомянутыхъ сложныхъ эфировъ невелика, хотя бы въ тѣхъ промежуткахъ температуры, въ которыхъ обыкновенно опредѣляются теплоемкости. Можно итти, однако, еще дальше и предположить, что и въ другихъ случаяхъ, когда соединенія химически очень близки другъ къ другу, величина m мало отличается отъ единицы и что температурная зависимость ея невелика.

1) Въ случаѣ отношеній молекулярныхъ теплоемкостей должны быть взяты и критическіе молекулярные объемы.

Дальнѣйшее примѣненіе новой формулы.

Распространимъ теперь выведенное для сложныхъ эфировъ, составляющихъ гомологическій рядъ, и на моногалогидобензолы, т. е. предположимъ и для этихъ соединеній:

$$\frac{c_1}{c_2} = m' \frac{\varphi_0'}{\varphi_0''} = m' \frac{v_1}{v_2}; \quad \frac{c_2}{c_3} = m'' \frac{\varphi_0''}{\varphi_0'''} = m'' \frac{v_2}{v_3} \text{ и т. д. (при } \vartheta).$$

Изъ моногалогидобензоловъ въ отношеніи теплоемкостей изучены только хлорбензолъ и бромбензолъ, причемъ теплоемкость первого опредѣлили Ш и ф ф т (l. c.) и Рейсъ (l. c.), а второго только Рейсъ. Къ сожалѣнію, числа послѣдняго для болѣе высокихъ температуръ, нежели 80° — 90° , какъ мною было уже раньше упомянуто, нѣсколько низки, почему я могъ воспользоваться только значеніемъ средней теплоемкости между $+82,45^\circ$ и $+17,58^\circ$, изъ котораго получилъ для $+50^\circ$ значеніе 0,2417, принимая прямолинейную зависимость теплоемкости отъ температуры, какъ это было показано Ш и ф ф о мъ для хлорбензола.

Далѣе, вычислимъ приведенную температуру ϑ , которая тутъ будетъ равняться 0,482 (T_k бромбензола = 670°).

Для хлорбензола соответственная температура = $0,482 T_k = 305^\circ$ абсол. ($T_k = 633^\circ$) или $+32^\circ$ по обыкновенной шкалѣ температуры, и соответствующая ей теплоемкость по Ш и ф ф у = 0,3225.

$$\frac{c_1 \text{ (хлорб.)}}{c_2 \text{ (бромб.)}} = \frac{0,3225}{0,2417} = 1,335.$$

Вычислимъ теперь значенія v для тѣхъ же соответственныхъ температуръ.

Изъ данныхъ Адриэнца¹⁾ можно интерполировать для v_1 (хлорб.) при $+32^\circ$ значеніе 0,9141, и по формулѣ, данной Вегеромъ²⁾, получается для v_2 (бромб.) при $+50^\circ$ значеніе 0,6868.

$$\frac{v_1 \text{ (хлорб.)}}{v_2 \text{ (бромб.)}} = \frac{0,9141}{0,6868} = 1,330.$$

Далѣе, по даннымъ Юнга (1910 г.) для φ_0 въ таблицахъ Ландольта и Бёрнштейна:

$$\frac{\varphi_0' \text{ (хлорб.)}}{\varphi_0'' \text{ (бромб.)}} = \frac{1}{0,3654} : \frac{1}{0,4853} = 1,328.$$

Изъ этого видно, что

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\varphi_0'}{\varphi_0''}$$

какъ этого и требуетъ ученіе о соответственныхъ состояніяхъ.

1) A. Adrienzenz, Ber. 6, 443 (1873).

2) F. Weger, Annalen d. Chem. 221, 71 (1883).

Если принять во внимание возможные погрѣшности наблюдений, то можно положить $\frac{c_1}{c_2} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{\varphi_0'}{\varphi_0''}$, ибо множитель m оказывается мало отличающимся от 1, а именно равнымъ 1,005, т. е. еще меньшимъ, чѣмъ въ случаѣ гомологическихъ сложныхъ эфировъ.

Такъ какъ извѣстны критическіе объемы фтор- и іодбензоловъ, то мы могли бы, предполагая $m' = m'' = m'''$, вычислить ихъ теплоемкости, но такъ какъ, къ сожалѣнію, опытнымъ путемъ теплоемкости эти не изучены, то такіа вычисления пока являются бесполезными.

Вычислимъ еще m для случая хлорбензолъ-бензолъ. Формула для теплоемкости бензола дана Шиффомъ (I. с.), и формулу для вычисления плотности его мы находимъ въ справочной книгѣ Бейльштейна¹⁾.

Если мы за приведенную температуру примемъ $\theta = 0,553$, то соответственная температура для хлорбензола будетъ $+77^\circ$ и для бензола $+37,5^\circ$.

Отношеніе теплоемкостей:

$$\frac{c_1 \text{ (хлорб.)}}{c_2 \text{ (бенз.)}} = \frac{0,3558}{0,4225} = 0,842,$$

отношеніе удѣльныхъ объемовъ:

$$\frac{V_1 \text{ (хлорб.)}}{V_2 \text{ (бенз.)}} = \frac{1}{1,0443} : \frac{1}{0,8664} = 0,830$$

и отношеніе критическихъ объемовъ (по даннымъ Юнга, I. с.):

$$\frac{\varphi_0' \text{ (хлорб.)}}{\varphi_0'' \text{ (бенз.)}} = \frac{1}{0,3654} : \frac{1}{0,3045} = 0,833.$$

$$\text{Здѣсь также } \frac{V_1}{V_2} = \frac{\varphi_0'}{\varphi_0''}.$$

m равно 1,011; но, если допустить неизбежныя погрѣшности наблюдений, то и здѣсь m можно принять равнымъ единицѣ.

Итакъ, мы видѣли на нѣсколькихъ примѣрахъ, что m въ гомологическомъ ряду, а также при замѣненіи одного галоида другимъ и, далѣе, водорода галоидомъ (послѣдніе два процесса можно до нѣкоторой степени уподобить замѣнѣ одного органическаго радикала другимъ въ гомологическомъ ряду) при обыкновенныхъ температурахъ — число, только мало разнящееся отъ единицы.

Примѣненіе новой формулы къ дигалоидозамѣщеннымъ бензола.

Послѣ этого я уже рѣшился распространить измѣненную мною формулу Шиффа и на изслѣдованные мною дигалоидобензолы, такъ какъ и они неассоцірованы, въ чемъ мы убѣдились изъ вычисления, на стр. 128, и ученіе о соответственныхъ состояніяхъ ванъ деръ Ваальса должно быть вполнѣ примѣнимо.

1) Handb. d. organ. Chem., III. Aufl., II, 23.

Вычислимъ сначала отношенія истинныхъ теплоемкостей одного вещества къ тѣмъ другимъ, а именно отношенія теплоемкостей $C_6H_4Cl_2$ къ теплоемкостямъ C_6H_4ClBr , $C_6H_4Br_2$, C_6H_4BrJ и $C_6H_4J_2$, при нѣсколькихъ соответственныхъ температурахъ.

Т а б л и ц а LXXIX.

θ	$\theta \cdot T_k - 273$	c	$\theta \cdot T_k - 273$	c	Отнош. теплоемк.
	$C_6H_4Cl_2$		C_6H_4ClBr		
0,35	241 — 273 = — 32	0,2605	254 — 273 = — 19	0,2078	1,253
0,43	296 — 273 = + 23	0,2772	312 — 273 = + 39	0,2214	1,252
0,51	351 — 273 = + 78	0,2938	370 — 273 = + 97	0,2350	1,250
			Среднее		1,252
	$C_6H_4Cl_2$		$C_6H_4Br_2$		
0,35	241 — 273 = — 32	0,2605	266 — 273 = — 7	0,1739	1,498
0,42	289 — 273 = + 16	0,2751	319 — 273 = + 46	0,1852	1,485
0,49	338 — 273 = + 65	0,2899	372 — 273 = + 99	0,1965	1,475
			Среднее		1,486
	$C_6H_4Cl_2$		C_6H_4BrJ		
0,35	241 — 273 = — 32	0,2605	283 — 273 = + 10	0,1542	1,690
0,405	279 — 273 = + 6	0,2720	328 — 273 = + 55	0,1602	1,698
0,46	317 — 273 = + 44	0,2835	372 — 273 = + 99	0,1660	1,708
			Среднее		1,699
	$C_6H_4Cl_2$		$C_6H_4J_2$		
0,35	241 — 273 = — 32	0,2605	300 — 273 = + 27	0,1378	1,890
0,39	269 — 273 = — 4	0,2690	335 — 273 = + 62	0,1406	1,913
0,43	296 — 273 = + 23	0,2772	369 — 273 = + 96	0,1432	1,936
			Среднее		1,913

Т а б л и ц а LXXX.

θ	$\theta \cdot T_k - 273$	c	$\theta \cdot T_k - 273$	c	Отнош. теплоемк.
	$C_6H_4Cl_2$		C_6H_4ClBr		
0,37	255 — 273 = — 18	0,2648	268 — 273 = — 5	0,2111	1,254
0,445	306 — 273 = + 33	0,2802	323 — 273 = + 50	0,2240	1,251
			Среднее		1,253
	$C_6H_4Cl_2$		$C_6H_4Br_2$		
0,37	255 — 273 = — 18	0,2648	281 — 273 = + 8	0,1771	1,495
0,425	293 — 273 = + 20	0,2763	323 — 273 = + 50	0,1861	1,485
			Среднее		1,490

θ	θ · T _k — 273	c	θ · T _k — 273	c	Отнош. теплоемк.
	C ₆ H ₄ Cl ₂		C ₆ H ₄ BrJ		
0,37	255 — 273 = — 18	0,2648	299 — 273 = + 26	0,1563	1,694
0,399	275 — 273 = + 2	0,2708	323 — 273 = + 50	0,1595	1,697
			Среднее		1,696
	C ₆ H ₄ Cl ₂		C ₆ H ₄ J ₂		
0,37	255 — 273 = — 18	0,2648	317 — 273 = + 44	0,13915	1,903
0,376	259 — 273 = — 14	0,2660	323 — 273 = + 50	0,1396	1,905
			Среднее		1,904

Изъ таблицы LXXIX видно, что, несмотря на то, что предѣлы температуръ для вычисленія истинныхъ теплоемкостей взяты очень широкіе, гораздо шире, нежели это допустимо на основаніи опытныхъ данныхъ, отношенія измѣняются для данной пары веществъ сравнительно мало и наибольшее отклоненіе отъ средняго составляетъ 1,2%; при этомъ нельзя замѣтить никакой правильности въ отклоненіяхъ для различныхъ веществъ, почему нужно думать, что отклоненія эти вообще происходятъ главнымъ образомъ вслѣдствіе недостаточной точности формулъ для средней теплоемкости жидкихъ дигалоидобензоловъ, а не вслѣдствіе измѣненія величины отношеній съ температурою. — Въ таблицѣ LXXX предѣлы температуръ взяты болѣе узкіе, болѣе соответствующіе опытнымъ даннымъ.

Воспользуемся теперь для вычисленія среднихъ теплоемкостей, определенныхъ опытнымъ путемъ, найденными отношеніями въ послѣдней таблицѣ, которыя, какъ видно, можно считать постоянными для данной пары соединений.

Если c' и c'' будутъ ихъ истинныя теплоемкости, то

$$\frac{c'}{c''} = K \text{ (при } \vartheta) \quad (41)$$

или иначе

$$\frac{c_{\theta'}}{c_{\theta''}} = K = \frac{a' + 2b'\theta'}{a'' + 2b''\theta''}, \quad (42)$$

гдѣ $c_{\theta'}$ и $c_{\theta''}$ — истинныя теплоемкости двухъ дигалоидобензоловъ при соответственныхъ температурахъ θ' и θ'' въ градусахъ Ц. и a' , a'' и b' , b'' — коэффициенты изъ формулъ для среднихъ теплоемкостей обоихъ веществъ.

Отношенія среднихъ теплоемкостей тѣхъ же веществъ для начальныхъ соответственныхъ температуръ θ'_1 и θ'_2 и конечныхъ — θ'_2 и θ'_1 будутъ равны согласно вышеуказанному:

$$\frac{c_{\theta'_1}}{c_{\theta'_2}} = \frac{a' + b'(\theta'_1 + \theta'_2)}{a'' + b''(\theta'_1 + \theta'_2)} \quad (43)$$

Но $\theta'_1 + \theta'_2$ можно положить равнымъ $2\theta'$ и $\theta'_1 + \theta'_2$ — равнымъ $2\theta''$, почему также

$$\frac{c_{\theta'_1}}{c_{\theta'_2}} = K \text{ и } \frac{c_{\theta'_1}}{c_{\theta'_2}} = K \cdot \frac{c_{\theta'_1}}{c_{\theta'_2}} = K [a'' + b''(\theta'_1 + \theta'_2)] \quad (44)$$

Итакъ, если мы имѣемъ формулу для средней теплоемкости одного дигалоидобензола — „нормального“ вещества, и его критическую температуру и знаемъ критическую температуру другого и величину K , то мы въ состояніи по форм. (44) вычислить теплоемкость послѣдняго дигалоидобензола.

Если принять за „нормальное“ вещество дихлорбензолъ, то формула для средней теплоемкости жидкихъ дигалоидобензоловъ, изслѣдованныхъ мною, приметъ видъ:

$$c_{\theta'_2}^{\theta'_1} = K [0,27022 + 0,0001512 (\theta'_1 + \theta'_2)], \quad (45)$$

гдѣ K — индивидуальная постоянная, мѣняющаяся съ веществомъ, θ' — соответственныя температуры изслѣдуемаго вещества и θ'' — дихлорбензола.

Въ слѣдующей таблицѣ сопоставлены нѣкоторыя значенія среднихъ теплоемкостей, найденныя опытомъ, со значеніями, вычисленными по форм. (45). При этомъ среднія значенія для K въ табл. LXXX были незначительно измѣнены для того, чтобы еще нѣсколько улучшить согласованіе опытныхъ данныхъ съ вычисленіями¹⁾. Чтобы не слишкомъ удлинять таблицы, приведено только по два значенія среднихъ теплоемкостей для каждаго вещества и взяты наиболѣе рѣшающіе предѣлы температуръ, и читатель легко можетъ посредствомъ вычисленія убѣдиться въ томъ, что въ предѣлахъ температуръ, лежащихъ между показанными начальными, разности Δ будутъ въ общемъ меньше приведенныхъ.

Т а б л и ц а LXXXI.

	K	θ'_1/θ'_2	c' набл.	c' выч.	Δ въ %
C ₆ H ₄ Cl ₂	(1)	—	—	—	—
C ₆ H ₄ ClBr	0,7987	+ 100,8 / + 5,0	0,2248	0,2247	0,0
„	„	— 35,9 / — 1,6	0,2083	0,2082	0,0
C ₆ H ₄ Br ₂	0,6711	+ 100,6 / + 4,8	0,1868	0,1859	+ 0,5
„	„	— 35,4 / — 1,5	0,1710	0,1728	— 1,0
C ₆ H ₄ BrJ	0,5903	+ 100,0 / + 5,0	0,1597	0,1603	— 0,4
„	„	+ 34,0 / + 1,8	0,1556	0,1549	+ 0,5
C ₆ H ₄ J ₂	0,5268	+ 99,5 / + 4,9	0,1400	0,1405	— 0,4
„	„	+ 34,1 / + 1,7	0,1373	0,1360	+ 1,0
[C ₆ H ₄ ClJ	0,673	—	—	—	—]

1) Легко усмотрѣть, что тутъ для K нужно вставлять числа, обратныя тѣмъ въ табл. LXXX.

Изъ этой таблицы видно, что согласованіе довольно хорошее и, хотя Δ (выраженный здѣсь въ %) для крайнихъ предѣловъ температуръ нѣсколько большія, чѣмъ Δ , полученныя при сравненіи наблюдений съ вычислениями по даннымъ прежде чисто эмпирическимъ формуламъ, но, принимая во вниманіе, что теплоемкость нашего „нормального“ вещества также извѣстна лишь съ погрѣшностями наблюдений, что вдобавокъ при опредѣленіяхъ теплоемкостей различныхъ веществъ неизбежны постоянныя ошибки, какъ это было объяснено на стр. 58, и что для вывода форм. (45) были сдѣланы нѣкоторыя допущенія, мнѣ кажется, что достигнутымъ можно остаться довольнымъ.

Въ случаѣ желательности еще лучшаго согласованія, оно было бы достижимо примѣненіемъ способа наименьшихъ квадратовъ, по которому вычисленіе потребовало бы только нѣкотораго времени, но не представляло бы другихъ затрудненій.

Во всякомъ случаѣ то, что при первомъ просмотрѣ эмпирическихъ формулъ для теплоемкостей жидкихъ дигалондобензоловъ казалось разрозненнымъ, не имѣющимъ общаго, на самомъ дѣлѣ оказывается близкимъ, чего, конечно, и нужно было ожидать. Дѣйствительно, теплоемкость всѣхъ изслѣдованныхъ мною жидкихъ дигалондобензоловъ можно выразить одною формулою, и для каждаго вещества остается только еще одна характерная постоянная.

Въ форм. (41) для истинной теплоемкости дигалондобензоловъ мы положили, ср. форм. (40 а):

$$m \frac{\varphi_0'}{\varphi_0''} = K \text{ или } m \frac{v'}{v''} = K.$$

Такъ какъ критическіе объемы изслѣдованныхъ мною веществъ неизвѣстны, и также нѣтъ возможности вычислить ихъ абсолютныя значенія, хотя бы съ нѣкоторой вѣроятностью, то для нахождения величины множителя m нужно воспользоваться формулою:

$$m \frac{v'}{v''} = \frac{c'}{c''}.$$

Имѣя значенія v' и v'' и также c' и c'' для соответственныхъ температуръ, легко найти величину m . — Попутно вычислимъ и φ_0 , причемъ φ_0 для $C_6H_4Cl_2$ приравнимъ единицѣ.

Приведенной температурой, для которой требуемыя данныя могутъ быть найдены съ достаточной точностью (кромѣ данныхъ для $C_6H_4J_2$), примемъ здѣсь $\vartheta = 0,3904$, а самыя данныя мы найдемъ путемъ вычислений изъ помѣщенныхъ во II части наблюдений d^1) и формулъ для истинныхъ теплоемкостей изъ табл. LXXII.

Для поясненія я приведу вычисленіе m для случая $C_6H_4Cl_2 - C_6H_4ClBr$.

При $\vartheta = 0,3904$ соответственныя температуры для $C_6H_4Cl_2$ и C_6H_4ClBr будутъ равны -4° и $+10^\circ$.

1) d для C_6H_4BrJ вычислено на основаніи измѣренія Ф и л и п а для $+25^\circ$ (J. C. Philip, Cbl. 1913, I, 234). При этомъ измѣненіе d съ температурою было экстраполировано изъ извѣстныхъ измѣненій d для $C_6H_4Cl_2$, C_6H_4ClBr и $C_6H_4Br_2$.

Тогда $d_{+4}^{-4} = 1,323$ ($C_6H_4Cl_2$) и $d_{+4}^{+10} = 1,6505$ (C_6H_4ClBr);

$$c_{-4} = 0,2690 \quad \text{„} \quad \text{„} \quad c_{+10} = 0,2146 \quad \text{„} \quad \text{„}.$$

$$m \frac{v'}{v''} = \frac{c'(C_6H_4Cl_2)}{c''(C_6H_4ClBr)},$$

$$m \left[\frac{1}{1,323} : \frac{1}{1,6505} \right] = \frac{0,2690}{0,2146}; \quad m = 1,005.$$

Полагая $\varphi_0'(C_6H_4Cl_2) = 1$ и $\varphi_0''(C_6H_4ClBr) = x$, имѣемъ:

$$\frac{v'(C_6H_4Cl_2)}{v''(C_6H_4ClBr)} = \frac{1}{x} \text{ или } \frac{1}{1,323} : \frac{1}{1,6505} = \frac{1}{x},$$

откуда

$$x = \varphi_0'' = 0,802.$$

Въ слѣдующей таблицѣ мы находимъ θ (соответственныя температуры въ градусахъ Ц.), d , c , m и φ_0 , причемъ двѣ послѣднія величины получены изъ сравненія съ „нормальнымъ“ веществомъ $C_6H_4Cl_2$.

Т а б л и ц а LXXXII.

	θ	d	c	m	φ_0
$C_6H_4Cl_2$	-4	1,323	0,2690	(1)	(1)
C_6H_4ClBr	$+10$	1,6505	0,2146	1,005	0,802
$C_6H_4Br_2$	$+24$	1,948	0,1805	1,012	0,679
C_6H_4BrJ	$+43$	2,227	0,1576	1,014	0,594
$[C_6H_4ClJ]$	$+29$	1,945	0,181	1,01	0,681]

m оказывается и здѣсь мало отличающимся отъ единицы и только немного возрастаетъ съ увеличеніемъ молекулярнаго вѣса соединений.

Что касается φ_0 , то ясно, что если бы мы знали величину критическаго объема одного изъ изслѣдованныхъ дигалондобензоловъ, то этимъ опредѣлились бы критическіе объемы и всѣхъ другихъ. Попутно укажу еще на то, что знаніе величинъ критическихъ объемовъ и температуръ даетъ намъ величины постоянныхъ a и b въ уравненіи ванъ деръ Ваальса, а также критическихъ давленій.

Насъ здѣсь, конечно, интересуютъ теплоемкости, и тутъ нужно замѣтить, что на основаніи того, что m число, вообще мало отличающееся отъ 1, мы можемъ вычислить константу K для C_6H_4ClJ , если извѣстны его удѣльный объемъ и удѣльный объемъ $C_6H_4Cl_2$ для соответственныхъ температуръ.

Если еще принять во внимание, что m на самом деле равняется здесь не 1, а 1,005, то мы получим:

$$c'_{+10} = \frac{0,2690}{1,005} \times \frac{0,6105}{0,7595} = 0,2152 \text{ (вместо } 0,2146).$$

Из этого примера видно, насколько коэффициенты свѣтопреломления могут быть пригодны для вычисления теплоемкостей. Вообще же принципиально мы предыдущимъ разсужденіемъ не внесли ничего новаго, а все сводится, въ концѣ концовъ, къ установленнымъ нами сначала двумя равенствамъ отношеній, такъ что теперь имѣемъ:

$$\frac{c'}{c''} = m \frac{\varphi'_0}{\varphi''_0} = m \frac{v'}{v''} = m \left\{ \frac{(MR)'}{M'} \times \frac{1}{\left[\frac{n^2-1}{n^2+2} \right]} : \frac{(MR)''}{M''} \times \frac{1}{\left[\frac{n^2-1}{n^2+2} \right]} \right\} \text{ (при } \vartheta). \quad (47)$$

Резюмируя, наконецъ, все вышеизложенное о примѣненіи новой формулы для теплоемкости, можно сказать слѣдующее.

Въ случаѣ примѣнимости къ изслѣдуемымъ жидкимъ химически близкимъ веществамъ ученія о соотвѣтственныхъ состояніяхъ, теплоемкости ихъ можно вычислить съ удовлетворительной точностью, если кромѣ критическихъ температуръ извѣстны: 1) формула для теплоемкости одного изъ этихъ веществъ, которое тогда можетъ быть принято за „нормальное“, и формула или, въ крайнемъ случаѣ, одно значеніе для плотности „нормального“ и одно значеніе для плотности изслѣдуемаго вещества, 2) формула для теплоемкости и формула или, въ крайнемъ случаѣ, одно значеніе коэффициента преломления для „нормального“ и одно значеніе коэффициента преломления для изслѣдуемаго вещества и 3) формула для теплоемкости „нормального“ и критическіе объемы „нормального“ и изслѣдуемаго вещества. — Если удастся найти величину множителя m , хотя бы опредѣленіемъ одного значенія истинной теплоемкости изслѣдуемаго вещества, то точность вычисления теплоемкости отъ этого увеличится.

Такъ какъ ученіе о соотвѣтственныхъ состояніяхъ даетъ удовлетворительные результаты только для неассоциированныхъ жидкостей, то степень ассоціаціи должна быть предварительно опредѣлена, хотя бы по удобному правилу Лонгинеску. О степени ассоціаціи же веществъ, не допускающихъ нагрѣванія до кипѣнія, мы должны судить на основаніи другихъ критеріевъ¹⁾.

Разъ вещества не допускаютъ значительнаго нагрѣванія, то, конечно, опредѣленія критическихъ температуръ посредствомъ прямого опыта невозможны, и нужно прибѣгать къ способамъ косвеннаго опредѣленія ихъ, которые къ счастью у насъ имѣются²⁾. Если по этимъ способамъ и получаютъ не особенно

1) Ср. P. Walden, Zeit. f. phys. Chem. 65, 129 (1909).

2) Ср. P. Walden, l. c.

D. A. Goldhammer, Zeit. f. phys. Chem. 71, 577 (1910).

точные значенія критическихъ температуръ, то это не можетъ оказывать очень большого вліянія, такъ какъ въ случаѣ химически близкихъ веществъ соотвѣтственные температуры, вычисленные изъ приближенныхъ значеній T_k , при подстановкѣ въ форм. (42) дадутъ, вѣроятно, K , близкія къ тѣмъ, которыя получились бы при знаніи точныхъ значеній T_k .

Далѣе, если удастся выяснитъ зависимость величины m отъ молекулярнаго вѣса, строенія молекулъ и другихъ физическихъ величинъ не только внутри различныхъ группъ химическихъ веществъ, но и при переходѣ отъ одной группы къ другой, то для неассоциированныхъ жидкостей, гдѣ приложима теорія соотвѣтственныхъ состояній, ученіе о ихъ теплоемкости можетъ стать на болѣе твердую почву, и могутъ получиться указанія и для вывода формулъ для теплоемкостей ассоциированныхъ жидкостей.

По вопросу о вычисленіи теплоемкостей жидкихъ веществъ по болѣе или менѣе рациональнымъ формуламъ существуетъ рядъ работъ, изъ которыхъ назову только тѣ Гульдберга¹⁾, Надеждина²⁾, Баккера³⁾ и ванъ Гоффа⁴⁾. Но я не могъ здѣсь болѣе детально останавливаться на всей довольно обширной литературѣ, которая относится сюда либо прямо, либо косвенно — это завело бы меня слишкомъ далеко, тогда какъ моей прямой задачей являлись экспериментальное изслѣдованіе теплоемкости жидкихъ дигаллоидбензоловъ и выводъ ближайшихъ слѣдствій.

Остается только еще сказать, что мои вычисленія носятъ пока ориентировочный характеръ, такъ какъ подходящихъ данныхъ для болѣе широкаго примѣненія и испытанія новой формулы имѣется слишкомъ мало.

Теплоты плавленія дигаллоидзамѣщенныхъ бензола.

Сопоставленіе теплотъ плавленія дигаллоидбензоловъ.

Такъ какъ опытные данныя для теплотъ плавленія разбросаны во II части, то для болѣе удобнаго сравненія я ихъ помѣстилъ въ слѣдующей таблицѣ, причемъ соотвѣтствующія температуры плавленія заключилъ въ скобки.

1) Guldberg, Beibl. Ann. VII, 350 (1883).

2) Ж. Р. Ф.-Х. О., Ч. Ф. 16,222 (1884).

3) G. Bakker, Zeit. f. phys. Chem. 21, 131 (1896).

4) J. H. van't Hoff, Vorl. üb. theor. u. phys. Chem. III, 54 (1900).

Т а б л и ц а LXXXIII.

Теплоты плавления (q).

	$C_6H_4Cl_2$	C_6H_4ClBr	$C_6H_4Br_2$	C_6H_4BrJ	$C_6H_4J_2$
Пара-	29,5 кал. ¹⁾ (+ 52,9°)	23,4 кал. (+ 64,6°)	20,8 кал. ²⁾ (+ 86,9°)	16,6 кал. (+ 90,1°)	16,2 кал. (+ 129,0°)
Орто-	21,0 „ (— 17,5°)	15,4 „ (— 12,6°)	12,8 „ (+ 1,8°)	12,2 „ ³⁾ (+ 2,1°)	10,20 „ (+ 23,4°)
Мета-	20,5 „ (— 24,4°)	15,3 „ (— 21,2°)	13,4 „ (— 6,9°)	10,3 „ (— 9,3°)	11,55 „ (+ 34,2°)

Изъ таблицы видно, что теплоты плавления съ увеличеніемъ молекулярнаго вѣса уменьшаются, если ихъ расположить для пара-, мета- и ортоизомеровъ отдѣльно въ три ряда; только q для $m-C_6H_4J_2$ больше q для $m-C_6H_4BrJ$, но послѣднее вещество, навѣрно, содержало примѣси. Кромѣ того, метадидобензолъ плавится выше, нежели ортодидобензолъ, между тѣмъ какъ въ другихъ случаяхъ ортосоединенія имѣютъ высшую точку плавленія, нежели метасоединенія, почему здѣсь $m-C_6H_4J_2$ и $o-C_6H_4J_2$ какъ бы помѣнялись мѣстами.

Затѣмъ q уменьшается и съ пониженіемъ точекъ плавленія, такъ что наибольшими q обладают парасоединенія; мета- и ортосоединенія же, какъ имѣющія близкія другъ къ другу точки плавленія, въ случаѣ достаточно чистыхъ веществъ, имѣютъ довольно близкія другъ къ другу q , причемъ, вѣроятно, q для ортосоединеній (кромѣ упомянутаго случая съ дидобензолами) больше.

Изъ табл. LXXXIII при простомъ сравненіи данныхъ едва ли можно вывести другія, болѣе точныя закономерности. Однако, уже въ предыдущей главѣ мы видѣли, что между изслѣдованными, несомнѣнно, близкими другъ къ другу соединеніями можно было установить болѣе близкія и притомъ количественныя соотношенія, почему и здѣсь, вѣроятно, они должны существовать.

Разсмотрѣніе формулы Персона.

Уже въ 1847 г. Персонъ⁴⁾ пытался установить связь между теплотой плавленія и другими физическими величинами и предложилъ извѣстную формулу, носящую его имя:

$$(160 + t)\delta = l, \quad (48)$$

гдѣ t — температура плавленія въ градусахъ Ц., δ — разность теплоемкостей въ жидкомъ и твердомъ состояніи и l — теплота плавленія.

Общимъ, конечно, это правило являться не можетъ, такъ какъ доводы, которые въ свое время приводилъ Персонъ въ пользу общаго значенія его,

1) L. Bruner, Ber. 27, 2102 (1894), нашелъ для q 29,9 кал.

2) L. Bruner, l. c., нашелъ для q 20,6 кал. — А. Д. Богоявленскій, Труды Общ. Ест. при И. Ю. У. XIII, 59 (1904), нашелъ для q 20,3 кал.

3) Теплота плавленія β -модификаціи, которая только и была опредѣлена съ достовѣрностью.

4) C. C. Person, Poggendorff's Annalen [3] 70, 300 (1847).

нынѣ не выдерживаютъ критики, да и данныя для теплоемкостей, которыми онъ пользовался при своихъ вычисленіяхъ, были произвольными, что видно изъ слѣдующаго.

Какъ извѣстно, теплота плавленія q вещества съ точкой плавленія ϑ^0 находится, если вещество было переохлаждено до t^0 , по формулѣ:

$$q = q_t + (\vartheta - t) \left(c_2 - c_1 \right), \quad (49)$$

гдѣ c_2 и c_1 — среднія теплоемкости жидкаго и твердаго веществъ между ϑ^0 и t^0 , а q_t — теплота плавленія при t^0 .

Если понизить температуру t настолько, чтобы q_t равнялось 0, тогда

$$q = (\vartheta - t) \left(c_2 - c_1 \right), \quad (50)$$

Изъ этой формулы получается, если t положить равнымъ -160^0 , формула Персона, и отсюда видно, какія нужно взять c_2 и c_1 — именно нужно взять c_2 и c_1 между ϑ^0 и -160^0 , чего не сдѣлалъ Персонъ, такъ что, напр., значеніе q для льда, вычисленное Персономъ изъ теплоемкости воды = 1 и средней теплоемкости льда = 0,505 (между 0 и -30^0), является близкимъ къ наблюденному значенію чисто случайно. Впрочемъ, Персонъ (l. c. 307) самъ до нѣкоторой степени сознавалъ, что теплоемкости, примѣненные имъ для вычисленій, по крайней мѣрѣ для металловъ, были взяты не совсѣмъ удачно.

Для полученія c_2 мы, очевидно, должны пользоваться огромной экстраполяціей, ибо, напр., воду удастся переохлаждать только до -16^0 ¹⁾, а мы должны знать среднюю теплоемкость между 0^0 и -160^0 ²⁾. Теплоемкость c_1 , конечно, можетъ быть найдена экспериментально. Очень вѣроятно поэтому, что если бы въ форм. (48) были вставлены вѣрныя значенія для теплоемкостей, то t не оказалось бы равнымъ -160^0 и для случая съ водой.

Если бы мы, дѣйствительно, могли переохлаждать жидкія вещества настолько, чтобы значенія c_2 опредѣлялись съ точностью опредѣлений теплоемкостей твердыхъ веществъ въ тѣхъ же температурныхъ границахъ, то мы были бы въ состояніи вычислить изъ форм. (50) ту температуру t , при которой q_t можетъ превратиться въ 0, и эта температура представляла бы теоретическій интересъ.

1) K. Scheel und W. Heuse, Annalen d. Phys. [4] 29, 723 (1909).

2) При этомъ при низкихъ температурахъ можно встрѣтиться съ неожиданностями, какъ показываютъ опредѣленія Бателли [A. Batelli, Phys. Zeit. 9, 671 (1908)], который нашелъ, что хотя истинныя теплоемкости нѣкоторыхъ жидкихъ соединеній, которые кристаллизуются при довольно низкихъ температурахъ, напр., этиловый спиртъ, этиловый эфиръ и др., съ пониженіемъ температуры все уменьшались, причемъ подъ конецъ теплоемкости измѣнялись прямолинейно, но при низкихъ температурахъ, повидимому, приближались къ нѣкоторой постоянной величинѣ. (Слѣдуетъ еще отмѣтить, что истинныя теплоемкости жидкостей были опредѣлены Бателли для температуръ значительно выше точекъ плавленія, а теплоемкостей переохлажденныхъ жидкостей онъ не наблюдалъ).

Такъ какъ изслѣдованныя мною соединенія химически очень близки другъ къ другу и довольно значительныя экстраполяціи по формуламъ для теплоемкостей жидкихъ веществъ въ сторону низкихъ температуръ дали почти тѣ же значенія, что и наблюденія, то мнѣ показалось интереснымъ вычислить для этихъ веществъ температуры t , при которыхъ q_t можетъ обратиться въ нуль. Но при этомъ не получилось достаточно ясныхъ результатовъ, почему я ихъ здѣсь не приведу и отмѣчу только, что при совершенно однообразномъ вычисленіи эти температуры оказались для параизомеровъ нѣсколько иными (ниже), чѣмъ для обоихъ другихъ, для которыхъ онѣ были близкими другъ къ другу.

Разсмотрѣніе формулы Таммана.

Г. А. Тамманъ¹⁾ нашелъ правило, что при давленіи въ 1 кгр. изобары объема и энергіи пересекаются вблизи абсолютнаго нуля, и вывелъ изъ него заключеніе, что теплоту плавленія можно вычислить по формулѣ:

$$r = T_0 (c'_p - c''_p), \quad (51)$$

гдѣ r — теплота плавленія, T_0 — абсол. температура плавленія и c'_p и c''_p — теплоемкости жидкаго и твердаго веществъ при точкѣ плавленія.

Къ сожалѣнію эта формула оказывается очень мало пригодной для вычисленія теплотъ плавленія, что видно изъ слѣдующей таблицы.

Т а б л и ц а LXXXIV.

	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2$
q вычисл.	9,4 кал.	8,3 кал.	7,7 кал.	7,3 кал.	4,2 кал.
q набл.	29,5 „	23,4 „	20,8 „	16,6 „	16,2 „

Въ таблицѣ, приведенной Тамманомъ (l. c. 45), мы находимъ значенія теплоемкости, опредѣленныя для $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ А. Д. Богоявленскимъ, и, если ихъ вставить въ формулу Таммана, то получается:

$$r = 20,5 \text{ кал. (вмѣсто } 20,8, \text{ набл. Богоявленскимъ).}$$

Изъ моихъ же формулъ для теплоемкостей ($c'_p = 0,1940$ и $c''_p = 0,1725$, при точкѣ плавленія $+87^\circ$) слѣдуетъ:

$$r = 360 (0,1940 - 0,1725) = 7,7 \text{ кал. (вмѣсто } 20,8, \text{ набл. мною),}$$

т. е. нѣтъ никакого согласованія съ наблюденіемъ.

Вышеуказанное совпаденіе у Таммана произошло оттого, что для c'_p ($= 0,207$) было взято найденное Богоявленскимъ значеніе средней теплоемкости между $+87^\circ$ и $+130^\circ$ и для c''_p ($= 0,150$) — между $+18^\circ$ и $+50^\circ$, причемъ, очевидно, эти значенія были приняты близкими къ истиннымъ теплоемкостямъ при точкѣ плавленія $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$.

1) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, 41 (1903).

Но можно, пожалуй, предположить, что найденное мною несогласованіе происходитъ оттого, что, благодаря ошибочности моихъ опытныхъ данныхъ для теплоемкостей, вычисленныя мною значенія c'_p и c''_p невѣрны. Чтобы провѣрить это предположеніе, сравнимъ значенія для c' и c'' , вычисленныя изъ моихъ формулъ для среднихъ теплоемкостей, со значеніями Богоявленскаго (для тѣхъ же температурныхъ промежутковъ):

$$\begin{aligned} c' &= 0,17535 + 0,0001070 (130 + 87) = 0,1986 \text{ (у Богоявленскаго } 0,207; \Delta = 4\%) \\ c'' &= 0,13934 + 0,0001907 (50 + 18) = 0,1523 \text{ (у Богоявленскаго } 0,150; \Delta = 1\frac{1}{2}\%) \\ c' - c'' &= 0,0463 \text{ (у Богоявленскаго } 0,057; \Delta = 19\%) \end{aligned}$$

Какъ видно, разность $c' - c''$, вычисленная по моимъ формуламъ, отличается отъ той у Богоявленскаго всего на 19%, почему и г, если бы были взяты мною тѣ же температурные предѣлы, отличалось бы только на 19%, между тѣмъ какъ при правильномъ вычисленіи r въ моемъ случаѣ оказалось почти въ три раза меньше. Изъ этого слѣдуетъ, что громадную разницу никакъ нельзя приписать ошибкамъ наблюденій теплоемкостей, а вышеуказанное согласованіе произошло только потому, что для теплоемкостей были взяты несоотвѣтствующія значенія, отчего форм. (51) едва ли примѣнима даже для вычисленія r веществъ, плавящихся между 300° и 500° абсол.¹⁾

Изъ этого примѣра становится яснымъ также то, что даже въ случаѣ пригодности форм. (51) можно ожидать разностей въ 20% и болѣе величинъ вычисленныхъ и найденныхъ опытомъ теплотъ плавленія, несмотря на то, что значенія теплоемкостей различныхъ авторовъ совпадаютъ удовлетворительно. (Совпаденіе значеній теплоемкостей для жидкаго $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ до 4% разности слѣдуетъ здѣсь признать удовлетворительнымъ, если принять во вниманіе возможные погрѣшности наблюденій; кромѣ того, моя формула для средней теплоемкости жидкихъ $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ выведена только для температуръ до $+100^\circ$, а экстраполировать приходится до $+130^\circ$).

Значенія q для дигалоидобензоловъ.

П. И. Вальденъ²⁾ по литературнымъ даннымъ для теплотъ плавленія въ 1908 г. показалъ для ряда веществъ, что частныя отъ дѣленія молекулярныхъ теплотъ плавленія на абсол. температуры плавленія мало измѣняютъ свою величину, причемъ онъ высказался за то, что для нормальныхъ, неассоциированныхъ веществъ вообще

$$\frac{Mq}{T_0} = \text{Const.} = 13,5, \quad (52)$$

а для ассоциированныхъ веществъ это частное непостоянно, причемъ оно меньше 13,5.

Если это правило въ такомъ общемъ видѣ, пожалуй, окажется и непримѣнимымъ, то, все-таки, очень вѣроятно, что оно можетъ подтвердиться внутри различныхъ классовъ соединений, т. е. для различныхъ классовъ соединений постоянныя будутъ лишь болѣе или менѣе отличаться другъ отъ друга³⁾.

1) Ср. G. Tammann, l. c. 42.

2) Zeit. f. Elektrochem. 14, 713 (1908).

3) Ср. N. Deerr, Chem. News 76, 234 (1897).

Уже в 1905 году я нашел¹⁾, что для пара- и ортобромнитробензолов вышеуказанные частные равны, а именно оба равнялись 13,5, для метабромнитробензола же оно равнялось 17,7. Так как все эти частные, которые будем обозначать через φ ²⁾, были вычислены из найденных мною по криоскопическому способу молекулярных теплот плавления, то важно подтвердить величину φ вычислением из калориметрических данных для теплот плавления. Калориметрически теплота плавления m -C₆H₄BrNO₂ определена А. Д. Богоявленским и Н. И. Виноградовым³⁾, которые нашли 26,4 кал. при температурѣ плавления препарата, равной +53,9°, а отсюда $\varphi = 16,3$. Разница между обоими φ , найденными совершенно различными способами, составляет 8%, что в данном случае допустимо, но едва ли можно предположить, чтобы погрешности определений φ при одинаковом способе определения достигали 30%, и нужно согласиться с тем, что различие φ для орто- и параизомеров с одной и — для метаизомера с другой стороны обусловлено самими веществами, которые, кстати, все были хорошо очищены. — Что метанитрогалогидобензолы, впрочем, вообще имеют φ большее, нежели оба других изомера, следует еще и из того, что φ для m -C₆H₄ClNO₂, вычисленное из калориметрических данных А. Д. Богоявленского и Н. И. Виноградова ($q = 32,4$ кал. и $T_0 = 317,5^\circ$), равно 16,1 (ср. φ для m -C₆H₄BrNO₂), а φ из криоскопических определений Ауверса⁴⁾ для n -C₆H₄ClNO₂ равно 10,6, каковое число впрочем, навѣрно, немного низко.

Поэтому, приступая к вычислению φ для исследованных мною изомеров, я ожидал здесь также найти приблизительно одинаковые средние значения для рядов пара- и ортоизомеров и иное для ряда метаизомеров; но все средние значения φ оказались довольно близкими друг к другу, и только среднее для параизомеров прил. на 11—13% больше тех для мета- и ортоизомеров, что видно из следующей таблицы.

Т а б л и ц а LXXXV.

	$\frac{M_p}{T_0} = \varphi$		
	Пара-	Орто-	Мета-
C ₆ H ₄ Cl ₂	13,3 ⁴⁾	12,1	12,1
C ₆ H ₄ ClBr	13,3 ⁴⁾	11,3	11,6
C ₆ H ₄ Br ₂	13,6 ⁴⁾	11,0 ⁵⁾	11,9
C ₆ H ₄ BrJ	12,9	12,5	11,0 ⁵⁾
C ₆ H ₄ J ₂	13,3	11,3	12,4
Средня	13,3	11,8	12,0

1) Zeit. f. phys. Chem. 53, 697 (1905).

2) Cp. Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, 2. Heft, I, 273 (1904).

3) Zeit. f. phys. Chem. 64, 251 (1908).

4) K. Auwers, Zeit. f. phys. Chem. 30, 300 (1899). — Из его же определений (l. c.) для n -C₆H₄Cl₂ получается φ равным 12,5, для n -C₆H₄ClBr — равным 13,7 и для n -C₆H₄Br₂ — равным 13,7.

5) Это значение не вошло в выведенное среднее, так как вещество не было достаточно чистым.

Отклонения от среднего, доходя даже в случае хорошо очищенных веществ (параизомеров) до 30%, значительно больше, нежели вычисленные нами раньше средние ошибки результатов измерений, и только для весьма тщательно очищенных параизомеров (C₆H₄Cl₂, C₆H₄ClBr и C₆H₄J₂) для φ получаются совершенно одинаковые значения.

Относительно φ для орто- и метадидбензолов следует заметить, что и здесь мета- и ортосоединения как бы помѣнялись своими мѣстами. Как теперь установлено, исследованные здесь парасоединения образуют изоморфный ряд¹⁾, и весьма возможно, что такие же ряды образуют мета- и ортосоединения. Поэтому было бы весьма интересно исследовать, изоморфны ли метадидбензол с метабромидбензолом и ортодидбензол с ортобромидбензолом или, может быть, в данном случае изоморфны мета- с ортосоединениями, на что как бы указывают теплоты плавления и значения для φ .

Так как установление изоморфизма для целых рядов, если произвести определения кривых плавления с достаточной точностью, требует довольно много времени и чистого материала, чего я не имел, то я пока отложил эту работу. Кристаллографические же измерения для многих членов тут или невозможны или трудно осуществимы, ибо температуры плавления сравнительно низки.

Если же произвести определения кривых плавления для бинарных систем из членов упомянутых рядов, то этим будет вмѣстѣ с уже известными кривыми плавления параизомеров собран богатый материал для проверки некоторых из математических выкладок, которые опубликованы ванъ Лааром²⁾ под заглавием „Die Schmelz- oder Erstarrungskurven bei binären Systemen, wenn die feste Phase ein Gemisch (amorphe feste Lösung oder Mischkristalle) der beiden Komponenten ist“.

Попутно я останавлиюсь на некотором практическом значении, которое может иметь знание величины φ . В работѣ Н. Н. Нагорнова³⁾ мы встречаемся в системѣ n -C₆H₄Cl₂ — n -C₆H₄J₂ с кривой плавления, состоящей из двух вѣтвей, которые пересекаются в одной точкѣ — эвтектической. Вычленим теперь концентрацию эвтектической смѣси и температуру ея плавления, зная только теплоту и температуру плавления компонентов. Для этого воспользуемся формулой Шредера-Ле Шателье для кривой плавления, состоящей в случае эвтектики из двух вѣтвей, из которых каждая представляет собою часть идеальной кривой плавления⁴⁾ того вещества, которое при кристаллизации выделяется в чистом видѣ.

Для идеальной кривой плавления мы имѣем формулу:

$$\ln x = \frac{\varphi}{2} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \dots \dots \dots (53)$$

1) Küster, Zeit. f. phys. Chem. 50, 66 (1905).

Bruni e Gorni, Gaz. chim. ital. 30, II, 127 (1900).

Н. Н. Нагорновъ, Ж. Р. Х. О. 42, 1159 (1910).

2) J. J. van Laar, Zeit. f. phys. Chem. 63, 216 (1908); 64, 257 (1908).

3) Ж. Р. Х. О. 42, 1161 (1910).

4) Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, 2. Heft, I, 273 (1904).

и, если ввести десятичные логарифмы:

$$\text{Log } x = 0,4343 \cdot \frac{\varphi}{2} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \text{ или } x = 10^{0,4343 \cdot \frac{\varphi}{2} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)}$$

Пусть для одного вещества имеем φ' и T_0' , для другого — φ'' и T_0'' , и пусть в эвтектической точке концентрация первого вещества равна x , — второго $1 - x$, а T будет эвтектической температурой. Тогда

$$\left. \begin{aligned} x &= 10^{0,4343 \cdot \frac{\varphi'}{2} \left(1 - \frac{T_0'}{T}\right)} \\ 1 - x &= 10^{0,4343 \cdot \frac{\varphi''}{2} \left(1 - \frac{T_0''}{T}\right)} \end{aligned} \right\} \\ 1 = 10^{0,4343 \cdot \frac{\varphi'}{2} \left(1 - \frac{T_0'}{T}\right)} + 10^{0,4343 \cdot \frac{\varphi''}{2} \left(1 - \frac{T_0''}{T}\right)}$$

Это уравнение легко решается подстановкой относительно T .

$$\text{Для } n\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2: 0,4343 \cdot \frac{\varphi'}{2} = 2,89, \quad T_0' = 402,1^\circ;$$

$$,, \quad n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2: 0,4343 \cdot \frac{\varphi''}{2} = 2,89, \quad T_0'' = 326,0^\circ.$$

После нескольких подстановок при T , равном $317,2^\circ$, первое слагаемое в правой части уравнения получилось у меня равным $0,169$, а второе — равным $0,832$, откуда сумма их равна $1,001$, после чего я прекратил дальнейшее решение. В результате получилось следующее:

	Конц. $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ в мол. %	Конц. $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2$ в мол. %	Эвтект. темп. в град. Ц.
Вычислено	83%	17%	$+44,1^\circ$
Найдено	86%	14%	$+44,5^\circ$

К этому следует прибавить, что состав эвтектики найден Нагорновым¹⁾, вероятно, графической экстраполяцией, а эвтектические температуры (вторые остановки) колеблются у него между $+43,5^\circ$ и $+45^\circ$, причем среднее из всех данных равно $+44,5^\circ$. — Нельзя, очевидно, отрицать того, что вычисление здесь удовлетворительно согласуется с опытом.

На основании правильностей для величин φ , которые можно вывести из данных в табл. LXXXV, мы в состоянии предсказать с некоторой вероятностью и величины теплот плавления для других дигалогидобензолов, если только известны их точки плавления. Напр., для параклоридбензола, не исследованного мною, вероятно:

$$q = \frac{13,3 \times T_0}{M} = \frac{13,3 \times (273 + 53)^1}{238} = 18,2 \text{ кал. с точностью до нескольких \%}$$

1) Мною принята точка плавления, данная Н. Н. Нагорновым (л. с. 1162).

Этот результат интересен тем, что показывает, что на основании простой аналогии по точкам плавления никаких предположений относительно величин теплот плавления сделать нельзя. В самом деле, точки плавления $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ и $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClJ}$ практически совпадают, а между тем q для первого на $11,3$ калорий ($29,5$ кал. и $18,2$ кал.) больше, чем следует по нашему вычислению для второго. Конечно, нужно требовать опытной проверки, но было бы очень странно, если бы для $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClJ}$ из опыта q получилось, напр., на 60% больше, чем было вычислено, что означало бы, что φ в данном случае также на 60% больше, т. е. φ равнялось бы прибл. $21,3$, вместо $13,3$.

Близкое родство формул (48), (50), (51) и (52).

В следующем я хочу показать, что при соответствующем толковании форм. (48), (50), (51) и (52) имеют все нечто общее.

Напишем здесь еще раз форм. (50), помножив обе части на молекулярный вес M :

$$Mq = (\vartheta - t) \left(\frac{\vartheta}{t} C_2 - \frac{\vartheta}{t} C_1 \right), \quad \dots \quad (54)$$

где Mq обозначает молекулярную теплоту плавления, а C_2 и C_1 — средние молекулярные теплоемкости вещества в жидком и твердом состояниях.

Смысл этой формулы таков. Если предположить, что при атмосферном давлении при некоторой температуре t , лежащей ниже температуры плавления ϑ (считая обе температуры по обыкновенной шкале температуры), молекулярная теплота плавления превращается в нуль, то молекулярная теплота плавления при температуре плавления ϑ равна произведению разности температуры плавления ϑ и этой условной температуры t на разность средних молекулярных теплоемкостей жидкого и твердого веществ для того же промежутка температур.

Форм. (54) выведена на основании первого закона термодинамики при одном вышеупомянутом предположении, вероятность которого, однако, невелика¹⁾, хотя, действительно, Mq с понижением температуры кристаллизации все больше и больше уменьшается. Она на практике не применима, так как Mq можно только вычислить, если знать t и формулы для C или значения $\frac{\vartheta}{t}$, почему приходится вводить новые предположения.

Если сделать предположение: $t = -160^\circ$, то из форм. (54) получается формула Персона:

$$Mq = (\vartheta + 160) (C_2 - C_1) \quad \dots \quad (48 \text{ а})$$

Далее, принимая: $t = -273^\circ$ и $\frac{\vartheta}{-273} C_2 - \frac{\vartheta}{-273} C_1 = (C_2)_g - (C_1)_g$, получаем формулу, предложенную Г. А. Тамманом:

$$Mq = (\vartheta + 273) [(C_2)_g - (C_1)_g] \quad \dots \quad (51 \text{ а})$$

1) Ср. в следующей главе „Приложение тепловой теоремы Нернста“ вычисления, из которых можно заключить, что и при абсол. нуле теплоты плавления, вероятно, не равны 0.

Наконецъ, предполагая: $t = -273^\circ$ и $C_2 - C_1 = \text{Const.}$, получаемъ для неассоциированныхъ веществъ форм. (52):

$$Mq = (\vartheta + 273) \times \text{Const.}$$

Если произвести вычисления молекулярныхъ теплотъ плавления по форм. (48 а), то окажется, что хотя значенія молекулярныхъ теплотъ плавления получаются во всѣхъ случаяхъ значительно большими, нежели по форм. (51 а), но, все-таки, отъ вѣрныхъ, найденныхъ мною опытнымъ путемъ, отличаются, будучи все еще гораздо меньше ихъ. Поэтому практическое значеніе остается только за форм. (52), которая, какъ мы видѣли, хорошо оправдывается наблюденіями, хотя численное значеніе постоянной, вѣроятно, мѣняется въ различныхъ группахъ веществъ, что нужно имѣть въ виду.

Такъ какъ мы убѣдились въ томъ, что въ отдѣльныхъ группахъ химическихъ соединений φ можно считать постояннымъ, то и наше предположеніе:

$$C_2 - C_1 = \text{Const.}, \text{ должно оправдываться. Этотъ выводъ интересенъ тѣмъ, что}$$

даетъ намъ слѣдующее: если теплоты плавления веществъ при абсолютномъ нулѣ температуры равняются нулю, то разность среднихъ молекулярныхъ теплотъ емкостей веществъ въ жидкомъ и твердомъ состояніяхъ въ промежуткахъ температуръ между точкой плавления и абсолютнымъ нулемъ есть величина постоянная.

Эти разности, равныя φ , вычислены для наилучше изученныхъ мною параизомеровъ и помѣщены въ слѣдующей таблицѣ.

Т а б л и ц а LXXXVI.

	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2$
φ вычисл.	13,7	13,2	12,2	15,0	16,0
φ наблюд.	13,3	13,3	13,6	12,9	13,3

Среднія изъ φ вычисл. = 14,0 и — φ набл. = 13,3, т. е. они, дѣйствительно, совпадаютъ удовлетворительно другъ съ другомъ. Хотя числа перваго ряда и показываютъ отклоненія почти до 15% отъ ихъ средняго, но такую величину разности можно приписать неточностямъ эмпирическихъ формулъ для теплотъ емкостей; однако, такъ какъ значенія φ , вычисленные изъ опытныхъ данныхъ для φ , инныя у мета- и ортоизомеровъ, то величина $C_2 - C_1$ можетъ

быть постоянной только внутри отдѣльныхъ классовъ и группъ неассоциированныхъ химическихъ соединений, причемъ мы вообще дѣлаемъ не поддающееся проверкѣ предположеніе, что φ обращается при абсолютномъ нулѣ температуры въ нуль.

Вычисленіемъ нетрудно убѣдиться въ томъ, что положенное въ основу вывода форм. (51 а) предположеніе: $C_2 - C_1 = (C_2)_\vartheta - (C_1)_\vartheta$, не вѣрно. Въ слѣдующей таблицѣ я привожу $(C_2)_\vartheta - (C_1)_\vartheta$, вычисленные изъ моихъ формулъ для истинныхъ теплотъ емкостей, и φ , вычисленные изъ моихъ опытныхъ данныхъ для теплотъ плавления.

Т а б л и ц а LXXXVII.

	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}_2$
$(C_2)_\vartheta - (C_1)_\vartheta$	4,3	4,7	4,8	5,7	3,5
φ изъ теплотъ плавления	13,3	13,3	13,6	12,9	13,3

Если и не обращать вниманія на величину колебаній φ въ первомъ ряду и приписать ихъ всецѣло неточностямъ формулъ для теплотъ емкостей, то, во всякомъ случаѣ, разности между числами въ вертикальныхъ столбцахъ огромны.

Приложеніе тепловой теоремы Нернста.

При всѣхъ реакціяхъ и процессахъ самымъ интереснымъ, несомнѣнно, является вопросъ объ измѣненіи свободной энергіи и томъ количествѣ работы, которое мы можемъ извлечь изъ даннаго процесса. Я покажу здѣсь, какъ на основаніи теоремы Нернста¹⁾ изъ моихъ опытныхъ данныхъ для $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ и $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$ можно вычислить максимальную работу кристаллизаціи для данныхъ переохлажденій, и съ ними сравню значенія, вычисленные мною изъ данныхъ А. Сперанскаго²⁾ для упругостей паровъ, которыя имъ были опредѣлены при изслѣдованіи упругостей паровъ тѣхъ же чистыхъ веществъ и ихъ изоморфныхъ смѣсей.

Изъ данныхъ Сперанскаго легко вычислить максимальную работу въ калоріяхъ, которая равна:

$$A = RT \ln \frac{p'}{p''}, \quad (55)$$

гдѣ $R = 1,985$ кал., T — абсол. температура, при которой упругость пара жидкаго вещества = p' и — твердаго = p'' , $\ln$ — неперовъ логарифмъ.

Свободная энергія по теоремѣ Нернста³⁾ равна:

$$A = q_0 - \frac{\beta}{2} T^2 - \frac{\gamma}{6} T^3. \quad (56)$$

1) W. Nernst, Gött. Nachr. Heft I, 1906; Sitzungsber. d. königl. preuss. Akad. d. Wiss. 52 (1906) и др.

2) Zeit. f. phys. Chem. 51, 45 (1905).

3) Cp. O. Sackur, Lehrb. d. Thermochemie u. Thermodynamik, 316 (1912).

Для использования по форм. (56) моих данных нужно предварительно решить следующие три уравнения относительно q_0 , β и γ ¹⁾:

$$\left. \begin{aligned} q &= q_0 + \frac{\beta}{2} T_p^2 + \frac{\gamma}{3} T_p^3 \\ c &= \beta T_p + \gamma T_p^2 \\ q &= q_0 - \frac{\beta}{2} T_p^2 - \frac{\gamma}{6} T_p^3 \end{aligned} \right\}, \dots \dots \dots (57)$$

где q — наблюдаемая мною теплота плавления и c — разность теплоемкостей жидкого и твердого вещества при абсолютной температурѣ плавления T_p .

По решению получаемъ:

$$q_0 = \frac{4q - cT_p}{6}; \beta = \frac{2q - cT_p}{T_p^2}; \gamma = -\frac{2(q - cT_p)}{T_p^3} \dots \dots \dots (58)$$

Такимъ образомъ въ данномъ случаѣ мы имѣемъ возможность вычислить работу по двумъ форм., (55) и (56), причемъ величины, входящія въ эти формулы, совершенно различны: въ одномъ случаѣ — упругости паровъ, въ другомъ — теплоты плавления и теплоемкости жидкихъ и твердыхъ веществъ.

Т а б л и ц а LXXXVIII.

n -C₆H₄Cl₂ (мол. вѣсъ = 147,0).

Данные Сперанскаго:			Мои данные:		
t	p' (жидк.)	p'' (тверд.)	q	t плав.	c
+51,3°	116,9 мм.	113,2 мм.	29,50 кал.	+52,9°	0,0293
(изъ табл. 3, л. с. 48)			$q_0 = 18,08; \beta = +\frac{49,45}{326^2}; \gamma = -\frac{39,90}{326^3}$		
T	А по форм. (55)	Переохлаждение	А по форм. (56)		
324,4°	+0,14 кал.	1,6°	+0,15 кал.		

n -C₆H₄ClBr (мол. вѣсъ = 191,4).

Данные Сперанскаго:			Мои данные:			
t	p' (жидк.)	p'' (тверд.)	q	t плав.	c	
I	+58,3°	75,4 мм.	66,5 мм.	23,42 кал.	+ 64,6°	0,0246
II	60,3	85,3 "	77,1 "			
III	62,7	95,5 "	91,2 "			
IV	63,3	98,5 "	95,1 "			
			$q_0 = 14,23; \beta = + \frac{38,53}{337,7^2}; \gamma = - \frac{30,22}{337,7^3}$			

1) Ср. O. Sackur, l. c

	T	А по форм. (55)	Переохлаждение	А по форм. (56)
I	331,4°	+0,43 кал.	6,3°	+0,43 кал.
II	333,4	0,35 "	4,3	0,30 "
III	335,8	0,16 "	1,9	0,13 "
IV	336,4	0,12 "	1,3	0,10 "

Согласование результатовъ вычислений нужно считать вполне удовлетворительнымъ, принимая въ соображение то, что вычисления производились по двумъ формуламъ, въ которыя входили совершенно различныя величины съ ихъ случайными и неизбежными постоянными ошибками наблюдений и нѣкоторыя допущенія.

Вычисление измѣненія объема при плавлении (при атмосферномъ давлении).

Мои опытные данные для теплотъ плавления можно еще использовать для вычисления измѣненія объема при плавлении веществъ.

Бо¹⁾ нашелъ, что у неассоциированныхъ веществъ молекулярныя теплоты плавления Q прямо пропорціональны разностямъ молекулярныхъ объемовъ жидкихъ и твердыхъ веществъ $(V-V')$ при температурѣ плавления T :

$$Q = k (V-V')_T \dots \dots \dots (59)$$

или, если все считать на одинъ граммъ вещества:

$$q = k \cdot \Delta v \dots \dots \dots (59a)$$

Такъ какъ Блокомъ²⁾ опредѣлены измѣненія объема (Δv) при плавлении для n -C₆H₄Cl₂ и n -C₆H₄Br₂, то можно вычислить въ форм. (59a) k , а потомъ значенія Δv для остальныхъ изслѣдованныхъ мною дигалогидобензоловъ.

Слѣдующая таблица, въ которой k для вычислений было положено равнымъ 272,5, показываетъ примѣрно, какъ для ряда химически близкихъ, неассоциированныхъ веществъ легко ориентироваться относительно величины измѣненія объема при плавлении изъ теплотъ плавления, если для одного изъ этихъ веществъ Δv опредѣлено.

Т а б л и ц а LXXXIX.

	q	Δv найд.	Δv выч.
n -C ₆ H ₄ Cl ₂	29,5	0,1076	0,1082
n -C ₆ H ₄ ClBr	23,4	—	0,086
n -C ₆ H ₄ Br ₂	20,8	0,0768	0,0763
n -C ₆ H ₄ BrJ	16,6	—	0,061
n -C ₆ H ₄ J ₂	16,2	—	0,059

1) E. Baud, C. R. 152, 1480 (1911).

2) H. Block, Zeit. f. phys. Chem. 78, 385 (1911).

Въ литературѣ встрѣчаются еще многочисленныя попытки связать теплоты плавленія съ другими физическими величинами, на которыхъ я здѣсь не могъ подробнѣе остановиться; я привелъ только тѣ формулы, по которымъ возможны были вычисленія съ найденными мною данными. У П. И. Вальдена (I. с.) можно найти болѣе подробный перечень работъ (до 1908 г.) по теплотамъ плавленія.

Теплоемкости кристаллическихъ дигалоидзамѣщенныхъ бензола.

Выводы на основаніи эмпирическихъ формулъ.

Въ предыдущемъ мы уже неоднократно пользовались эмпирическими формулами для среднихъ теплоемкостей твердыхъ дигалоидобензоловъ, и пользование ими, очевидно, удобно, если теплоемкости выражаются такими простыми формулами, какъ въ данномъ случаѣ¹⁾. То, что эмпирическія формулы могутъ дать для болѣе общихъ выводовъ, я хочу привести въ слѣдующемъ и для болѣе удобнаго сравненія помѣщу ниже въ таблицѣ формулы для истинныхъ теплоемкостей, которыя получаются изъ тѣхъ для среднихъ.

Т а б л и ц а XС.

$C_6H_4Cl_2$	$c_t = 0,22024 + 0,0006924 t$	 (22 а)
C_6H_4ClBr	$c_t = 0,17066 + 0,0004998 t$	 (25 а)
$C_6H_4Br_2$	$c_t = 0,13934 + 0,0003814 t$	 (28 а)
C_6H_4BrJ	$c_t = 0,11627 + 0,0003152 t$	 (32 а)
$C_6H_4J_2$	$c_t = 0,10093 + 0,0002664 t$	 (35 а)

1) Здѣсь я хочу привести измѣренія среднихъ теплоемкостей дигалоидобензоловъ, произведенныя другими изслѣдователями.

По одному значенію среднихъ теплоемкостей $n-C_6H_4Cl_2$ и $n-C_6H_4Br_2$ было опредѣлено Брунеромъ [Ber. 27, 2102 (1894)], но согласованіе съ вычисленными по форм. (22) и (28) неудовлетворительно.

Средняя теплоемкость $n-C_6H_4Cl_2$ между $+48^\circ$ и $+20^\circ$ по Брунеру равна 0,237, а по форм. (22) — 0,2438; средняя теплоемкость $n-C_6H_4Br_2$ между $+80^\circ$ и $+19^\circ$ по Брунеру равна 0,161, а по форм. (28) — 0,1582. Но какъ я уже упомянулъ въ выноскѣ на стр. 123, точность опытовъ у Брунера мала.

Самое точное, по всей вѣроятности, значеніе средней теплоемкости $n-C_6H_4Br_2$ между $+80^\circ$ и $+20^\circ$, найденное А. Д. Богоявленскимъ [Труды Общ. Ест. при И. Ю. У. XIII, 22 (1904)] его обратимымъ калориметромъ, почти совпадаетъ съ вычисленнымъ по форм. (28): 0,159 по Богоявленскому и 0,1584 по форм. (28).

По этой таблицѣ изомерамъ приписываются равныя теплоемкости. Для изомеровъ $C_6H_4J_2$ и o - и n - C_6H_4BrJ вѣроятность такого заключенія вытекаетъ изъ сравненія среднихъ теплоемкостей, найденныхъ опытнымъ путемъ, въ табл. LXXI и LVIII; для вывода такого же заключенія для низко плавящихся изомеровъ другихъ соединений и также m - C_6H_4BrJ нужно сравнить среднія теплоемкости ихъ, найденныя опытомъ, съ вычисленными изъ эмпирическихъ формулъ для средней теплоемкости соответствующихъ параизомеровъ. Такъ какъ для каждаго вещества было сдѣлано только по два опыта и лишь въ одномъ промежуткѣ температуръ, причемъ калориметрическій аппаратъ стоялъ въ смѣси твердой CO_2 со спиртомъ или эфиромъ, то, какъ слѣдуетъ изъ указаній въ I части, они не обладаютъ такой точностью, какъ въ томъ случаѣ, когда калориметрическій аппаратъ стоялъ во льду и теплоемкости могли быть наблюдаемы въ болѣе широкихъ температурныхъ границахъ. Разности въ 1—2% между наблюдаемыми и вычисленными средними теплоемкостями слѣдуетъ здѣсь считать вполне допустимыми, и отсюда также понятно, почему я при выводѣ формулъ не пользовался упомянутыми опытными данными, которыя скорѣе могли служить для проверки только того, достаточно ли чистымъ было изслѣдуемое вещество.

Въ слѣдующей таблицѣ помѣщены начальныя температуры t_1 и конечныя — t_2 , c'' набл. (опредѣленныя прибл. съ точностью до 1%), c'' выч. и замѣтки относительно однородности веществъ.

Т а б л и ц а XCI.

	t_1/t_2	c'' набл.	c'' выч.	Замѣтки.
$o-C_6H_4Cl_2$	$-21,3 / -75,6$	0,185	0,187	Чисто.
m - "	$-27,8 / -76,2$	0,186.	0,184	"
$o-C_6H_4ClBr$	$-15,1 / -74,8$	0,192	0,148	Крив. охлажд. указ. на примѣси.
m - "	$-27,6 / -76,0$	0,150	0,145	Чисто.
$o-C_6H_4Br_2$	$0 / -73,2$	0,248	0,125	Точка плавл. слишк. низкая.
m - "	$-12,5 / -75,8$	0,134	0,123	Чисто.
$m-C_6H_4BrJ$	$-12,5 / -74,8$	0,143	0,103	Крив. плавл. указ. на примѣси.

Наблюдаемыя среднія теплоемкости почти вездѣ оказываются больше вычисленныхъ и, такъ какъ во всѣхъ случаяхъ, въ которыхъ несогласованія очень значительны, примѣси или неоднородности были замѣчены и по другимъ свойствамъ изслѣдованныхъ веществъ, то болѣе значительныя разности слѣдуетъ отнести на счетъ упомянутыхъ причинъ. Довольно хорошія совпаденія значеній дали o - и m - $C_6H_4Cl_2$, m - C_6H_4ClBr и m - $C_6H_4Br_2$, хотя и здѣсь разности достигаютъ 8%, т. е. онѣ гораздо больше, нежели можно было ожидать, судя по погрѣшностямъ наблюдений.

Но удивляться этому не приходится, если обратиться къ работѣ А. Д. Богоявленскаго¹⁾, который опытнымъ путемъ и вычисленіемъ показалъ, что, напр.,

1) Труды Общ. Ест. при И. Ю. У. XIII, 26 (1904).

теплоемкость парадибромбензола съ возрастающимъ содержаніемъ нафталина сильно увеличивается, причемъ оказалось, что уже содержаніе 1% нафталина увеличиваетъ среднюю теплоемкость между $+20^{\circ}$ и $+80^{\circ}$ прибл. на 40% величины теплоемкости чистаго $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$, содержаніе 2% — прибл. на 70%, содержаніе 4% — прибл. на 150% и т. д. Съ другой стороны отъ прибавленія $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ къ нафталину теплоемкость послѣдняго, конечно, также возрастаетъ, хотя значительно меньше; такъ, напр., въ интерваллѣ $+19^{\circ}$ и $+75^{\circ}$ увеличеніе средней теплоемкости нафталина при содержаніи 3,9% $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ составляетъ около 40%. На основаніи этихъ чиселъ можно сдѣлать себѣ представленіе о тѣхъ трудностяхъ, которыя нужно преодолѣть для полученія достаточно чистыхъ веществъ, пригодныхъ для опредѣленій теплоемкостей твердыхъ веществъ.

Упомянутыя выше разности между наблюденными средними теплоемкостями орто- и метаизомеровъ и вычисленными по формуламъ для параизомеровъ, доходящія до 8%, можно поэтому всецѣло отнести на счетъ примѣсей, присутствіе которыхъ для даннаго эффекта достаточно въ количествѣ незначительныхъ долей процента.

Въ томъ, что химическій анализъ въ данныхъ случаяхъ не даетъ никакого отвѣта, я убѣдился, напр., изъ анализа по способу Каріуса и сожженія $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$, наиболѣе нечистаго вещества, содержавшаго, вѣроятно, нѣсколько % примѣсей. Полученныя анализомъ и вычисленныя изъ химической формулы числа совпадали въ предѣлахъ допустимыхъ аналитическихъ ошибокъ.

Принимая во вниманіе вышесказанное, можно заключить на основаніи опытовъ съ достаточно чистыми веществами, какими являлись диодбензолы и n - и $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$, и съ дихлорбензолами и m - и $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$, для низко плавящихся изомеровъ которыхъ отсутствіе болѣе значительныхъ количествъ примѣсей также было весьма вѣроятнымъ, что для всѣхъ трехъ изомеровъ слѣдуетъ, вѣроятно, принять одну формулу для теплоемкости, что и выражено въ табл. XC.

Далѣе, сравнивая формулы въ табл. XC съ тѣми въ табл. LXXII, мы видимъ, что въ формулахъ для теплоемкостей жидкихъ веществъ независяціе отъ температуры (свободные) члены значительно больше, но коэффициенты при t значительно меньше, чѣмъ въ формулахъ для теплоемкостей твердыхъ веществъ. Вообще теплоемкости изслѣдованныхъ жидкихъ веществъ, разумѣется, больше тѣхъ у твердыхъ, какъ это давно извѣстно и для другихъ случаевъ, но температурная зависимость послѣднихъ больше, на что пока, мнѣ кажется, не было обращено вниманія изслѣдователями. Этотъ выводъ даже прямо противоположенъ мнѣніямъ нѣкоторыхъ авторовъ, которые пишутъ, „что у жидкостей измѣненіе теплоемкости съ температурою вообще еще сильнѣе, чѣмъ у твердыхъ тѣлъ“, какъ, напр., читаемъ въ распространенномъ учебникѣ физики Мюллера и Пулье¹⁾. Вѣроятно, вышеуказанный результатъ не былъ найденъ потому, что во-первыхъ, теплоемкости жидкостей наблюдались почти всегда выше ихъ температуръ кристаллизаціи, что вполне понятно, или же наблюденія отличались малой точностью, если температуры кристаллизаціи лежали выше комнатной температуры, такъ что происходили кристаллизаціи во время калоримет-

рическихъ опытовъ. Кромѣ того, вообще почти не было сдѣлано опредѣленій теплоемкостей однихъ и тѣхъ же веществъ въ твердомъ и жидкомъ состояніяхъ въ такихъ широкихъ температурныхъ интервалахъ и съ такой точностью, чтобы былъ возможенъ выводъ точныхъ формулъ для теплоемкостей веществъ въ обоихъ состояніяхъ.

Я находился въ болѣе выгодныхъ условіяхъ. При изученіи теплоемкостей изомеровъ я установилъ, что теплоемкости ихъ въ жидкомъ состояніи съ одной и въ твердомъ съ другой стороны, вѣроятно, одинаковы или только мало отличаются другъ отъ друга и что теплоемкости переохлажденныхъ жидкихъ веществъ слѣдуютъ формуламъ для жидкихъ веществъ выше ихъ температуръ кристаллизаціи. Поэтому, хотя я не былъ въ состояніи экспериментально опредѣлить, напр., теплоемкости переохлажденнаго жидкаго $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, однако, на основаніи опытовъ съ жидкимъ $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ и аналогій, я могъ утверждать, что формула для теплоемкости переохлажденнаго жидкаго $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ будетъ та же, что и для жидкихъ орто- и метаизомеровъ. На основаніи этого я могъ сравнить теплоемкости переохлажденныхъ жидкихъ и твердыхъ веществъ въ одинаковыхъ температурныхъ предѣлахъ.

Тотъ фактъ, что температурный коэффициентъ теплоемкости переохлажденнаго жидкаго вещества меньше того у твердаго вещества, можетъ быть, слѣдуетъ объяснить различной силой сѣвленія, которая для твердаго вещества во много разъ больше, чѣмъ для жидкости. (Вообще при повышеніи температуры на одинъ градусъ для преодоленія силы сѣвленія въ первомъ случаѣ нужно больше теплоты, чѣмъ во второмъ). Весьма возможно, что результатъ, найденный для дигалондобензоловъ, является общимъ для твердыхъ и жидкихъ веществъ.

Далѣе, форм. (22 а) до (35 а), пригодныя для вычисленія теплоемкостей вплоть до точекъ плавленія веществъ, показываютъ, что здѣсь не происходитъ обнаруженнаго многими изслѣдователями сильнаго увеличенія теплоемкости по мѣрѣ приближенія къ точкѣ плавленія, гдѣ теплоемкость никакъ не можетъ быть выражена формулою, годной при низшихъ температурахъ¹⁾, и слѣдуетъ присоединиться къ выводу А. Д. Богоявленскаго²⁾, что для весьма чистыхъ и однородныхъ твердыхъ веществъ увеличеніе теплоемкости съ температурою происходитъ равномерно до плавленія веществъ. Въ тѣхъ случаяхъ, въ которыхъ замѣтно сильное возрастаніе теплоемкости, причину нужно искать въ примѣсяхъ или превращеніи одной модификаціи вещества въ другую.

Больше едва ли можно почерпнуть изъ табл. XC, и близкое родство изслѣдованныхъ мною веществъ не раскрывается намъ при видѣ написанныхъ формулъ.

Можно было надѣяться, что отъ умноженія формулъ (22 а) до (35 а) на соответствующіе молекулярные вѣса откроются нѣкоторыя новыя соотношенія, но эта надежда не совсѣмъ оправдалась, какъ показываютъ формулы для истинныхъ молекулярныхъ теплоемкостей въ слѣдующей таблицѣ.

1) Ср., напр., W. Nernst, Annalen d. Phys. 36, 428 (1911).

2) Труды Общ. Ест. при И. Ю. У. XIII, 48 (1904).

1) Müller-Pouillet's Lehrb. d. Physik, III, 4, 214 (1907).

Т а б л и ц а XCI.

	M_{c_t}	
$C_6H_4Cl_2$	$32,37 \pm 0,1018 t$	(22 b)
C_6H_4ClBr	$32,66 \pm 0,0958 t$	(25 b)
$C_6H_4Br_2$	$32,87 \pm 0,0900 t$	(28 b)
C_6H_4BrJ	$32,90 \pm 0,0892 t$	(32 b)
$C_6H_4J_2$	$33,29 \pm 0,0879 t$	(35 b)

Можно было ожидать, что согласно правилу Неймана¹⁾ M_{c_t} будут постоянны для всѣхъ изслѣдованныхъ мною соединений, и тогда независящія отъ температуры члены въ формулахъ должны были бы быть равны, также какъ и коэффициенты при t ; но, напротивъ, съ увеличеніемъ молекулярныхъ вѣсовъ первые все увеличиваются, а вторые все уменьшаются, и, не допуская отклоненій наблюденныхъ среднихъ теплоемкостей отъ вычисленныхъ болѣе, чѣмъ въ 2%, едва ли можно найти одно выраженіе для молекулярной теплоемкости, которое связало бы всѣ изслѣдованные соединения. Но, впрочемъ, нельзя также отрицать того, что нѣкоторый успѣхъ представляетъ уже вычисленіе съ помощью эмпирической формулы лишь съ двумя коэффициентами, которую можно найти изъ опытныхъ данныхъ способомъ наименьшихъ квадратовъ и которая даетъ теплоемкость при различныхъ температурахъ приблизительно съ вышеуказанной точностью. Видъ этой формулы будетъ таковъ:

$$M_{c_t} = A + Bt,$$

и на основаніи ея, если извѣстны коэффициенты A и B , намъ не трудно будетъ вычислить, напр., теплоемкость изомеровъ C_6H_4ClJ для различныхъ температуръ съ точностью въ нѣсколько %, хотя мы и не сдѣлали ни одного опредѣленія теплоемкости этого соединения.

Однако, я не произвелъ вычисленія константъ A и B , ибо задался цѣлью приступить къ болѣе общему рѣшенію вопроса о теплоемкостяхъ изслѣдованныхъ мною твердыхъ органическихъ веществъ и найти болѣе раціональныя и общія константы.

Но прежде чѣмъ приступить къ выводу ихъ, мнѣ кажется, слѣдуетъ, хотя бы и кратко, остановиться на развитіи теоріи теплоемкости кристаллическихъ тѣлъ. Во всякомъ случаѣ, послѣдующее мое изложеніе не должно претендовать на сколько-нибудь значительную полноту, такъ какъ эта область, въ которой трудится не мало выдающихся математиковъ, физиковъ и физико-химиковъ, въ послѣднее время очень расширилась.

Краткій очеркъ развитія формулъ для теплоемкости кристаллическихъ веществъ.

Сначала остановимся на разсмотрѣніи формулы для теплоемкости, которую можно вывести изъ классической механики.

Въ твердыхъ тѣлахъ полная внутренняя энергія $\int_0^T C_v dT$, которая раздѣляется на кинетическую и потенциальную, является слѣдствіемъ колебаній ато-

1) См. О. Хвольсонъ, Курсъ физики III, 233 (1912).

мовъ около ихъ положеній покоя¹⁾. При низкихъ температурахъ отклоненія какого-нибудь атома изъ положенія покоя будутъ невелики, и можно допустить, что сила, обратно притягивающая атомъ въ положеніе покоя, пропорціональна отклоненію изъ этого положенія. Если проектировать путь, по которому совершается движеніе атома, на три взаимно перпендикулярныхъ плоскости, то получатся три „круга“ (Schwingungskreise). Если, далѣе, скорость, съ которою совершается движеніе по окружности круга радіуса r , будетъ равна u , масса атома равна m и A будетъ обозначать силу, съ которой атомъ притягивается обратно въ положеніе покоя, если онъ былъ удаленъ оттуда на разстояніе единицы длины, то можно вывести:

$$\frac{mu^2}{r} = Ar \text{ или } mu^2 = Ar^2 \quad (60)$$

Потенціальная энергія равна

$$\int_0^r A dr = \frac{Ar^2}{2} \quad (61)$$

и, если принять въ соображеніе равенство (60), то окажется, что она равняется $\frac{mu^2}{2}$, т. е. кинетической.

Допустимъ теперь, что тѣло при низкихъ температурахъ окружено одноатомнымъ газомъ. Атомы газа и твердаго тѣла сталкиваются, и кинетическая энергія первыхъ передается послѣднимъ. По выравниваніи температуръ вслѣдствіе выравниванія среднихъ живыхъ силъ, граммъ-атомъ твердаго тѣла пріобрѣлъ кинетическую энергію $\frac{3}{2} RT$ и по равенству (60) столько же потенциальной, почему вся полная внутренняя энергія одного граммъ-атома

$$U = 3 RT, \quad (62)$$

откуда для атомной теплоемкости при постоянномъ объемѣ слѣдуетъ:

$$C_v = 3 R = 5,955, \quad (63)$$

и молекулярная теплоемкость

$$\Sigma C_v = 3 Rn, \quad (64)$$

гдѣ n — число атомовъ въ молекулѣ²⁾.

Нужно только еще подчеркнуть, что въ вышеизложенномъ выводѣ энергія атома предполагалась измѣняющейся непрерывно.

Форм. (63) и (64) соотвѣтствуютъ общеизвѣстнымъ законамъ Дюлонга и Пти, Неймана, Ренъо, Джоуля и Коппа.

1) Для упрощенія разсужденій ограничимся разсмотрѣніемъ одноатомнаго изотропнаго тѣла.

2) До сихъ поръ я слѣдовалъ изложенію Нернста, Zeit. f. Elektrochem. 17, 266 (1911).

Однако, уже давно известно, что отъ закона Дюлонга и Пти существуютъ весьма большія отклоненія. Они являются общими особенно при очень низкихъ температурахъ, какъ было найдено въ новѣйшее время; между тѣмъ именно при низкихъ температурахъ слѣдовало бы ожидать оправданія этого закона, въ виду малой величины отклоненій колеблющихся атомовъ изъ положеній покоя.

На попыткахъ разныхъ изслѣдователей болѣе или менѣе удачно объяснить эти несогласованія теоріи съ опытами мы подробнѣе останавливаться не зачѣмъ — всѣ онѣ увѣнчались малымъ успѣхомъ, и лишь въ 1907 году Эйнштейнъ¹⁾ вывелъ формулу для истинной атомной теплоемкости при постоянномъ объемѣ

$$C_v = 3R \cdot \frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2}, \quad \dots \quad (65)$$

въ которой R — постоянная для газовъ, β — постоянная, равная приблизительно $4,86 \times 10^{-11}$, ν — число ультракрасныхъ собственныхъ колебаній, T — абсолютная температура, e — основаніе неперова логарифма. Съ помощью этой формулы довольно удачно объясняется, почему теплоемкость уменьшается съ пониженіемъ температуры, а съ повышеніемъ приближается къ $3R$.

При выводѣ своей формулы Эйнштейнъ исходилъ изъ предположенія, которое было сдѣлано и для вывода форм. (63), что термическія колебанія чисто синусовыя, но измѣнилъ второе предположеніе, что энергія измѣняется непрерывно, и принялъ теперь, что она измѣняется прерывно — квантами ϵ . Вслѣдствіе этого онъ для полной внутренней энергіи получилъ выраженіе, отличное отъ нашего прежняго и дающее послѣ дифференцированія формулу для теплоемкости (65), если предварительно предположить, что число колебаній элементарныхъ частичекъ, носителей теплоты, не зависитъ отъ энергіи колебаній (температуры). При этомъ Эйнштейнъ первоначально думалъ, что носителями теплоты являются только положительные іоны, какъ это, по его мнѣнію, слѣдовало изъ изслѣдованій Друде, но потомъ оставилъ это ограниченіе, допустивъ возможность участія въ тепловомъ движеніи и отрицательныхъ іоновъ и незаряженныхъ электричествомъ атомовъ²⁾.

Если сравнить форм. (65) съ форм. (63), то видно, что первая отличается отъ второй на нѣкоторый множитель, который является функцией отъ температуры и вообще отъ единицы отличается, такъ что въ общемъ случаѣ $C_v \neq 3R$.

1) A. Einstein, Annalen d. Phys. (4) 22, 180 и 800 (1907).

2) Здѣсь нужно еще указать на то, что Эйнштейнъ къ его формулѣ для полной внутренней энергіи привелъ формулу для чернаго излученія Планка.

Потомъ Нернстъ, Zeit. f. Elektrochem. 17, 267 (1911), вывелъ ту же формулу, пользуясь только представленіемъ о прерывности передачи энергіи.

Далѣе, слѣдуетъ также указать на выводъ той же формулы Н. П. ф. Веймарномъ, Ж. Р. Х. О. 46, 1922, (1914).

Вычисленные по формулѣ Эйнштейна для различныхъ одноатомныхъ изотропныхъ твердыхъ тѣлъ истинныя теплоемкости оказались довольно близкими къ наблюдаемымъ, но при очень низкихъ температурахъ обнаружались явныя отклоненія въ одну сторону: формула Эйнштейна требовала болѣе значительнаго уменьшенія величины теплоемкости, нежели это показывали наблюденія. Такъ какъ благодаря вновь изобрѣтенному методу опредѣленія истинныхъ теплоемкостей Нернста¹⁾ и его сотрудниковъ такія опредѣленія могли быть сдѣланы съ неслыханной до тѣхъ поръ точностью и при весьма низкихъ температурахъ, то можно было быть увѣреннымъ, что формула Эйнштейна имѣетъ свои недостатки и ее нужно измѣнить.

Но не могу не отмѣтить уже здѣсь, что несмотря на несовершенство формулы Эйнштейна, которое потомъ обнаружилось, примѣненіе теоріи квантъ создало новую эпоху въ ученіи о теплоемкости, и съ нею считались при выводѣ почти всѣхъ новѣйшихъ формулъ.

Практически улучшить формулу Эйнштейна удалось вскорѣ Нернсту и Линдеманду²⁾, такъ что и при очень низкихъ температурахъ для различныхъ элементовъ и очень простыхъ неорганическихъ соединений получилось значительно лучшее согласованіе вычисленныхъ и наблюдаемыхъ теплоемкостей. Все измѣненіе формулы Эйнштейна сводится къ тому, что въ ней кинетическая и потенціальная энергіи, явно отдѣленные другъ отъ друга, по предположенію Нернста и Линдемана вообще не равны, между тѣмъ какъ въ предыдущихъ случаяхъ, какъ при выводѣ форм. (63), такъ и при выводѣ форм. (65), обѣ эти энергіи получались равными другъ другу. Но такъ какъ неравенство обѣихъ слагаемыхъ можетъ происходить только вслѣдствіе неравенства въ нихъ величинъ ν , то ν нужно приписать два различныхъ значенія, причемъ Нернстъ и Линдемандъ предположили его въ слагаемомъ, выражающемъ собою кинетическую энергію, вдвое большимъ, нежели въ другомъ. Сама формула, имѣющая слѣдующій видъ:

$$C_v = \frac{3}{2} R \left(\frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu}{2T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\beta\nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1\right)^2} \right), \quad \dots \quad (66)$$

хотя практически и цѣннѣе формулы Эйнштейна, но теоретически стала слабѣе послѣдней, такъ какъ для вывода ея нужно было ввести ad hoc новое предположеніе.

Вскорѣ послѣ работы Нернста и Линдемана появилась статья Эйнштейна³⁾, въ которой онъ показалъ, что нельзя ограничиваться однимъ значеніемъ ν , а вообще приходится вводить ихъ нѣсколько, такъ какъ колебанія атомовъ далеко не чисто синусовыя, какъ это имъ предполагалось первонач-

1) W. Nernst, Annalen d. Phys. (4) 36, 395 (1911).

2) W. Nernst u. F. Lindemann, Sitzungsber. d. königl. preuss. Akad. d. Wiss. (1911), 494.

3) A. Einstein, Annalen d. Phys. 35, 679 (1911).

чально при выводѣ форм. (65). По мнѣнію Эйнштейна формула Нернста и Линдемана и есть самое простое выраженіе того факта, что колебанія атомовъ не чисто синусовыя.

Еще немного раньше Эйнштейну¹⁾ удалось вычислить приблизительно вѣрные значенія для чиселъ собственныхъ колебаній ν , предположивъ слѣдующее:

- 1) Силы, которыя придерживаютъ атомы въ ихъ положеніяхъ покоя, тождественны (wesensgleich) съ упругими силами въ механикѣ;
- 2) упругія силы дѣйствуютъ только между непосредственно (unmittelbar) сосѣдними атомами.

На основаніи этого Эйнштейну удалось вычислить изъ константъ упругости (коэффициента сжимаемости) для $\text{Ag}: \lambda \cdot 10^4 = 73$ (λ — длина волны), между тѣмъ какъ Нернстомъ изъ термическихъ данныхъ было найдено: $\lambda \cdot 10^4 = 90$, т. е. по порядку величины λ въ обоихъ случаяхъ оказались одинаковыми.

Послѣ указаній, сдѣланныхъ Эйнштейномъ, стало уже яснымъ, что при выводѣ дальнѣйшихъ формулъ нельзя ограничиваться однимъ значеніемъ ν и непременно должны быть приняты въ соображеніе также константы упругости. И, дѣйствительно, Дебай²⁾, Борнъ и Карманъ³⁾ и Тиррингъ⁴⁾ при выводѣ своихъ формулъ соображались уже съ вышеуказанными требованіями. Такъ Дебай принималъ цѣлый спектръ термическихъ колебаній, причемъ характерной константой, однако, является только предѣльное число колебаній ν_m (Grenzschwingungszahl), и показалъ, что ν_m является функціею отъ коэффициента сжимаемости и отношенія поперечнаго сжатія къ продольному растяженію.

Не вдаваясь въ подробное разсмотрѣніе этихъ весьма сложныхъ выводовъ названныхъ авторовъ, я хочу только указать на то, что, съ одной стороны, формулы ихъ, какъ охватывающія явленіе теплоемкости съ весьма общихъ точекъ зрѣнія, имѣютъ несомнѣнно большой теоретическій интересъ, но съ другой стороны, именно вслѣдствіе такой общей постановки вопроса о теплоемкости, математическому выводу формулъ представляются большія трудности, и выводы были возможны только для весьма простыхъ случаевъ. Кромѣ того и физическія величины, входящія въ эти формулы, извѣстны со сколько-нибудь удовлетворительной точностью только для немногихъ веществъ. Съ другой стороны, теоретически не столь совершенная форм. (66) не только даетъ хорошіе результаты на практикѣ, но, какъ математически доказалъ Дебай (l. c.), при не очень низкихъ температурахъ и не очень большихъ ν формулы Нернста и Линдемана и Дебая должны давать согласныя значенія.

1) A. Einstein, Annalen d. Phys. 34, 170 (1911).

2) A. Debye, Annalen d. Phys. (4) 39, 789 (1912).

3) M. Born u. Th. v. Kármán, Phys. Zeit. 13, 297 (1912); 14, 15 (1913); 14, 65 (1913); 15, 185 (1914).

4) H. Thirring, Phys. Zeit. 14, 867 (1913); 15, 127 (1914); 15, 180 (1914).

Наконецъ, слѣдуетъ упомянуть еще о формулахъ Юптнера¹⁾, которыя сравнительно просты, но, вѣроятно, уступаютъ формуламъ Дебая и Борна и Кармана по глубинѣ теоретическихъ разсужденій при выводѣ: напр., Юптнеромъ принято въ соображеніе только одно значеніе ν , и кромѣ того при выводѣ формулъ было предположено, что для приведенія атомовъ въ колебательное движеніе, имъ сначала нужно сообщить опредѣленное минимальное количество энергіи ϵ' (Schwellenwert), послѣ чего дальнѣйшее приобрѣтеніе энергіи уже идетъ непрерывно. Другими словами, Юптнеръ отказывается отъ примѣненія къ теоріи теплоемкости ученія о квантахъ, которое оказалось столь плодотворнымъ для развитія этой теоріи.

Вообще же остается отмѣтить, что изъ доступной мнѣ иностранной литературы (до второй половины 1914 г.) ясно видно, что теорія теплоемкости твердыхъ тѣлъ находится только въ первой стадіи развитія и во всѣхъ теоретическихъ работахъ ограничиваются разсмотрѣніемъ очень простыхъ случаевъ и обыкновенно рассматриваются изотропныя одно- или двухатомныя тѣла.

Примѣненіе раціональной формулы къ вычисленію теплоемкостей твердыхъ диалондобензоловъ.

Когда я въ 1910 году началъ эту работу, я надѣялся, что къ концу ея теорія теплоемкости твердыхъ тѣлъ, развивавшаяся вначалѣ, повидимому, весьма быстро, уже будетъ примѣнима и къ многоатомнымъ и анизотропнымъ тѣламъ, но сейчасъ приходится констатировать, что математикамъ и физикамъ въ ихъ теоретическихъ изслѣдованіяхъ представились такія трудности, главнымъ образомъ чисто математическаго характера, и нужны такія данныя, что отъ примѣненія совершенно раціональныхъ формулъ къ вычисленію теплоемкостей изслѣдованныхъ веществъ мнѣ приходится отказаться.

Но такъ какъ нынѣ приложеніе третьей теоремы термодинамики къ процессамъ органической химіи является не только желательнымъ, но уже въ извѣстныхъ случаяхъ и возможнымъ, а такое приложеніе обусловлено достаточно точнымъ знаніемъ термическихъ данныхъ, къ которымъ относятся и теплоемкости органическихъ твердыхъ веществъ, то, мнѣ кажется, нужно пытаться использовать добытый опытнымъ путемъ матеріалъ съ помощью одной изъ наиболѣе удобныхъ новѣйшихъ формулъ, не выжидая результатовъ дальнѣйшихъ теоретическихъ изслѣдованій физиковъ и математиковъ.

Наиболѣе удобной является формула Нернста и Линдемана, которая удовлетворяетъ главнымъ раньше указаннымъ теоретическимъ соображеніямъ, практически при не очень низкихъ температурахъ даетъ такія же значенія для теплоемкости, какія даютъ теоретически наиболѣе совершенныя формулы, и, наконецъ, сравнительно проста для вычисленій, еще болѣе упрощающихся благодаря существованію таблицъ Поллитцера²⁾. Но, конечно,

1) H. v. Jüptner, Zeit. f. Elektrochem. 19, 711 (1913); 20, 10 (1914); 20, 105 (1914); 20, 187 (1914).

2) F. Pollitzer, Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheseorem, 165—167 (1912).

не слѣдуетъ забывать того, что эта формула была выведена только для одно- и двухатомныхъ изотропныхъ веществъ, почему, особенно при низкихъ температурахъ, она можетъ оказаться здѣсь мало пригодной. Однако, какъ увидимъ дальше, вычисленные по этой формулѣ значенія довольно хорошо согласуются съ найденными мною опытнымъ путемъ въ тѣхъ промежуткахъ температуръ, въ которыхъ я производилъ наблюденія (примѣненіе жидкихъ воздуха и водорода для меня, къ сожалѣнію, было недоступно).

Форм. (66) была выведена Нернстомъ и Линдеманомъ для истинной теплоемкости при постоянномъ объемѣ, а потомъ ими же введенъ добавочный членъ, такъ что этой формулой можетъ быть выражена также истинная теплоемкость при постоянномъ давленіи. Добавочный членъ былъ найденъ на основаніи слѣдующихъ соображеній¹⁾.

Изъ законовъ термодинамики можно вывести:

$$C_p = C_v \left(1 + T \frac{9 \alpha^2 V}{K C_v} \right), \quad (67)$$

гдѣ α — коэффициентъ тепловаго расширенія, V — атомный объемъ и K — коэффициентъ сжимаемости, и, если эти величины извѣстны для одной какой-нибудь температуры, то съ помощью уравненія

$$C_p = C_v + C_p^2 T A, \quad (68)$$

которое получается изъ ур. (67) и въ которомъ A — индивидуальная постоянная, C_p можетъ быть вычислено для всѣхъ температуръ.

Такъ какъ по Нернсту²⁾ второй членъ въ скобкахъ въ форм. (67) при не слишкомъ высокихъ температурахъ вообще малъ въ сравненіи съ 1 и кромѣ того C_p^2 можно приблизительно считать пропорціональнымъ $\sqrt{T}$, то $C_p^2 T A$ въ форм. (68) можно приравнять $a' T^{3/2}$, гдѣ a' эмпирическая постоянная, и такимъ образомъ

$$C_p = C_v + a' T^{3/2} \quad (69)$$

Если приходится вычислять не атомныя, а молекулярныя теплоемкости, то слѣдуетъ суммировать атомныя теплоемкости, и тогда для истинной молекулярной теплоемкости при постоянномъ давленіи получается:

$$\Sigma C_p = \Sigma C_v + a T^{3/2} \quad (70)$$

Такъ какъ я опредѣлялъ опытнымъ путемъ среднія теплоемкости, то

1) W. Nernst u. F. Lindemann, Zeit. f. Elektrochem. 17, 820 (1911).

2) W. Nernst, Annalen d. Phys. (4) 36, 425 (1911).

3) А. Магнусъ и Ф. Линдеманъ [Zeit. f. Elektrochem. 16, 269 (1910)] уже раньше чисто эмпирически воспользовались для вычисления C_p такимъ добавочнымъ членомъ.

вычисленія нужно было производить по формулѣ для средней молекулярной теплоемкости, которая имѣетъ слѣдующій видъ:

$$(\Sigma C_p)_{T_2}^{T_1} = \frac{3R}{2(T_1 - T_2)} \sum \left(\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T_1}} - 1} + \frac{\beta\nu}{2} - \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T_2}} - 1} - \frac{\beta\nu}{2} \right) + \\ + \frac{2}{5} T_1 - T_2 \left(T_1^{5/2} - T_2^{5/2} \right) \quad (71)$$

По формулѣ Нернста и Линдемана атомныя, а также молекулярныя теплоемкости являются функціями отъ ν — числа колебаній, и каждому роду атомовъ приписывается опредѣленное число колебаній; такимъ образомъ, если намъ извѣстны величины ν , то мы уже вполне осведомлены относительно величины теплоемкости. — Съ другой стороны, нахожденіе ν или $\beta\nu$ сравнительно легко въ случаѣ одноатомныхъ веществъ, если намъ извѣстны ихъ теплоемкости; въ случаѣ же многоатомныхъ веществъ это нахожденіе путемъ послѣдовательной подстановки является уже довольно труднымъ.

Линдеманъ¹⁾ пытался найти формулу для вычисленія ν , что ему и удалось достаточно удовлетворительно, и съ помощью своей формулы:

$$\nu = \text{const.} \sqrt{\frac{T_s}{A \cdot V^{2/3}}}, \quad (72)$$

въ которой T_s — температура плавленія, A — атомный вѣсъ и V — атомный объемъ, онъ вычислилъ ν для атомовъ свободныхъ элементовъ и для атомовъ въ простѣйшихъ соединеніяхъ.

Корефъ²⁾ вывелъ изъ формулы Линдемана для вычисленія ν для числа колебаній атомовъ въ соединеніяхъ:

$$\nu' = 2,80 \times 10^{12} \sqrt{\frac{T_s'}{A \cdot (V')^{2/3}}}, \quad (73)$$

гдѣ T_s' означаетъ точку плавленія соединенія, A — атомный вѣсъ и V' — объемъ атома въ молекулѣ.

Отношеніе $\frac{\nu'}{\nu}$, т. е. числа колебаній атома въ молекулѣ соединенія къ числу колебаній атома свободного элемента, выразится такъ ($\text{const.} = 2,80 \times 10^{12}$):

$$\frac{\nu'}{\nu} = \sqrt{\frac{T_s'}{T_s}} \sqrt[3]{\frac{V}{V'}} \quad (74)$$

1) F. Lindemann, Über das Dulong-Petitsche Gesetz, Dissertation, 1911; Phys. Zeit. 11, 609 (1910).

2) F. Koref, Phys. Zeit. 13, 183 (1912).

Если предположить молекулярный объем равнымъ суммѣ объемовъ свободныхъ атомовъ, т. е. $V = V'$, то ¹⁾

$$\frac{\nu'}{\nu} = \sqrt{\frac{T_s'}{T_s}}, \quad (75)$$

и по этой упрощенной формулѣ можно вычислить ν' , если знать ν для атома свободного элемента. Такихъ вычислений значеній ν' было сдѣлано Корейфомъ (l. c.) нѣсколько, и съ помощью полученныхъ значеній имъ были вычислены теплоемкости для веществъ, въ молекулахъ которыхъ число атомовъ доходило до шести, но отклоненія наблюдаемыхъ теплоемкостей отъ вычисленныхъ иногда значительны, достигая 15%.

Пользуясь форм. (75) и значеніями, данными Линдеманомъ (l. c.) для ν , можно было приступить къ вычисленію значеній ν' , т. е. чиселъ колебаній атомовъ, и для элементовъ въ изслѣдованныхъ мною дигалогидобензолахъ. Такъ какъ уже Коппомъ ²⁾ было установлено, что атомная теплоемкость J въ соединеніяхъ очень близка къ атомной его теплоемкости въ свободномъ состояніи, и измѣненіе теплоемкости съ температурою въ томъ промежуткѣ температуръ, въ которомъ я работалъ, еще не велико ³⁾, то я началъ вычисленіе необходимыхъ значеній ν' для C, H и J у диодбензоловъ, ибо тогда трудность пріисканія значеній ν' представляютъ главнымъ образомъ два элемента. Кромѣ того, какъ видно изъ моей статьи ⁴⁾, для изслѣдованія теплоемкостей этихъ изомеровъ было сдѣлано наибольшее число опытовъ, и на очистку веществъ было положено очень много тщательности.

Вмѣсто ν' по форм. (75) можно вычислить и $\beta\nu'$, что выгодноѣ потому, что величина постоянной: $\beta = \frac{h}{k}$ ($\frac{h}{k}$ — отношеніе, входящее въ формулу для излученія Планка), еще не твердо установлена. (Такъ, напр., Линдеманъ ⁵⁾ далъ въ 1910 году для β число $4,865 \cdot 10^{-11}$, а Тиррингъ ⁶⁾ въ 1913 году — $5,8 \cdot 10^{-11}$ и въ 1914 году — $4,83 \cdot 10^{-11}$). Тогда

$$\beta\nu' = \beta\nu \sqrt{\frac{T_s'}{T_s}}. \quad (75a)$$

Для T_s' вставимъ въ форм. (75a) точку плавленія n -C₆H₄J₂, 402° абсол. Для іода ($T_s = 386^\circ$; ν ⁷⁾ $= 1,5 \times 1,33 \times 10^{13}$)

1) По мнѣнію Корейфа (l. c.) отношеніе $\frac{V}{V'}$ вообще не очень отличается отъ единицы.

2) Корр, Lieb. Ann. Suppl. 3, 1 u. 289 (1864).

3) W. Nernst, Zeit. f. Elektrochem. 17, 275 (1911).

4) Прот. Общ. Ест. при И. Ю. У. XXIII, 183 (1915).

5) F. Lindemann, Phys. Zeit. 11, 609 (1910).

6) H. Thirring, Phys. Zeit. 14, 867 (1913); 15, 180 (1914).

7) Значенія ν были вычислены Линдеманомъ (см. его диссертацию, стр. 47) для формулы Эйнштейна, а для полученія ихъ для формулы Нернста и Линдемана нужно помножить данныя Линдеманомъ значенія на 1,33.

$$\beta\nu' = \beta\nu \sqrt{\frac{402}{386}} = 4,86 \times 10^{-11} \times 1,5 \times 1,33 \times 10^{13} \sqrt{\frac{402}{386}} = 99.$$

Для водорода ($T_s = 14^\circ$; ν ¹⁾ $= 3,5 \times 1,33 \times 10^{12}$)

$$\beta\nu' = 4,86 \times 10^{-11} \times 3,5 \times 1,33 \times 10^{12} \sqrt{\frac{402}{14}} = 1211.$$

Для углерода ($T_s \sim 3600^\circ$; для C въ алмазѣ $\beta\nu$ ²⁾ $= 1940$)

$$\beta\nu' = 1940 \sqrt{\frac{402}{3600}} = 647.$$

Имѣя теперь $\beta\nu'$ для C, H и J, мы можемъ вычислить истинную теплоемкость n -C₆H₄J₂ при постоянномъ объемѣ и сравнить полученные значенія съ тѣми, которыя могутъ быть вычислены изъ эмпирической форм. (35a), причемъ послѣднія, какъ истинныя теплоемкости при постоянномъ давленіи, должны быть еще нѣсколько больше первыхъ. Для вычисленій я взялъ три температуры: 385°, 300° и 210°, которыми уже опредѣляется ходъ кривой теплоемкости.

Т а б л и ц а XСIII.

T	Мол. тепл. по форм. Н. и Л.	Мол. тепл. по эмп. форм. (35 a)
385°	58,3	43,1
300°	52,5	35,7
210°	42,5	27,8

Изъ этой таблицы можно заключить, что вычисленные нами по упрощенной формулѣ Корейфа $\beta\nu'$ невѣрны. Весьма возможно, что тѣхъ соображеній, которыми осторожно руководствовался Линдеманъ (l. c.) при выводѣ ν въ случаѣ простыхъ неорганическихъ соединеній съ двухъ- и трехатомными молекулами, нельзя распространить на соединенія съ многоатомными молекулами, какъ это сдѣлалъ Корейфъ ³⁾ (l. c.). Затѣмъ, вѣроятно, и допущеніе $V = V'$ во многихъ случаяхъ значительно удаляется отъ дѣйствительности и особенно въ случаѣ углерода. Кромѣ того, $\beta\nu'$ для атомовъ въ изомерныхъ соединеніяхъ, вычисленные по упрощенной формулѣ Корейфа, должны были бы значительно разниться, такъ какъ $\sqrt{\frac{T_s'}{T_s}}$ неодинаковы, чѣмъ вызывалось бы и замѣтное различіе въ ихъ теплоемкостяхъ, которое опытнымъ путемъ мною не было найдено.

1) F. Lindemann, l. c. 47.

2) W. Nernst u. F. Lindemann, Sitzungsber. d. königl. preuss. Akad. d. Wissensch. (1911), 498.

3) Корейфъ предположилъ также при своихъ вычисленіяхъ, будто, напр., кислородъ въ Na₂CO₃ обладаетъ только однимъ значеніемъ $\beta\nu'$, хотя родъ связи двухъ атомовъ O съ C, связанныхъ также съ Na, несомнѣнно, другой, нежели третьяго атома O, связаннаго только съ C.

Изъ всего этого слѣдуетъ, что вычисленіе ν' по форм. (75) не можетъ давать достаточно точныхъ значеній, а только порядокъ величинъ ν' .

Для нахождения значеній ν' или $\beta\nu'$ приходится поэтому избрать другой путь, который предоставляет намъ послѣдовательная подстановка въ форм. (70) чиселъ для $\beta\nu'$. Однако, здѣсь нужно сдѣлать какія-нибудь предположенія, могущія облегчить намъ задачу.

Для J я оставилъ значеніе $\beta\nu'$, найденное раньше по форм. (75 а), и только округлилъ его до 100. Затѣмъ я для начала предположилъ, что раньше найденное для H значеніе $\beta\nu'$ приблизительно вѣрно, такъ что приходилось, главнымъ образомъ, искать значенія $\beta\nu'$ для C. (Величина добавочнаго члена въ форм. (70) во всѣхъ извѣстныхъ до сихъ поръ случаяхъ мала, почему при предварительномъ опредѣленіи значеній $\beta\nu'$ его не нужно принимать во вниманіе). При этомъ оказалось, какъ мною указано въ моей статьѣ (I. с. 206), что для лучшаго согласованія вычисленій съ наблюденіями атомамъ C слѣдуетъ приписывать различныя $\beta\nu'$ въ зависимости отъ того, связаны ли они съ J или H. Въ алмазѣ $\beta\nu = 1940$, каковое значеніе является наивысшимъ для всѣхъ элементовъ. Для C, связаннаго съ J, я предположилъ $\beta\nu' < 1940$, а для C, связаннаго съ H, — $\beta\nu' > 1940$. Затѣмъ уже значенія $\beta\nu'$, приведенныя ниже, и также значеніе для а были найдены послѣдовательной подстановкой.

Какъ видно, первоначальная установка значеній $\beta\nu'$ для атомовъ въ соединеніяхъ была не легка и не лишена произвола. Но затѣмъ при замѣщеніи въ $C_6H_4J_2$ атомовъ іода послѣдовательно бромомъ и хлоромъ, можно было руководствоваться нѣкоторой закономерностью, проглядывающей уже въ таблицѣ у Линдемана (см. его диссертацию, стр. 47), но имъ не высказанной, и заключающейся въ томъ, что въ числахъ колебаній для элементовъ замѣчается опредѣленная періодичность. На нее впоследствии обратили больше вниманія Бильцъ¹⁾ и П. П. фонъ Веймарнъ²⁾; послѣдній далъ простое математическое выраженіе для вычисленія ν :

$$\nu = \omega \cdot \frac{T_s}{A} \text{ или } \nu = \left(\frac{n-1}{10} \right) 10^{12} \frac{T_s}{A}, \dots \dots \dots (76)$$

гдѣ n — номеръ ряда (всего 10 рядовъ) въ нѣсколько измѣненной Веймарномъ (I. с. 1913) періодической системѣ Менделѣева, T_s — температура плавленія и A — атомный вѣсъ³⁾.

Хотя численныя значенія ν , вычисленныя разными авторами изъ различныхъ данныхъ (теплоемкости, остаточныхъ лучей и т. д.), иногда довольно значительно разнятся, но несомнѣнно видно то, что въ отдѣльныхъ періодахъ системы Менделѣева съ увеличеніемъ атомнаго вѣса значенія ν для элементовъ уменьшаются. Кромѣ того сохраняется до извѣстной степени и величина отношеній чиселъ колебаній при вступленіи элементовъ въ соединенія. Напр., по даннымъ Корефа⁴⁾ отношеніе $\beta\nu$ для Na и K равно $182:112 = 1,6$, а отношеніе

1) W. Biltz, Zeit. f. Elektrochem. 17, 670 (1911).

2) Ж. Р. Х. О. 46, 1927 (1914).

3) Однако, форм. (76) неприложима для вычисленія ν для H.

4) F. Koref, Phys. Zeit. 13, 183 (1912).

$\beta\nu'$ для тѣхъ же элементовъ въ Na_2CO_3 и K_2CO_3 равно $317:209 = 1,5$, т. е. если разсматривать только соединенія химически близкія, то приблизительно сохраняется величина отношенія, хотя этотъ выводъ не имѣетъ общаго значенія.

При руководствѣ вышесказаннымъ, нахождение величинъ $\beta\nu'$ для брома и хлора было уже нѣсколько облегчено, а именно $\beta\nu'$ для Br должно было быть больше $\beta\nu'$ для J и меньше $\beta\nu'$ для Cl. Несмотря на то, что число колебаній тѣхъ двухъ атомовъ C, которые соединены съ галоидомъ, несомнѣнно, различно въ зависимости отъ рода галоида, я ради упрощенія предположилъ при своихъ вычисленіяхъ, что упомянутое число колебаній атомовъ C остается въ этихъ случаяхъ постояннымъ.

Окончательно были найдены слѣдующія значенія $\beta\nu'$ и а, которыми я потомъ воспользовался для вычисленій:

$\beta\nu'$	для атомовъ C,	связанныхъ съ водородомъ,	= 3100,
"	"	"	" галоидомъ, = 1400,
"	"	H	" углеродомъ, = 850,
"	"	Cl	" " " = 365,
"	"	Br	" " " = 250,
"	"	J	" " " = 100;
а = 0,0001.			

Конечно, эти значенія, особенно для C и H, найденныя изъ теплоемкостей изслѣдованныхъ мною соединеній подстановкою и при нѣкоторыхъ допущеніяхъ, могутъ претерпѣть значительныя измѣненія въ зависимости отъ изслѣдованій съ удовлетворительной точностью теплоемкостей еще другихъ производныхъ бензола и отъ другихъ причинъ, но здѣсь ихъ можно считать достаточно пригодными, въ чемъ мы убѣдимся ниже.

Для облегченія вычисленій среднихъ теплоемкостей по форм. (71) мною были произведены въ ней нѣкоторыя преобразованія¹⁾, такъ что съ помощью уже упомянутыхъ таблицъ Поллитцера эти вычисленія могли быть сильно сокращены. Здѣсь я хочу указать еще на два упрощенія, послѣ введенія которыхъ вычисленія становятся уже совсѣмъ короткими.

Такъ какъ калориметръ при точныхъ опредѣленіяхъ теплоемкости стоялъ во льду, то конечная температура калориметра разнилась всего на нѣсколько градусовъ отъ 0°, и поэтому, имѣя уже эмпирическую формулу для теплоемкости, можно безъ ощутительной погрѣшности привести всѣ наблюденія среднихъ теплоемкостей между t_1^0 и t_2^0 къ промежуткамъ температуръ между t_1^0 и 0°, а въ такомъ случаѣ въ формулѣ, данной мною (I. с. 203) для средней атомной теплоемкости при постоянномъ давленіи:

$$(C_p)_{T_2}^{T_1} = \frac{1}{T_1 - T_2} \left[f\left(\frac{\beta\nu'}{T_1}\right) \times T_1 - f\left(\frac{\beta\nu'}{T_2}\right) \times T_2 \right] + 0,4 \frac{a'}{T_1 - T_2} (T_1^{5/2} - T_2^{5/2}), \dots (77)$$

$f\left(\frac{\beta\nu'}{T_2}\right) \times T_2$ будетъ постоянной, которую только разъ нужно вычислить для дан-

1) См. Прот. Общ. Ест. при И. Ю. У. XXIII, 202 (1915).

наго рода атомовъ, и постоянной будетъ также $T_2^{5/2}$. Очевидно, вычисленіе теплостоемостей сокращается отъ этого почти въ два раза.

Далѣе, такъ какъ среднія теплостоемкости часто опредѣлялись мною въ одинаковыхъ промежуткахъ температуръ, то въ этихъ случаяхъ и начальныя температуры веществъ были близки другъ къ другу, а тогда, пользуясь уже найденной для теплостоемкости эмпирической формулой, можно было среднія атомныя теплостоемкости привести къ равнымъ начальнымъ температурамъ. Отсюда слѣдуетъ, что для полученія среднихъ молекулярныхъ теплостоемостей среднія атомныя теплостоемкости нужно вычислять только для значительно меньшаго числа наблюдений, чѣмъ ихъ было сдѣлано на самомъ дѣлѣ.

Формула, по которой окончательно вычисляется искомая $c_0^{t_0}$, если намъ дана $c_{t_2}^{t_1}$, извѣстная изъ опыта, слѣдующая:

$$c_0^{t_0} = c_{t_2}^{t_1} (\text{изъ опыта}) + b(t_0 - t_1 - t_2), \quad . \quad . \quad . \quad (78)$$

гдѣ b нужно взять изъ эмпирической формулы для средней теплостоемкости:

$$c_{t_2}^{t_1} = a + b(t_1 + t_2).$$

Для примѣра я для твердаго $C_6H_4J_2$ вычислю среднюю молекулярную теплостоемкость между $+22^\circ$ и 0° при постоянномъ давленіи. Ее можно въ общемъ видѣ выразить такимъ образомъ:

$$\text{Мол. тепл.} = 4C_{3100} + 2C_{1400} + 4C_{850} + 2C_{100} + A,$$

гдѣ индексы при C (среднихъ атомныхъ теплостоемкостяхъ при постоянномъ объемѣ) обозначаютъ величины $\beta\nu'$ для различныхъ родовъ атомовъ, входящихъ въ молекулу даннаго соединенія, и A — теплоту граммъ-молекулы, эквивалентную работѣ противъ внутреннихъ силъ сдѣленія и пр.

$$T_1 = 273 + 22 = 295; T_2 = 273.$$

$$4C_{3100} = \frac{4}{22} \left[f\left(\frac{3100}{295}\right) \times 295 - f\left(\frac{3100}{273}\right) \times 273 \right] = \frac{4}{22} \left[0,0823^1) \times 295 - 16,00^2) \right] = 1,506$$

$$2C_{1400} = \frac{2}{22} \left[f\left(\frac{1400}{295}\right) \times 295 - f\left(\frac{1400}{273}\right) \times 273 \right] = \frac{2}{22} \left[0,851^1) \times 295 - 198,7^2) \right] = 4,754$$

$$4C_{850} = \frac{4}{22} \left[f\left(\frac{850}{295}\right) \times 295 - f\left(\frac{850}{273}\right) \times 273 \right] = \frac{4}{22} \left[1,841^1) \times 295 - 455,6^2) \right] = 15,902$$

$$2C_{100} = \frac{2}{22} \left[f\left(\frac{100}{295}\right) \times 295 - f\left(\frac{100}{273}\right) \times 273 \right] = \frac{2}{22} \left[5,234^1) \times 295 - 1414,2^2) \right] = 11,784$$

1) Ср. таблицы Поллитцера, 1. с. 166 и 167.

2) Это число получается изъ $f\left(\frac{\beta\nu'}{T_2}\right) \times T_2$ и остается постояннымъ при всѣхъ вычисленияхъ при данномъ значеніи $\beta\nu'$.

$$A = 0,4 \times \frac{0,0001}{22} (295^{5/2} - 273^{5/2}) = 0,476$$

Отсюда для $C_6H_4J_2$ средняя молекулярная теплостоемкость между $+22^\circ$ и 0° при постоянномъ давленіи: $4C_{3100} + 2C_{1400} + 4C_{850} + 2C_{100} + A = 34,42$.

Опытнымъ путемъ средняя теплостоемкость между $+21,5^\circ$ и $+0,9^\circ$ была найдена мною равной 0,10396, и перечисленіе, произведенное по форм. (78), для C_0^{+22} даетъ:

$$C_0^{+22} = 0,10396 + 0,0001332^2) (22 - 21,5 - 0,9) = 0,1039,$$

откуда средняя молекулярная теплостоемкость при постоянномъ давленіи между $+22^\circ$ и 0° , найденная опытомъ, получается равной 34,27. Разность между наблюдаемой и вычисленной молекулярными теплостоемкостями составляетъ 0,4%.

Въ таблицѣ на слѣдующей страницѣ мы найдемъ подѣ t_1/t_2 промежутки температуръ, для которыхъ были сдѣланы наблюденія теплостоемкости, подѣ C набл. и C выч. — наблюдаемыя [перечисленныя по форм. (78)] и вычисленныя по форм. (71) среднія молекулярныя теплостоемкости при постоянномъ давленіи и подѣ Δ — разности между C набл. и C выч. въ % наблюдаемыхъ теплостоемкостей.

Изъ табл. XCIV видно, что теплостоемкости, вычисленныя съ помощью приведенныхъ значеній $\beta\nu'$, въ общемъ довольно удовлетворительно согласуются съ наблюдаемыми; только въ случаѣ бромидбензоловъ разности Δ слѣдуетъ считать слишкомъ значительными³⁾. Если къ даннымъ вычислениямъ примѣнить способъ наименьшихъ квадратовъ, то, весьма вѣроятно, согласованіе еще улучшится, но такъ какъ здѣсь нужно рѣшить 24 уравненія съ 7 неизвестными, то такое рѣшеніе отниметъ слишкомъ много времени и, все-таки, явится преждевременнымъ, такъ какъ еще не могли быть сдѣланы очень важныя опыты опредѣленія теплостоемкостей при весьма низкихъ температурахъ. Удовлетворительнымъ согласованіемъ наблюдений съ вычислениями нѣсколько оправдывается также предположеніе, которое мы сдѣлали ради упрощенія вычислений, а именно, что значеніе $\beta\nu'$ для углерода, связаннаго съ галоидомъ, остается постояннымъ, не взирая на различіе галоидныхъ атомовъ. Далѣе видно, что при вычисленияхъ теплостоемкостей химически весьма близкихъ соединеній для a въ форм. (71) можно положить одно и то же число, почему можно заключить, что работа, совершаемая вслѣдствіе расширенія противъ силъ сдѣленія, одинакова для граммъ-молекулы изслѣдованныхъ веществъ.

Вообще же нужно подчеркнуть, что выведенныя значенія $\beta\nu'$, какъ мною было упомянуто и раньше⁴⁾, собственно отнюдь не являются окончательными, а могутъ измѣняться въ зависимости отъ того фактическаго матеріала, который могутъ представить будущія изслѣдованія теплостоемкостей другихъ

1) Это число получается изъ $T_2^{5/2}$, равно $1231,5 \times 10^3$ и повторяется при всѣхъ вычисленияхъ.

2) Изъ формулы для средней теплостоемкости твердыхъ диодбензоловъ.

3) Съ помощью таблицъ Поллитцера вычисления можно производить съ точностью до 0,1—0,2%.

4) Ср. Прот. Общ. Ест. при И. Ю. У. XXIII, 207 и 208 (1915).

t_1/t_2	$C_6H_4J_2$			C_6H_4BrJ			$C_6H_4Br_2$			C_6H_4ClBr			$C_6H_4Cl_2$		
	C набл.	C выч.	Δ в %	C набл.	C выч.	Δ в %	C набл.	C выч.	Δ в %	C набл.	C выч.	Δ в %	C набл.	C выч.	Δ в %
+127/0	38,79	38,50	+0,8												
+99/0	37,51	37,48	+0,1												
+86/0				36,77	36,86	-0,2	36,35	36,39	-0,1	35,66	35,57	+0,3	34,90	34,84	+0,2
+78/0															
+63/0	36,42	36,10	+0,9	35,67	35,95	-0,8	35,76	35,79	-0,1	35,66	35,57	+0,3	34,90	34,84	+0,2
+50/0															
+33/0	34,57	34,92	-1,0	34,23	34,70	-1,4	34,28	34,48	-0,6	34,34	34,27	+0,2			
+22/0	34,27	34,42	-0,4												
-35/0	31,67	31,85	-0,6	31,23	31,62	-1,2	31,56	31,39	+0,5	31,11	31,07	+0,1	30,80	30,76	+0,1
-78/0	29,84	29,72	+0,4	29,47	29,43	+0,1	29,30	29,14	+0,5	28,90	28,78	+0,4	28,30	28,42	-0,4

$\beta\nu'_C = 3100$ и 1400 ; $\beta\nu'_H = 850$; $\beta\nu'_{Cl} = 365$; $\beta\nu'_{Br} = 250$; $\beta\nu'_J = 100$; $\alpha = 0,0001$.

Т а б л и ц а XCIV.

органических веществ (производных бензола) и даже продолжение исследований с моими веществами при очень низких температурах, являющееся в высокой степени желательным. Настоящая работа пока является лишь попыткой с помощью одной из новейших формул теоретически обработать мои опытные данные, причем я исхожу из представления о как бы свободно колеблющихся атомах, а не — о колебаниях пространственных решеток.

Хотя последнее представление, несомненно, верно и было исключительно развито в самое последнее время (см. Борн и Карман, Тирринг I. с.), но оно трудно применимо, особенно в случае многоатомных, анизотропных органических веществ. Когда же достаточно будет разработана теория колебаний пространственных решеток, понимание которой требует очень отвлеченного мышления, то, вероятно, придется считаться только с формулами для теплоемкости, выведенными на основании этого представления. Но мне кажется, что до этого пройдет еще не мало времени, между тем как в нынешнее время изучение теплоемкостей органических веществ на более рациональных основаниях является прямой необходимостью, так как те чисто эмпирические значения для атомных теплоемкостей элементов, входящих в состав органических соединений, которые дал Копп и которыми до сего времени приходится пользоваться, являются совершенно недостаточными для более точного знания теплоемкостей. Более же широкое развитие изучения теплоемкостей органических веществ в том направлении, в котором оно мною начато, может нам дать значения $\beta\nu'$ для атомов наиболее важных в органической химии элементов в различных их связях друг с другом¹⁾.

Несколько те значения $\beta\nu'$, которые были найдены выше для C и H, дают удовлетворительные результаты и при применении форм. (71) к вычислению теплоемкости другого соединения, чем исследованная мною, показывает сравнение найденных А. Д. Богоявленским²⁾ средних теплоемкостей твердого бензола с вычисленными по форм. (71) при $\beta\nu' = 850$ для H, $\beta\nu' = 3100$ для C и $\alpha = 0,0001$.

Средняя молекулярная теплоемкость бензола при постоянном давлении = $= 6C_{3100} + 6C_{850} + A$.

При $T_1 = 273^\circ - 82^\circ = 191^\circ$ и $T_2 = 273^\circ - 17^\circ = 256^\circ$:

$$6C_{3100} = 0,72; 6C_{850} = 19,22; A = 0,33,$$

и средняя молекулярная теплоемкость бензола = 20,3, между тем как Богоявленским для того же промежутка температур (-82° и -17°) было найдено 20,4.

Далее, при $T_1 = 273,1^\circ - 44,5 = 228,6^\circ$ и $T_2 = 273,1^\circ - 13,2^\circ = 259,9^\circ$:

$$6C_{3100} = 0,80; 6C_{850} = 21,13; A = 0,38,$$

и средняя молекулярная теплоемкость бензола = 22,3, тогда как Богоявленский для того же промежутка температур ($-44,5^\circ$ и $-13,2^\circ$) нашел 22,9.

1) Ср. Прот. Общ. Ест. при И. Ю. У. XXIII, 208 (1915).

2) Труды Общ. Ест. при И. Ю. У. XIII, 20 (1904).

Къ этому слѣдуетъ прибавить, что по Богоявленскому теплоемкость бензола съ приближеніемъ къ точкѣ плавленія возрастаетъ слишкомъ быстро, каковое явленіе онъ приписываетъ присутствію незначительныхъ количествъ весьма трудно удалимыхъ примѣсей. Согласно съ этимъ измѣняются и разности между вычисленными мною и наблюдаемыми А. Д. Богоявленскимъ значеніями теплоемкости, такъ что можно говорить о довольно хорошемъ совпаденіи.

Однако, теплоемкость бензола была изслѣдована Нернстомъ¹⁾ и при очень низкихъ температурахъ, и тутъ оказывается, что теплоемкости, вычисленныя по форм. (70) съ найденными мною значеніями $\beta\nu'$, очень сильно расходятся съ опытными данными: напр., при 24° абсол. истинная мол. теплоемкость по опытному даннымъ Нернста равна еще 2,64, а по форм. (70) она должна равняться уже почти 0, изъ чего нужно вывести то заключеніе, что съ моими значеніями $\beta\nu'$ экстраполяція до очень низкихъ температуръ пока не допустима, и непременно еще должны быть сдѣланы опредѣленія теплоемкостей при очень низкихъ температурахъ. При этомъ найденныя мною значенія $\beta\nu'$ могутъ служить приближенными значеніями для нахождения новыхъ значеній $\beta\nu'$, дающихъ вѣрныя теплоемкости и при весьма низкихъ температурахъ.

На основаніи своихъ наблюдений и одного значенія средней теплоемкости (между -20° и 0°), даннаго А. Д. Богоявленскимъ (l. c.), которое, впрочемъ, явно преувеличено вслѣдствіе того, что температуры были слишкомъ близки къ точкѣ плавленія, Нернстъ (l. c.) вывелъ слѣдующую формулу для истинной молекулярной теплоемкости бензола при постоянномъ давленіи:

$$\frac{1}{12} MW = \frac{1}{6} F(155) + \frac{5}{6} F(1640), \text{ гдѣ } MW \text{ обозначаетъ молекулярную теплоемкость.}$$

Вычисленныя по этой формулѣ значенія теплоемкости бензола хорошо согласуются съ наблюдаемыми Нернстомъ, а также съ явно преувеличенными значеніемъ теплоемкости, найденнымъ А. Д. Богоявленскимъ, но эта формула можетъ считаться только чисто интерполяціонной. Прежде всего мы въ ней не находимъ того члена, который выражаетъ собою теплоту вслѣдствіе работы противъ силъ сдѣленія, а затѣмъ согласно этой формулѣ въ молекулѣ бензола число колебаній двухъ атомовъ изъ двѣнадцати иное, нежели десяти другихъ. Изъ послѣдняго видно, что едва ли можно воспользоваться данными Нернстомъ значеніями $\beta\nu'$ для вычисления теплоемкостей другихъ органическихъ веществъ, напр., изслѣдованныхъ мною, пока мы будемъ придерживаться того взгляда, что каждому атому въ соединеніи присуще опредѣленное число колебаній въ зависимости отъ рода его связи съ другими атомами. Если же исходить изъ представленія о колебаніяхъ пространственныхъ рѣшетокъ, то, быть можетъ, формула для теплоемкости бензола Нернста, выведенная имъ впрочемъ до примѣненія этого представленія къ теоріи теплоемкости, и окажетъ пользу при дальнѣйшемъ изслѣдованіи теплоемкостей кристаллическихъ органическихъ веществъ.

1) W. Nernst, Annalen d. Phys. 36, 430 (1911).

Едва ли можно предположить, что несогласованіе опытныхъ данныхъ Нернста съ моими вычислениями зависитъ отъ новой модификаціи бензола, могущей появиться при низкихъ температурахъ: величину теплоемкости такой модификаціи нужно ожидать не больше, а меньше той, которая присуща модификаціи, постоянной при болѣе высокихъ температурахъ¹⁾, какъ это и было найдено Вигандомъ²⁾ и Брѣнстѣдомъ³⁾ для модификацій различныхъ элементовъ и солей и мною въ данной работѣ сдѣлано вѣроятнымъ для модификацій $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$.

Впрочемъ, существованіе веществъ въ нѣсколькихъ модификаціяхъ можетъ служить сильной помѣхой при установленіи величины значеній $\beta\nu'$ для атомовъ въ молекулахъ органическихъ соединений; такъ, напр., хотя величина средней теплоемкости α -модификаціи $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$ и не могла быть мною точно опредѣлена, но, вѣроятно, она не можетъ быть выражена выведенными мною значеніями $\beta\nu'$, такъ какъ приблизительно найденная теплоемкость α -модификаціи указываетъ на довольно значительное уменьшеніе ея величины противъ той у другой модификаціи⁴⁾. Точному опредѣленію значеній теплоемкости α -модификаціи и выводу изъ нихъ, быть можетъ, другихъ $\beta\nu'$, мѣшало то, что обѣ модификаціи появлялись всегда вмѣстѣ, какъ явствуетъ, напр., изъ опредѣленій теплоты плавленія. Затѣмъ мѣшало еще то, что съ одной лишь жидкой угольной кислотой нельзя было сдѣлать наблюдений въ достаточно широкихъ предѣлахъ температуръ.

Кромѣ $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$ еще для двухъ изслѣдованныхъ мною веществъ, $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ и $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$, имѣются указанія на существованіе ихъ въ модификаціяхъ; именно, Бекъ и Эббингаусъ⁵⁾ нашли температуры превращенія для $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ при $+39,5^\circ$ и для $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ при $+8,5^\circ$, причемъ модификаціи этихъ соединений энантиотропны. Хотя ихъ способъ наблюденія нѣсколько простъ и мнѣ по методу охлажденія не удалось замѣтить явныхъ остановокъ температуръ, но въ существованіи для данныхъ веществъ температуръ превращенія врядъ ли можно сомнѣваться. Несмотря на это, теплоемкости обѣихъ веществъ могутъ быть хорошо выражены съ помощью выведенныхъ мною значеній $\beta\nu'$, какъ выше, такъ и ниже температуръ превращенія, откуда слѣдуетъ, что не только теплоемкости этихъ энантиотропныхъ модификацій рѣзко не различаются, но и теплоты превращенія ихъ незначительны. Для названныхъ веществъ были бы, конечно, весьма желательны точные калориметрическіе опыты, поставленные съ специальною цѣлью выяснить величину теплоты превращенія, если такое превращеніе дѣйствительно существуетъ, но для атомовъ C, H, Cl и Br едва ли много измѣнились бы величины значеній $\beta\nu'$, такъ какъ онѣ выведены не только

1) Cp. J. H. van't Hoff, Boltzmann-Festschr., 233 (1904).

2) A. Wigand, Annalen d. Phys. (4) 22, 64 (1907).

3) J. Brönsted, Zeit. f. Elektrochem. 18, 716 (1912).

4) Вообще при обзорѣ немногочисленныхъ литературныхъ данныхъ видно, что теплоемкости модификацій отличаются другъ отъ друга иногда значительно [напр., молекулярныя теплоемкости модификацій олова равны 6,408 (бѣлой модификаціи) и 5,908 (сѣрой модификаціи)], а иногда мало [напр., молекулярныя теплоемкости модификацій арагонита и известкового шпата равны 19,07 и 18,89]. См. J. Brönsted, l. c.

5) K. Beck u. K. Ebbinghaus, Ber. 39, 3870 (1907).

изъ наблюдений теплоемкостей n -C₆H₄Br и n -C₆H₄Cl₂, но также o - и n -C₆H₄BrJ, n -C₆H₄ClBr и n -, o - и m -C₆H₄J₂. — Впрочемъ, имѣются нѣкоторые признаки также для диморфизма n -C₆H₄J₂ и для существованія точки превращенія около $+60^\circ$, такъ какъ изъ моихъ опредѣленій средней теплоемкости n -C₆H₄J₂ какъ бы слѣдуетъ, что около $+60^\circ$ теплоемкость найдена нѣсколько преувеличенной, что могло произойти оттого, что въ этомъ случаѣ прибавляется незначительная теплота превращенія. Однако, кривая плавленія n -C₆H₄J₂, опредѣленная Н. Н. Нагорновымъ¹⁾, не даетъ намека на существованіе двухъ модификацій n -C₆H₄J₂. Во всякомъ случаѣ, величины значеній $\beta\nu'$, какъ слѣдуетъ изъ табл. XCIV, могутъ только очень мало измѣниться въ связи съ возможнымъ существованіемъ точки превращенія для n -C₆H₄J₂.

Въ большемъ или меньшемъ измѣненіи кристаллографической структуры при превращеніяхъ, вѣроятно, нужно искать причину того, что теплоемкости модификацій въ нѣкоторыхъ случаяхъ болѣе отличаются другъ отъ друга, нежели въ иныхъ, какъ, напр., теплоемкости модификацій o -C₆H₄BrJ съ одной и модификацій n -C₆H₄Cl₂ и n -C₆H₄Br₂ съ другой стороны. Поэтому можно ожидать, что примѣненіе къ ученію о теплоемкости представленія о колебаніяхъ пространственныхъ рѣшетокъ дастъ намъ со временемъ хорошіе результаты.

Но пока, мнѣ кажется, и разработка дальнѣйшаго опытнаго матеріала въ начатомъ направленіи не можетъ не давать цѣнныхъ указаній для весьма желательнаго вычисленія теплоемкостей твердыхъ кристаллическихъ органическихъ веществъ при помощи небольшого числа константъ.

Главнѣйшіе результаты.

- 1) Подробно изученъ мѣдный калориметръ, предложенный Нернстомъ и его сотрудниками.
- 2) Для ряда дигалоидобензоловъ опредѣлены температуры кристаллизаціи и кипѣнія подъ уменьшеннымъ давленіемъ, коэффициенты свѣтопреломленія, удѣльные вѣса и молекулярныя рефракціи.
- 3) Найдено существованіе o -C₆H₄BrJ въ двухъ модификаціяхъ.
- 4) Теплоемкости изомеровъ дигалоидобензоловъ въ жидкомъ состояніи практически можно считать равными, и точно также ихъ можно считать равными для изомеровъ въ твердомъ состояніи.
- 5) Вычислены критическіе температуры и объемы дигалоидобензоловъ (критическій объемъ C₆H₄Cl₂ приравненъ единицѣ).
- 6) По правилу Лонгинеску дигалоиды оказываются неассоціированными. По правилу Вальдена это явствуетъ только для параизомеровъ.
- 7) Выведена общая формула для вычисленія теплоемкостей химически

1) Ж. Р. Х. О. 42, 1161 (1910).

близкихъ веществъ въ жидкомъ состояніи, и указана формула для вычисленія теплоемкостей изслѣдованныхъ дигалоидобензоловъ.

8) Найдены нѣкоторыя правильности для теплотъ плавленія дигалоидобензоловъ. Вычислены значенія φ , и благодаря найденнымъ для нихъ правильностямъ возможно вычисленіе теплотъ плавленія неизслѣдованныхъ еще дигалоидобензоловъ.

9) Изъ найденныхъ φ вычислены процентный составъ и температура плавленія эвтектической смѣси въ бинарной системѣ: n -C₆H₄J₂ — n -C₆H₄Cl₂.

10) На основаніи тепловой теоремы Нернста для нѣкоторыхъ случаевъ вычислена максимальная работа при кристаллизаціи расплава.

11) Для ряда дигалоидобензоловъ вычисленіемъ найдены $\Delta\nu$ при плавленіи.

12) Для дигалоидобензоловъ въ жидкомъ состояніи $\frac{dc}{dt}$ меньше, нежели въ твердомъ.

13) Подтверждено, что у чистыхъ веществъ теплоемкость измѣняется равномерно съ температурою до точки плавленія.

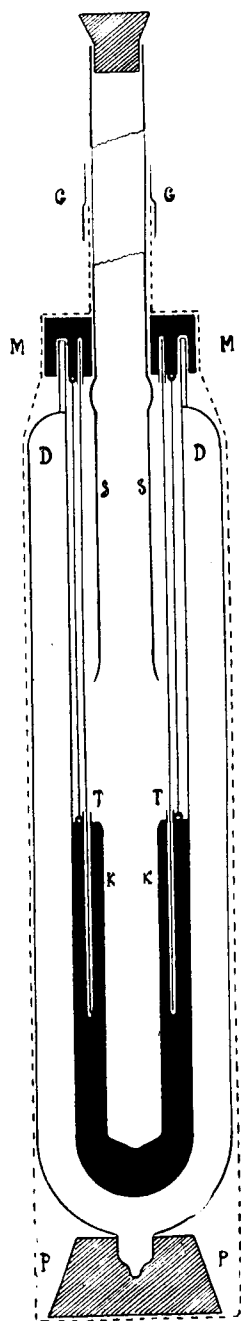
14) Вычислены значенія $\beta\nu'$ для атомовъ C, H, Cl, Br и J (въ дигалоидобензолахъ) и, далѣе, значеніе a въ формулѣ для теплоемкости, выведенной Нернстомъ и Линдеманомъ. — При не очень низкихъ температурахъ значенія теплоемкости бензола вычислены удовлетворительно съ помощью найденныхъ $\beta\nu'$ и a , но съ ними недопустима экстраполяція до очень низкихъ температуръ по формулѣ Н. и Л.

Въ заключеніе позволю себѣ выразить глубокую благодарность проф. А. Д. Богоявленскому за проявленный имъ большой интересъ къ моей работѣ.

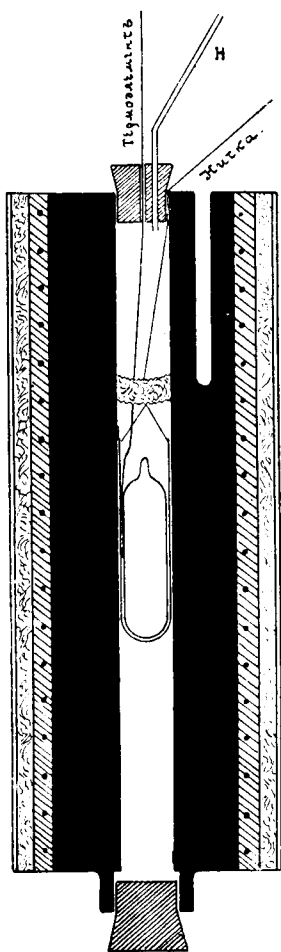
14) Pour les atomes de C, H, Cl, Br et J (dans les dihalogénobenzènes) on a calculé les valeurs de $\beta\nu'$, de même que la valeur pour a qui se trouvent dans la formule des chaleurs spécifiques, posée par Nernst et Lindemann. — Au moyen de ces valeurs de $\beta\nu'$ et de a on a pu calculer d'une manière assez suffisante celles de la chaleur spécifique du benzène pour des températures n'étant pas trop basses; mais l'extrapolation à des températures très basses au moyen des mêmes valeurs est admissible.

Résultats principaux.

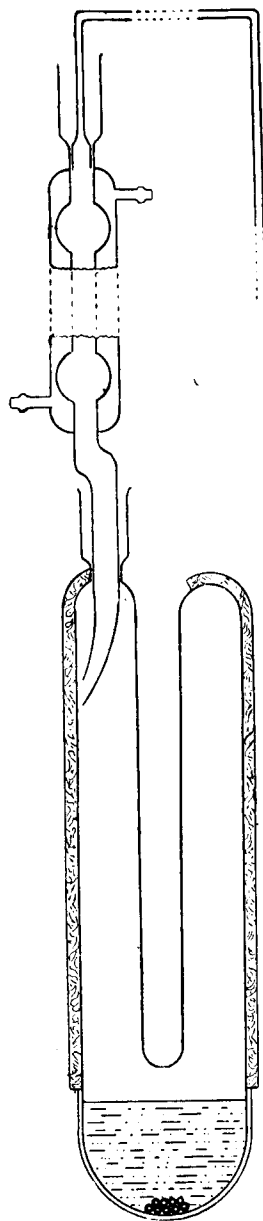
- 1) Le calorimètre de cuivre, proposé par Nernst et ses collaborateurs, a été étudié en détail.
- 2) Pour une série de dihalogénobenzènes les points de fusion et d'ébullition sous une pression diminuée ont été déterminés; il en a été fait de même pour des indices de réfraction, des densités et des réfractions moléculaires.
- 3) Il a été trouvé que le *o*-C₆H₄BrJ existe, ayant deux modifications.
- 4) Il a été trouvé que pratiquement les chaleurs spécifiques des dihalogénobenzènes isomériques en état liquide ou même en état solide sont chaque fois à considérer égales.
- 5) On a calculé les températures critiques des dihalogénobenzènes, de même que leurs volumes critiques (le volume critique de C₆H₄Cl₂ ayant été pris pour unité).
- 6) D'après la règle de Longinescu les dihalogénobenzènes ne sont pas associés. D'après la règle de Walden cela ne se rapporte qu'aux para-isomères.
- 7) Une formule générale pour les chaleurs spécifiques des substances bien semblables en état liquide a été déduite et on a désigné une formule pour calculer les chaleurs spécifiques des dihalogénobenzènes déjà explorés.
- 8) On a découvert quelques régularités concernant les chaleurs de la fusion des dihalogénobenzènes. On a calculé les valeurs de φ , et grâce aux régularités trouvées pour elles, il est possible dorénavant de calculer les chaleurs de la fusion des dihalogénobenzènes jusqu'à présent non explorés.
- 9) Se basant sur les données reçues pour φ , on a calculé la concentration et la température de la fusion du mélange eutectique du système binaire *p*-C₆H₄J₂, *p*-C₆H₄Cl₂.
- 10) En adaptant le théorème calorique de Nernst, on a pu calculer le travail maximum pour la cristallisation de quelques dihalogénobenzènes fondus.
- 11) Par calcul on a pu trouver Δv de la fusion pour une série de dihalogénobenzènes.
- 12) Il a été constaté que pour les dihalogénobenzènes en état liquide le $\frac{dc}{dt}$ est plus petit que pour ceux qui sont en état solide.
- 13) Il a été constaté de nouveau que la chaleur spécifique des substances pures jusqu'au point de leur fusion augmente continûment.



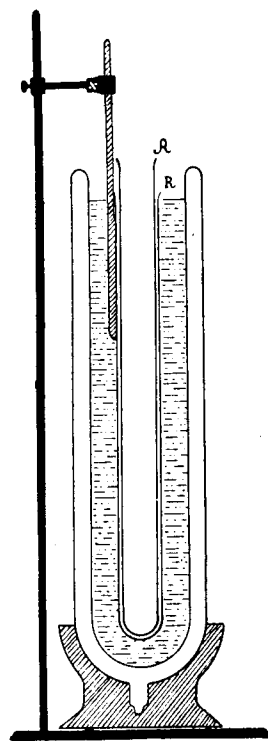
Фиг. 1.



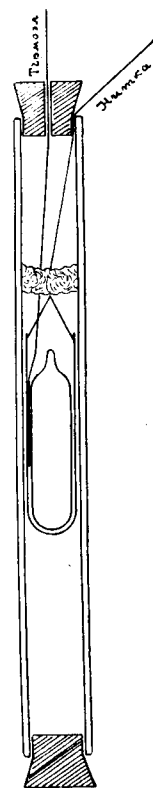
Фиг. 2.



Фиг. 3.



Фиг. 4.



Фиг. 5.