

Est. B-2565

Вліяніе давленія  
на  
**кривыя плавленія бинарныхъ смѣсей**

съ полной несмѣшиваемостью въ кристаллическомъ состояніи.

Съ 70 рисунками въ текстѣ.

**Н. В. Култашевъ,**

Приватъ-доцентъ Императорскаго Юрьевскаго Университета.

Отдѣльный оттискъ изъ „Трудовъ Общества Естествоиспытателей при Императорскомъ Юрьевскомъ Университетѣ“. XXII.



Юрьевъ.  
Типографія К. Маттисена.  
1915.

Вліяніе давленія  
на  
кривыя плавленія бинарныхъ смѣсей

съ полной несмѣшиваемостью въ кристаллическомъ состояніи.

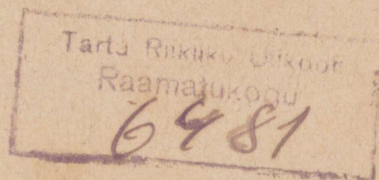
Съ 70 рисунками въ текстѣ.

**Н. В. Култашевъ,**

Привать-доцентъ Императорскаго Юрьевскаго Университета.

RAAMATUKOOGU  
TARTU ÜIKOOL

Отдѣльный оттискъ изъ „Трудовъ Общества Естественныхъ Испытателей при Императорскомъ Юрьевскомъ Университетѣ“. XXII.



Юрьевъ.  
Типографія К. Маттисена.  
1915.

## Оглавление.

---

	стр.
Предисловіе . . . . .	1
Глава I: Литература вопроса . . . . .	3
Глава II: Описаніе аппарата и его изслѣдованіе . . . . .	9
Глава III: Изслѣдованіе чистыхъ веществъ . . . . .	28
Глава IV: Бинарныя системы . . . . .	51
Глава V: Система нафталинъ и п.-толуидинъ . . . . .	69
Глава VI: Система уретанъ и нафталинъ . . . . .	95
Глава VII: Вліяніе давленія на концентрацію эвтектики . . . . .	109
Глава VIII. . . . .	125
Résultats . . . . .	131

---

## Предисловіе.

---

Настоящее изслѣдованіе начато въ 1910 году. Первое сообщеніе о немъ было сдѣлано въ Обществѣ Естествоиспытателей при ИМПЕРАТОРСКОМЪ Юрьевскомъ Университетѣ въ 1911 г. Затѣмъ были доложены результаты части изслѣдованія на II Менделѣевскомъ Съѣздѣ въ 1911 г. и окончательные результаты — въ Обществѣ Естествоиспытателей при Юрьевскомъ Университетѣ въ 1914 г.

Такой долгій срокъ этой работы вызванъ во первыхъ тѣмъ обстоятельствомъ, что выработка всякаго новаго метода требуетъ всегда много времени, а тѣмъ болѣе метода, основаннаго на примѣненіи новаго аппарата. Во вторыхъ въ теченіи работы пришлось сталкиваться со многими затрудненіями, чисто механическими: при высокихъ давленіяхъ три цилиндра — главная часть аппарата — разорвало; одинъ изъ нихъ совершенно отработался; замѣна ихъ новыми отняла очень много времени.

Изслѣдованіе это мной предпринято было потому, что по вопросу этому почти ничего не было сдѣлано ни экспериментально, ни теоретически. Опытныхъ изслѣдованій до моей работы имѣлось всего двѣ, да и въ нихъ интересующій насъ вопросъ затрагивался лишь вскользь; во время моей работы появилось еще одна статья, но и въ ней нѣтъ полного изслѣдованія затронутаго вопроса, такъ что изслѣдованіе полной бинарной системы является впервые. Теоретическихъ изслѣдованій этого вопроса было столько же, т. е. очень мало.

Въ моемъ изслѣдованіи я главнымъ образомъ пытался рѣшить поставленный вопросъ экспериментально, поэтому на теоретическую сторону его я обращаю меньшее вниманіе и касаюсь ея по столько, по сколько она нужна для рѣшенія того или другого вопроса, поставленнаго при опытной работѣ.

Обществу Естествоиспытателей при ИМПЕРАТОРСКОМЪ Юрьевскомъ Университетѣ, взявшему на себя напечатаніе этой работы и ассигновавшему средства на печатаніе рисунковъ къ ней, выражаю свою искреннюю благодарность.

Юрьевъ, 27-го февр. 1915 г.

---

# Глава I.

## Литература вопроса.

Въ этой главѣ я привожу результаты экспериментальныхъ работъ по изслѣдуемому вопросу; теоретическія работы цитируются мной въ главѣ четвертой, гдѣ я разбираю поверхности плавленія бинарныхъ системъ. Нѣкоторыя части работъ, приводимыхъ въ этой главѣ, выдѣлены мной и цитируются въ седьмой главѣ, для того чтобы не раздѣлять разсмотрѣнія разбираемаго въ ней вопроса о вліяніи давленія на концентрацію эвтектики.

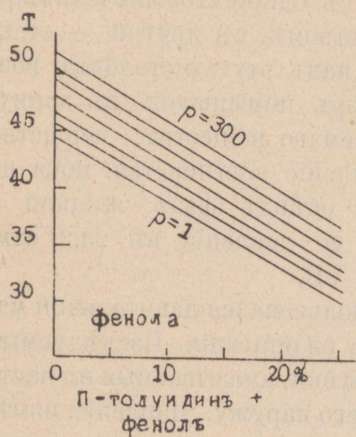
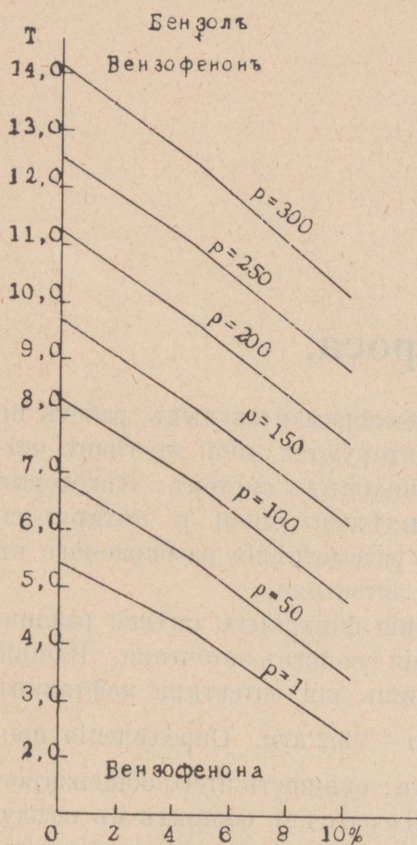
М. Roloff<sup>1)</sup> изслѣдовалъ кривыя плавленія бинарныхъ смѣсей различныхъ органическихъ веществъ съ цѣлью выясненія свойствъ эвтектики. Вліяніе давленія на точку плавленія, имъ опредѣлено лишь для эвтектики нафталинъ (30,1% вѣс.) и дифениламинъ (69,9%);  $\frac{\Delta p}{\Delta t}$  найдено = 33,2 атм. Опредѣленія производились имъ въ манокріометрѣ Де-Виссера; сущность этого общеизвѣстнаго прибора (см. напр. Теоретическую химію Нернста) состоитъ въ слѣдующемъ: сосудъ, наполненный веществомъ, закрытъ съ одной стороны капиллярной трубкой съ закристаллизованнымъ въ ней веществомъ, съ другой — стеклянной капиллярной трубкой, въ которой находится надъ ртутью столбикъ воздуха. Трубка эта представляетъ манометръ. Приборъ помѣщаютъ въ ванну, температура которой выше точки плавленія изслѣдуемаго вещества; вещество начинаетъ плавиться, вслѣдствіе его расширенія давленіе повышается, пока не достигнетъ величины, соотвѣтствующей равновѣсію обѣихъ фазъ, жидкой и твердой. Въ приборѣ опредѣленія производились до давленія въ 23,2 атм. Теоретическія вычисленія этого автора см. въ главѣ VII.

George A. Hulett<sup>2)</sup> въ своемъ изслѣдованіи пользовался давительной машиной Cailletet, обычнаго типа, почему я не привожу ея описанія. Изслѣдуемая вещества онъ помѣщалъ въ капиллярныя стеклянныя трубки, вмазываемыя въ часть прибора, передающую давленія, и выдававшіяся изъ него наружу. Давленіе, измѣряемое манометромъ Бурдона, держалось постояннымъ, мѣнялась температура ванны, въ которой была помѣщена трубка съ веществомъ; отмѣчалась темпера-

1) M. Roloff, Zeitschr. f. phys. Ch. XVII, 340, 1895.

2) George A. Hulett, Zeitschr. f. phys. Chemie XXVIII, 629, 1899.

тура, при которой начиналось плавление вещества въ трубкѣ, затѣмъ давленіе повышалось; снова при постоянномъ давленіи повышалась температура и отмѣчалась точка плавленія и т. д. Hulett'a интересовалъ вопросъ, существуетъ ли постепенный переходъ изъ жидкой фазы въ твердую; доказать существованіе его онъ думалъ по уменьшенію теплоты плавленія въ зависимости отъ давленія. Такъ какъ экспериментально непосредственно опредѣлить теплоту плавленія при различныхъ давленіяхъ крайне трудно, то Hulett применилъ другой способъ: онъ опредѣлялъ пониженіе точки плавленія какого-либо вещества вслѣдствіи прибавки небольшихъ количествъ другого; опредѣливъ эти депрессіи для различныхъ давленій, онъ вычислялъ уже по формулѣ Van't Hoff'a соответствующія теплоты плавленія. Изъ опытовъ Hulett'a мы можемъ получить нѣкоторыя данныя и по интересующему насъ вопросу.



Фиг. 1.

Hulett изслѣдовалъ растворы:

I) 3,7% фенола,	96,3 п-толуидина
7,0% „	93,0 „
25,0% „	75,0 „
II) 6,0% тимола,	94,0 „
III) 4,77% бензофенона,	95,23 бензола
10,23% „	89,77 „
IV) 8,3% камфоры,	91,7 „
V) 6,15% нафталина,	93,85 „
VI) 2,0% нафталина,	98,0 камфоры.

Во всѣхъ случаяхъ предѣльнымъ давленіемъ было 300 атм. Кромѣ этихъ опредѣленій Hulett аналогичнымъ же образомъ опредѣлилъ зависимость теплоты перехода отъ давленія для жидкихъ кристалловъ.

Изъ данныхъ Hulett'a мной построены кривыя, приведенныя на диаграммѣ 1, для I и III системъ, у которыхъ опредѣлены пониженія для нѣсколькихъ концентрацій. Каждая кривая соединяетъ точки плавленія разныхъ растворовъ для одного давленія и представляетъ такимъ образомъ изобару кривой растворенія или, что тоже, изобару верхней кривой плавленія бинарной смѣси (кривой начала кристаллизаціи). Какъ видно, кривыя эти идутъ не параллельно другъ другу, но сходясь, хотя и не много, при большихъ концентраціяхъ. Нижнія кривыя плавленія (кривыя начала плавленія или конца кристаллизаціи) не были опредѣлены, такъ какъ тогда (1899) теорія бинарныхъ смѣсей начинала

только разрабатываться. Результаты Hulett относительно теплоты плавления не привожу, такъ какъ этотъ вопросъ лежитъ въ сторонѣ отъ занимающей насъ темы.

Обѣ вышеприведенныя статьи затрагиваютъ изслѣдуемый нами вопросъ побочно, какъ средство для выясненія того или другого явленія. Работы, приводимыя ниже посвящены всецѣло данному вопросу; появились онѣ спустя долгое время послѣ упомянутыхъ работъ.

Н. А. Пушкинъ<sup>1)</sup> для опредѣленія кривыхъ плавленія бинарныхъ системъ и при высокихъ давленіяхъ примѣняетъ методъ опредѣленія кривыхъ охлажденія той или другой смѣси, методъ давно примѣнявшійся при обыкновенномъ давленіи. Давительная машина Г. А. Тамманна обычнымъ способомъ заряжается изслѣдуемымъ веществомъ, въ которое вводится спай термоэлемента, выводимаго затѣмъ изъ машины (изъ давательной камеры, бомбы ея) способомъ, примѣнявшимся Г. А. Тамманномъ. — Показанія термоэлемента записывались регистрирующимъ приборомъ Н. С. Курнакова и отсчитывались непосредственно.

Послѣ установки давленія, вещество расплавлялось, что достигалось измѣненіемъ температуры ванны, въ которой помѣщалась бомба машины, и затѣмъ переохлаждалось; послѣ этого начиналось наблюденіе кривой охлажденія. Такъ какъ при кристаллизаціи объемъ вещества уменьшался, что влекло за собой уменьшеніе давленія въ аппаратѣ, то во все время опыта подкручиваніемъ колеса въ аппаратѣ нагнеталась передаточная жидкость въ бомбу и манометръ, что непрерывно поддерживало давленіе на желаемой величинѣ.

При работѣ не со смѣсями, но съ чистыми веществами, для вызова кристаллизаціи переохлажденной и не кристаллизующейся жидкости давленіе повышалось значительно выше, чѣмъ соотвѣтствовало температурѣ, при которой находилось вещество. Какъ только кристаллизація начиналась, давленіе быстро опускалось до величины, при которой производилось опредѣленіе. При изученіи смѣсей способъ этотъ не примѣнялся, изъ опасенія измѣненія концентраціи смѣси вслѣдствіи перемѣны давленія.

Точность опредѣленій была слѣдующая: температура могла отчитываться съ точностью до  $0,03-0,05^{\circ}$ , (опредѣленія велись съ точностью до  $0,1^{\circ}$ ); давленія — до 5 кг. по манометру Бурдона, вѣвѣрка котораго не могла быть произведена.

Этимъ способомъ — пирометрическимъ, какъ его называетъ Н. А. Пушкинъ — были опредѣлены для нѣкоторыхъ бинарныхъ смѣсей  $T_1$  и  $T_2$ <sup>2)</sup> при разныхъ давленіяхъ (обычно достигавшихъ 3050 кг., при одномъ опредѣленіи — 4050); термическаго анализа ихъ не было произведено. Изслѣдованы были слѣдующія смѣси:

1) Эвтектика:  $\text{Na} + \text{Hg}$ ; кривая  $p, t$  для нея имѣетъ тотъ же видъ, что и соотвѣтствующія кривыя для чистыхъ веществъ: она съ увеличеніемъ давленія нѣсколько изгибается къ оси давленій; при всѣхъ изученныхъ давленіяхъ на кри-

1) Ж. Р. Х. О. XLIV, 244. (1912).

2) Какъ здѣсь такъ и вездѣ дальше  $T_1$  обозначаетъ температуры, относящіяся къ верхней кривой, (начала кристаллизаціи),  $T_2$  — къ нижней кривой (конца кристаллизаціи).

вой охлажденія этой смѣси отмѣчалась одна только остановка, что указываетъ на то, что составъ этой смѣси ни при одномъ давленіи не измѣнялся: во всѣхъ случаяхъ эвтектика оставалась эвтектикой.

2) Эвтектика: уретанъ (61 мол.%) + дифениламинъ (39 мол.); на кривыхъ охлажденія этой смѣси при всѣхъ давленіяхъ отъ 450 кг. и до 3050 кг. наблюдается двѣ остановки: первая, болѣе высокая представляетъ собой температуру начала кристаллизаціи, а вторая — температуру конца кристаллизаціи, эвтектическую. Такимъ образомъ, здѣсь при возрастаніи давленія составъ эвтектической смѣси измѣняется: смѣсь, которая при обыкновенномъ давленіи была эвтектикой, при повышеніи его становится смѣсью, лежащей по ту или другую сторону эвтектики; въ данномъ случаѣ эвтектика съ увеличеніемъ давленія смѣстилась при 2050 кг. на 34 мол. % въ сторону уретана, какъ это видно изъ графическаго построенія у Н. А. Пушина (стр. 255). Кривая  $p, t$  для эвтектики идетъ и въ этомъ случаѣ такъ же, какъ и при чистыхъ веществахъ; кривая  $p, T_1$  — идетъ также, только нѣсколько неравномѣрно.

3) Смѣсь: 85 мол. % уретана съ 15 мол. % дифениламина; такъ какъ смѣсь эта не эвтектическая, то кривая охлажденія этой смѣси при  $p = 1$  имѣетъ двѣ остановки, соответственно точкамъ  $T_1$  и  $T_2$ ; при высшихъ же давленіяхъ вслѣдствіи смѣщенія эвтектики по оси концентрацій, найдено, что изслѣдуемая смѣсь приближается по составу къ эвтектикѣ системы при данномъ давленіи находящейся, и слѣд. разстояніе между точками  $T_1$  и  $T_2$  дѣлается все меньше и меньше и при 1280 кг. дѣлается равнымъ нулю: смѣсь стала эвтектической. Въ этой системѣ эвтектика также смѣщается въ сторону уретана. Кривая  $p, t$  для эвтектики близка къ такой же кривой у предыдущей смѣси. Къ сожалѣнію, авторомъ, не получены точки  $T_1$  для давленій выше 1550 кг. вслѣдствіи переохлажденія или ошибочно поздняго начала регистраціи; въ виду того, что точки эти важны для выясненія хода кривыхъ верхнихъ, приходится пожалѣть, что авторъ не повторилъ этихъ наблюденій.

4) Эвтектика: уретанъ (61 мол. %) + пара-нитранизоль (39 мол. %). Изслѣдованіе этой смѣси приводитъ къ тѣмъ же результатамъ, что и въ предыдущихъ смѣсяхъ: кривая  $p, t$  эвтектики — обычнаго вида; концентрація эвтектики мѣняется съ давленіемъ въ смыслѣ увеличенія содержанія въ ней уретана, именно при 2050 кг. на 10 мол. % — величина, которую авторъ, какъ и въ предыдущемъ случаѣ, считаетъ скорѣе низкой, вслѣдствіе явленій переохлажденія.

Относительно этой смѣси имѣется какое то непонятное для меня недоразумѣніе: здѣсь, изслѣдуя эвтектическую смѣсь, Н. А. Пушинъ даетъ ея составъ, какъ указано выше, въ 61 мол. % уретана и 39 % нитранизола, приводя его нѣсколько разъ, такъ что о случайной ошибкѣ или опечаткѣ не можетъ быть рѣчи. Во второй своей статьѣ<sup>1)</sup> Н. А. Пушинъ, приводя свои изслѣдованія этой системы при обыкновенномъ давленіи, указываетъ на составъ эвтектики въ 36,5 мол. % нитранизола, что отвѣчаетъ, какъ указываетъ и самъ авторъ, изслѣдованіямъ и Mascarelli. Если смѣсь, съ которой авторъ

1) Н. А. Пушинъ, Ж. Р. Х. О. XLV, 743, (1913).

работалъ при высокихъ давленіяхъ, была не эвтектическая, то не удивительны тѣ выводы, къ которымъ онъ пришелъ: какъ увидимъ дальше въ главѣ VII для объясненія хода кривыхъ въ этомъ случаѣ незачѣмъ прибѣгать къ допущенію сдвига концентраціи эвтектики отъ давленія, такъ какъ кривыя вполне естественно расположатся и безъ этого допущенія.

Кромѣ приведенныхъ выше Н. А. Пушкинъ дѣлаетъ, также и на основаніи теоретическихъ соображеній, выводъ, что измѣненіе давленія влечетъ за собой измѣненіе состава эвтектической смѣси въ смыслѣ обогащенія ея тѣмъ изъ компонентовъ, у котораго производная  $\frac{dT}{dp}$  меньше (въ рассматриваемыхъ смѣсяхъ — уретаномъ).

Къ работѣ этой мы вернемся въ главѣ VII; здѣсь же отмѣтимъ только, что и въ этой работѣ, какъ и въ предыдущихъ, полного анализа хотя-бы одной какой-либо системы нѣтъ, почему на основаніи ея можно только судить о ходѣ эвтектической кривой; для разъясненія вопроса о вліяніи давленія на равновѣсіе въ бинарныхъ системахъ опредѣленій, сдѣланныхъ, кромѣ эвтектики, еще надъ одной смѣсью, — далеко не достаточно.

Авторъ къ сожалѣнію не указываетъ, на сколько его методъ примѣнимъ для термическаго анализа, безъ котораго познаніе діаграммы  $t, x$  для любого давленія врядъ-ли можетъ быть полнымъ; къ недостаткамъ метода необходимо причислить и то обстоятельство, что требуемое методомъ постоянство давленія (кривыя охлажденія изучаются при постоянномъ давленіи) достигается непрерывнымъ подвинчиваніемъ колеса пресси, а не устанавливается какимъ-либо способомъ стаціонарно. Вообще говоря, прессъ Г. А. Тамманна приспособленъ больше для работъ съ постоянной температурой, не давленіемъ.

Что касается самого „пирометрическаго метода“, то, какъ указываетъ и Н. А. Пушкинъ<sup>1)</sup>, онъ не представляетъ ничего новаго; онъ былъ примѣненъ (еще въ 1904 г.) Г. А. Тамманномъ<sup>2)</sup> для изслѣдованія кривыхъ плавленія Bi и Sn.

Jean Timmermans<sup>3)</sup>. Въ этой работѣ авторъ обсуждаетъ возможность примѣненія для изученія гетерогенныхъ равновѣсій, въ частности для изученія кривыхъ плавленія бинарныхъ системъ метода, предлагаемаго имъ и названнаго имъ пнезометрическимъ; этотъ методъ еще авторомъ не реализованъ и поэтому трудно сказать, на сколько онъ будетъ пригоденъ для данной цѣли и какія затрудненія встрѣтятся при его примѣненіи. Принципъ метода состоитъ въ слѣдующемъ: вещество заключено въ стальной цилиндръ, соединенный съ прессомъ, манометромъ и приспособленіемъ, позволяющимъ выпускать передаточную жидкость съ цѣлью пониженія давленія. Помѣстивъ вещество въ ванну съ постоянной температурой, устанавливаемъ нѣкоторое опредѣленное и высокое давленіе, затѣмъ уменьшаемъ давленіе, выпуская понемногу и непрерывно передаточную жидкость; при нѣкоторой величинѣ давленія,

1) Н. А. Пушкинъ, О примѣненіи пирометрическаго метода для изученія равновѣсій при большихъ давленіяхъ, Ж. Р. Х. О. XLIV, 113 (1912).

2) Zeit. anorg. Chem. 40, (1904) 54. См. также прекрасныя изслѣдованія Johnston und Adams, Zeit. f. anorg. Chem. 72, (1911) 11.

3) Bull. Acad. Belg. 1913, № 9—10, p. 810.

соответствующей данной температурѣ, вещество начнет плавиться, объем его расширяться; паденіе давленія въ это время вслѣдствіи этого замедлится и остановится: по этому скачку на кривой: давленіе — время опредѣляемъ искомое давленіе равновѣсія. Относительно метода можно а priori думать, что вѣроятно въ установкахъ давленій будутъ наблюдаться значительныя запаздыванія, во первыхъ благодаря присутствію въ аппаратѣ передаточной жидкости, во вторыхъ вслѣдствіи того, что давленіе устанавливается въ особенности на твердой фазѣ не мгновенно, но черезъ нѣкоторое время, болѣе или менѣе продолжительное.

Далѣе въ этой статьѣ авторъ разсматриваетъ различныя формы, которыя можетъ принимать кривая: давленіе — время въ отдѣльныхъ случаяхъ, именно: плавленіе чистаго вещества съ  $\Delta v > 0$  и  $\Delta v < 0$ , полиморфизмъ, кристаллизація бинарныхъ смѣсей, имѣющихъ эвтектику, въ случаѣ  $\Delta v \geq 0$ , кристаллизація изоморфныхъ смѣсей, явленіе термодинамическаго запаздыванія (перегрѣванія и пересыщенія).

## Глава II.

### Описание аппарата и его исследование.

Для определения кривых плавления кристаллических веществ, а также и для определения других свойств веществ при высоких давлениях, как то кривых перехода одних модификаций в другие, растворимостей, применяются аппараты, обыкновенно основанные на следующем: давление производится на исследуемое вещество, помещенное в сосуд (бомбу, лабораторию) аппарата, посредством какой-либо передаточной жидкости, обычно вязкой (касторовое масло, глицерин), нагнетаемой в сосуд посредством пресса или какого-либо иного приспособления. Таковы машины, которые применяли Barus, Tammann, Cohen, Bridgman<sup>1)</sup> в их классических исследованиях, и которые отличаются друг от друга лишь различными конструктивными особенностями, позволявшими применять давления все в больших пределах, как напр. у Bridgman до 20,000 кг.

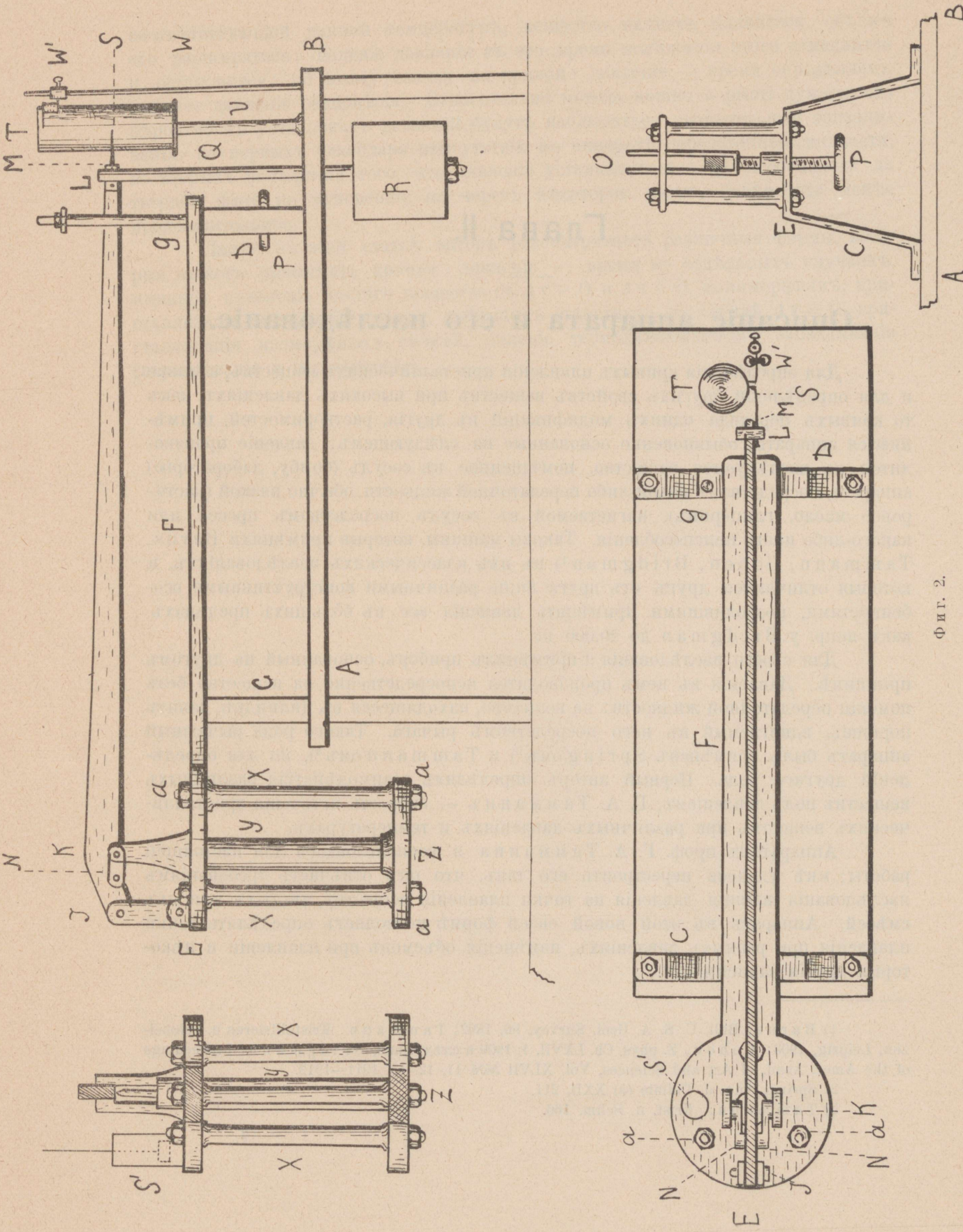
Для своего исследования я применил прибор, основанный на другом принципе. Давления в нем производится непосредственно на вещество без помощи передаточной жидкости: на вещество, находящееся в цилиндре, давить поршень, вдвигаемый в него посредством рычага. Такого рода рычажный аппарат был применен Spring'ом<sup>2)</sup> и Tammann'ом<sup>3)</sup>, но для определений другого рода. Первый автор определял взаимодействия различных веществ под давлением, Г. А. Тамманн — скорость истечения кристаллических веществ при различных давлениях и температурах.

Аппаратом проф. Г. А. Тамманна я воспользовался для настоящей работы; мне удалось перестроить его так, что он отвечает требованиям исследования влияния давления на точки плавления веществ чистых или их смесей. Аппарат в этой новой своей форме позволяет определять точки плавления при разных давлениях, изменения объемов при плавлении и некоторые другие зависимости.

1) Barus, Bull. U. S. A. Geol. Survey, 96, 1892; Tammann, Kristallisieren u. Schmelzen, Leipzig, 1903; Cohen, Z. phys. Ch. LXVII, 1, 1909 и следующие, Bridgman, Proceedings of the Amer. Acad. of Art and Sciences, Vol. XLVII №№ 11, 12, 13, 1911—1912.

2) Spring, Ann. d. Chimie (5) XXII, 211.

3) Tammann, Krist. u. Schm. 166.



Фиг. 2.

Переходимъ теперь къ описанію аппарата (фиг. 2). На столѣ АВ на ножкахъ CD стоитъ чугунная платформа EFG, къ которой прикрѣплены рычагъ и другія приспособленія. Рычагъ JM, прикрѣпленный какъ видно на рисункѣ, неподвиженъ въ точкѣ J; его плечи JL и JK; точки приложенія силъ: въ L — гири и въ K — стержень, входящій въ цилиндръ. Рычагъ сдѣланъ такъ, что точка опоры J и точки приложенія силъ въ K и L составляютъ почти одну прямую. Для того, чтобы рычагъ не колебался изъ стороны въ сторону онъ ходитъ въ цапфахъ NN и въ вилкѣ, которая можетъ двигаться посредствомъ винта P. При нагрузкахъ, въ началѣ опыта, рычагъ лежитъ на вилкѣ O; постепенно опуская ее, мы заставляемъ рычагъ опускаться и все больше и больше надавливать посредствомъ стержня на вещество, находящееся въ цилиндрѣ. Когда вещество займетъ объемъ, соответствующій данному давленію, рычагъ начинаетъ висѣть свободно, не касаясь вилки. Въ точкѣ L къ рычагу привѣшенъ стержень Q, на нижній конецъ котораго надѣваются гири R. Этотъ стержень виситъ на рычагѣ на лезвіи призмы.

Цилиндръ Y стоитъ на желѣзной подставкѣ Z, которая прикрѣпляется къ платформѣ аппарата тремя колоннами X. Перпендикулярное положеніе цилиндра Y къ платформѣ и рычагу достигается регулированіемъ винтовъ a; посредствомъ ихъ же можно всѣ подставку и цилиндръ вмѣстѣ съ ней поднимать выше или ниже. Въ платформѣ, кромѣ центрального отверстія для пропуска цилиндра, имѣются еще отверстія для пропуска термометровъ и мѣшалокъ.

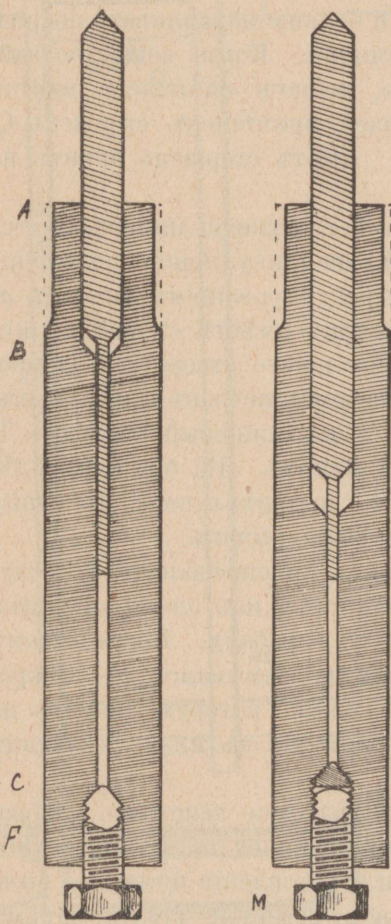
Въ концѣ В стола помѣщенъ на ножкѣ V алюминиевый барабанъ T, вращаемый заключеннымъ въ немъ часовымъ механизмомъ. На барабанъ одѣвается миллиметровая бумага, на которой перо S, прикрѣпленное къ концу рычага на стержнѣ MS, вырисовываетъ кривую движенія рычага.

У верхней части барабана на ножкѣ W стоитъ приспособленіе W', служащее для отмѣтки минутъ на барабанѣ. Оно состоитъ изъ электромагнита, къ якорю котораго прикрѣплено перо, пишущее по барабану. Посредствомъ часовъ (обыкновенныя стѣнные часы) каждую минуту замыкался въ электромагнитѣ токъ, якорь притягивался и на прямой линіи, которую пишетъ на барабанѣ перо этого приспособленія, появляется черточка къ низу. Скорость вращенія барабана около 4,5 мм. въ минуту.

Цилиндръ Y, въ которомъ помѣщалось изслѣдуемое вещество, изображенъ отдѣльно на рис. 3 и 4; въ началѣ работы примѣнялся цилиндръ формы фиг. 3, потомъ — формы фиг. 4. Матеріаломъ при изготовленіи цилиндра была взята сталь; первый цилиндръ былъ сдѣланъ изъ обычной стали, затѣмъ одинъ — изъ быстрорѣзущей, но она оказалась очень хрупкой и цилиндръ скоро лопнулъ; послѣдующіе изготовлялись изъ никкелевой стали; матеріалъ цилиндра долженъ удовлетворять условіямъ: быть по возможности твердымъ послѣ закалки, мало или только при высокой температурѣ отпускаться, быть достаточно вязкимъ для сопротивленія давленію и по возможности сопротивляться химическому дѣйствію разныхъ веществъ. Вполнѣ и одновременно этимъ требованіямъ не удовлетворялъ ни одинъ изъ примѣнявшихся сортовъ стали.

Цилиндръ высверленъ по своей оси въ каналъ двухъ діаметровъ: болѣе широкая часть канала служитъ для веденія толстаго конца стержня. Часть BC, въ нижній конецъ которой помѣщалось вещество, гораздо уже, высверлена и

вышлифована на сколько возможно цилиндрически и отполирована самым тщательным образом. Въ концѣ своемъ *F* цилиндръ имѣетъ винтовой заперъ, изображенный подробнѣе на фиг. 4. Коническая часть *a*, входящая въ коническое же отверстіе цилиндра, сначала составляла одно цѣлое съ винтомъ. Но затѣмъ въ виду изнашиванія ея отъ зажиманія, она была сдѣлана отдѣльно отъ винта. До завинчиванія на отверстіе цилиндра клался свинцовый кружокъ, затѣмъ конусъ *a*, и затѣмъ винтъ завинчивался посредствомъ гаечнаго ключа, для чего цилиндръ зажимался въ тиски; на цилиндрѣ поэтому было сдѣлано два срѣза для болѣе удобнаго зажиманія его.



Фиг. 3.

Фиг. 4.

При ввинчиваніи свинецъ продавливался между стѣнками обоихъ конусовъ и такимъ образомъ обеспечивалъ вполне надежный заперъ. Размѣры цилиндра въ см.: длина — 31, діам. наружный — 4, внутренний — 1,5 и 0,5, длина внутренняго тонкаго канала — 24,5. Такъ какъ высверливаніе такого узкаго и длиннаго канала весьма трудно, то во всѣхъ послѣдующихъ цилиндрахъ (2-ая форма), кромѣ перваго, длина узкаго канала была сдѣлана значительно меньше, именно 16,5 см., причемъ соотвѣтственно увеличена была длина широкаго канала.

Какъ уже сказано, въ цилиндръ входитъ стержень, передающій на вещество давленіе, производимое гириами, подвѣшанными къ рычагу. Стержень этотъ — фиг. 3 — сдѣланъ изъ закаленной стали. Размѣры его опредѣляются размѣрами цилиндра. Утолщенная часть его входитъ въ часть *AB* цилиндра безъ тренія, но плотно; этимъ обеспечивается правильное концентрическое положеніе стержня въ цилиндрѣ, во вторыхъ достигается значительная прочность стержня. Узкая часть стержня входитъ въ главный каналъ цилиндра свободнѣе, чѣмъ верхняя часть въ часть *AB*, но и безъ особаго зазора, чтобы избѣгнуть искривленія стержня въ случаѣ очень большихъ давленій.

Непосредственно нажимать на вещество стержнемъ было невозможно, потому что въ этомъ случаѣ вещество, даже кристаллическое, выдавилось бы между стѣнками канала и стержня; избѣгнуть этого нельзя, какъ бы хорошо мы не пришлифовывали стержень къ каналу, не говоря уже о трудности подобнаго рода пришлифовки. Мнѣ удалось достигнуть хорошаго запора вещества при условіи легкой подвижности стержня слѣдующимъ образомъ: вещество, помещенное въ цилиндръ, запиралось особой пробкой, на которую давилъ стержень. Пробка эта состояла изъ четырехъ цилиндриковъ, расположенныхъ слѣдующимъ образомъ: на вещество помещалась пробка, приготовленная

изъ особаго сплава, затѣмъ шла пробка изъ латуни, потомъ изъ обыкновенной пробки и снова изъ латуни. Первая пробка дѣлалась изъ слѣдующихъ сплавовъ: для температуръ до  $96^{\circ}$  — изъ сплава D'Arcet (32,1 Pb, 18,4 Sn, 49,2 Bi)<sup>1)</sup>, для температуръ высшихъ — изъ сплава 40% Sn и 60% Bi<sup>1)</sup> и сплава, называемаго „баббитомъ“ (89,1 Sn, 7,4 Sb, 3,7 Cu)<sup>2)</sup>. Назначеніе этой пробки слѣдующее: 1) она дѣйствуетъ какъ подшипниковый металлъ, уменьшая треніе между стѣнками цилиндра и пробками, смазывая стѣнки цилиндра при своемъ движеніи вверхъ и внизъ (при опытѣ или при зарядженіи аппарата) тонкимъ слоемъ своего вещества; 2) она обладаетъ способностью при давленіи настолько плотно прилегать къ стѣнкамъ канала, что образуетъ вполне зеркальную поверхность, скользящую по зеркальной же поверхности канала; этимъ самымъ замѣняется необходимость тщательной шлифовки поршня къ каналу, что выполнить было-бы почти невозможно.

При давленіи на эту пробку стержня, имѣющаго хотя бы нѣсколько меньшій діаметръ, неминуемо пробка изъ вышеупомянутыхъ сплавовъ вытекала-бы въ промежутокъ между стѣнками канала и стержня; поэтому на пробку изъ сплава ставилась пробка изъ латуни, которая подгонялась точно къ діаметру канала, что достигалось само собой: при закладываніи ея въ цилиндръ она нѣсколькими ударами молотка по стержню распирялась такъ, что вполне подгонялась къ діаметру канала. Послѣ опыта съ какимъ либо давленіемъ обѣ эти пробки сваривались другъ съ другомъ такъ плотно, что представляли одно цѣлое.

Эта система была еще не вполне достаточна: при большихъ давленіяхъ вещество расплавленное выдавливалось нѣсколько черезъ нее; поэтому для объемныхъ опредѣленій на пробку изъ латуни ставилась пробка, сдѣланная изъ обыкновенной пробки, и на нее еще одна латунная пробка, чтобы предохранить обыкновенную пробку отъ выгнѣзанія въ зазоръ между стержнемъ и стѣнками канала. Такимъ образомъ запоръ состоялъ, начиная съ вещества: пробка изъ сплава, изъ латуни, изъ обыкновенной пробки, изъ латуни. Величина ихъ была: пробки изъ сплава и латуни (первая) высотой около 3 мм.; простая бралась около 10 мм., но послѣ давленія она обжималась въ столбикъ высотой въ 1 мм.; послѣдняя изъ латуни была высотой въ 2 мм. Система эта вполне предохраняла отъ утечекъ; правда она представляла значительное треніе, но оно во всѣхъ случаяхъ было одинаково, такъ какъ пробки всегда брались одной высоты — поверхность ихъ была одинакова; кромѣ того величина тренія могла быть опредѣлена.

Когда изслѣдуемое вещество, помѣщенное въ цилиндръ, находясь подъ тѣмъ или другимъ давленіемъ, начинаетъ мѣнять свой объемъ, напр. расширяться при плавленіи, то оно поднимаетъ пробки, онѣ — стержень, который въ свою очередь поднимаетъ рычагъ. Для того чтобы преодолѣть треніе пробокъ и всей этой системы, устроена была особая колотушка. Она состояла изъ гири вѣсомъ около 200 гр., поднимаемой и опускаемой эксцентрикомъ газоваго двигателя, приводившаго въ движеніе и мѣшалки ванны. Колотушка производила въ минуту приблизительно 150 постукиваній по платформѣ аппарата около цилиндра;

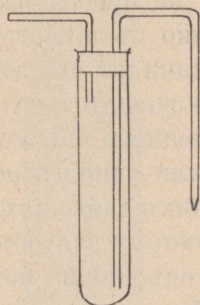
1) Landolt, Phys. Chem. Tabellen, III. Aufl. 473.

2) Damm er, Chem. Technologie d. Neuzeit, II, 883.

гира двигалась внутри жестяной трубки  $S'$  (рис. 2), направлявшей ее ходъ. Благодаря работѣ этой колотушки ходъ пробокъ и рычага получался совершенно плавный, какъ видно на любой изъ приложенныхъ записей барабана.

Заряженіе прибора производилось слѣдующимъ образомъ: въ цилиндръ сверху вводились пробки, причемъ пробка изъ сплава ставилась къ нижнему концу цилиндра. Затѣмъ цилиндръ оборачивался нижнимъ концомъ къ верху, нагрѣвался до температуры плавленія изслѣдуемаго вещества и въ него вливалось расплавленное вещество изъ особой колбочки, устроенной на манеръ промывалки (рис. 5). Всѣ вещества опредѣлялся взвѣшиваніемъ колбочки до и послѣ налива- нія вещества. При наливаіи вещества въ цилиндръ обращалось особое вни- маніе на то, чтобы вещество не попало на стѣнки конуса запорной части ци- линдра, отъ чего происходила бы утечка черезъ этотъ запоръ, такъ какъ ко- нусы въ этомъ случаѣ не плотно бы приходились одинъ къ другому.

Послѣ того какъ вещество въ цилиндрѣ закристаллизовывалось, на конусъ накладывалась свинцовая прокладка и конусъ; цилиндръ завинчивался и ставился на свое мѣсто въ машину, послѣ чего можно было приступать къ опыту.



Фиг. 5.

Чтобы покончить съ описаніемъ аппарата, упомяну здѣсь о ваннѣ, въ которой производилось нагрѣваніе аппарата. Большею частью примѣнялась водяная ванна, состоявшая изъ большой кастрюли вмѣстимостью ведра въ два, въ которую опускался цилиндръ аппарата, поддерживаемой подставкой  $Z$ . Вода въ ней перемѣшивалась мѣшалкой, имѣвшей 4 загнутыхъ вверхъ лопасти и приводившейся въ быстрое вращеніе газовымъ моторомъ. Одной этой мѣшалки и регулированія горѣлки было вполне достаточно для равномернаго хода температуры и для поддерживанія ея равной во всѣхъ мѣстахъ ванны.

Для температуръ выше  $100^{\circ}$  приходилось брать вмѣсто воды масло. Оно наливалось въ кастрюлю изъ красной мѣди вмѣстимостью въ 3—4 ведра. Масло бралось обыкновенное машинное, такъ что выше  $150^{\circ}$  съ нимъ было не удобно работать изъ за сильнаго выдѣленія паровъ, которые удалялись особыми трубами въ тягу. Для этой масляной ванны мѣшалки, которая вполне была хороша для водяной ванны, было недостаточно: съ ней одной во первыхъ ходъ температуры былъ далеко не равномерный; температура не скоро выравнивалась въ разныхъ мѣстахъ ванны и во вторыхъ, что самое главное, температура внутри цилиндра, даже при самомъ равномерномъ и медленномъ ходѣ температуры ванны, совершенно не отвѣчала температурѣ ея: разница могла быть какъ угодно велика, въ зависимости отъ скорости нагрѣванія ванны и смотря по тому, сколько времени выравнивалась температура ванны. Это обстоятельство не было учтено въ началѣ работы и поэтому пришлось около 100 слишкомъ опытовъ совершенно отбросить, вслѣдствіе полной недостоверности ихъ температурныхъ данныхъ. Поэтому для этой ванны примѣнены были другія мѣшалки, изображенныя на фиг. 6. Онѣ прикрѣплялись сбоку платформы; высотой онѣ были во весь слой масла. Такихъ мѣшалокъ ставилось три, и кромѣ ихъ работала еще и мѣшалка отъ водяной ванны, вертѣвшаяся въ противоположномъ направленіи. При работѣ этихъ мѣшалокъ масло перемѣши-

валось такъ, что верхніе слои его попадали внизъ, спускаясь по спирали, и кромѣ того слой масла, непосредственно прилегавшій къ цилиндру и составляющій, какъ извѣстно, главное препятствіе къ выравниванію температуры внутри цилиндра съ внѣшней, не задерживался у стѣнокъ цилиндра, но все время „отдирался“ отъ нихъ.

Я нѣсколько подробнѣе остановился на способѣ перемѣшиванія масляной ванны, потому что, какъ кажется, во многихъ изслѣдованіяхъ не обращалось на это достаточно вниманія. Постоянство и выравниваніе температуры въ масляной ваннѣ можетъ быть достигнуто лишь весьма продолжительнымъ выжиданіемъ и крайне медленнымъ поднятіемъ температуры, и все таки равенство температуры ванны и помещеннаго въ нее сосуда, хотя бы и металлическаго, можетъ быть вполне иллюзорнымъ, если не позаботиться о перемѣшиваніи масла. Этимъ быть можетъ объясняются различныя данныя, получаемыя при опредѣленіи какой либо температурной точки, если одинъ разъ ее опредѣляютъ при нагреваніи, другой — при охлажденіи<sup>1)</sup>.

**Постоянный аппаратъ.** Размѣры рычага слѣдующіе: плечо JK =  $98,4 \pm 0,05$  mm, плечо JL =  $1103,2 \pm 0,1$  mm. Отношеніе плечъ равно слѣдовательно: 11,212. Точки JKL образуютъ почти прямую линію. При нагрузкѣ рычагъ, конечно, прогибается, но прогибъ этотъ очень малъ: при нагрузкѣ 15,3 кг. на рычагъ конецъ его (перо) опустилось всего на 5,0 mm. Плечи измѣрены точнымъ масштабомъ; отклоненія, приведенныя выше, высчитаны способъ наименьшихъ квадратовъ и представляютъ среднюю ошибку результата.

**Діаметръ канала цилиндра.** Непосредственно измѣрить внутренней діаметръ цилиндра было бы затруднительно, поэтому опредѣлить его пришлось слѣдующимъ образомъ: въ рабочее пространство канала цилиндра, т. е. въ то мѣсто, гдѣ при наблюденіяхъ ходятъ пробки, загонялась пробка, сдѣланная изъ свинца, обжималась тамъ или постукиваніемъ по стержню молоткомъ или при помощи давленія, установивъ цилиндръ въ аппаратъ. Послѣ этого она выталкивалась изъ цилиндра и подвергалась измѣренію. Такъ какъ каналъ цилиндра къ низу слегка расходился (ниже рабочаго мѣста, которое было на всемъ протяженіи вполне цилиндрично), то при выталкиваніи пробки нечего было опасаться, что діаметръ ея измѣнится. Діаметръ пробки измѣрялся на компараторѣ Цейсса. Можно было опасаться, что полученныя такимъ образомъ данныя для діаметра будутъ отличаться другъ отъ друга, въ зависимости отъ того, съ какой силой пригонялась пробка въ каналъ цилиндра, и въ зависимости отъ упругаго послѣдствія матеріала пробки. Но прямые опыты указали, что ни то, ни другое не играетъ роли: пробки обжимались и малымъ давле-



Фиг. 6.

1) См. напр. работу G. T a m m a n n, Das Zustandsdiagramm des Jodsilbers, Z. phys. Ch. 75, 733, 1911. Кривая равновѣсія I—III истинная лежитъ между двумя реализованными кривыми, полученными при повышающемся и понижающемся ходахъ температуры, и сильно расходящимися другъ отъ друга, быть можетъ именно вслѣдствіе указанной выше причины. По всей вѣроятности эти опредѣленія сдѣланы въ масляной ваннѣ (прямо объ этомъ не сказано), такъ какъ слѣдующія опредѣленія сдѣланы, конечно, въ маслѣ. Тоже мы видимъ и въ этихъ опредѣленіяхъ, только въ меньшей степени, такъ какъ опредѣленія велись при болѣе высокой температурѣ, когда масло обладаетъ лучшими свойствами.

нієм и большимъ, измѣрялись непосредственно послѣ выталкиванія изъ цилиндра и спустя долгое время — результаты получались всегда одинаковые. Приведу здѣсь результаты одного измѣренія діаметра. Получены слѣдующія значенія для разныхъ поворотовъ пробки и разнаго ея положенія въ каналѣ: 5,185; 5,188; 5,188; 5,186; 5,186; 5,185; 5,185; 5,188; 5,188; отсюда діаметръ равенъ:  $5,186 \pm 0,0005$  мм. Діаметръ всѣхъ бывшихъ въ работѣ цилиндровъ колебался около этого значенія. Само собою разумѣется, что послѣ каждой перешлифовки діаметръ измѣрялся снова и соотвѣтственно перечислялись всѣ данные.

Перешлифовывать приходилось каждый цилиндръ по нѣсколько разъ; очевидно, что кристаллическія органическія вещества въ иныхъ условіяхъ обладаютъ твердостью такой, что царапають сталь. Мнѣ думается, что быть можетъ дѣло обстоитъ такъ: нѣкоторыя органическія вещества въ кристаллическомъ состояніи обладаютъ большой твердостью; но проявиться эта твердость не можетъ вслѣдствіи большой хрупкости вещества: при нажиманіи вещество сразу же разсыпается. Если же вещество подвергнуто всестороннему давленію, то хрупкость его уменьшается или совсѣмъ исчезаетъ и вещество можетъ проявить свойственную ему твердость. По крайней мѣрѣ я замѣтилъ, что вещества хрупкія представляютъ наибольшую опасность для полировки цилиндра. Таковы азобензолъ, дибензилъ, моноклоркоричный альдегидъ. Явленіе аналогичное наблюдалъ F. D. Adams<sup>1)</sup>; въ его опытахъ кальцитъ, флюоритъ, подвергнутые сильному давленію, прорѣзали стѣнки стального цилиндра, гдѣ они были заключены; интересно отмѣтить, что кварцъ и ортоклазъ, обладающіе при обыкновенномъ давленіи большой твердостью, въ такихъ же условіяхъ какъ и предыдущіе, не царапали стали.

**Вычисленія давленій.** Давленія, какъ сказано выше, производились гириями, накладываемыми на стержень Q (рис. 2), висящій на концѣ рычага. Гири эти прямоугольные параллелопипеды съ вырѣзомъ для продѣванія ихъ на стержень. Онѣ были взвѣшены съ точностью до 5 гр.; всѣхъ каждой былъ около 5 кг. Рычагъ въ точкѣ привѣса гирь вѣсилъ 4,078 кг., что опредѣлено было непосредственнымъ взвѣшиваніемъ его пружинными вѣсами, а также и вычисленіемъ, зная плечи рычага, его вѣсъ и центръ тяжести.

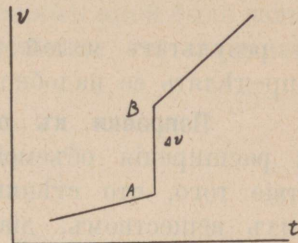
Изъ вышеприведенныхъ данныхъ легко вычислить давленія, соотвѣтствующія тому или другому вѣсу наложенныхъ гирь. Для примѣра приведу слѣдующее вычисленіе:

Діаметръ канала = 5,125 мм.; площадь поперечнаго сѣченія = 0,2063 кв. см.; отношеніе плечъ рычага = 11,212; чтобы получить давленіе въ кг. на кв. см., надо вѣсъ положенныхъ гирь помножить на  $\frac{11,212}{0,2063} = 54,34$ ; пусть на конецъ рычага положено было 15,75 кг.; рычагъ съ стержнемъ для гирь вѣситъ 6,03 кг. всего 21,78 кг.; слѣдовательно давленіе, производимое на вещество, находящееся въ цилиндрѣ, равно:  $21,78 \times 54,34 = 1184$  кг. на кв. см. Въ случаѣ необходимости произвести малыя давленія или вовсе гирь не накладывалось: рычагъ

1) F. D. Adams, Journ. of Geology 18, 489, 1910.

своимъ вѣсомъ производилъ достаточное давленіе, или вѣсъ рычага уравновѣшивался особыми гириями, привязанными къ шнурку, перекинутому черезъ блокъ.

**Измѣренія измѣненій объема при плавленіи.** Всѣ изслѣдованныя вещества плавятся съ расширеніемъ объема, т. е. у нихъ величина  $\Delta v > 0$ . Поэтому, когда вещество, помѣщенное въ цилиндръ и подвергнутое нѣкоторому давленію, по достиженіи соотвѣтствующей этому давленію температуры начинало плавиться, то объемъ его увеличивался, рычагъ при этомъ поднимался и перо находящееся на его концѣ вычерчивало на бумагѣ, надѣтой на барабанъ, кривую, какъ изображено на фиг. 7 въ идеальномъ случаѣ; реально полученныя кривыя мы разсмотримъ въ слѣдующей главѣ. Часть кривой АВ соотвѣтствуетъ расширенію вещества при плавленіи. Зная эту величину по кривой полученной записи, легко вычислить величину  $\Delta v$ : для этого сначала надобно опредѣлить было, во сколько разъ увеличенными выходятъ на бумагѣ передвиженія стержня. Найдено это было слѣдующимъ образомъ: передвиженія стержня опредѣлялись катетометромъ, а на бумагѣ отмѣчались соотвѣтствующія положенія пера. Такъ получено было, что 30 мм. на барабанѣ, взятые въ разныхъ его высотахъ, соотвѣтствуютъ  $2,33 \pm 0,032$  мм. передвиженія стержня, или 1 мм. барабана = 0,078 мм. высоты передвиженія стержня. Объемъ вычислялся затѣмъ слѣдующимъ образомъ: возьмемъ для примѣра, что перо на барабанѣ поднялось на  $\Delta H = 136,5$  мм.; это и будетъ представлять часть АВ объемной кривой на рис. 7. Соотвѣтствующее поднятіе стержня равно  $13,65 \cdot 0,078 = 1,064$  см. Если площадь поперечнаго сѣченія канала цилиндра равна 0,2063 кв. см., то  $\Delta v = 1,064 \cdot 0,2063 = 0,2197$  куб. см. Приводя это расширеніе на одинъ граммъ вещества, какъ это дѣлаетъ и Г. А. Тамманъ, найдемъ, если вещества было взято 2,006 гр.:  $0,2197/2,006 = 0,1095$  куб. см. на 1 гр. Для вычисленій, конечно, оба множителя: 0,078 и 0,2063 соединялись въ одинъ: 0,01609, на который помножалась высота поднятія пера, отсчитанная на бумагѣ.



Фиг. 7.

**Средняя ошибка результата.** Для давленій мы имѣемъ при вышеупомянутыхъ данныхъ слѣдующую среднюю ошибку результата: изъ

$$p = \frac{(110,32 \pm 0,015) \cdot (5,000 \pm 0,005)}{(9,84 \pm 0,005) \cdot \pi (0,2562 \pm 0,00002)^2}$$

$$\text{при } p = 270: \frac{\Delta p}{p} = 0,11 \% \quad \text{при } p = 2500: \frac{\Delta p}{p} = 0,06 \%$$

Для объемовъ при вѣсѣ вещества, какъ обычно въ 2 гр., для разныхъ подъемовъ пера на бумагѣ барабана ( $\Delta H$ ), аналогично предыдущему:

$$\Delta v = \frac{(5,00 \pm 0,02) \cdot (0,233 \pm 0,0032) \pi \cdot (0,2562 \pm 0,00002)^2}{(3,00 \pm 0,02) \cdot (2,0000 \pm 0,0002)}$$

$$\Delta H = 50 \text{ мм.}: \frac{\Delta v}{v} = 1,6 \% \quad \Delta H = 200 \text{ мм.}: \frac{\Delta v}{v} = 1,5 \%$$

Для опредѣленій  $\alpha$ , — коэффициентъ теплового расширенія жидкой фазы — взявъ среднія значенія: вѣсъ вещества 2 гр.,  $\Delta H = 5$  мм., разница температуръ  $10^\circ$ , имѣемъ:

$$\alpha = \frac{(0,5 \pm 0,02) \cdot (0,233 \pm 0,0032) \cdot \pi \cdot (0,2562 \pm 0,00002)^2}{(3,0 \pm 0,02) \cdot (2,0000 \pm 0,0002) \cdot (10,0 \pm 0,1)}$$

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} = 4,4 \%$$

— результатъ малой точности, что зависитъ отъ малой величины самой  $\alpha$ ; опредѣлять ее надобно было бы на аппаратѣ большей чувствительности.

**Поправки къ опредѣленіямъ давленія и  $\Delta v$ .** На величины давленія и расширенія объемовъ вліяютъ еще слѣдующія обстоятельства: 1) вслѣдствіе того, что стѣнки цилиндра подвергаются давленію, передаваемому на нихъ веществомъ, діаметръ цилиндра измѣняется, именно съ увеличеніемъ давленія увеличивается, вслѣдствіе чего значенія  $r$  уменьшаются, а значенія  $\Delta v$  — увеличиваются. 2) Вслѣдствіе того, что цилиндръ нагрѣвается, діаметръ его увеличивается и величины  $r$  и  $\Delta v$  измѣняются въ ту же сторону какъ и въ предыдущемъ случаѣ. 3) Пробки, запирающія вещество въ цилиндрѣ, движутся въ немъ съ нѣкоторымъ треніемъ, которое присоединяется къ установленному давленію, повышая его.

Разсмотримъ, какъ велики эти поправки и каковъ способъ ихъ опредѣленія.

1. Поправки  $r$  и  $\Delta v$  на расширеніе діаметра цилиндра вслѣдствіе упругаго расширенія.

Для опредѣленія величины этой поправки я пользовался формулой Sacerdote<sup>1)</sup>:

$$\frac{\Delta r_i}{r_i} = -\alpha (1 - \sigma) p + \alpha \frac{2r_a^2}{r_a^2 - r_i^2} (p - p_a) + \alpha p'' \sigma \dots (1)$$

гдѣ:  $r_i$  внутренній радіусъ,  $r_a$  внѣшній радіусъ цилиндра,  $\alpha$  — коэффициентъ линейнаго расширенія (модуль упругости, Юнга  $E = \frac{1}{\alpha}$ ),  $\sigma$  — коэффициентъ

Пуассона,  $p$  — давленіе въ кг. на 1 кв. см., дѣйствующее внутри цилиндра,  $p_a$  — внѣшнее давленіе въ кг. на кв. см.,  $p''$  — внутреннее давленіе на дно цилиндра. Для моихъ вычисленій я формулу (1) нѣсколько видоизмѣнилъ:  $p_a$  — величина постоянная и по сравненію съ  $p$  можетъ быть принята равной нулю;  $p''$  равно также нулю, такъ какъ этому давленію, производимому изнутри цилиндра на его дно, противодѣйствуетъ сопротивленіе подставки, на которой стоитъ цилиндръ, и которая не позволяетъ цилиндру вытягиваться по направленію оси при увеличеніи давленія.

1) P. Sacerdote, Journ. de phys. [3], VIII, 209, 1899.

Въ этихъ предположеніяхъ формула (1) принимаетъ простой видъ:

$$\frac{\Delta r_i}{r_i} = -a(1 - \sigma)r + a \frac{2r_a^2}{r_a^2 - r_i^2} p = -ap \left[ 1 - \sigma - \frac{2r_a^2}{r_a^2 - r_i^2} \right] \dots (2)$$

Входящія въ эту формулу величины имѣютъ слѣдующія значенія:  $r_i$  — 0,256 см.,  $r_a$  — 2,0 см. Для модуля упругости  $E$  мной взята изъ таблицъ Landolt-Börnstein<sup>1)</sup> величина 2000000 кг. на 1 кв. см., такъ какъ сортъ стали мнѣ не извѣстенъ былъ въ точности, а значеніе  $E$  для разныхъ сортовъ стали колеблется около этой величины. По такимъ же соображеніямъ мной было взято для коэффициента Пуассона значеніе 0,3 (тамъ же). Подставляя эти величины въ (2) получаемъ:

$$\frac{\Delta r}{r} = ap \cdot 1,33 = 0,000000665 p \dots (3)$$

Для вычисленія поправки  $\Delta p$  къ давленію полагаемъ:

$$p = \frac{p' \cdot 11,212}{\pi r^2} \dots (4)$$

гдѣ  $p$  — давленіе внутри цилиндра,  $p'$  — вѣсъ гирь на рычагѣ аппарата, 11,212 — передача рычага (см. выше). Отсюда:

$$\frac{\Delta p}{p} = -\frac{2 \Delta r}{r} \dots (5)$$

или подставляя (3):

$$\frac{\Delta p}{p} = -0,00000133 p$$

На такую величину уменьшается давленіе вслѣдствіе того, что діаметръ цилиндра увеличивается благодаря упругому расширенію. Поправка эта, какъ мы видимъ, весьма незначительна:

$p$	$\Delta p$	$\frac{\Delta p}{p}$
500	— 0,3 кг.	0,07%
1000	— 1,3 „	0,13%
1500	— 3,0 „	0,20%
2000	— 5,4 „	0,27%
2500	— 8,5 „	0,33%

Для вычисленія этой поправки можно было бы примѣнить и слѣдующія формулы, въ которыхъ входящія величины имѣютъ прежнее значеніе:

1) Landolt-Börnstein, IV. Aufl. 48.

Grashof'a<sup>1)</sup>

$$\frac{\Delta r_i}{r_i} = \frac{p}{E} \frac{r_i^2}{(r_a^2 - r_i^2)} \left( \frac{\sigma + 1}{\sigma} \frac{r_a^2}{r_i^2} + \frac{\sigma - 1}{\sigma} \right)$$

Grüneisen'a<sup>2)</sup>

$$\frac{\Delta r_i}{r_i} = \frac{1 - 2\sigma}{E} \frac{p r_i^2}{r_a^2 - r_i^2} \left( 1 + \frac{1 + \sigma}{1 - 2\sigma} \frac{r_a^2}{r_i^2} \right)$$

Результаты не отличаются отъ вышеприведенныхъ. Такъ по формулѣ Grüneisen'a получаемъ тѣ же величины:

$$\frac{\Delta r}{r} = 0,0665 p$$

$$\frac{\Delta p}{p} = - 0,05133 p$$

Примѣнимость указанныхъ формулъ, конечно, ограничивается тѣмъ, чтобы не былъ перейденъ предѣлъ упругости; въ нашемъ случаѣ это не имѣетъ мѣста, такъ какъ по даннымъ O. Faust - G. Tammann<sup>3)</sup> верхній предѣлъ упругости лежитъ для желѣза только при 5800—6000 кг.; для стали же онъ еще выше; нижній же для желѣза отпущеннаго — 2370 кг.

Для  $\Delta v$  поправка на упругое расширеніе цилиндра вычисляется аналогичнымъ образомъ. Мы имѣемъ:

$$\Delta v = h\pi r^2,$$

гдѣ  $h$  — высота поднятія пробокъ въ цилиндрѣ вслѣдствіе измѣненія объема при плавленіи, вычисленная изъ соотвѣтствующаго поднятія на кривой, полученной на барабанѣ, какъ указано выше;  $r$  — внутренній радіусъ цилиндра. Отсюда:

$$\frac{\Delta \Delta v}{\Delta v} = \frac{2\Delta r}{r} = 0,05133 p$$

Слѣдовательно поправки величины  $\Delta v$  выразятся въ тѣхъ же %% какъ и для давленій, только со знакомъ +. Такъ, при  $\Delta v = 0,15$  (одно изъ наибольшихъ значеній) при 2500 кг. имѣемъ  $\Delta \Delta v = 0,0005$  — величина, настолько малая, что этой поправкой для объемовъ можно пренебрегать.

2. Поправки  $p$  и  $\Delta v$  вслѣдствіе тепловаго расширенія цилиндра.

Для вычисленія этой поправки я принялъ для линейнаго коэффициента тепловаго расширенія  $\beta$  величину 0,014; величина эта одна изъ наибольшихъ изъ приведенныхъ въ таблицахъ Landolt'a (l. c. 333) для различныхъ сор-

1) Цитирую по W. Meissner, Zeitschr. Instr. 30, 137, 1910.

2) E. Grüneisen, Ann. d. Physik, [4] 33, 1239, 1910. Приведенная формула легко выводится изъ формулы, данной на стр. 1241, причѣмъ при выводѣ ея взята формула въ предположеніи, что давленіе изнутри цилиндра на его дно не равно нулю.

3) O. Faust und G. Tammann, Z. phys. Ch. 75, 108, 1910.

товъ стали въ предѣлахъ  $0^{\circ}$ — $100^{\circ}$ ; по всей вѣроятности для никелевой стали, изъ которой было сдѣлано нѣсколько моихъ цилиндровъ, коэффициентъ этотъ еще меньше; кромѣ того, какъ показали изслѣдованія S. Lussana<sup>1)</sup>, съ повыше-  
 шеніемъ давленія коэффициентъ теплового расширенія металловъ и ихъ спла-  
 вовъ уменьшается, такъ что съ повыше-  
 шеніемъ давленія и, вообще говоря, поправка  
 дѣйствительная будетъ еще меньше, чѣмъ та, которую сейчасъ выведемъ.

Радіусъ цилиндра измѣняется съ температурой по формулѣ:

$$r_t = r_0 (1 + \beta t)$$

Отсюда:

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{\beta \Delta t}{1 + \beta t}$$

Вставляя это значеніе въ формулу (5) стр. 19, получаемъ:

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{-2\beta \Delta t}{1 + \beta t}$$

Или принимая знаменатель по малости  $\beta t$  за 1, получаемъ:

$$\frac{\Delta p}{p} = -2\beta \Delta t$$

Отсюда:

t	$\frac{\Delta p}{p}$
50	0,14 %
100	0,28 „
150	0,42 „

Такъ какъ

$$\frac{\Delta \Delta v}{\Delta v} = \frac{2\Delta r}{r}$$

то поправки для объемовъ выразятся тѣми же числами въ  $\frac{0}{100}\%$ , что и для давле-  
 ній. Какъ видимъ, поправки и въ этомъ случаѣ составляютъ только нѣсколько  
 единицъ четвертаго знака, такъ что ими можно пренебречь. Эти поправки  
 проистекаютъ отъ того, что  $\Delta v$  или давленія измѣряются не при той температурѣ,  
 при которой измѣрялся діаметръ цилиндра. О поправкахъ, вытекающихъ изъ  
 теплового расширенія цилиндра во время опыта, см. дальше гл. III, стр. 31.

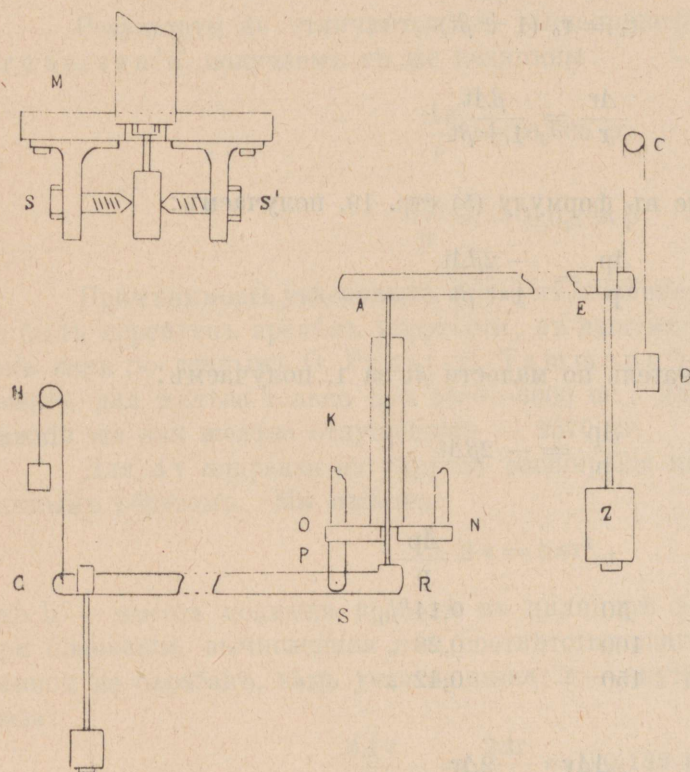
### 3. Поправка давленій на треніе.

Какъ уже было сказано выше, пробки, запирающія цилиндръ, идутъ въ  
 немъ съ нѣкоторымъ треніемъ, которое тѣмъ больше, чѣмъ больше примѣнен-  
 ное давленіе. Примѣненіе постукиванія во время наблюденія сильно облегчаетъ  
 ходъ пробокъ, помогая имъ преодолѣть треніе, и тѣмъ самымъ придаютъ дви-  
 женію стержня, а за нимъ и рычага при плавленіи вещества плавный характеръ.

1) S. Lussana, Il nuovo cimento, XIX, 182, 1910.

Несмотря, однако, на работу колотушки необходимо для начала движения приложить къ установленному давлению еще нѣкоторую силу, чтобы, такъ сказать, сорвать пробки съ мѣста; разъ уже начавшись, движение идетъ совершенно плавно и легко. Величину этой добавочной силы подсчитать, хотя бы только приблизительно, нельзя; поэтому пришлось ее опредѣлить экспериментально.

Для этой цѣли къ машинѣ было придѣлано приспособленіе, схематически изображенное на фиг. 8. Чтобы имѣть возможность опредѣлить треніе



Фиг. 8.

при разныхъ давленіяхъ, къ цилиндру былъ придѣланъ второй рычагъ RG, поддерживавшій пробки снизу. AE — рычагъ машины; онъ былъ уравновѣшанъ черезъ блокъ C гирей D. Этотъ рычагъ стержнемъ давить на пробки, вставленныя въ цилиндръ; подъ пробками находится стержень K, который проходитъ въ точно центральное отверстіе винта ввинченнаго въ нижнее отверстіе цилиндра. Сдѣлано это для того, чтобы стальной стержень K не могъ покоситься, что вызвало бы при высокихъ давленіяхъ его неминуемую поломку. Закругленнымъ концомъ своимъ стержень K стоитъ на концѣ R рычага RG, къ которому прикрѣплена въ этомъ мѣстѣ

пластинка изъ закаленной стали. Рычагъ RG прикрѣпленъ къ платформѣ ON, несущей цилиндръ, при помощи вилкообразной поддержки P (детальный видъ ея на отдѣльной части чертежа), въ которой онъ вращается на остріяхъ винтовъ SS'. Рычагъ RG въ свою очередь уравновѣшанъ черезъ блокъ H гирями. На оба рычага могли быть положены различнаго вѣса гири. Наблюденія велись слѣдующимъ образомъ. Вслѣдствіе того, что въ мѣстахъ прикрѣпленія рычаговъ, затѣмъ въ мѣстахъ, гдѣ стержни верхній и нижній упирались въ рычаги, имѣлось нѣкоторое треніе, сперва была опредѣлена его величина. Для этого приборъ былъ расположенъ только что описаннымъ образомъ, но въ цилиндръ не было поставлено пробокъ, а стержни стояли прямо другъ на другѣ. Затѣмъ сначала при пустыхъ рычагахъ (конечно уравновѣсивъ ихъ), потомъ и при разныхъ на нихъ нагрузкахъ, былъ опредѣленъ тотъ добавочный грузъ, который необходимо наложить на тотъ или другой рычагъ, чтобы сдвинуть систему съ мѣста. Послѣ этого въ цилиндръ были

поставлены пробки и определены добавочныя нагрузки, необходимыя для срыва системы съ мѣста и вѣсь которыхъ выражаетъ величину тренія всей системы при томъ или другомъ давленіи. Размѣры нижняго рычага были:  $RS = 9,5$  см.,  $SG = 106,0$  см., отношеніе плечъ: 11,15. Разница между первыми и вторыми опредѣленіями даетъ намъ величину тренія, приходящагося на однѣ пробки. Опредѣленія эти не могутъ быть признаны особенно точными: чрезвычайно затруднительно опредѣлить, прибавляя или убавляя гири, тотъ моментъ, когда пробка начнетъ срываться съ мѣста. Поэтому опредѣленія велись такъ, что сперва опредѣлялся вѣсь добавочныхъ гирь, прибавляя ихъ, пока пробки не начинали двигаться, потомъ опредѣлялся вѣсь ихъ, снимая гири, пока пробки не переставали срываться съ мѣста. Нагрузка и разгрузка производилась по очереди на верхнемъ и нижнемъ рычагѣ. Такимъ образомъ почти каждое опредѣленіе повторялось четыре раза; кромѣ того эти опредѣленія были повторены во время работы два раза. Тѣмъ не менѣе при большихъ давленіяхъ вѣса добавочныхъ гирь отличаются другъ отъ друга до одного кг. Въ нижеслѣдующей таблицѣ приведены данныя, полученныя изъ обѣихъ серій наблюденій:

Таблица 1.

Нагрузка на каждый рычагъ	Добавочная нагрузка для преодоленія тренія		На преодо- ленія тре- нія однѣхъ пробокъ
	безъ про- бокъ	съ пробками	
0,0	0,52±0,1	0,84±0,1	0,32
9,15	2,06	4,36	2,33
15,61	2,97	8,2 ±1,0	5,10
20,74	3,75	8,1	4,45
32,76	6,45	14,5	8,05
32,78	5,47	13,35	7,88

Въ этой таблицѣ все дано въ кг.

Перечисливъ полученныя такимъ образомъ данныя на давленія, получимъ окончательную таблицу:

Таблица 2.

Давленія:	На преодоленіе трениа идетъ
0 кг.	3,6±1 кг.
497 "	26,0 "
828 "	57,1±11,1 "
1127 "	49,9 "
1740 "	88,3 "
1778 "	90,3 "

Числа первого столбца этой таблицы получены, переводя какъ указано выше на стр. 16 нагрузки, поставленныя въ первомъ столбцѣ предыдущей таблицы, въ давленія въ кг. на кв. см., а второго — помножая числа послѣдняго столбца первой таблицы на 11,212 — передачу рычага. Проведя для этихъ данныхъ кривую, замѣтимъ, что онѣ лучше всего передаются прямой линіей. Эта прямолинейная зависимость величины тренія отъ давленія и была принята для вычисленія этой поправки, какъ видимъ, далеко превосходящей по своей величинѣ предыдущія. Въ дальнѣйшемъ всѣ значенія давленій скорректированы, введя въ нихъ поправки на треніе, на расширеніе діаметра на упругое и термическое расширенія; въ  $\Delta v$  введены поправки на термическое и упругое расширенія діаметра цилиндра.

**Опредѣленія температуры.** Разсмотримъ теперь насколько точно опредѣлялась температура плавленія вещества, заключеннаго въ цилиндръ; какъ было сказано, она опредѣлялась не непосредственно, но по температурѣ ванны. Эта послѣдняя опредѣлялась термометромъ, который былъ пропущенъ черезъ отверстіе верхней доски аппарата. Шарикъ термометра былъ на высотѣ около половины цилиндра. Въ теченіи всей работы примѣнялись термометры, дѣленные на  $0,2^{\circ}$ , показанія которыхъ были провѣрены въ Физико-техническомъ Имперскомъ учрежденіи въ Шарлоттенбургѣ. Отчеты производились при помощи зрительной трубы. Поправка на выдающійся столбикъ не дѣлалась, такъ какъ термометръ выдавался изъ жидкости ванны около 2 см. Изъ всего сказаннаго слѣдуетъ, что температура отсчитывалась съ точностью до  $0,1^{\circ}$ .

Было крайне важно выяснитъ насколько температура ванны отвѣчаетъ температурѣ, господствовавшей въ цилиндрѣ и представляющей искомую температуру плавленія изслѣдуемаго вещества. Для этого было произведено небольшое специальное изслѣдованіе.

Я рѣшилъ измѣрить температуру непосредственно въ цилиндрѣ и сравнить ее съ температурой ванны; такимъ образомъ мы могли получить вполне объективныя данныя для рѣшенія этого вопроса. Для этой цѣли въ цилиндръ былъ вставленъ особый термометръ, приготовленный по моему рисунку специально для этой цѣли; термометровъ было изготовлено два: отъ  $30^{\circ}$  до  $100^{\circ}$  и отъ  $100^{\circ}$  до  $150^{\circ}$ , оба дѣленные на  $0,2^{\circ}$ ; показанія ихъ были свѣрены съ термометромъ, вѣвѣренномъ въ Шарлоттенбургѣ. Шарикъ термометра отстоялъ отъ шкалы на 30 см., діаметръ этой части его равнялся 5 мм., такъ что онъ легко входилъ въ каналъ цилиндра.

Для измѣреній цилиндръ былъ поставленъ въ машину и погруженъ обычнымъ образомъ въ ванну, такъ что онъ находился въ условіяхъ такихъ же какъ и при работѣ, только въ немъ не было стержня и рычагъ былъ отведенъ для пропуска термометра въ цилиндръ, въ который была налита ртуть. Температура ванны поднималась съ различными скоростями и каждую минуту дѣлался отчетъ одновременно по термометру ванны и термометру цилиндра.

Результаты сличенія термометровъ при водяной ваннѣ представлены въ слѣдующей таблицѣ:

Таблица 3.

Т цил.	Т ванны	Δ	Т цил.	Т ванны	Δ	Т цил.	Т ванны	Δ
30,8	30,9	0,1	...	...	...	60,4	60,5	0,1
31,2	31,3	0,1	45,7	45,8	0,1	60,9	61,0	0,1
31,6	31,7	0,1	46,4	46,5	0,1	61,4	61,4	0,0
32,0	32,1	0,1	47,1	47,2	0,1	61,9	61,9	0,0
32,4	32,5	0,1	47,8	47,9	0,1	62,4	62,4	0,0
32,8	32,9	0,1	48,5	48,6	0,1	62,8	62,9	0,1
33,2	33,3	0,1	49,2	49,3	0,1	63,3	63,4	0,1
33,6	33,6	0,0	49,7	49,9	0,2	...	...	...
33,9	34,0	0,1	50,5	50,6	0,1	68,1	68,3	0,2
34,3	34,4	0,1	51,1	51,2	0,1	68,5	68,7	0,2
34,7	34,7	0,0	51,8	51,9	0,1	69,0	69,2	0,2
35,0	35,1	0,1	...	...	...	69,5	69,7	0,2
35,4	35,4	0,0	51,9	51,9	0,0	69,9	70,2	0,3
35,7	35,8	0,1	52,2	52,4	0,2	70,4	70,7	0,3
36,0	36,1	0,1	52,7	52,9	0,2	70,9	71,2	0,3
...	...	...	53,2	53,4	0,2	71,3	71,6	0,3
40,6	40,7	0,1	54,0	54,2	0,2	71,8	72,1	0,3
40,9	41,0	0,1	54,7	54,9	0,2	72,2	72,5	0,3
41,3	41,4	0,1	55,5	55,6	0,1	72,8	73,0	0,2
41,6	41,7	0,1	56,2	56,4	0,2	...	...	...
42,0	42,1	0,1	56,9	57,1	0,2	80,3	80,8	0,5
42,3	42,4	0,1	57,6	57,8	0,2	80,8	81,3	0,5
42,6	42,7	0,1	58,4	58,5	0,1	81,2	81,7	0,5
43,0	43,1	0,1	59,0	59,2	0,2	81,7	82,2	0,5
43,3	43,4	0,1	59,8	59,9	0,1	82,1	82,6	0,5
43,7	43,8	0,1	60,5	60,7	0,2	82,5	83,0	0,5
44,0	44,1	0,1	61,1	61,3	0,2	82,9	83,5	0,6
44,3	44,4	0,1	61,8	62,0	0,2	83,3	83,8	0,5
44,6	44,7	0,1	62,5	62,6	0,1	83,7	84,3	0,6
...	...	...	63,2	63,3	0,1	84,2	84,7	0,5
48,5	48,6	0,1	63,8	63,9	0,1	84,6	85,2	0,6
48,8	48,9	0,1	64,5	64,6	0,1	85,2	85,7	0,5
49,1	49,2	0,1	65,2	65,3	0,1	85,8	86,2	0,4
49,4	49,5	0,1	...	...	...	86,3	86,8	0,5
49,7	49,8	0,1	57,1	57,1	0,0	86,9	87,4	0,5
50,0	50,1	0,1	57,6	57,6	0,0	87,3	87,8	0,5
50,4	50,4	0,0	58,0	58,1	0,1	87,8	88,4	0,6
50,7	50,7	0,0	58,6	58,6	0,0	88,3	88,9	0,6
51,0	51,0	0,0	59,0	59,0	0,0	88,8	89,3	0,5
51,3	51,3	0,0	59,5	59,5	0,0			
51,6	51,6	0,0	60,0	60,0	0,0			

Въ этой таблицѣ приведены наблюденія съ нѣкоторыми пропусками для сокращенія; въ пропущенныхъ мѣстахъ ходъ былъ тотъ же. Какъ мы

видимъ изъ нея, при температурахъ отъ  $30^{\circ}$  до  $50^{\circ}$  температура цилиндра отстаетъ отъ температуры ванны на  $0,1^{\circ}$  какъ при ходѣ температуры въ  $0,4^{\circ}$  въ 1 мин., такъ и при вдвое большемъ.

При температурахъ отъ  $50^{\circ}$  до  $68^{\circ}$  при ходѣ въ  $0,5^{\circ}$  въ 1 мин. термометръ цилиндра показываетъ на  $0,1^{\circ}$  меньше; отъ  $68^{\circ}$  и до  $90^{\circ}$  разница показаній обоихъ термометровъ увеличивается, доходя до  $0,5^{\circ}$ . На основаніи этихъ опредѣленій температура, отсчитанная по термометру ванны, переводилась на температуру цилиндра слѣдующимъ образомъ: между  $30^{\circ}$  и  $68^{\circ}$  — отъ температуры ванны отнималось  $0,1^{\circ}$ , между  $68^{\circ}$  и  $73^{\circ}$  — отнималось  $0,3^{\circ}$ . При температурахъ выше  $73^{\circ}$  температуру цилиндра удобнѣе было получать не вычитая соответственную величину изъ показанія термометра ванны, но принимая за температуру цилиндра ту температуру, которую показывалъ термометръ ванны за одну минуту; при этомъ какъ видимъ ошибка можетъ составить около  $0,1^{\circ}$ .

Итакъ температура цилиндра опредѣлялась при работѣ въ водяной ваннѣ съ точностью до  $0,1^{\circ}$ .

При работѣ въ масляной ваннѣ условія далеко не такъ благоприятны, какъ объ этомъ уже говорилось выше на стр. 14. Для примѣра приведу слѣдующія наблюденія, сдѣланныя въ масляной ваннѣ, которая перемѣшивалась всего одной мѣшалкой, какъ и водяная. Несмотря на то, что передъ наблюденіями температура ванны выдерживалась больше часу при  $97,5^{\circ}$ , температура цилиндра съ ней еще не сравнилась и эта разница сохранилась и дальше:

Таблица 4.

Т цил.	Т ванны	<i>Δ</i>	Т цил.	Т ванны	<i>Δ</i>	Т цил.	Т ванны	<i>Δ</i>
97,5	101,5	4,0	101,9	106,0	4,1	124,4	127,9	3,5
98,0	102,0	4,0	102,5	106,5	4,0	124,8	128,3	3,5
98,6	102,3	3,7	103,0	107,0	4,0	125,3	128,8	3,5
98,9	102,6	3,7	...	...	...	125,7	129,2	3,5
99,4	103,1	3,7	122,4	125,8	3,4	126,1	129,5	3,4
99,9	103,8	3,9	122,8	126,2	3,4	126,5	129,9	3,4
100,4	104,4	4,0	123,2	126,6	3,4	126,8	130,2	3,4
100,9	105,0	4,1	123,6	127,1	3,5			
101,5	105,5	4,0	124,0	127,6	3,6			

Если бы начать нагрѣваніе еще раньше, то разница въ показаніяхъ обоихъ термометровъ была бы еще большей и такой бы почти и осталась. На основаніи этого, масляная ванна перемѣшивалась особеннымъ образомъ, какъ объ этомъ говорилось выше. Въ этой масляной ваннѣ былъ полученъ слѣдующій ходъ температуръ:

Таблица 5.

Т цил.	Т ванны	<i>Δ</i>	Т цил.	Т ванны	<i>Δ</i>	Т цил.	Т ванны	<i>Δ</i>
99,4	100,4	1,0	101,1	102,0	0,9	102,8	103,8	1,0
99,7	100,7	1,0	101,5	102,5	1,0	103,1	104,1	1,0
100,1	101,0	0,9	101,8	102,9	1,1	103,5	104,5	1,0
100,4	101,4	1,0	102,1	103,2	1,1	103,8	104,8	1,0
100,7	101,7	1,0	102,5	103,5	1,0	104,1	105,1	1,0

Т цил.	Т ванны	<i>A</i>	Т цил.	Т ванны	<i>A</i>	Т цил.	Т ванны	<i>A</i>
...	...	..	113,8	114,6	0,8	123,8	124,4	0,6
110,1	111,1	1,0	114,1	114,9	0,8	124,0	124,6	0,6
110,5	111,5	1,0	...	...	..	124,3	124,9	0,6
110,8	111,8	1,0	121,3	122,0	0,7	124,6	125,2	0,6
111,1	112,1	1,0	121,6	122,2	0,6	124,9	125,6	0,7
111,5	112,4	0,9	121,9	122,5	0,6	125,7 <sup>1)</sup>	126,4	0,7
111,8	112,7	0,9	122,2	122,8	0,6	126,0	126,7	0,7
112,1	113,0	0,9	122,7	123,2	0,5	126,3	127,0	0,7
112,4	113,4	1,0	122,9	123,5	0,6	126,7	127,3	0,6
112,8	113,7	0,9	123,2	123,7	0,5	127,0	127,5	0,5
113,1	114,0	0,9	123,4	123,9	0,5			
113,5	114,3	0,8	123,7	124,2	0,5			

Изъ этой таблицы мы видимъ, что около 100°, когда масло еще вязко, разница температуръ около 1,0°; начиная съ 114—115°, разница эта уменьшается, достигая при 130°—0,6°. Поправка на температуру и въ этомъ случаѣ вводится удобно, принимая за температуру цилиндра температуру ванны за три минуты назадъ до 115°, и за двѣ минуты назадъ при высшихъ температурахъ. При такомъ способѣ корригирования и въ случаѣ масляной ванны ошибка въ опредѣленіи температуры цилиндра около 0,1°.

Итакъ, температуры могли быть опредѣлены съ точностью до 0,1° какъ при работѣ съ водяной, такъ и съ масляной ванной.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ приходилось вести опредѣленія такимъ образомъ, что температура выдерживалась долгое время постоянной; конечно, въ этихъ случаяхъ незачѣмъ было вводить поправки, такъ какъ температуры успѣвали выравниваться.

Какъ мы видимъ выравниваніе температуръ внѣшней и внутренней достигается въ случаѣ работы съ масляной ванной въ моей машинѣ черезъ 2—3 мин. Во всѣхъ другихъ машинахъ, я думаю, равенство температуръ устанавливается несравненно медленнѣе, тѣмъ болѣе, что въ нихъ для тепловой передачи условія менѣе благоприятны, чѣмъ въ моей машинѣ: въ моей машинѣ мы имѣемъ: масло ванны, стѣнки металлическаго цилиндра, вещество; въ другихъ машинахъ (съ передаточной жидкостью): масло ванны, стѣнки металлическаго цилиндра, масло или другая передаточная жидкость (глицеринъ, патока), стеклянный сосудъ и, наконецъ только, вещество. Главное препятствіе для выравниванія температуры, если и перемѣшивать масло ванны какъ слѣдуетъ или если взять даже водяную ванну, составитъ масло внутри цилиндра, вовсе не перемѣшиваемое. Все сказанное конечно относится и къ обратному случаю: вещество, нагрѣтое изнутри цилиндра, не скоро отдастъ свое тепло и приметъ температуру ванны. Поэтому необходимо очень долго выжидать въ этихъ условіяхъ, чтобы температура вещества, нагрѣтаго вслѣдствіе повышенія давленія, стала снова прежней.

1) Между этими отсчетами прошло 2 минуты.

## Глава III.

### Изслѣдованіе чистыхъ веществъ.

Вещества, изслѣдованныя въ этой работѣ, были очищаемы способами обычно примѣняемыми для этой цѣли: кристаллизаціей изъ сплава и кристаллизаціей изъ растворителей; въ послѣднемъ случаѣ обращалось особое вниманіе на удаленіе слѣдовъ растворителя изъ вещества; критеріумомъ чистоты препарата служили постоянство и неизмѣняемость точки плавленія. Дальше при отдѣльныхъ веществахъ будутъ указываемы способъ очистки и полученныя точки плавленія.

Выше, въ главѣ II говорилось о томъ, какимъ образомъ производились опредѣленія точекъ плавленія и  $\Delta v$  изслѣдуемыхъ веществъ; теперь мы остановимся подробнѣе на этомъ вопросѣ. Кривыя  $v$ ,  $t$ , теоретическій видъ которыхъ былъ приведенъ выше на фиг. 7 (стр. 17), на самомъ дѣлѣ не идутъ такъ просто; реальный видъ одной изъ такихъ кривыхъ представленъ на фиг. 9 полной линіей, представляющей копію въ  $\frac{3}{4}$  натуральной величины объемной кривой<sup>1)</sup>, полученной на аппаратѣ для дибензила при давленіи въ 1210 кг. ( $T = 85,5$ ;  $t = 79,9$ ;  $\Delta v = 0,0942$  куб. см.). Значенія участковъ этой кривой слѣдующее<sup>2)</sup>: АВ — расширение объема кристаллической фазы вслѣдствіи нагрѣванія; CDEFG — расширение объема вслѣдствіи плавленія; GH — расширение объема жидкой фазы вслѣдствіи нагрѣванія. Въ данномъ примѣрѣ коэффициентъ теплового расширения кр. фазы больше, чѣмъ тотъ же коэффициентъ стали, изъ которой былъ приготовленъ цилиндръ аппарата, вслѣдствіи чего прямая АВ наклонена къ прямой АМ, которая получается въ томъ случаѣ, когда оба эти коэффициента равны или почти равны; большинство изъ изслѣдованныхъ веществъ относится какъ разъ къ этому второму типу. Такъ какъ коэффициентъ теплового расширения жидкой фазы всегда больше, чѣмъ у кристаллической, и слѣд. въ большинствѣ случаевъ превышаетъ его у стали, то прямая GH всегда наклонена къ оси абсциссъ; лишь при очень большихъ давленіяхъ наблюдается, что и эта прямая приближается къ линіи параллельной оси  $t$ , вслѣдствіи значительнаго уменьшенія  $\alpha$  жидкой фазы. Въ нѣкоторыхъ приводимыхъ ниже таблицахъ при-

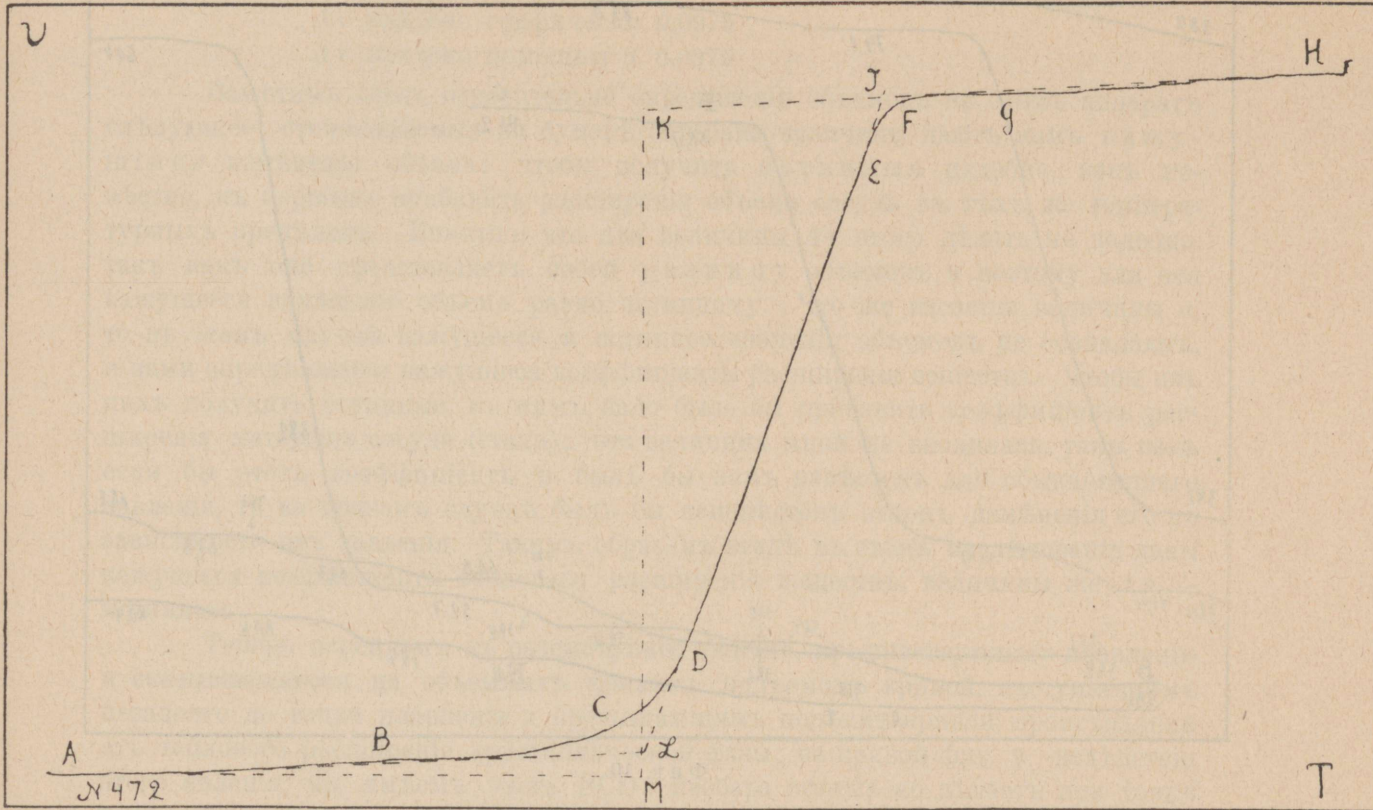
1) На рисунокѣ выпущена минутная кривая записи, дающая каждую минуту отмѣтку, по которой отсчитывалась температура.

2) См. также: G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig, 1903, pg. 16.

ведены значенія для  $\alpha$  жидкой фазы, изъ которыхъ можно усмотрѣть уменьшеніе его съ повышеніемъ давленія.

Температуру плавленія,  $T$ , находимъ по точкѣ пересѣченія касательныхъ  $BL$  и  $LD$ .

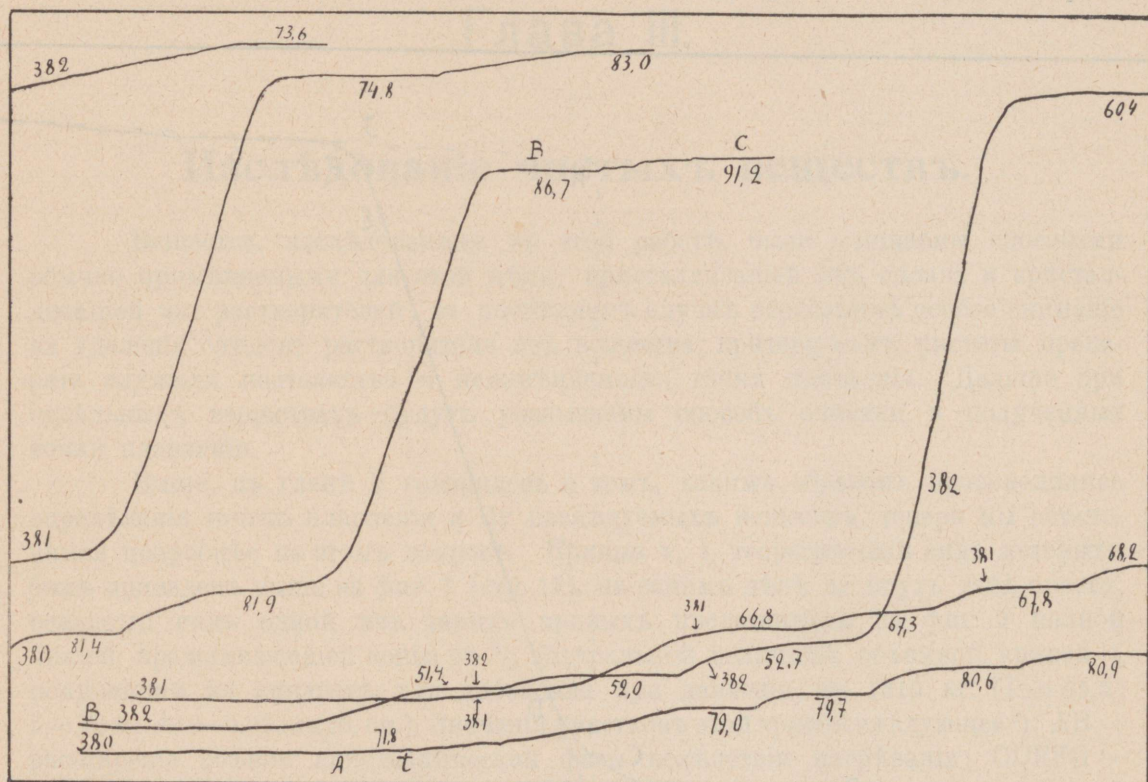
Если бы при плавленіи выдерживать температуру, равную или близкую точкѣ плавленія, то кривая пошла бы по линіи  $ABLK$  (пока оставляемъ безъ разсмотренія участокъ  $BCD$ ), но такъ какъ практически приходится вести опытъ, повышая температуру, то кривая идетъ по линіи  $BDI$ ; въ данномъ примѣрѣ во время плавленія температура поднялась до  $89,8^\circ$  — точка  $J$ . Ясно, что вели-



Фиг. 9.

чина кривой  $LJ$  соотвѣтствуетъ не только  $\Delta v$  при плавленіи, но въ нее входитъ и расширеніе отъ нагрѣванія жидкой фазы; не трудно однако простымъ графическимъ построеніемъ получить изъ кривой записи на аппаратѣ отрѣзокъ  $LK$ , продолжая линіи  $AB$  и  $GH$  до линіи, соотвѣтствующей  $T$ ; построеніе облегчалось тѣмъ, что на регистрирующій барабанъ для записи надѣвалась миллиметровая бумага (отъ Schleicher и Schüll). Отсчитавъ по бумагѣ величину  $LK$ , способомъ, указаннымъ въ главѣ II, вычисляемъ  $\Delta v$ ; въ данномъ примѣрѣ имѣемъ:  $KL = 113,2$  мм.; вѣсъ вещества —  $1,9710$  гр.; переводный множитель цилиндра —  $0,01641$ ; отсюда имѣемъ  $\Delta v = 0,0942$  куб. см. на одинъ граммъ вещества.

Во многих случаях  $\Delta v$  определялось не графическим путем, но вычисляя расширение от нагревания жидкой фазы по данным объемной кривой. На диаграммѣ фиг. 10 приведены кривыя, изъ которыхъ виденъ способъ этого рода вычислений. Вещество: пара-голуидинъ, вѣсъ — 2,178 гр.; кривая № 380 при давленіи въ 1526 кг., № 381 — при 945, № 382 — при 345; такъ какъ полная кривая выписывалась при двухъ оборотахъ барабана, то при разрѣзываніи бумаги кривыя оказались раздѣленными на двѣ части. Для № 380 имѣемъ: послѣ плавленія объемъ установленъ при  $86,7^{\circ}$  на высотѣ В; при  $91,2^{\circ}$  — на



Фиг. 10.

высотѣ С; подъемъ ВС = 3,3 мм.; при плавленіи подъемъ равняется 150,7 мм. — отъ А до В; точка плавленія —  $81,6^{\circ}$ , (объ опредѣленіи ея въ этомъ случаѣ — нѣсколько ниже), поэтому изъ АВ надобно отнять величину, соответствующую расширенію жидкой фазы въ предѣлахъ  $86,7-81,6 = 5,1^{\circ}$ , т. е. 3,7 мм. Отсюда подъемъ равенъ 147,0 мм., переводный множитель этого цилиндра — 0,01603; отсюда имѣемъ  $\Delta v = 0,1081$  куб. см. на 1 гр. Къ этой величинѣ надо внести еще поправку отъ упругаго и термическаго расширенія цилиндра<sup>1)</sup>: каждая изъ нихъ равна 0,0002, отсюда  $\Delta v \text{ corr.} = 0,1081 + 2 \cdot 0,0002 = 0,1085$ .

На этомъ же примѣрѣ покажемъ, какъ вычисляется кажущійся коэффи-

1) См. главу II, стр. 20, 21.

цієнтъ теплового расширенія  $\alpha$  жидкой фазы, опредѣляя его какъ увеличеніе объема 1 гр. жидкой фазы при повышеніи температуры на одинъ градусъ:

$$\alpha = \frac{0,33 \text{ см. } 0,01603}{4,5 \cdot 2,178} = 0,000540$$

Опредѣленія  $\Delta v$  тѣмъ и другимъ путемъ приводятъ къ одинаковымъ результатамъ, какъ видно напр. изъ слѣдующихъ опытовъ:

№ 566 смѣсь изъ 60% уретана и 40% нафталина;  $p = 557$

$\Delta v$  найдено графически 0,0989

$\Delta v$  найдено помощью  $\alpha$  0,0992

№ 567 таже смѣсь;  $p = 925$ .

$\Delta v$  найдено графически 0,0975

$\Delta v$  найдено помощью  $\alpha$  0,0979

Замѣтимъ здѣсь относительно опредѣленій объемовъ на этомъ аппаратѣ слѣдующее: отсчитываемыя на бумагѣ барабана величины даютъ намъ кажущіяся измѣненія объема; чтобы получить истинныя надобно, какъ извѣстно, къ первымъ прибавить расширенія объема сосуда въ тѣхъ же температурныхъ предѣлахъ. Понятно, что для величины  $\Delta v$  этого дѣлать не надобно, такъ какъ она представляетъ собой разницу объемовъ и поэтому для нея кажущееся измѣненіе объема равно истинному. Что же касается величины  $\alpha$ , то въ этомъ случаѣ кажущееся и истинное значенія объемовъ не совпадаютъ, и нами опредѣляются кажущіеся коэффициенты расширенія вещества. Чтобы изъ нихъ получить истинныя, къ нимъ надо было бы прибавить коэффициентъ расширенія матеріала сосуда (стали); эта величина мной не вводилась, такъ какъ если бы этотъ коэффициентъ и былъ бы намъ извѣстенъ для обыкновеннаго давленія, то во всякомъ случаѣ былъ бы неизвѣстенъ законъ измѣненія его въ зависимости отъ давленія. Такимъ образомъ вездѣ въ этомъ изслѣдованіи даны кажущіеся коэффициенты теплового расширенія веществъ, величины же  $\Delta v$  — истинныя.

Теперь перейдемъ къ разсмотрѣнію явленія, предшествующаго плавленію и сказывающагося на объемныхъ кривыхъ подъемомъ кривой, наступающимъ незадолго до точки плавленія и превышающимъ подъемъ кривой, происходящей отъ теплового расширенія кристаллической фазы; на кривой фиг. 9 вслѣдствіи этого явленія мы имѣемъ часть BCD: изобара объема не дѣлаетъ при точкѣ плавленія рѣзкаго скачка вверхъ, но плавно переходитъ въ него; по Г. А. Тамманну<sup>1)</sup> такого рода плавный переходъ свойственъ тѣламъ, которыя не представляютъ собой вполне чистаго кристаллическаго вещества: чѣмъ вещество чище, тѣмъ у него переходъ этотъ болѣе рѣзокъ, представляя въ идеальномъ случаѣ пересѣченіе двухъ прямыхъ въ точкѣ плавленія. Можетъ быть эта идеальная изобара объемовъ представляетъ собой именно идеальный, предѣльный случай, къ которому, такъ сказать, ассимптотически приближаются реальныя кривыя; я ни въ одномъ изъ изслѣдованныхъ веществъ не могъ обнаружить такой идеальной изобары, не смотря на самую тщательную очистку веществъ:

1) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, 12.

G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie, Leipzig 1914, pag. 5.

у всѣхъ ихъ имѣется нѣкоторая температура, начиная отъ которой расширеніе крист. фазы становится гораздо болѣе замѣтнымъ: назовемъ эту температуру  $t$ . Какъ видно изъ приведенныхъ ниже таблицъ,  $t$  на нѣсколько градусовъ ниже  $T$ . Всѣ изученныя смѣси имѣютъ также эту температуру. Вліянія примѣси на  $t$  я не могъ констатировать, т. е.  $t$  замѣтно не измѣняется по мѣрѣ увеличенія въ веществѣ концентраціи примѣси, что указываетъ на то, что явленіе болѣе сильнаго расширенія объема не за долго передъ точкой плавленія, явленіе, которое можно было-бы назвать дизгрегаціей, присуще не только смѣсямъ, но и чистымъ веществамъ: въ смѣси даже эвтектической  $t$  ничуть не ниже соотвѣтствующей точки плавленія, чѣмъ у чистыхъ веществъ, какъ видно изъ слѣдующей таблицы:

Таблица 6.

## Пара - толуидинъ

$p$	$T$	$t$	$T - t$
1	43,3	38,5	4,8
500	56,3	49,3	7,0
1000	68,5	59,6	8,9
1500	80,5	70,0	10,5

## 90% п.-толуидина + 10% нафталина

$p$	$T_{\epsilon}$	$t$	$T_{\epsilon} - t$
1	29,8	29,8	0,0
500	44,0	39,8	4,2
1000	55,4	50,0	5,4
1500	66,0	60,0	6,0

## 80% п.-толуидина + 20% нафталина

$p$	$T_{\epsilon}$	$t$	$T_{\epsilon} - t$
1	29,8	29,8	0,0
500	44,4	42,0	2,4
1000	56,7	51,6	5,1
1500	67,6	60,6	7,0

## 71% п.-толуидина + 29% нафталина (эвтектика)

$p$	$T_{\epsilon}$	$t$	$T_{\epsilon} - t$
1	30,3	30,3	0,0
500	44,3	40,6	3,7
1000	56,2	50,8	5,4
1500	67,0	60,8	6,2

## 20% п.-толуидина + 80% нафталина

$p$	$T_{\epsilon}$	$t$	$T_{\epsilon} - t$
1	30,3	—	—
500	45,4	38,5	6,9
1000	56,7	49,0	7,7
1500	66,0	60,0	6,0

## Нафталинъ

р	T	t	T - t
1	80,0	79,5	0,5
500	99,8	98,2	1,6
1000	117,3	114,5	2,8
1500	131,8	129,3	2,5

Данныя эти получены графической интерполяціей одного ряда наблюдений. Опытныя данныя см. дальше въ главѣ V. Начало дизгрегаціи, какъ видимъ, не зависитъ отъ концентраціи смѣси: во всѣхъ смѣсяхъ  $t$  отстоитъ на равное почти разстояніе отъ  $T_{\varepsilon}$ , такъ что кривая  $t$ ,  $x$  идетъ параллельно  $T_{\varepsilon}$ ,  $x$  на діаграммѣ изобаръ  $T$ ,  $x$ .

Въ одномъ рядѣ наблюдений было опредѣлено увеличеніе объема, приходящееся на долю дизгрегаціи; опредѣленія производились слѣдующимъ образомъ (см. кривыя діаграммы № 10). Температура ванны повышалась медленно, пока при точкѣ  $t = 71,8^{\circ}$  кривой № 380 объемъ не началъ увеличиваться; послѣ этого температура еще нѣкоторое время повышалась и затѣмъ держалась постоянной: объемъ дѣлался тоже постояннымъ (положеніе на кривой при  $79,0^{\circ}$ ); затѣмъ температура опять повышалась, на этотъ разъ на нѣсколько десятыхъ градуса только, и снова держалась постоянной, пока объемъ не выравнялся и т. д. пока при  $81,9^{\circ}$  объемъ уже не оставался постояннымъ, а продолжалъ все время увеличиваться; тогда температура повышалась быстрѣе, чтобы расплавить все вещество. Ясно, что точка плавленія лежитъ ниже  $81,9^{\circ}$ , но и выше  $81,4^{\circ}$  — предъидущей температуры, когда объемъ оставался постояннымъ; такимъ образомъ находилось  $T = 81,6^{\circ}$ . Опредѣливъ ее, можно найти увеличеніе объема при дизгрегаціи изъ разницы высотъ на кривой при  $A$  и при  $81,4^{\circ}$ , пересчитывая ее на объемы такъ же какъ и въ случаѣ опредѣленія  $\Delta v$ . Увеличенія эти опредѣляются, какъ видно, изъ ниже приведенной таблицы, не вполне удовлетворительно, да и сама  $t$  довольно трудно находится: представляя собой начало расширенія объема и, слѣд. начало движенія стержня и рычага аппарата, она сильно зависитъ отъ случайныхъ причинъ, которыя вліяютъ на сдвигъ пробокъ въ цилиндрѣ и не поддаются учету; поэтому мы ограничиваемся только что приведенной и ниже слѣдующими таблицами, тѣмъ болѣе, что явленіе это по своей сложности нуждается въ болѣе детальной разработкѣ и прямого касательства къ разбираемому вопросу не имѣетъ.

Таблица 7.

## Пара-толуидинъ.

р	$\Delta v$ плавленія	$\Delta v$ дизгрегаціи	%
345	0,1254	0,0180	14,3
945	0,1191	0,0230	19,3
1526	0,1096	0,0182	16,6
1526	0,1096	0,0221	20,2

Т а б л и ц а 8.

## Уретанъ.

р	$\Delta v$	$\Delta v$	%
	плавленія	дизгрегаціи	
345	0,0525	0,0031	5,9
2114	0,0232	0,0023	9,9

Т а б л и ц а 9.

эвтектика: 29 % нафталина + 71 % п.-толуидина.

р	$\Delta v$	$\Delta v$	%
	плавленія	дизгрегаціи	
345	0,1215	0,0060	4,9
945	0,1111	0,0091 ?	8,2
1525	0,1023	0,0048	4,7
2113	0,0966	0,0043	4,4

Въ этихъ таблицахъ % обозначаетъ сколько процентовъ общаго увеличенія объема при плавленіи составляетъ увеличеніе объема при дизгрегаціи — какъ видимъ числа довольно колеблющіяся и не позволяющія вывести какую-либо законность.

Во всѣхъ вычисленіяхъ величина дизгрегаціи относилась къ расширенію объема при плавленіи, которое такимъ образомъ бралось всегда, такъ сказать, валовымъ, не расчленяя его на отдѣльные процессы, составляющія и входящія въ процессъ плавленія. При большой величинѣ дизгрегаціи опредѣленія  $\Delta v$  графическимъ путемъ могутъ быть сопряжены съ большей неточностью, вследствие неувѣренности, какъ провести прямую измѣненія объемовъ твердой фазы<sup>1)</sup>.

Опредѣленія велись всегда такимъ образомъ, что для каждаго давленія получалась на аппаратѣ своя изобара, изъ которой затѣмъ вычислялись всѣ данныя; объемы можно было бы мѣрить и по другому: расплавить вещество подъ какимъ-либо высокимъ давленіемъ, выписавъ его изобару, и затѣмъ, выдерживая расплавленное вещество при постоянной температурѣ, уменьшить давленіе, снявъ съ аппарата одну или нѣсколько гирь: объемъ увеличится и снова сдѣлается постояннымъ; изъ этого увеличенія объема легко вычислить  $\Delta v$  для новаго давленія; способъ этотъ не примѣнялся въ виду того, что имъ можно получить только объемныя данныя, для температурныхъ же все равно необходимо было получать свою изобару, изъ которой легче и точнѣе опредѣляются и объемныя данныя. Въ качествѣ примѣра приведу слѣдующія вычисленія:

№ 354. Пара-толуидинъ; отвѣшено 2,040 гр.;  $p = 1240$ ; переводный множитель цилиндра = 0,01603.

Расплавлено; объемъ установленъ при  $t = \text{const.} = 85,5^\circ$ . Разница высотъ кривой при первоначальной и послѣдней установкѣ  $\Delta H = 153,6$  мм.  $T_{p=1240} = 73,2$ . Снята одна гиря:  $p = 945$ . Кривая поднялась на высоту  $\Delta h = 15,6$  мм. Отсюда имѣемъ для новаго давленія:  $\Delta H_1 = \Delta H + \Delta h = 169,2$  мм. Непосредственно примѣнить эту величину для

1) Сравни А. Heydweiller. Wied. Ann. 61, 531, 1897.

вычисления  $\Delta v$  нельзя, потому что въ  $\Delta h$  входитъ нѣкоторый подъемъ кривой, происходящій оттого, что вслѣдствіи уменьшенія давления прогибъ рычага уменьшился, а также увеличились въ объемѣ пробки; отдѣльными опытами было установлено, что разгрузка аппарата на одну гирию производить измѣненіе высоты въ  $+1,6$  мм.<sup>1)</sup> Введя эту поправку, находимъ, что  $\Delta H_1 = 169,2 - 1,6 = 167,6$  мм.; отсюда  $\Delta v_{p=945} = 0,1316$  при  $T = 85,5^\circ$ . Это  $\Delta v$  мы должны еще привести къ температурѣ, соответствующей точкѣ плавленія при данномъ давленіи, т. е. къ температурѣ  $67,7^\circ$ .  $\alpha_{p=945} = 0,000582$  — опредѣлено отдѣльнымъ опытомъ; отсюда  $\Delta v_{\text{corr.}} = 0,1316 - 0,000582 [85,5 - 67,7] = 0,1316 - 0,0103 = 0,1213$ . Среднее изъ непосредственныхъ наблюденій —  $0,1191$ , разница всего  $0,0022$ , т. е.  $1,8\%$ .

№ 355. П.-толуидинъ. Отвѣшено  $2,040$  гр.  $p = 656$ . Расплавлено; объемъ установленъ при  $75,5^\circ$ .  $\Delta H = 169,6$ . Снята одна гирия:  $p = 345$ ,  $\Delta h = 12,1$ .  $\Delta H_{p=345} = 169,6 + 12,1 - 1,6 = 180,1$ ;  $\Delta v_{p=345} = 0,1415$ ;  $\alpha_{p=345} = 0,000694$ ;  $\Delta v_{\text{corr.}} = 0,1415 - 0,000694 [75,5 - 52,2] = 0,1415 - 0,0162 = 0,1253$ . Среднее изъ непосредственныхъ наблюденій  $0,1254$  — числа, совпадающія почти<sup>2)</sup>.

Относительно опредѣленій  $\Delta v$  замѣтимъ здѣсь, что благодаря тому, что наблюденія производились при постоянномъ давленіи, величина эта опредѣлялась много проще, чѣмъ при работахъ при постоянной температурѣ и переменномъ давленіи: при способѣ Г. А. Тамманна<sup>3)</sup>, такъ какъ давленіе опыта не совпадаетъ съ давленіемъ равновѣсія при данной температурѣ, приходится найденное  $\Delta v$  приводить къ давленію равновѣсія, вводя въ него поправку, вычисляемую изъ сжимаемостей жидкой и кристаллической фазъ, что извѣстно не для всѣхъ веществъ.

Г. А. Тамманнъ<sup>4)</sup> недавно указалъ на возможность опредѣленія кривыхъ  $p, T$  а также  $\Delta v$  (при точкѣ плавленія при данномъ давленіи) путемъ наблюденій при переменныхъ  $p$  и  $T$ ; экспериментально этотъ методъ примѣнилъ Е. А. Блокъ<sup>5)</sup>, получивъ очень хорошіе и точные результаты для кривыхъ  $p, t$ .

Самымъ неприятнымъ явленіемъ при опредѣленіяхъ объемныхъ является утечка изъ аппарата, заставляющая выбрасывать тѣ наблюденія, гдѣ она имѣла мѣсто; только экспериментальное искусство Г. А. Тамманна сумѣло использовать и такія наблюденія<sup>6)</sup>. Въ моемъ аппаратѣ число опасныхъ въ смыслѣ

1) Эти опыты были, само собой разумѣется, произведены съ не заряженнымъ цилиндромъ, чтобы опредѣлить измѣненіе высоты, происходящее только отъ прогиба рычага и измѣненія объема пробки цилиндра.

2) Выше упоминалось о поправкѣ, вносимой въ предыдущія вычисления  $\Delta v$  и происходящей отъ измѣненія прогиба рычага вслѣдствіе переменнаго давленія; поправка эта въ обычныхъ опредѣленіяхъ объемовъ изъ изобаръ при разныхъ давленіяхъ не вводилась, такъ какъ въ нихъ  $\Delta v$  находилась изъ разности двухъ высотъ, благодаря чему поправка эта и исключалась.

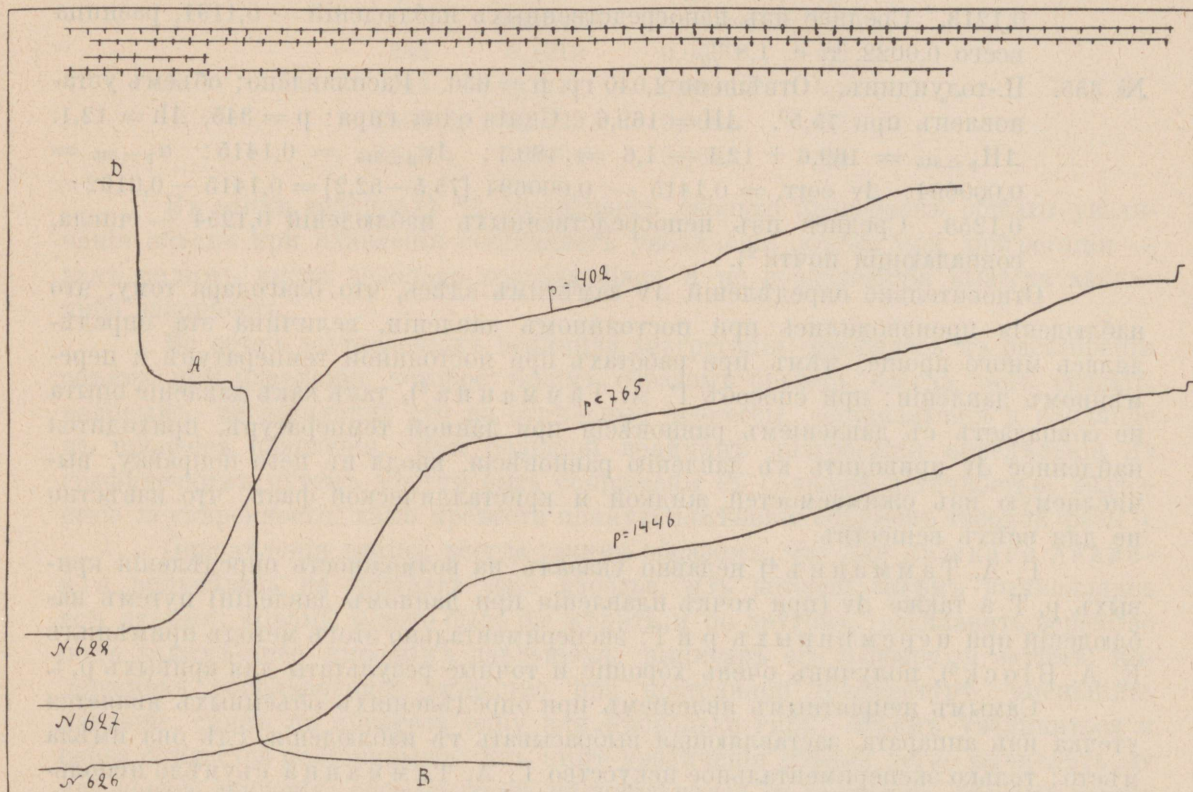
3) Kristallisieren und Schmelzen, p. 205, 218.

4) Z. phys. Ch. 80, 743, (1912).

5) E. A. Block. Z. phys. Ch. 82, 403. (1913).

6) Krist. u. Schm. 205.

утечки мѣсть сведено было до минимума: нижній запорный винтъ и пробки, тогда какъ въ прессахъ, работающихъ при помощи передаточной жидкости, число такихъ мѣсть значительно больше. Констатировать утечку въ моемъ аппаратѣ не трудно: при опытѣ вполне благополучномъ въ этомъ отношеніи при вторичной установкѣ объема послѣ плавленія получается совершенно прежній объемъ, какъ видно напр. изъ кривыхъ фиг. 11, представляющихъ уменьшенную копію записи, снятой съ аппарата. На верху діаграммы видны минутныя линіи, дающія каждую минуту отмѣтку. Смѣсь изъ 75% уретана и 25% нафталина; давленія указаны при кривыхъ. Послѣ того какъ въ опытѣ № 628 все было рас-



Фиг. 11.

плавлено, при температурѣ  $71,6^{\circ}$  давленіе было повышено снова до 1446; вещество сжалось до точки А, послѣ чего вещество было охлаждено до  $18,3^{\circ}$ ; произошла кристаллизация вещества, послѣ чего оно при точкѣ В заняло совершенно прежній объемъ, совпадающій съ началомъ кривой № 626 — утечки въ этомъ опытѣ совершенно не было. Кромѣ того, послѣ каждого опыта осматривался всегда внутри цилиндръ и стержень; на ихъ полированной поверхности хорошо были замѣтны даже слѣды утечки. Въ случаѣ утечки для объемныхъ опредѣленій опытъ не примѣнялся, температурныя же данныя изъ него получались вполне правильныя.

Между прочимъ отмѣчу здѣсь, что проводя опыты, какъ только что описано для №№ 626—628, мы имѣемъ всѣ данныя для опредѣленія скорости

кристаллизаціи при данномъ давленіи, что, насколько мнѣ извѣстно, до сихъ поръ еще никѣмъ не было сдѣлано; въ самомъ дѣлѣ, вещество при А находилось при давленіи 1446; затѣмъ оно было охлаждено до  $18,3^{\circ}$ , переохлажденіе составляетъ  $38,5^{\circ}$ , послѣ чего произошла кристаллизація, при чемъ въ  $75''$  было пройдено разстояніе, равное 100 мм. — разстоянію между прямыми А и В, т. е. 80 мм. въ одну минуту при давленіи 1446.

Относительно опредѣленій  $\Delta v$  при плавленіи вообще замѣчу, что опредѣленія эти при обыкновенномъ давленіи крайне трудны, чтобы не сказать не возможны; мнѣ кажется, что до сихъ поръ не найдено сколько-нибудь удовлетворительнаго способа опредѣленій  $\Delta v$  при обыкновенномъ давленіи, не смотря на цѣлый рядъ изслѣдованій въ этомъ направленіи: Н. Кopp<sup>1)</sup>, R. Schiff<sup>2)</sup>, O. Petterson<sup>3)</sup>, Ferche<sup>4)</sup>, M. Toepler<sup>5)</sup>, A. Heydweiller<sup>6)</sup>, J. Meyer<sup>7)</sup>, H. Block<sup>8)</sup>, — таковы главнѣйшія изъ нихъ. Во всѣхъ этихъ дилатометрическихъ способахъ имѣется одинъ существенный недостатокъ, который можетъ сдѣлать иллюзорнымъ всякое опредѣленіе, не смотря на самую тщательную работу; можетъ быть иногда можетъ удасться свести этотъ недостатокъ къ минимуму, но никогда нѣтъ гарантіи, что при слѣдующемъ же опредѣленіи удасться повторить опытъ также хорошо. Дѣло въ слѣдующемъ: когда расплавленное вещество кристаллизуется съ уменьшеніемъ объема, то всегда въ твердомъ веществѣ образуется рядъ трещинъ и полостей отъ расположившихся въ безпорядкѣ кристалловъ: въ нѣкоторыя изъ нихъ можетъ проникнуть неуспѣвшая еще закристаллизоваться жидкость или дилатометрическая жидкость, если эти полости имѣютъ съ ней сообщеніе и жидкость смачиваетъ хорошо вещество; но всегда можетъ образоваться изолированная трещина, въ которую ни сплавъ, ни жидкость не проникаютъ; въ такомъ случаѣ измѣренный объемъ будетъ больше истиннаго, при чемъ при повтореніи опыта полости и трещины могутъ занять совершенно другой объемъ и измѣренный объемъ получится совершенно другимъ: здѣсь все дѣло случая. Какъ видно изъ сказаннаго, ничто не мѣшаетъ ошибкамъ, проистекающимъ отъ упомянутой причины, достигнуть величины, на много превышающей ошибки наблюденій, при дилатометрическихъ опытахъ обыкновенно весьма малыхъ, а иногда и остаться въ предѣлахъ ошибки опыта. Многіе изслѣдователи пытались избѣгнуть этого недостатка, наполняя особымъ образомъ дилатометръ веществомъ: такъ, R. Schiff<sup>9)</sup> кристаллизуетъ расплавленное вещество въ сосудѣ дилатометра, выкачивая изъ него воздухъ, и потомъ подъ давленіемъ атмосферы вбрасываетъ въ него ртуть, служившую дилатометрической жидкостью: Hg должна бы проникнуть при этомъ даже мельчайшія поры въ веществѣ, но на самомъ дѣлѣ все таки остаются не заполненными

1) Lieb. Ann. 93, 129 (1855).

2) Lieb. Ann. 223, 247, (1883).

3) Journ. f. prakt. Chem. 132, 164 (1881).

4) Wied. Ann. 44, 265 (1891).

5) Wied. Ann. 53, 343 (1894).

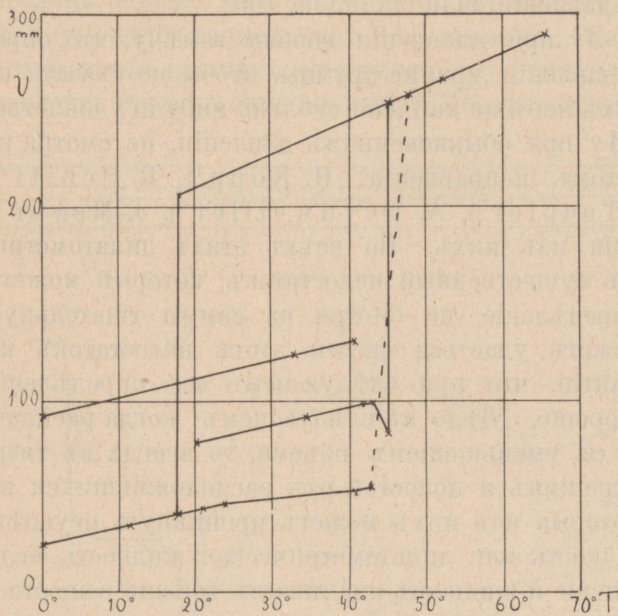
6) Wied. Ann. 61, 527 (1897).

7) Z. f. phys. Chem. 72, 225 (1910).

8) Z. f. phys. Chem. 78, 385 (1912).

9) l. c.

многія и случайныя полости: я производилъ способомъ этимъ нѣкоторыя опредѣленія и такъ же какъ и авторъ ихъ пришелъ къ заключенію, что и этотъ методъ, по моему являющійся лучшимъ изъ существующихъ, не приводитъ къ хорошимъ результатамъ. На фиг. 12, взятой для салола, и составленной по отсчетамъ дилатометра, корригированнымъ, но не перечисленнымъ, видно, что объемы кристаллической фазы получаютъ при повторныхъ опытахъ все различными, тогда какъ объемъ жидкой фазы одинаковъ во всѣхъ случаяхъ: ясно, что давления одной атмосферы не хватаетъ, чтобы преодолѣть сопротивленіе кристалловъ, перемостившихъ, такъ сказать, полости, и, сломавъ ихъ, открыть жидкости доступъ въ эти промежутки. Въ недавнее время появилась статья *J. Meyer*<sup>1)</sup> который, примѣняя большія количества вещества, и особый способъ кристаллизаціи въ дилатометрѣ, получилъ хорошія опредѣленія; самъ авторъ, однако, говоритъ, (pg. 241), что иногда получаютъ и при этомъ способѣ



Фиг. 12.

трещины въ веществѣ, замѣтныя въ прозрачной массѣ правильно закристаллизованнаго вещества. По сравненію съ этимъ методомъ способъ *H. Block*<sup>2)</sup> кажется мнѣ менѣе удобнымъ.

Единственнымъ способомъ, радикально уничтожающимъ эти трещины и полости, является кристаллизація вещества подъ давленіемъ; можно всегда подобрать такое давленіе, которое могло бы преодолѣть сопротивленіе кристалловъ и при кристаллизаціи дать вполне компактную массу вещества, послѣ чего можно произвести опредѣленіе  $\Delta v$ , но, конечно, при томъ же давленіи, которое было примѣнено при кристаллизаціи; получивъ такимъ образомъ  $\Delta v$  для различныхъ давленій, мы графической экстраполяціей или вычисленіемъ получимъ значеніе его и для  $p = 1$ . Я въ теченіи моихъ опытовъ убѣдился, что давленіе, которое приходится примѣнять, должно быть довольно значительнымъ: обыкновенно примѣнялось около 300 кг., чтобы вещество могло вполне обжаться: давленіе это зависитъ отъ вещества и температуры, при которой происходитъ усадка вещества. Если вещество хрупко и твердо, то при равной  $t$  приходится примѣнять давленія большія, чѣмъ у веществъ мягкихъ и не хрупкихъ для того, чтобы вещество начало обжиматься; или при равныхъ  $p$  повышать у нихъ

1) *l. c.*

2) *l. c.*

температуру; такъ, уретанъ — вещество, твердость котораго при обыкновенномъ давленіи незначительна, поэтому для обжима его при обыкновенной температурѣ требуется небольшое давленіе; при повышеніи температуры давленіе это можетъ быть и еще меньше; дибензилъ, азобензолъ, пара-толуидинъ наоборотъ, представляютъ вещества хрупкія со значительною твердостью, поэтому обжимъ ихъ начинается при обыкновенной температурѣ при довольно высокомъ давленіи: 600—900 кг. или, примѣняя меньшее давленіе, приходится нагрѣвать ихъ почти до точки плавленія при обыкновенномъ давленіи. Количественныхъ опытовъ въ этомъ направленіи мной не поставлено, но изъ только что сказаннаго и изъ того, что приходилось наблюдать въ теченіи моихъ опытовъ, слѣдуетъ заключить, что пластичность кристалловъ, представляя свойство, зависящее отъ природы кристалла, увеличивается съ температурой при постоянномъ давленіи и увеличивается съ давленіемъ при постоянной температурѣ. Заключение это вполне согласуется съ тѣмъ, что намъ извѣстно относительно этого свойства<sup>1)</sup>.

Послѣ этихъ общихъ замѣчаній перейдемъ теперь къ разсмотрѣнію результатовъ, полученныхъ съ чистыми веществами, сравнивъ ихъ съ результатами другихъ авторовъ.

**Пара-толуидинъ.** Вещество примѣнявшееся мной, было перекристаллизовано изъ  $C_2H_5OH$  нѣсколько разъ и изъ сплава. Препаратъ цѣликомъ кристаллизовался при  $43,3^{\circ}$  (какъ это, такъ и всѣ прочія температурныя данныя исправлены по показаніямъ термометра, скорригированнаго въ Phys. Techn. Reichsanstalt). Н. Block<sup>2)</sup> для пара-толуидина даетъ крайне сомнительную точку  $38,7^{\circ}$ , чрезвычайно низкую.

Полученныя данныя сведены въ нижеслѣдующихъ таблицахъ:

Таблица 10.

$p = 345$	$t$	$T$	$\Delta v$	$\alpha$
	45,6	50,8	0,1278	0,000690
	43,3	52,0	0,1203	0,000744
	49,2	52,3	—	0,000689
	48,3	52,7	0,1212	0,000731
	43,3	53,2	0,1310	0,000694

1) См. работы: N. Slatowratsky und G. Tammann Erweichen die Kristalle in der Nähe ihres Schmelzpunktes? Zeit. f. phys. Chem. 53, 341. (1905). L. Milch: Ueber Zunahme der Plastizität bei Kristallen durch Erhöhung der Temperatur, Neues Jahrbuch f. Miner. 1909, Bd. I. 60. A. Rietzel Kristallplastizität, Fortschr. der Miner. Krist. Petr. II, 62, (1912) (Обзорная работа).

2) Н. Block, Z. phys. Ch. 78, 397, (1912). Такъ какъ мнѣ придется не однократно цитировать эту работу, то во избѣжаніе повтореній замѣчу здѣсь относительно ея слѣдующее: вслѣдствіе ли опечатокъ или ошибокъ, но многія числа въ этой работѣ явно не вѣрны. Такъ, авторъ не указываетъ, изъ какихъ наблюденій онъ беретъ свои среднія — приведены же у него всѣ наблюденія, напр. стр. 407: нафталинъ: если взять среднее  $\Delta v_k$  изъ всѣхъ приводимыхъ величинъ, то получимъ 0,1374, авторъ же даетъ 0,1456, полученное, очевидно, изъ четырехъ послѣднихъ величинъ; далѣе вычисленіемъ и графическимъ построеніемъ пришлось убѣдиться, что величина  $v_s$  — тамъ-же, вторая въ послѣднемъ столбцѣ 0,8541 не вѣрна, слѣдуетъ 0,8505; величина  $\Delta v_{gr}$  получена авторомъ графически не правильно: вмѣсто 0,1450 получаемъ 0,1514. Въ дальнѣйшемъ я буду приводить исправленныя числа, оригинальныя-же числа автора буду давать рядомъ въ скобкахъ.

## Продолжение таблицы 10.

p = 656	t	T	$\Delta v$	$\alpha$
	—	60,6	0,1210	—
	50,0	61,1	0,1249	0,000581
	52,7	61,8	0,1195	—
	54,0	—	—	—
	—	—	—	0,000603
	—	—	—	0,000609
p = 945	t	T	$\Delta v$	$\alpha$
	56,3	66,7	0,1176	0,000609
	—	67,0	0,1182	0,000664
	55,8	67,5	0,1182	0,000588
	—	67,8	—	—
	59,9	68,0	0,1152	0,000583
	57,8	68,5	0,1218	0,000450
	51,9	68,5	0,1219	0,000524
	58,0	—	—	—
	—	—	—	0,000496
p = 1240	t	T	$\Delta v$	$\alpha$
	—	73,5	—	—
	61,9	73,2	0,1135	—
	63,1	74,1	—	—
	66,1	—	—	—
p = 1526	t	T	$\Delta v$	$\alpha$
	—	79,5	0,1098	0,000584
	—	79,8	—	—
	—	80,3	0,1119	0,000363
	67,9	80,7	0,1075	0,000512
	71,8	81,6	0,1081	0,000528
	69,5	82,5	0,1091	0,000472
	66,5	82,9	0,1090	0,000567
	72,6	—	—	—
	75,0	—	—	—
	—	—	—	0,000393

## Таблица 11.

p	t	T	$\Delta v$	$\alpha$
345	45,9 $\pm$ 1,2	52,2 $\pm$ 0,4	0,1254 $\pm$ 0,0026	0,000710
656	52,2 $\pm$ 1,2	61,2 $\pm$ 0,3	0,1221	0,000598
945	56,6 $\pm$ 1,1	67,7 $\pm$ 0,3	0,1191 $\pm$ 0,0011	0,000559
1240	63,7 $\pm$ 1,2	73,6 $\pm$ 0,3	0,1139	—
1526	70,5 $\pm$ 1,3	81,0 $\pm$ 0,5	0,1096 $\pm$ 0,0006	0,000487

Таблица 12.

$p$	$t$	$T$	$\Delta v$	$\frac{\Delta T}{\Delta p}$	$e$
1	38,5	43,3	0,1276	0,02680	33,0
250	44,0	50,0	0,1265	0,02519	35,4
500	49,2	56,3	0,1242	0,02440	37,7
750	54,3	62,4	0,1216	0,02440	38,9
1000	59,6	68,5	0,1186	0,02401	38,6
1250	64,9	74,5	0,1147	0,02401	38,6
1500	70,0	80,5	0,1099		37,6

Таблица 13.

$p$	$T$ [K]	$T$ [T]	$\Delta$	$T$ [M]	$\Delta$
1	43,3	43,3	+ 0,0	39	+ 4,3
250	50,0	49,4	+ 0,6	49,3	+ 0,7
500	56,3	55,8	+ 0,5	56,7	- 0,4
750	62,4	61,6	+ 0,8	63,9	- 1,5
1000	68,5	67,7	+ 0,8		
1250	74,5	73,5	+ 1,0		
1500	80,5	79,3	+ 1,2		

Таблица 14.

$T$	$p$ [K]	$p$ [T]	$\Delta$
43,3	1	1	0
50,0	253	277 (277)	- 24 (- 24)
55,0	450	474 (480)	- 24 (- 30)
60,0	650	675 (684)	- 25 (- 34)
65,0	855	890 (890)	- 35 (- 35)
70,0	1060	1087 (1095)	- 27 (- 35)
75,0	1275	1310 (1313)	- 35 (- 38)
80,0	1490	1534 (1534)	- 44 (- 44)

На диаграммѣ 13 представлены кривыя:  $p$ - $t$ ;  $p$ - $T$ ;  $p$ - $\Delta v$ ;  $p$ - $a$ ;  $p$ - $q$ ; кривая  $p$ - $T$ , обозначенная буквой  $K$  относится къ моимъ наблюдениямъ, буквой  $T$  — къ наблюдениямъ Г. А. Тамманна<sup>1)</sup>, буквой  $M$  — къ наблюдениямъ Е. Маск<sup>2)</sup>.

Въ таблицѣ 10 для каждаго давленія приведены данныя, полученныя для указанныхъ въ таблицѣ величинъ, изъ различныхъ опытовъ, произведенныхъ съ разными наполненіями и въ различныхъ цилиндрахъ, слѣд. съ совершенно различными константами аппарата. Цифры, стояція въ одной строчкѣ, получены изъ одного опыта. Въ табл. 11 даны среднія изъ данныхъ табл. 10, вычисленныя способомъ наименьшихъ квадратовъ, причемъ эти среднія исправлены на тепловое и упругое расширеніе цилиндра (объ послѣднія поправки

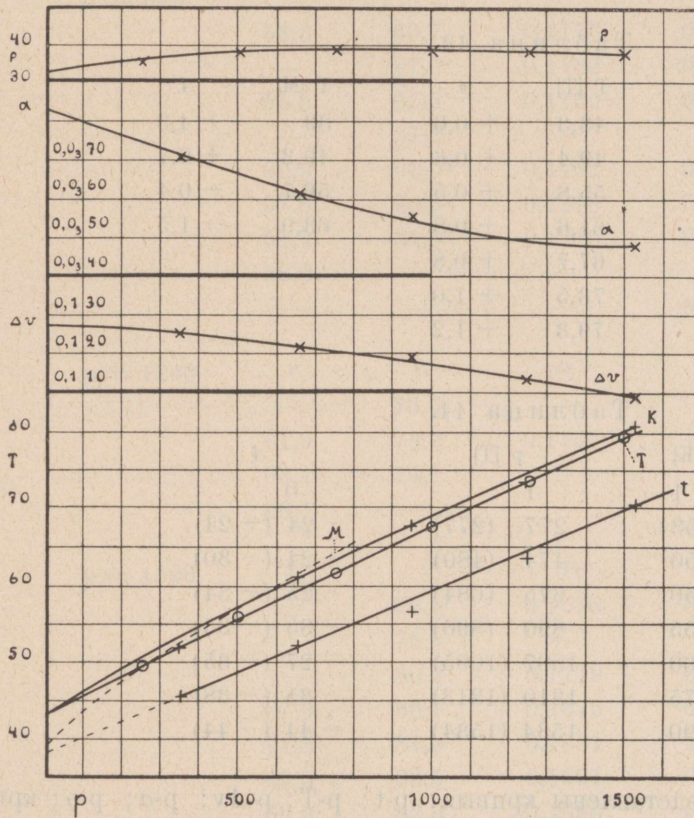
1) G. Tamman, Krist. u. Schm. 240.

2) E. Masc, C. R. 127, 361, (1898).

составляют три или четыре единицы послѣдняго знака). Таб. 12 содержитъ тѣ же данныя, графически интерполированныя и кромѣ того вычисленныя для соотвѣтствующихъ промежутковъ величины  $\frac{\Delta T}{\Delta p}$ ; величины  $q$  вычислены по известной формулѣ:

$$q = \frac{\Delta v \cdot T}{\frac{\Delta T}{\Delta p} \cdot 43}$$

гдѣ  $\Delta v$  имѣетъ обычное значеніе,  $T$  — абсолютная температура плавленія при данномъ давленіи  $p$ ,  $\frac{\Delta T}{\Delta p}$  част-



Фиг. 13.

ное отъ дѣленія соотвѣтствующихъ разностей, 43 — механическій эквивалентъ теплоты. Таблица 13 содержитъ сравненіе интерполированныхъ данныхъ моихъ, Г. А. Тамманна и Е. Маск, причемъ послѣднія перечислены изъ данныхъ въ оригиналѣ атмосферъ въ килограммы на кв. сантиметр. Мои данныя стоятъ во второмъ столбцѣ, Г. Тамманна — въ 3, Е. Мака — въ 5; подѣ  $\Delta$  стоятъ соотвѣтствующія разницы. Въ табл. 14 даны для каждыхъ пяти градусовъ давленія по даннымъ моимъ и Г. Тамманна; рядомъ съ давленіями, взятыми изъ таблицы, приведенной у Г. Тамманна (l. c.), поставлены въ скоб-

кахъ давленія, интерполированныя по кривой, вычерченной по даннымъ Тамманна; послѣднія мнѣ кажутся вѣрнѣе, возможно, что въ указанной таблицѣ вкралась опечатка при давленіяхъ 474, 675, 1087.

Что касается точности опредѣленій Г. А. Тамманна, то давленія имъ отсчитывались съ точностью до 20 кг.<sup>1)</sup>, температура — до 0,01 градуса; наибольшая разница окончательныхъ давленій при установкахъ достигала у паратолуидина 30 кг.<sup>2)</sup> Е. Маск какъ на предѣльную ошибку своихъ наблюдений

1) l. c. 200.

2) l. c. 240.

указываетъ на ошибку въ опредѣленіи давленій, достигающую 30 атм. и происходящую отъ нечистоты вещества.

Что касается до  $\Delta v$ , то у Г. А. Тамманна дано для 55° и 474 кг. (въ книгѣ Тамманна ошибочно или вслѣдствіи опечатки дано 575 кг.)  $\Delta v = 0,115 \pm 0,002$ ; интерполируя для этого давленія по моей кривой получаемъ 0,1245 — величину значительно большую; для  $p = 1$  экстраполируя, находимъ  $\Delta v = 0,1276$ , тогда какъ у Н. Влоск находимъ 0,0873 (0,0887)<sup>1)</sup>. Прежнія опредѣленія — Batelli, Palazzo<sup>2)</sup> — 0,0870.

Величина  $\rho$ , какъ видно изъ таблицы 12, при высшихъ давленіяхъ почти постоянна и довольно близка къ найденной Тамманномъ вычисленіемъ величинѣ 35,6 (слѣдуетъ 35,7).

Экстраполируя графически кривую  $p$ - $\alpha$  получаемъ для обыкновеннаго давленія  $\alpha = 0,000809$ , тогда какъ у Н. Влоск находимъ 0,000651. Какъ видимъ изъ табл. 10,  $\alpha$  опредѣляется не особенно хорошо, что понятно, такъ какъ  $\alpha$  сама по себѣ весьма не велика, и для болѣе точнаго ея опредѣленія необходимо было-бы имѣть болѣе чувствительные приборы; впрочемъ на опредѣленія  $\Delta v$  ошибки въ  $\alpha$  не оказываютъ очень большого вліянія, какъ видно изъ слѣдующаго примѣра: въ таблицѣ 11 для давленія 1526 имѣемъ наибольшее значеніе  $\alpha = 0,000584$ , соответствующій  $\Delta v = 0,1098$ ; если теперь для  $\alpha$  возьмемъ наименьшее значеніе: 0,000363, то легко вычислить, что въ этомъ случаѣ  $\Delta v$  было-бы 0,1106 — разница достигаетъ всего восьми единицъ послѣдняго знака. (Вычисленіе сдѣлано на основаніи опытныхъ данныхъ, какъ показано на стр. 31).

Въ согласіи съ тѣмъ, что намъ извѣстно относительно вліянія давленія на коэффициентъ тепловаго расширенія нормальныхъ жидкостей<sup>3)</sup>, мы видимъ, что  $\alpha$  уменьшается по мѣрѣ увеличенія давленія.

**Нафталинъ.** Чистый препаратъ отъ Кальбаума подвергался дальнѣйшей очисткѣ посредствомъ перегонки водянымъ паромъ надъ крѣпкимъ растворомъ NaOH; отсосанный отъ воды нафталинъ дважды перекристаллизовывался изъ 97% спирта и одинъ разъ затѣмъ изъ абсолютнаго спирта. Тщательно отсосанный отъ спирта нафталинъ продолжительное время сушился въ эксикаторѣ надъ CaCl<sub>2</sub> (около двухъ недѣль). Полученный такимъ образомъ препаратъ плавился постоянно при 80,17°.

Полученныя данныя представлены на діаграммѣ фиг. 14 и въ слѣдующихъ таблицахъ:

Т а б л и ц а 15.

$p$	$t$	$T$	$\Delta v$	$\alpha$
344	92,5	94,0	0,1343	0,000440
356	—	—	0,1336	—
655	104,0	105,3	0,1257	0,000379

1) См. прим. 2 на стр. 39. Здѣсь и дальше беру изъ данныхъ  $\Delta v_{gr}$ , такъ какъ онѣ кажутся болѣе вѣроятными, чѣмъ  $\Delta v_k$ .

2) Batelli, Palazzo, Atti d. R. Acc. Linc. 1, 283 (1885).

3) См. О. Д. Хвольсонъ, Курсъ физики, Т. III, 116, изд. второе, 1905. К. Jellinek, Lehrbuch der phys. Chemie I, (Stuttgart, 1914) p. 526.

Продолжение таблицы 15.

p	t	T	$\Delta v$	$\alpha$
681	—	—	0,1284	—
944	109,7	115,6	0,1226	0,000421 ?
979	—	—	0,1204	—
1239	121,5	124,7	0,1156	0,000246
1525	130,0	132,8	0,1080	—

Таблица 16.

p	t	T	$\Delta v$	$\frac{\Delta T}{\Delta p}$	$\rho$
1	79,5	80,2	0,1400		26,3
250	89,0	90,2	0,1360	0,04081	28,1
500	98,2	99,8	0,1313	0,03841	29,7
750	107,0	108,8	0,1263	0,03599	31,1
1000	114,5	117,3	0,1210	0,03400	32,3
1250	121,7	125,0	0,1150	0,03080	34,5
1500	129,3	131,8	0,1085	0,02720	37,6

Таблица 17.

p	T [K]	T [T]	$\Delta$	T [M]	$\Delta$	T [B]	$\Delta$
1	80,2	79,9	+ 0,3	79,8	+ 0,4		
250	90,2	88,4	+ 1,8	89,4	+ 0,8	88,8	+ 1,4
500	99,8	96,8	+ 3,0	98,2	+ 1,6	97,4	+ 2,4
750	108,8	105,1	+ 3,7	106,6	+ 2,2	105,9	+ 2,9
1000	117,3	113,3	+ 4,0	114,4	+ 2,9	114,3	+ 3,0
1250	125,0	121,6	+ 3,4	121,6	+ 3,4	122,5	+ 2,5
1500	131,8	130,0	+ 1,8	128,5	+ 3,3	130,5	+ 1,3

Таблица 18.

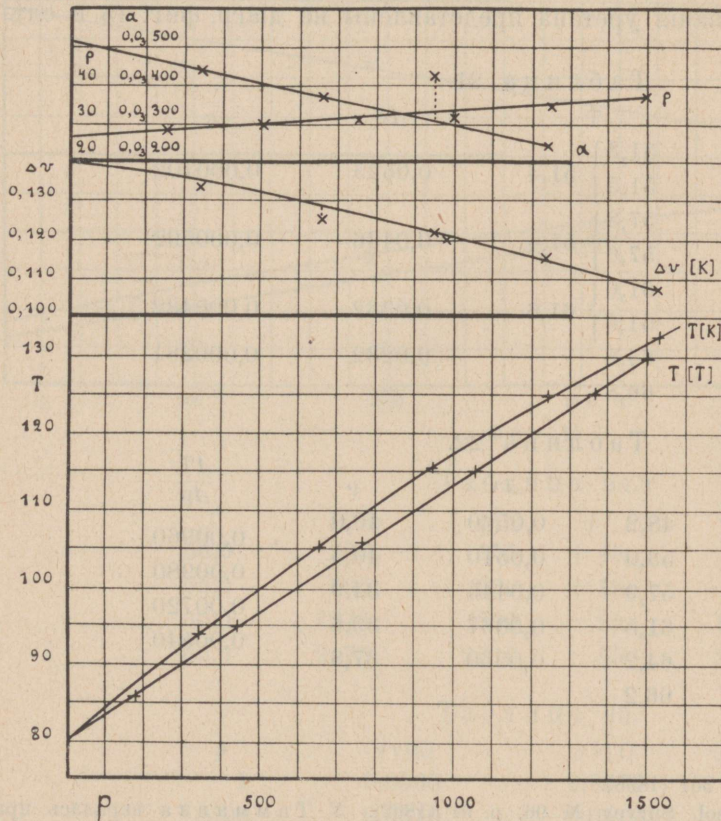
T	p [K]	p [T]	$\Delta$	p [M]	$\Delta$	p [B]	$\Delta$
85	120	150	— 30	130	— 10	140	— 20
90	245	300	— 55	270	— 25	285	— 40
95	372	445	— 73	410	— 38	430	— 58
100	502	600	— 98	550	— 48	580	— 78
105	640	750	— 110	700	— 60	725	— 85
110	780	900	— 120	860	— 80	875	— 95
115	930	1050	— 120	1025	— 95	1025	— 95
120	1090	1200	— 110	1200	— 110	1180	— 90
125	1250	1350	— 100	1370	— 120	1330	— 80
130	1430	1500	— 70	1550	— 120	1490	— 60

Таблица 19.

$p$	$\Delta v$ [K]	$\Delta v$ [T]	$\Delta$
1	0,1400	0,1458	- 0,0058
250	0,1360	0,1405	- 0,0045
500	0,1313	0,1345	- 0,0032
750	0,1263	0,1270	- 0,0007
1000	0,1210	0,1200	+ 0,0010
1250	0,1150	0,1150	0,0000
1500	0,1085	0,1100	- 0,0015

Таблица 20.

$p$	$\varrho$ [K]	$\varrho$ [T]	$\Delta$
1	26,3	34,0	- 7,7
250	28,1	34,1	- 6,0
500	29,7	34,0	- 4,3
750	31,1	33,5	- 2,4
1000	32,3	33,0	- 0,7
1250	34,5	32,5	+ 2,0
1500	37,6	32,3	+ 5,3



Ф и г. 14.

На диаграммѣ 14 даны кривыя  $p$ - $T$  построенныя по моимъ и Г. А. Тамманна<sup>1)</sup> даннымъ; кривыя другихъ, ниже цитированныхъ, авторовъ не даны, потому что кривыя эти ( $p$ - $T$ ) близки къ кривой Тамманна, отчасти сливаясь съ ней, отчасти пересекая ее; моя же кривая идетъ выше всѣхъ этихъ кривыхъ. Что касается другихъ кривыхъ, то какъ видимъ  $\Delta v$ - $p$  идетъ почти прямолинейно; эта кривая у Тамманна идетъ не такъ равномерно, располагаясь выше и ниже моей; значенія  $\varrho$  у Тамманна колеблется около нѣкоторой постоянной, у меня  $\varrho$  имѣетъ небольшой ходъ, увеличиваясь съ давлениемъ; кривая  $\alpha$ - $p$  почти прямолинейна.

1) Krist. u. Schm. 217.

Экспериментально полученные данныя сведены въ таблицѣ 15; въ табл. 16 приведены данныя, полученные изъ предыдущихъ путемъ графическаго интерполированія и значенія  $\rho$ , вычисленныя, какъ это указано при п-толуидинѣ (стр. 42). Табл. 17, 18 содержатъ сравненіе данныхъ моихъ и другихъ авторовъ: Г. А. Тамманна<sup>1)</sup> — обозначены: [Т], Е. Маск<sup>2)</sup> — [М], С. Варус<sup>3)</sup> — [В]. Данныя Маск и Варус перечислены изъ атмосферъ въ кг. на кв. см.; всѣ значенія получены графическимъ интерполированіемъ. Въ табл. 19 приведены интерполированныя данныя для  $\Delta v$  по моимъ и Г. Тамманна результатамъ; табл. 20 содержитъ сравненіе величинъ  $\rho$ , вычисленныхъ по даннымъ Г. Тамманна и моимъ, граф. интерполированнымъ.

Экстраполируя до давленія въ одинъ кг., получаемъ для  $\Delta v$  выше указанную величину 0,1400, изъ данныхъ Тамманна получаемъ для нея 0,1458, тогда какъ Н. Блок<sup>4)</sup> нашель 0,1514 (0,1450), Heydweiller<sup>5)</sup> — 0,1454. Для величины  $\alpha$  получаемъ экстраполяціей 0,000514. Н. Блок нашель 0,000764 (0,000760). Сравнивъ величины  $t$  изъ табл. 16 и температуры, полученные Маск въ табл. 17, найдемъ, что онѣ почти тождественны.

**Уретанъ.** Препаратъ отъ Кальбаума былъ очищенъ кристаллизаціей изъ сплава; кристаллизація повторялась, пока кристаллы и оставшійся отъ нихъ сплавъ не имѣли одинаковой точки плавленія — разница не превышала 0,1°; полученный препаратъ имѣлъ точку плавленія 48,2°.

Результаты изслѣдованія уретана представлены на діагр. фиг. 15 и слѣдующихъ таблицахъ:

Таблица 21.

p	t	T	$\Delta v$	$\alpha$	
345	49,1	51,3	51,4	0,0525	0,000702
		51,5			
946	56,5	57,3	57,4	0,0436	0,000592
		57,6			
1526	59,2	61,6	61,6	0,0362	0,000432
		61,6			
2115	—	64,8	0,0232	0,000281	
2745	—	66,8	—	—	

Таблица 22.

p	t	T	$\Delta v$	$\rho$	$\frac{\Delta T}{\Delta p}$
1	46,5	48,2	0,0560	40,0	0,00960
500	51,2	53,0	0,0510	40,3	0,00980
1000	56,5	57,9	0,0445	34,9	0,00720
1500	60,0	61,5	0,0367	39,6	0,00540
2000	—	64,2	0,0260	37,8	
2500	—	66,2			

1) I. c.

2) E. Mask, C. R. 127, 361 (1898).

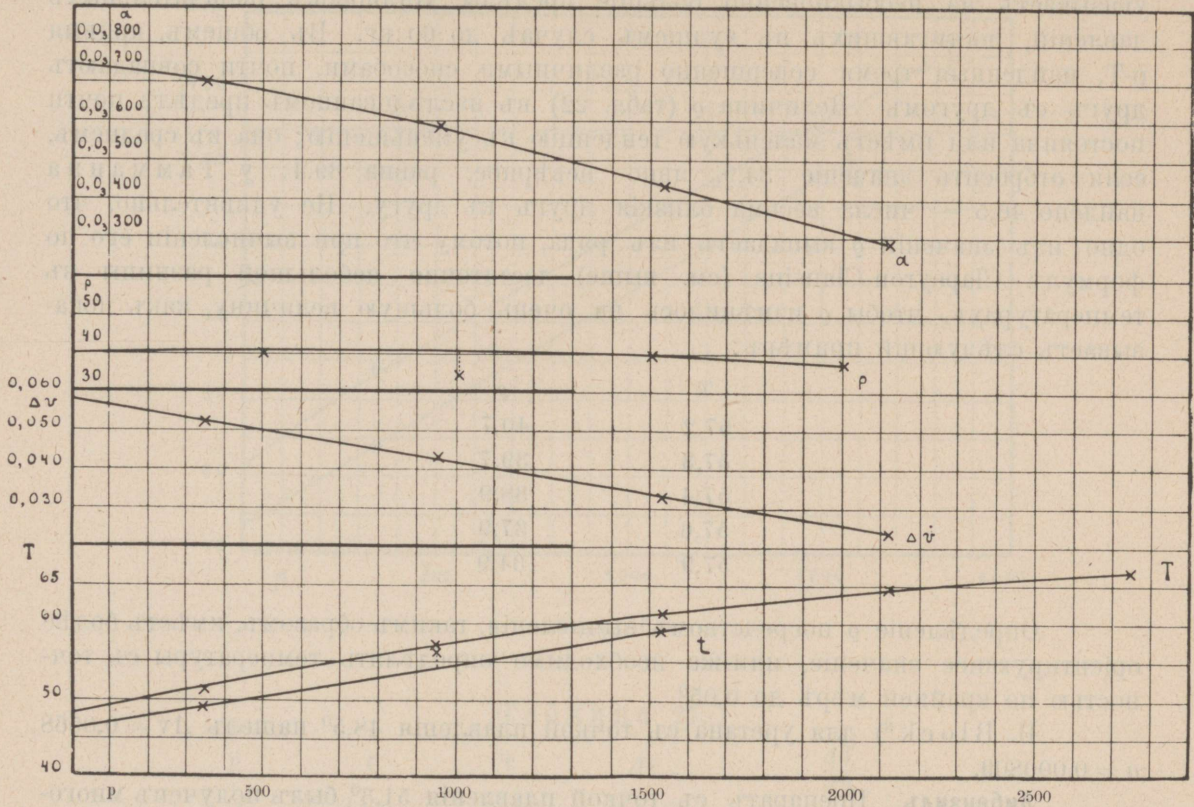
3) C. Varus, Bull. Geol. Survey № 96, p. 94 (1892). У Тамманна вкралась при перепечаткѣ (I. c. p. 203) таблицы С. Варус'а ошибка: въ третьемъ столбцѣ вмѣсто 90 слѣдуетъ читать 80.

4) H. Block, Zeitschr. f. phys. Chem. 78, 407 (1912).

5) Heydweiller, Wied. Ann. 61, 527 (1897).

Таблица 23.

$p$	$T[K]$	$T[T]$	$\Delta$	$T[P]$	$\Delta$
1	48,2	48,1	+0,1	48,3	-0,1
500	53,0	53,3	-0,3	52,9	+0,1
1000	57,9	57,7	+0,2	57,5	+0,4
1500	61,5	61,1	+0,4	61,1	+0,4
2000	64,2	63,8	+0,4	64,5	-0,3
2500	66,2	66,5	-0,3	66,3	-0,1



Фиг. 15.

Таблица 24.

$T$	$p[K]$	$p[T]$	$\Delta$	$p[P]$	$\Delta$
50,0	200	155	+45	165	+35
55,0	695	680	+15	710	-15
60,0	1275	1300	-25	1310	-35
65,0	2175	2210	-35	2110	+65

Таблица 25.

$p$	$\Delta v[K]$	$\Delta v[T]$	$\Delta$
1	0,0560	0,0575	-0,0015
500	0,0510	0,0519	-0,0009
1000	0,0445	0,0454	-0,0009
1500	0,0367	0,0372	-0,0005

Въ табл. 21 подѣ Т стоятъ данныя, полученныя изъ различныхъ опытовъ по лѣвую сторону скобки, по правую же — выведенное изъ нихъ среднее; въ остальныхъ таблицахъ, кромѣ обычныхъ обозначеній, Т[К], Т[Г], Т[Р] обозначаютъ соотвѣтствующія данныя, полученныя граф. интерполяціей (для  $p = 1$  — экстраполяціей) изъ результатовъ моихъ, Г. Тамманна<sup>1)</sup> и Н. Пушина<sup>2)</sup>. Замѣчу здѣсь, что у Н. Пушина въ таблицѣ, приведенной на стр. 121 въ температурахъ, соотвѣтствующихъ давленію 2500 кг., очевидно вкралась ошибка: вмѣсто  $67,1^{\circ}$  слѣдуетъ  $66,3^{\circ}$ . Что касается опредѣленій Тамманна, то авторъ указываетъ на необыкновенно большіе предѣлы установокъ окончательныхъ давленій, достигавшихъ въ худшемъ случаѣ до 60 кг. Въ общемъ, кривыя р-Т, найденныя тремя совершенно различными способами, почти совпадаютъ другъ съ другомъ. Величина  $q$  (табл. 22) въ изслѣдованномъ предѣлѣ почти постоянна или имѣетъ маленькую тенденцію къ уменьшенію; она въ среднемъ, если отбросить значеніе 34,9, явно невѣрное, равна 39,4; у Тамманна найдено 40,5 — числа весьма близкія другъ къ другу. Не удивительно, что одно изъ значеній  $q$  выпадаетъ изъ ряда, потому что при вычисленіи его по формулѣ Clapeyron-Clausius (см. выше) достаточно небольшой разницы въ температурахъ, чтобы  $q$  измѣнилось на очень большую величину, какъ показываетъ слѣдующій примѣръ:

Т	$q$
57,2	40,7
57,3	39,7
57,4	38,9
57,6	37,9
57,9	34,9

Опредѣленіе  $q$  посредствомъ вычисленія, такимъ образомъ, имѣетъ болѣе ориентирующее значеніе, или-же необходимо опредѣлять температуры съ точностью по крайней мѣрѣ до  $0,05^{\circ}$ .

Н. Block<sup>3)</sup> для уретана съ точкой плавленія  $48,5^{\circ}$  нашель  $\Delta v = 0,0568$   
 $a = 0,000809$ .

**Дибензиль.** Препаратъ съ точкой плавленія  $51,3^{\circ}$  былъ полученъ многократной перекристаллизаціей изъ абс. спирта и высушиваніемъ въ вакуумъ-эксикаторѣ надъ  $\text{CaCl}_2$  въ продолженіи двухъ недѣль. Результаты изслѣдованія представлены на діаграммѣ фиг. 16 и на слѣдующихъ таблицахъ:

Таблица 26.

p	t	T	$\Delta v$
335	54,0	63,7	0,1084
640	66,3	70,6	0,1021
924	71,3	80,0	0,0974

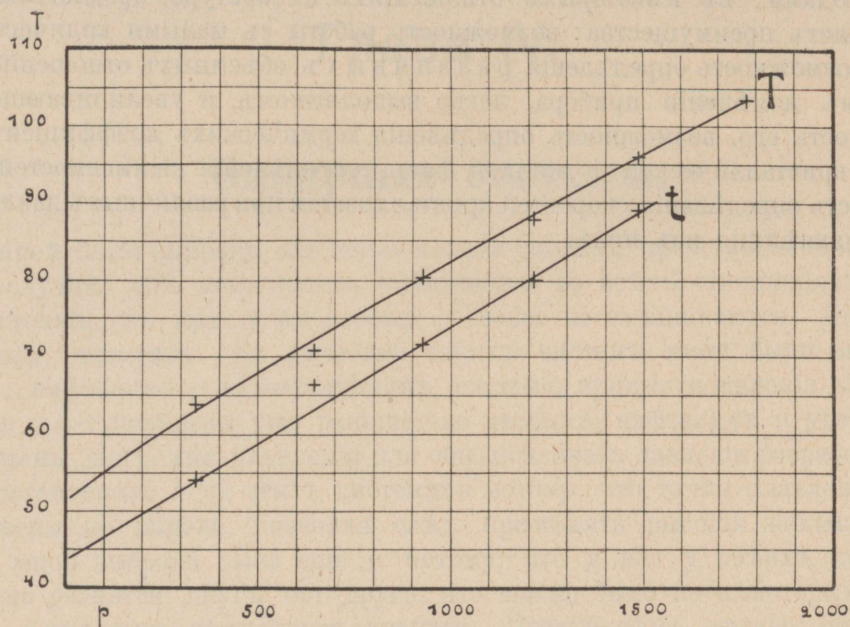
1) Krist. u. Schm. p. 239.

2) Н. Пушинъ, Ж. Р. Х. О. 44, 112 (1912).

3) l. c. p. 412.

Продолженіе таблицы 26.

p	t	T	$\Delta v$
1210	79,9	87,5	0,0942
1489	89,0	95,7	0,0874
		96,0	
1772	—	3,210	—



Фиг. 16.

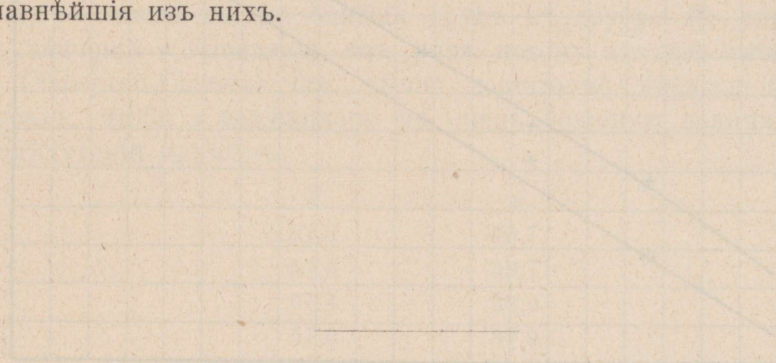
Таблица 27.

p	t	T	$\Delta v$	$\frac{\Delta T}{\Delta p}$	$\varrho$
1	44,0	51,3	0,1130		
250	51,6	60,7	0,1094	0,03760	19,5
500	59,2	68,3	0,1050	0,03040	22,6
750	66,6	75,3	0,1010	0,02800	27,4
1000	74,1	82,3	0,0970	0,02800	29,2
1250	81,8	89,2	0,0930	0,02760	28,4
1500	89,1	96,0	0,0890	0,02727	28,1
1750	—	102,6	—		

Какъ мы видимъ, кривая p-T идетъ начиная отъ давленія 335 почти прямолинейно, а до этого давленія поднимается нѣсколько круче; въ зависимости отъ этого  $\varrho$  вначалѣ увеличивается, потомъ остается постояннымъ почти. Въ табл. 26 для давленія 1489 даны двѣ температуры, полученные изъ двухъ различныхъ опытовъ и средняя изъ нихъ, направо за скобками. Въ табл. 27 для

$p = 1$  даны какъ и раньше графически экстраполированныя данныя. Н. Block<sup>1)</sup> нашелъ  $\Delta v = 0,0923$ .

Приведенные опыты, мнѣ думается, достаточно доказываютъ пригодность моего метода и аппарата для подобнаго рода изслѣдованій; результаты, полученные посредствомъ его, не хуже результатовъ, полученныхъ совершенно другими методами; въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ аппаратура, предлагаемая мной, представляетъ преимущества: возможность работы съ малыми количествами вещества, возможность опредѣленія различныхъ объемныхъ отношеній, — при нѣкоторомъ измѣненіи прибора, легко выполнимомъ, и увеличивающемъ чувствительность его, возможность опредѣленія термическихъ коэффициентовъ расширения кристаллической и жидкой фазъ, опредѣленія сжимаемостей ихъ-же, возможность опредѣленія скоростей кристаллизаціи при различныхъ давленіяхъ — таковы главнѣйшія изъ нихъ.



1) I. c., p. 403.

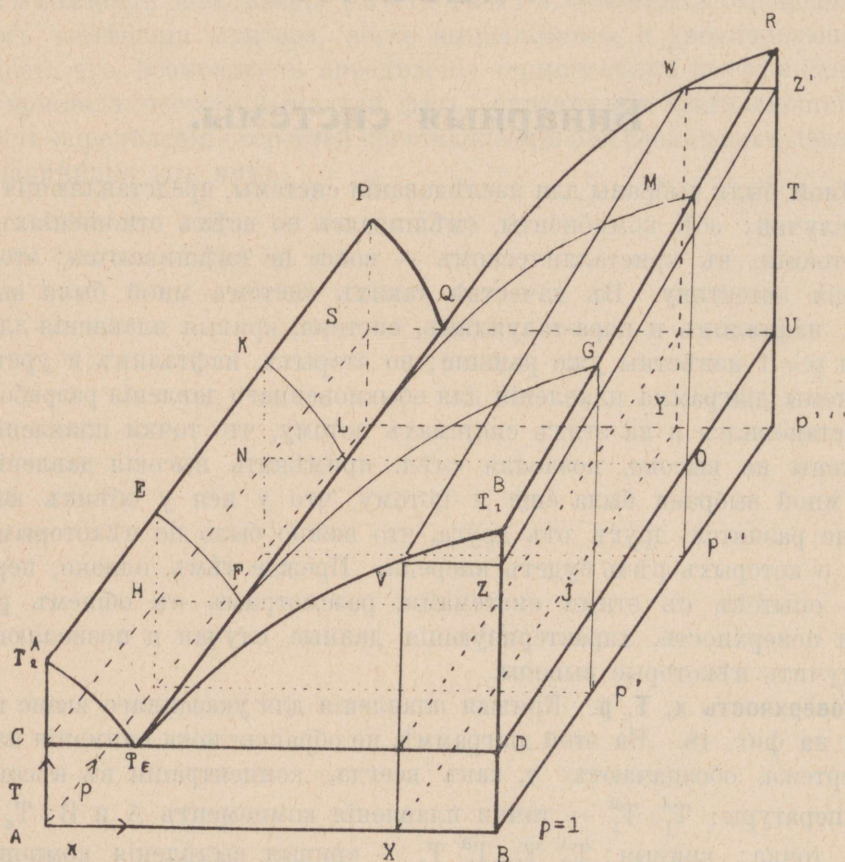
## Глава IV.

### Бинарные системы.

Мной были выбраны для изслѣдованія системы, представляющія наиболѣе простой случай: обѣ компоненты, смѣшиваясь во всѣхъ отношеніяхъ въ жидкомъ состояніи, въ кристаллическомъ — вовсе не смѣшиваются; это системы, образующія эвтектику. Въ качествѣ такихъ системъ мной были выбраны во первыхъ: нафталинъ и пара-толуидинъ, система, кривыя плавленія для которой были для  $p = 1$  извѣстны уже раньше; во вторыхъ, нафталинъ и уретанъ; для этой системы діаграмма плавленія для обыкновеннаго давленія разработана была мной. Остановился я на этихъ системахъ потому, что точки плавленія у нихъ расположены не высоко, позволяя слѣд. примѣнять высокія давленія; вторая система мной выбрана была еще и потому, что у нея у обѣихъ компонентъ  $\Delta v$  сильно разнятся другъ отъ друга, что важно было по нѣкоторымъ соображеніямъ, о которыхъ рѣчь будетъ впереди. Прежде чѣмъ, однако, перейти къ описанію опытовъ съ этими системами, рассмотримъ въ общемъ различныя кривыя и поверхности, характеризующія данные случаи и позволяющія напередъ получить нѣкоторые выводы.

**Поверхность  $x, T, p$ .** Кривыя плавленія для указаннаго выше типа представлены на фиг. 18. На этой діаграммѣ, не обращая пока вниманія на верхнюю часть чертежа, обозначаютъ:  $x$ , какъ всегда, концентраціи въ вѣсовыхъ %;  $T$  — температуры;  $T_1^A, T_1^B$  — точки плавленія компонентъ А и В;  $T_\varepsilon$  — эвтектическая точка; кривыя:  $T_1^A T_\varepsilon, T_1^B T_\varepsilon$  — кривыя выдѣленія компонентъ изъ сплава при пониженіи температуры или кривыя начала кристаллизаціи (конца плавленія); мы будемъ ихъ называть верхними кривыми; прямая  $CD$  — соответствуетъ температурамъ конца кристаллизаціи или начала плавленія, т. е. эвтектической температурѣ; мы назовемъ ее нижней кривой. При обычныхъ опредѣленіяхъ этой кривой при помощи термометра и кривыхъ охлажденія мы получаемъ не прямую, но нѣкоторую кривую вродѣ  $C_1 T_\varepsilon D_1$ , причемъ концы этой кривой опущены внизъ вслѣдствіе явленія замедленія — явленіе это можно видѣть на всѣхъ почти діаграммахъ, приведенныхъ въ литературѣ. Если же наблюдать эти кривыя по способу объемовъ, которымъ я пользуюсь при настоящихъ изслѣдованіяхъ, то мы всегда получаемъ прямую, параллельную оси и проходящую черезъ  $T_\varepsilon$ , какъ это и предвидится теоріей.

Для того чтобы рассмотреть въ чѣмъ состоитъ дѣйствіе давленія на систему такого рода, построимъ по величинамъ:  $x$ ,  $T$ ,  $p$ , поверхность, проходящую черезъ кривыя  $T_1^A$ ,  $T_3$ ,  $T_1^B$  и удовлетворяющую слѣдующимъ допущеніямъ: 1) обѣ компоненты имѣютъ  $\Delta v > 0$ , слѣд. точка плавленія ихъ съ давленіемъ повышается; относительная величина  $\frac{\Delta T}{\Delta p}$  пока для дальнѣйшихъ разсужденій не играетъ роли; 2) точка плавленія эвтектики повышается такъ же какъ и компонентъ съ повышеніемъ давленія, у нея такъ же слѣд.  $\Delta v > 0$ ;

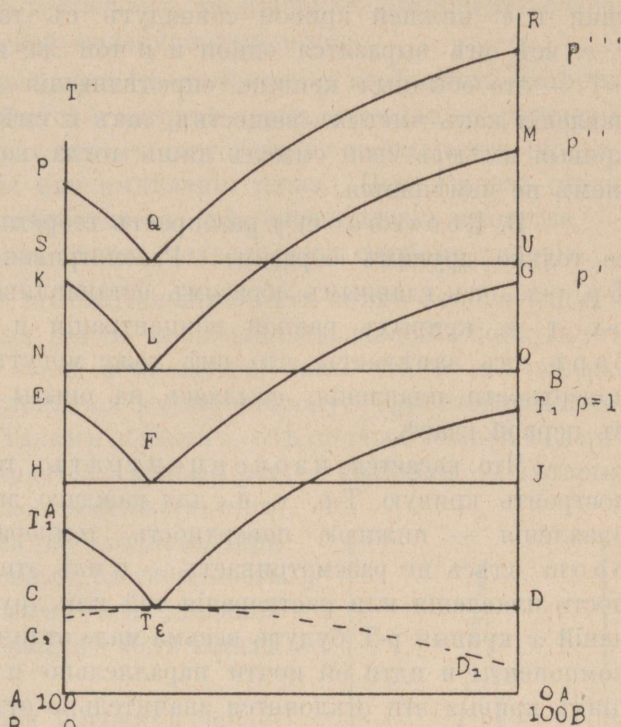


Фиг. 17.

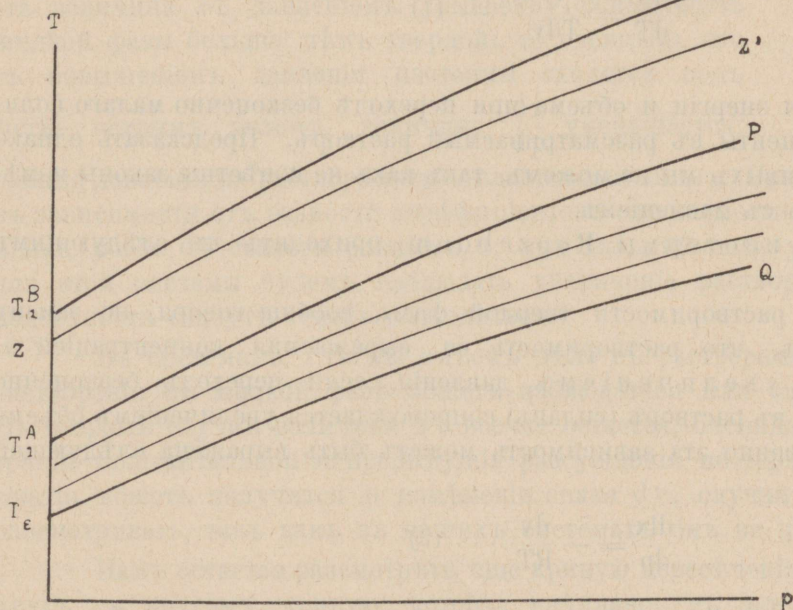
3) концентрація эвтектики по мѣрѣ увеличенія давленія не измѣняется вовсе или если и измѣняется, то крайне незначительно, сдвигаясь въ сторону увеличенія компоненты имѣющей большее  $\Delta v$ . Поверхность, построенная въ этихъ предположеніяхъ схематически изображена на фиг. 17<sup>1)</sup>. На этой поверхности кривыя  $p$ - $T$ , которыя собственно идутъ выпукло отъ оси  $p$ , представлены ради простоты въ видѣ прямыхъ. Если мы эту поверхность пересѣчемъ рядомъ

1) Подобное построение см. В. Roozeboom, Die heterogene Gleichgewichte, II, 1904.

плоскостей, параллельныхъ плоскости Т-х, т. е.: А  $T_1^A$   $T_1^B$  В, то на каждой такой плоскости напр. HEFGI получимъ изобару кривой плавленія для даннаго давленія; проэцируя эти изобары на плоскость А  $T_1^A$   $T_1^B$  В получимъ рядъ кривыхъ изображенныхъ на фиг. 18. На ней проэкции кривыхъ плавленія обозначены тѣми же буквами, какъ и сами кривыя на фиг. 17. Этого рода проэцией удобно пользоваться, когда надобно опредѣлить измѣненія концентраціи съ давленіемъ, или сравнить ходъ изобаръ другъ съ другомъ. Пересѣкши поверхность плоскостью, параллельною плоскости р-Т, т. е. плоскостью VWXY напр., и проэцируя полученные такимъ образомъ кривыя равной концентраціи (изоконцентраты) на плоскость р-Т, мы получимъ рядъ кривыхъ, изображенныхъ на фиг. 19;



Фиг. 18.



Фиг. 19.

кривыя  $T_1^A P$ ,  $T_1^B R$ ,  $T_\epsilon Q$  суть кривыя р-Т для компонентъ и эвтектики; для простоты онѣ представлены идущими почти параллельно другъ другу, чего, конечно, на самомъ дѣлѣ можетъ и не быть. Кривая  $z z'$  есть проэкция соотвѣтствующей кривой для какой-нибудь смѣси, концентрація которой лежитъ близко къ компоненту В. Само собой понятно далѣе, что для каждой смѣси кривыя р-Т эвтек-

тики т. е. нижней кривой совпадутъ съ такой же кривой самой эвтектики т. е. всё онѣ выразятся одной и той же кривой  $T_e Q$  на фиг. 19. Проекции  $p-T$  — это обычныя кривыя, опредѣляющія зависимость точекъ плавленія отъ давленія какъ чистыхъ веществъ, такъ и смѣсей, причемъ для послѣднихъ эти кривыя имѣютъ свой смыслъ лишь тогда, когда концентрація смѣси съ давленіемъ не измѣняется.

В. Roozeboom<sup>1)</sup> разбираетъ теоретически такую же поверхность, ставя ее только другимъ образомъ. Разсматривая пересѣченія ея плоскостями  $T-x$ ,  $T-p$ ,  $p-x$ , онъ главнымъ образомъ останавливается на кривыхъ  $T-p$  и особенно  $p-x$ , т. е. кривыхъ равной концентраціи и изотермахъ; относительно изобаръ онъ замѣчаетъ, что онѣ тоже могутъ служить для построенія полной поверхности плавленія, ссылаясь на опыты Hulett, о которыхъ шла рѣчь въ первой главѣ.

Что касается изоконцентратъ, то для каждой смѣси мы можемъ построить кривую  $T-p$ , т. е. для cadaго давленія найти температуру конца плавленія — нижнюю поверхность, температуры начала плавленія Roozeboom здѣсь не разсматриваетъ — и изъ этихъ кривыхъ построить всю поверхность плавленія или растворенія той или другой компоненты. Для малыхъ значеній  $x$  кривыя  $p-T$  будутъ весьма мало отличаться отъ такой же кривой чистой компоненты и идти ей почти параллельно и только при большихъ концентраціяхъ кривыя эти отклонятся значительно отъ этого направленія: пучекъ кривыхъ получится теперь расходящимся. По мѣрѣ увеличенія концентраціи т. е. при приближеніи къ эвтектической смѣси, кривыя идутъ болѣе полого (у Roozeboom сказано *steiler*, потому что у него координаты  $p-T$  поставлены въ обратномъ чѣмъ у меня порядкѣ). Къ кривымъ этимъ мы можемъ приложить уравненіе

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{Tdv} \dots (1)$$

гдѣ  $Q$  и  $dv$  измѣненія энергіи и объема при переходѣ безконечно малаго количества твердой компоненты въ разсматриваемый растворъ. Предсказать однако теоретически ходъ кривыхъ мы не можемъ, такъ какъ не извѣстны законы измѣненія этихъ величинъ съ давленіемъ.

Разсматривая изотермы Roozeboom приходитъ къ слѣдующимъ выводамъ.

Относительно растворимости твердой фазы, вообще говоря, по закону Le Chatelier слѣдуетъ, что растворимость ея, выражаемая концентраціей  $x$ , уменьшается съ увеличеніемъ давленія, если переходъ безконечно малаго количества ея въ растворъ (сплавъ) сопровождается увеличеніемъ объема и обратно. Количественно эта зависимость можетъ быть выражена слѣдующей формулой:

$$\frac{dx}{dp} = - \frac{dv}{RT} \dots (2)$$

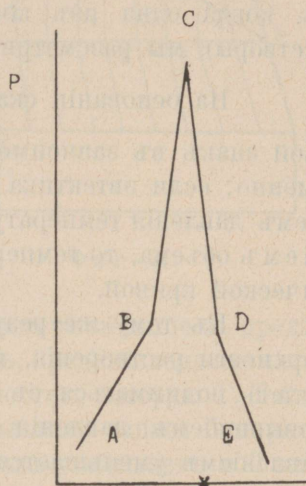
1) В. Roozeboom, Die heterogene Gleichgewichte II, 118, 394 и слѣд.

— формулой, приложимой къ тѣмъ растворамъ, въ которыхъ компоненты сохраняютъ при всѣхъ концентраціяхъ свой молекулярный вѣсъ.

Будемъ въ дальнѣйшемъ разсматривать системы изъ компонентъ, которыя при плавленіи (раствореніи) расширяются и которыя даютъ „идеальные“ растворы, т. е. при образованіи которыхъ въ жидкомъ состояніи не наблюдается ни расширенія или сжатія, ни поглощенія или выдѣленія тепла. Первому изъ этихъ условій удовлетворяютъ по всей вѣроятности всѣ органическія вещества, — весьма многія изъ нихъ должно быть близко подходить ко второму условію.

Въ этомъ случаѣ  $dv$  будетъ положительнымъ для всѣхъ концентрацій и слѣд. согласно форм. (2) всѣ кривыя  $p-x$  съ повышеніемъ давленія пойдутъ въ сторону меньшей концентраціи этой компоненты, такъ что и вся поверхность при высшихъ давленіяхъ уклоняется въ эту сторону. Для второй компоненты будемъ имѣть тоже самое. Такимъ образомъ, обѣ стороны полной поверхности при высшихъ давленіяхъ сходятся; кривыя  $p-x$  — изотермы —, которыя легко построить, пересѣкши поверхность плоскостью параллельной основанію, будутъ очевидно сходиться при высокихъ давленіяхъ. Другими словами, растворимость обѣихъ компонентъ съ увеличеніемъ давленія уменьшается. На фиг. 20 изображенъ ходъ такихъ изотермъ.

Будутъ ли эти изотермы и при высокихъ давленіяхъ пересѣкаться подъ тѣмъ же угломъ какъ и при низкихъ, или онѣ пойдутъ какъ указано на діаграммѣ, гдѣ онѣ сходятся при высшихъ давленіяхъ подъ болѣе острымъ угломъ — это зависитъ отъ того какъ измѣняется съ давленіемъ  $dv$ . Такъ какъ извѣстно, что эта величина съ давленіемъ убываетъ (сжимаемость жидкой фазы больше чѣмъ твердой), то очевидно, что съ повышеніемъ давленія изотермы сходятся подъ болѣе острымъ угломъ, величина  $\frac{dx}{dp}$  уменьшается:



Ф и г. 20.

вліяніе давленія на растворимость дѣлается меньшимъ. При большихъ давленіяхъ въ зависимости отъ разности коэффициентовъ сжимаемости можетъ наступить моментъ, когда  $dv$  станетъ равнымъ 0; при дальнѣйшемъ увеличеніи давленія и для этой системы будемъ наблюдать увеличеніе растворимости; обѣ стороны поверхности станутъ теперь расходиться.

Въ системахъ, гдѣ мы имѣемъ дѣло съ растворами не идеальными, при раствореніи въ жидкой фазѣ можетъ наблюдаться или сжатіе или расширеніе. Въ второмъ случаѣ величина  $dv$  все же остается, очевидно, для всѣхъ концентрацій положительной и предыдущія разсужденія не теряютъ своей силы; при сжатіи можетъ получиться и измѣненіе знака  $dv$ ; случай этотъ мы не будемъ разсматривать, такъ какъ въ нашихъ системахъ онъ не имѣетъ мѣста.

Намъ остается разсмотрѣть еще кривую пересѣченія обѣихъ поверхностей другъ съ другомъ, кривую, которая начинаясь въ эвтектической точкѣ при обыкновенномъ давленіи, вѣрнѣе при давленіи равномъ плотности пара при

четверной точкѣ, далѣе представляетъ измѣненіе температуры и концентраціи отъ давленія для эвтектики; это — эвтектическая кривая.

Такъ какъ здѣсь мы имѣемъ дѣло съ моновариантнымъ равновѣсіемъ, то къ эвтектической кривой мы можемъ приложить уравненіе

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{Tdv} \dots (3)$$

гдѣ  $Q$  теплота, необходимая, чтобы расплавить  $x$  мол.  $A$  и  $(1-x)$  мол.  $B$  въ эвтектической расплавъ.

Въ этомъ уравненіи  $Q$  всегда величина положительная (въ случаѣ и не идеальныхъ растворовъ), что касается величины  $dv$ , то она можетъ принимать различныя значенія: если растворы идеальны, то  $dv$  всегда положительно; въ случаѣ меньшаго сжатія оно можетъ остаться положительнымъ, при большемъ же сжатіи  $dv$  можетъ и переимѣнить свой знакъ. Эти случаи, равно какъ и тѣ, когда одна изъ компонентъ плавится съ уменьшеніемъ объема (водные растворы), мы разсматривать не будемъ.

На основаніи сказаннаго, ясно, что величина  $\frac{dT}{dp}$  въ уравн. (3) измѣняетъ свой знакъ въ зависимости отъ  $dv$  только, такъ какъ  $Q$  всегда положительно; именно: если эвтектика плавится съ расширеніемъ объема, то съ увеличеніемъ давленія температура поднимается; если она плавится съ уменьшеніемъ объема, то температура съ увеличеніемъ давленія опускается по эвтектической кривой.

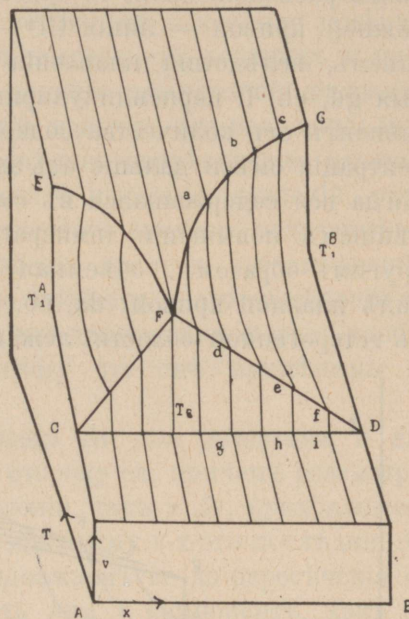
Къ тому же результату приходимъ, разсматривая правую и лѣвую поверхности растворенія, именно ходъ изотермъ на нихъ. Эвтектическая кривая будетъ подниматься съ давленіемъ въ томъ случаѣ, когда обѣ поверхности съ повышеніемъ давленія сходятся т. е. растворимость обѣихъ компонентъ съ давленіемъ уменьшается; это происходитъ, когда обѣ изотермы при повышеніи давленія пересѣкаются, что въ свою очередь происходитъ тогда, когда обѣ компоненты переходятъ въ растворъ (плавятся) каждая съ расширеніемъ объема, слѣд. и плавясь въ эвтектическую смѣсь, онѣ расширяются. Замѣтимъ, что изотермы могутъ пересѣкаться съ повышеніемъ давленія и въ томъ случаѣ когда одна изъ компонентъ плавится съ уменьшеніемъ объема: необходимо только, чтобы это уменьшеніе превышалось бы увеличеніемъ объема другой компоненты. Такъ какъ послѣдній случай въ разсматриваемыхъ системахъ не встрѣчается, то мы оставляемъ его безъ разсмотрѣнія. Итакъ, коэффициентъ  $\frac{dT}{dp}$  эвтектической кривой положителенъ, когда изотермы поверхностей плавленія обѣихъ компонентъ пересѣкаются при повышеніи давленія, что происходитъ тогда, когда растворимости обѣихъ компонентъ при повышеніи давленія уменьшаются или когда уменьшеніе растворимости одной компоненты превышаетъ увеличеніе растворимости другой.

Относительно хода эвтектической кривой въ зависимости отъ давленія мы, вообще говоря, можемъ ожидать, что онъ будетъ таковъ же, какъ и у чистыхъ компонентъ: какъ у нихъ по изслѣдованіямъ Гамманна имѣется максимумъ

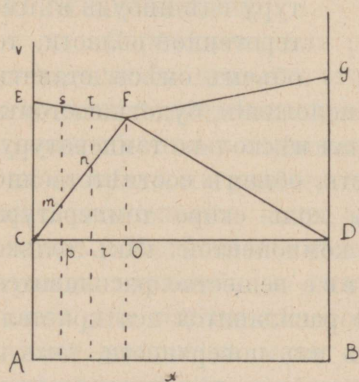
на кривой плавления, так и здесь он может появиться в зависимости от изменения с давлением величин  $Q$  и  $dv$ .

Далее теоретический разбор Roozeboom'a касается изменения концентрации эвтектики с давлением. Этот вопрос мы будем рассматривать в главѣ VII, поэтому оставляем пока его без разсмотрѣнія.

**Поверхность  $(v, x, T)_{p = \text{const.}}$**  Поверхность этого рода не трудно построить для указанных типов кривых плавления, принимая во внимание слѣдующія соображенія: 1) объѣм компоненты плавится с расширеніем объема; 2) коэффициент теплового расширения жидкой фазы больше, чѣм фазы кристаллической; 3) эвтектика ведет себя при плавлении совершенно также, как и компоненты, т. е. при плавлении объемъ ея мѣняется (равно как и прочія свойства) скачкомъ; при этомъ в смѣсях не эвтектических содержащаяся в них эвтектика, не взирая на количество ея, ведет себя такъ, какъ будто она была бы одна; 4) оба коэффициента теплового расширения не зависят от температуры; 5) при смѣшеніи расплавленных компонентов не происходит, какъ показали опыты, сжатія; тоже и у твердой фазы; 6) для простоты не принимаемъ во вниманіе явленія дизгрегаціи, о которомъ шла рѣчь выше в предъидущей главѣ. Поверхность, построенная такимъ образомъ, представлена схематически на фиг. 21. Она совершенно совпадаетъ с поверхностью, которую Г. Тамманнъ построилъ для теплового запаса бинарной системы этого же типа<sup>1)</sup>. Какъ указываетъ и Тамманнъ поверхности эти вообще одинаковы. Для дальнѣйшаго важно рассмотреть проэкции на плоскость  $v-x$  и  $v-T$  — проэкция на плоскость  $x-T$  какъ легко видѣть, представляетъ кривую плавления данной смѣси — первая изъ нихъ представлена на фиг. 22, вторая — на фиг. 23; буквы на нихъ соответствуютъ обозначеніямъ фиг. 21. Смѣсь, отвѣчающая по своему составу эвтектикѣ, при нагреваніи сперва расширяется в кристаллической фазѣ, (это расширение мы оставляемъ, не принимая его во вниманіе по его малости по сравненію



Фиг. 21.

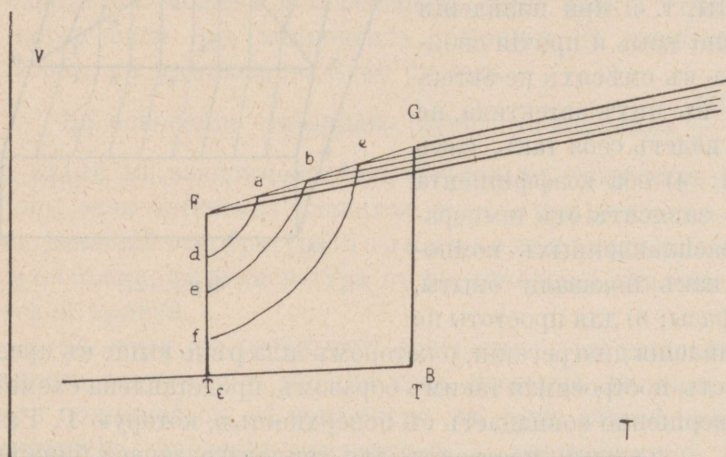


Фиг. 22.

с измененіемъ объема при плавлении), затѣмъ при температурѣ плавленія скачкомъ измѣняетъ свой объемъ, увеличивая его и, наконецъ, продолжаетъ расширяться, уже будучи жидкой фазой — однимъ словомъ ничѣмъ

1) G. Tammann, Über den Wärmehalt von Zweistoffsystemen, Zeitschr. f. phys. Chem. 63, 129 (1908).

въ этомъ отношеніи не отличаюсь отъ чистыхъ компонентъ. Смѣсь всякой другой концентрации будетъ себя вести совершенно иначе: когда мы будемъ нагрѣвать одну изъ смѣсей, налѣво или направо отъ эвтектики по концентраціямъ расположенной, то будемъ наблюдать слѣдующее: дойдя до температуры нижней кривой — линія CD —, смѣсь скачкомъ начнетъ увеличивать свой объемъ, вслѣдствіи плавленія содержащейся въ этой смѣси эвтектики — прямая gd, eh, fi перпендикулярныя къ плоскости T, x —; величина этого подъема зависитъ отъ количества содержащейся въ данной смѣси эвтектики: чѣмъ концентрація смѣси дальше отъ эвтектической, тѣмъ подъемъ этотъ будетъ меньше. Когда вся содержащаяся въ смѣси эвтектика будетъ расплавлена, то при дальнѣйшемъ повышеніи температуры объемъ смѣси будетъ увеличиваться уже другимъ образомъ: объемная кривая данной концентрации пойдетъ теперь въ видѣ плавной кривой: da, eb, fc, изогнутой внизъ: эта часть кривой относится къ гетерогенной области, лежащей между кривыми  $T_1^A$ ,  $T_\varepsilon$ ,  $T_1^B$  и CD на фиг. 18.



Фиг. 23.

Когда температура достигнетъ верхней кривой, которая на плоскости x-T представляетъ проэктію кривой FG, гетерогенная область исчезаетъ, кристаллической фазы не остается и мы имѣемъ дѣло съ тепловымъ расширеніемъ жидкости. Если мы станемъ держать постоянной температуру гдѣ-нибудь въ гетерогенной области, то объемъ смѣси станетъ постояннымъ, причеиъ смѣсь, находящаяся въ этомъ положеніи, будетъ состоять частью изъ жидкости, частью изъ крист. фазы; повышая нѣсколько температуру, мы снова переведемъ часть кристалловъ въ жидкость, объемъ соотвѣтственно этому увеличится и снова сдѣлается постояннымъ, коль скоро температура будетъ постоянной. Иное дѣло съ эвтектикой или компонентой: какъ только мы хотя бы на немного перейдемъ точку плавленія, все вещество расплавится и объемъ все время будетъ увеличиваться, пока не расплавится вся кристаллическая фаза. Указанныя соотношенія видны какъ изъ поверхности, такъ и изъ проэктіи на фиг. 23; послѣднія кривыя и представляютъ тѣ объемныя кривыя, которыя записываются на моемъ аппаратѣ непосредственно при наблюденіяхъ. Что касается проэктіи на плоскость v-x, то треугольникъ CDF (фиг. 22) представляетъ собой  $\Delta v$  эвтектики какъ чистой — линія FO, такъ и эвтектики, находящейся въ какой-либо смѣси — линіи mp, gn напр. Изъ предыдущаго ясно, что наибольшимъ  $\Delta v$  обладаетъ эвтектика чистая, и, такъ какъ во всякой другой смѣси эвтектики будетъ меньше, то и соотвѣтствующее  $\Delta v$  будетъ меньше для эвтектики, и въ концѣ концовъ станетъ равнымъ нулю при той смѣси, у

которой нѣтъ эвтектики или у чистой компоненты, отсюда и видъ треугольника. Линіи  $ps$ ,  $rt$  представляютъ полное расширеніе смѣси при полномъ ея плавленіи.

Опредѣленіемъ объемовъ и ихъ измѣненіемъ при плавленіи я рѣшилъ воспользоваться не только для изученія вообще объемныхъ свойствъ бинарныхъ системъ: соотношенія эти оказались важными и потому, что позволили замѣнить собой термическій анализъ. Одною опредѣленія температуръ верхнихъ и нижнихъ кривыхъ, какъ извѣстно, недостаточно для полного установленія діаграммы плавленія; необходимъ термическій анализъ и гдѣ, конечно, это возможно, микроскопическое изслѣдованіе данной смѣси. Последнее изслѣдованіе, конечно, совершенно не возможно при работахъ въ областяхъ высокихъ давленій, тѣмъ важнѣе поэтому выступаетъ необходимость термического анализа, подразумѣвая подъ нимъ не только анализъ путемъ опредѣленія временъ эвтектическихъ остановокъ, но и посредствомъ изученія любого свойства и его измѣненій въ зависимости отъ концентраціи смѣси. Я думаю, что для указанной цѣли удобно воспользоваться объемными опредѣленіями, потому что онѣ примѣнимы на моемъ аппаратѣ и при высокихъ давленіяхъ.

Опредѣливъ при постоянномъ давленіи  $\Delta v$  для эвтектики и для нѣсколькихъ смѣсей, лежащихъ по ту и другую сторону ея, причемъ разсматриваемъ какъ полное расширеніе объема при плавленіи, такъ и  $\Delta v$ , приходящееся въ смѣсяхъ на долю эвтектики, мы наносимъ на діаграмму  $v$ - $x$  эти послѣднія  $\Delta v$ , соединяемъ полученныя точки кривой  $CF$  и продолжаемъ ее до пересѣченія съ линіей  $\Delta v = 0$ ; точка пересѣченія будетъ лежать или у компонентъ, какъ въ данномъ случаѣ полной несмѣшиваемости въ крист. состояніи, или у той смѣси, у которой кончается эвтектическая кривая и наступаетъ смѣшиваемость въ крист. состояніи — случай этотъ будетъ разобранъ дальше. Такимъ образомъ, линія, соединяющая  $\Delta v$  эвтектикъ разныхъ смѣсей, аналогична линіи, соединяющей времена эвтектическихъ остановокъ при пользованіи обычнымъ методомъ термического анализа.

Опредѣливъ для разныхъ давленій указаннымъ способомъ объемы, мы слѣд. для каждаго изъ этихъ давленій въ состояніи построить діаграмму плавленія данной системы, притомъ съ точностью большей, чѣмъ та, которая достигается обычными термометрическими наблюденіями; какъ извѣстно, термометрически врядъ ли удастся опредѣлять нижнія температуры въ смѣсяхъ близкихъ къ компонентамъ, напр. 5%; объемный же способъ даетъ и въ этихъ случаяхъ отвѣтъ. Насколько мнѣ извѣстно, подобный объемный способъ установки діаграммъ плавленія до сихъ поръ не примѣнялся. М. Hasselblatt<sup>1)</sup> примѣняетъ для той же цѣли объемный методъ, разрабатывая его, какъ новый, и не дѣлая ссылки на меня, хотя его работа появилась значительно позже моего предварительнаго сообщенія<sup>2)</sup>, въ которомъ я уже пользуюсь этимъ методомъ<sup>3)</sup>.

Разобранная выше поверхность относилась къ нѣкоторому постоянному давленію; для другого давленія приходится строить новую поверхность и т. д. Кривыя  $v$ - $t$  при  $p = \text{const.}$ , получаемыя, какъ выше было сказано, непосред-

1) M. Hasselblatt, Zeitschr. f. phys. Chem. LXXXIII, 1, (1913).

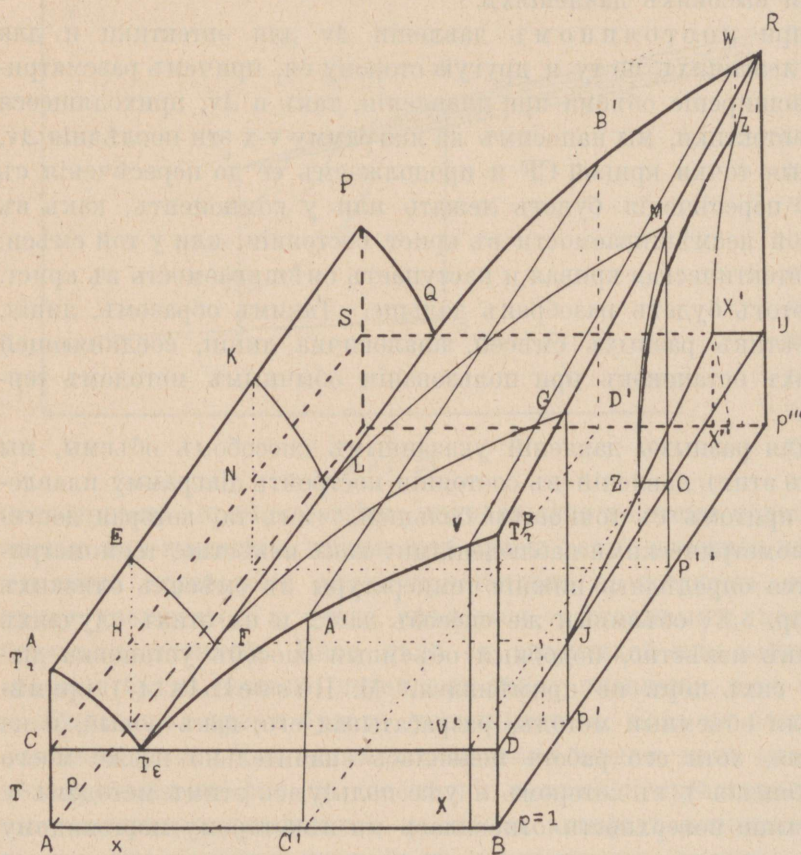
2) Н. В. Култашевъ. Протоколы Общества Естественсп. при Юрьевск. Универ. XX, 47, (1911).

3) О возможности примѣненія объемнаго метода для установки діаграммы плавленія бинарныхъ смѣсей, см. также В. Roozeboom. Die heterogene Gleichgewichte, 2 Heft, p. 182.

ственно при наблюдёніяхъ на аппаратѣ, даютъ намъ всѣ данныя для полученія поверхности и анализа посредствомъ эвтектическихъ объемовъ; въ самомъ дѣлѣ, каждая такая кривая получается для нѣкоторой опредѣленной смѣси и даннаго давленія; изъ полученной кривой мы находимъ, какъ дальше будетъ указано,  $T_1$ ,  $T_2$ , и  $\Delta v$  для эвтектики данной смѣси и для полного расширенія объема; слѣд. мы можемъ построить какъ поверхность  $p$ - $x$ - $t$ , такъ и  $v$ - $x$ - $t$  и соотвѣтствующія проэкции; кривыя  $\Delta v$ - $x$  мы будемъ наносить на одну діаграмму для различныхъ давленій, что удобно для ихъ сравненія другъ съ другомъ; тоже, какъ выше было указано, будемъ дѣлать и съ кривыми  $x$ - $t$ .

Разберемъ теперь тотъ случай, когда въ кристаллическомъ состояніи появляется нѣкоторая смѣшиваемость, т. е. одна или обѣ компоненты выдѣляются не въ чистомъ видѣ, но въ смѣшанныхъ кристаллахъ, причемъ смѣшиваемость можетъ быть и весьма малая. Возьмемъ опять тѣже поверхности, какъ и въ предыдущемъ случаѣ.

**Поверхность  $p$ ,  $x$ ,  $T$ .** Эта поверхность построена совершенно такъ же какъ



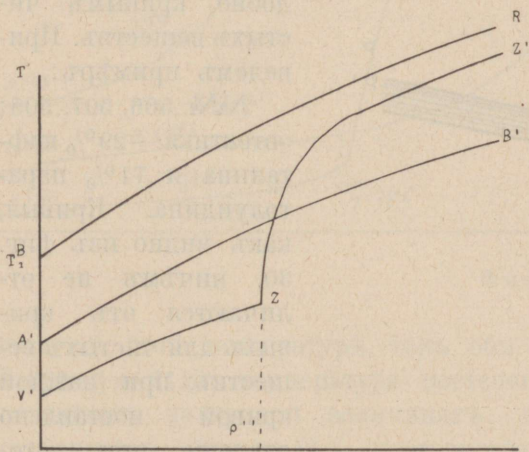
Фиг. 24.

и для предыдущаго случая; она и проэкции ея изображены на фиг. 24, 25, 26. Отличіе заключается въ слѣдующемъ: при обыкновенномъ давленіи и при небольшихъ значеніяхъ его мы имѣемъ тотъ же случай, какъ и раньше, но начиная съ нѣкотораго давленія  $p'$  кристаллы вещества А начинаютъ понемногу растворяться въ веществѣ В, причемъ по мѣрѣ увеличенія давленія смѣшиваемость увеличивается; на поверхности это выражается въ томъ, что начиная съ этого давленія — точка J — эвтектическая кривая оканчивается не у оси компоненты В,

но все болѣе отступая отъ нея — точки Z, X'; удобнѣе это видѣть на проэкции фиг. 25; не останавливаясь подробнѣе на этой проэкции, ясно изъ предыдущаго, мы обратимъ вниманіе на проэцію фиг. 26, отличающуюся отъ фиг. 23 ходомъ кри-

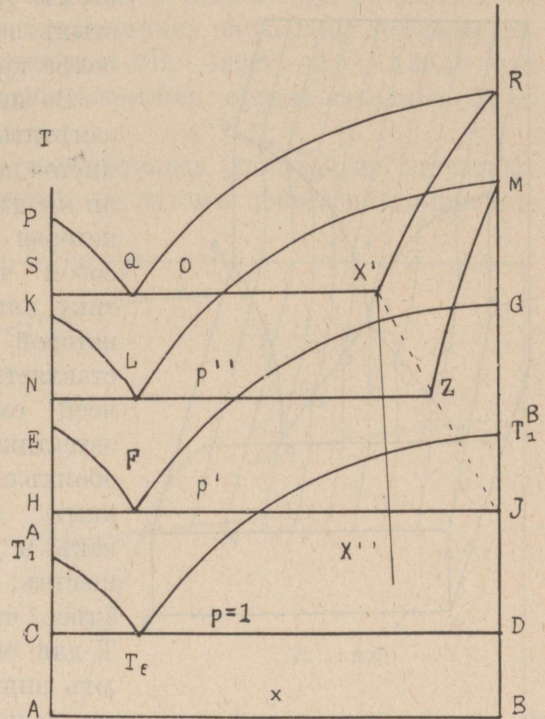
вой  $V'ZZ'$ ; эта кривая представляет проекцию кривой, получающейся при пересечении поверхности плоскостью  $XVWZ'$ ; участок  $V'Z$  есть кривая  $p-T_\epsilon$  для данной смѣси; для нея, начиная съ давления  $p''$ , эвтектика исчезает и наступает смѣшиваемость; упомянутая плоскость, пересекающая поверхность, выходит снаружи впадины  $JZX'RMG$ , образованной на поверхности, по линии  $ZZ'$ , проектирующей на фиг. 26 въ видѣ соответствующей кривой. Ясно, что въ смѣси, концентрація которой будетъ ближе къ  $B$ , эвтектика исчезнетъ при меньшемъ давлении, у смѣси болѣе богатой компонентой  $A$  — при большемъ давлении, т. е. начало участка  $ZZ'$  у первой будетъ лежать при меньшемъ давлении, у второй — при большемъ давлении.

**Поверхность ( $v, x, T$ )**  $p = \text{const.}$  Поверхность эта, изображенная на фиг. 27, 28, 29, построена для давления, при которомъ уже имѣется нѣкоторая смѣшиваемость компонентъ въ крист. состояніи; сообразно съ этимъ она отличается отъ поверхности, которую мы имѣли для предыдущаго случая тѣмъ, что начиная съ нѣкоторой смѣси мы не



Фиг. 26.

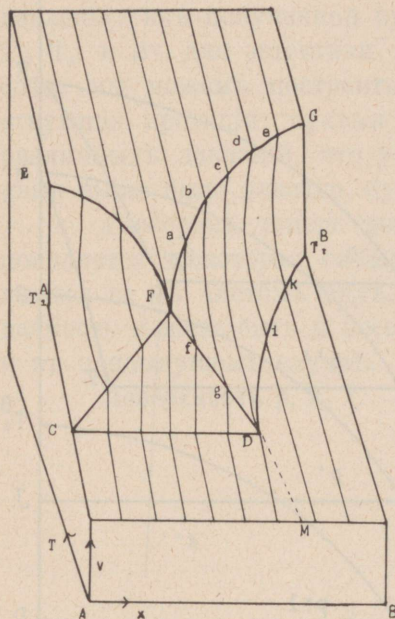
будемъ уже наблюдать  $\Delta v$  эвтектики, но прямо попадаемъ въ область гетерогенную: со смѣси  $Dc$ . У этой концентраціи и будетъ кончатся линия, соединяющая  $\Delta v$  эвтектики, т. е. линия  $FD$ , фиг. 28; поэтому концентрація этой смѣси легко находится, применяя тотъ методъ анализа, о которомъ говорилось выше. Кривыя  $v-T$  (фиг. 29) рѣзко отличаются другъ отъ друга, смотря по тому, имѣемъ ли мы дѣло со смѣсью, еще имѣющей эвтектику, или находимся при концентраціи, у которой эвтектики уже нѣтъ: первыя имѣютъ видъ  $ODfaGP$ , вторыя —  $OidP'$ .



Фиг. 25.

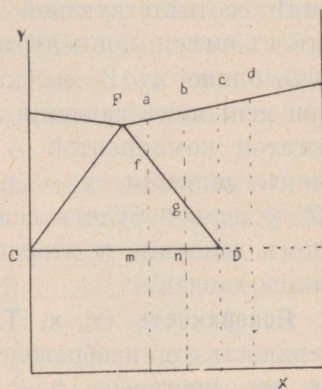
На поверхности и на соответствующихъ проекціяхъ обозначены границы распада смѣшанныхъ кристалловъ: линия  $X'X''$  фиг. 24 и фиг. 25: линия  $DM$  на фиг. 27. Такъ какъ ближе это явленіе я не изслѣдовалъ, то и здѣсь мы не будемъ касаться этого вопроса.

Разсмотримъ теперь, какимъ образомъ изъ полученныхъ на аппаратѣ объемныхъ кривыхъ можно получить всѣ необходимыя для насъ данныя; объ этомъ уже говорилось выше (стр. 29) для чистыхъ веществъ, поэтому здѣсь мы можемъ быть болѣе краткими.



Фиг. 27.

Во первыхъ, относительно эвтектики должно замѣтить, что она ведетъ себя совершенно какъ чистое вещество; при этомъ безразлично, имѣемъ ли мы дѣло со смѣсью, которая представляетъ собой чистую эвтектику, или съ такой, въ которой эвтектика составляетъ лишь часть всей смѣси: объемъ эвтектики мѣняется въ обоихъ случаяхъ по такимъ же кривымъ, какъ и у чистыхъ веществъ; кстати, отмѣчу здѣсь, что и кривыя  $p$ ,  $T$  для эвтектики имѣютъ видъ одинаковый

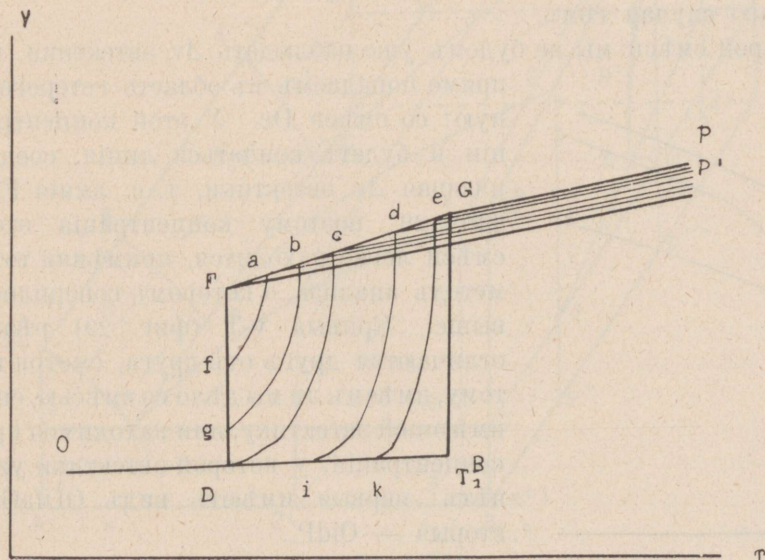


Фиг. 28.

съ тѣми же кривыми для чистыхъ веществъ. Поэтому объемныя кривыя, полу-

ченные для эвтектики, могутъ быть обработаны совершенно подобно кривымъ чистыхъ веществъ. Приведемъ примѣръ:

№№ 506, 507, 508; эвтектика — 29% нафталина и 71% паратолуидина. Кривыя, какъ видно изъ фиг. 30, ничѣмъ не отличаются отъ кривыхъ для чистыхъ веществъ; при каждой кривой поставлено давленіе, при которомъ производился опытъ; во всѣхъ трехъ опытахъ  $T_e$  опредѣ-

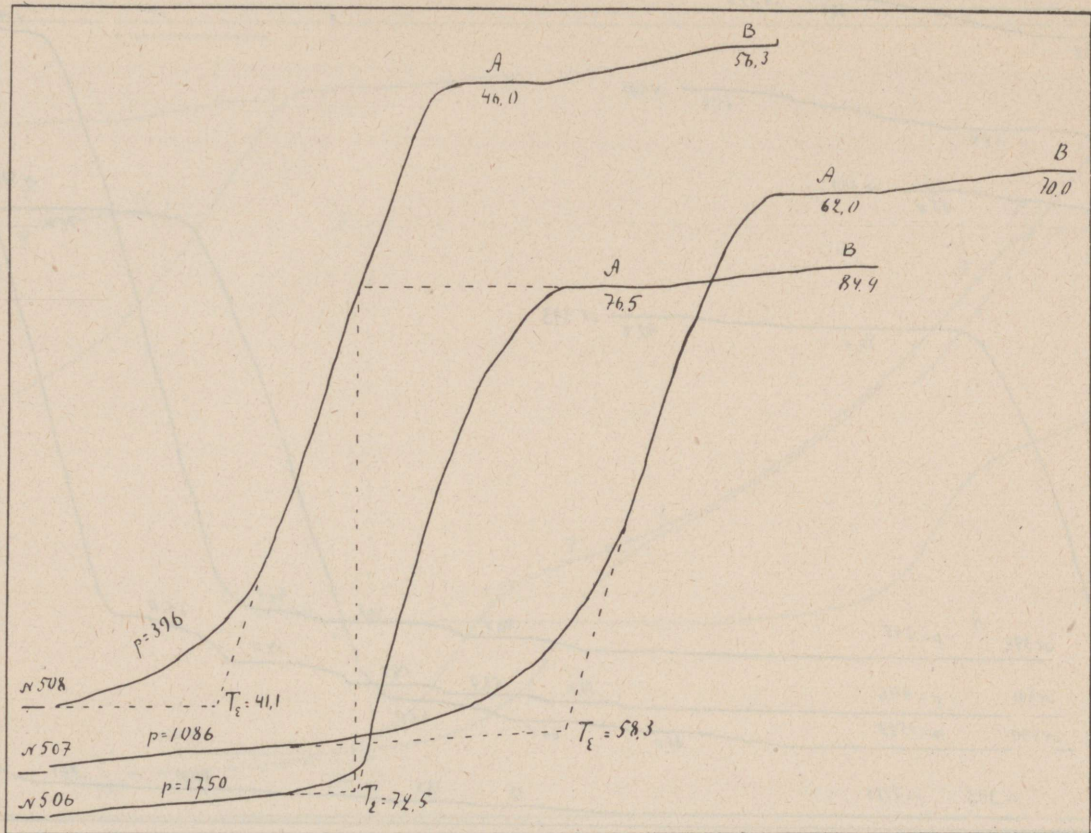


Фиг. 29.

лялось графически; начала кривыхъ, соответствующія крист. фазѣ, поднимаются: тепловой коэффициентъ этой фазы больше, чѣмъ у стали;  $\Delta v$  опредѣлялось

по коэффициенту  $\alpha$  жидкой фазы, какъ это указано на стр. 31<sup>1)</sup>. Для № 506 имѣемъ: отвѣшено 1,8190 гр.; переводный множитель цилиндра 0,01396;  $T_e = 72,5$  — найдено графически;  $\Delta H = 130,6$ ;  $\Delta H_x = 5,2$  мм. при разницѣ температуръ  $84,9^\circ - 76,5^\circ = 8,4^\circ$ ; перечисливъ эту величину на разницу температуръ  $76,5^\circ - 72,5^\circ = 4,0^\circ$ , найдемъ: 2,5 мм.; вычтя изъ  $\Delta H$ :  $130,6 - 2,5 = 128,1$ : это подъемъ, происходящій только отъ расширенія эвтектики; отсюда находимъ  $\Delta v = 0,0983$ ;  $\alpha = 0,000475$ .

На кривыхъ 390—393 (фиг. 31)  $T_e$  опредѣлялась для той же эвтектики не графически, какъ въ предыдущемъ случаѣ, но путемъ постепеннаго прибли-



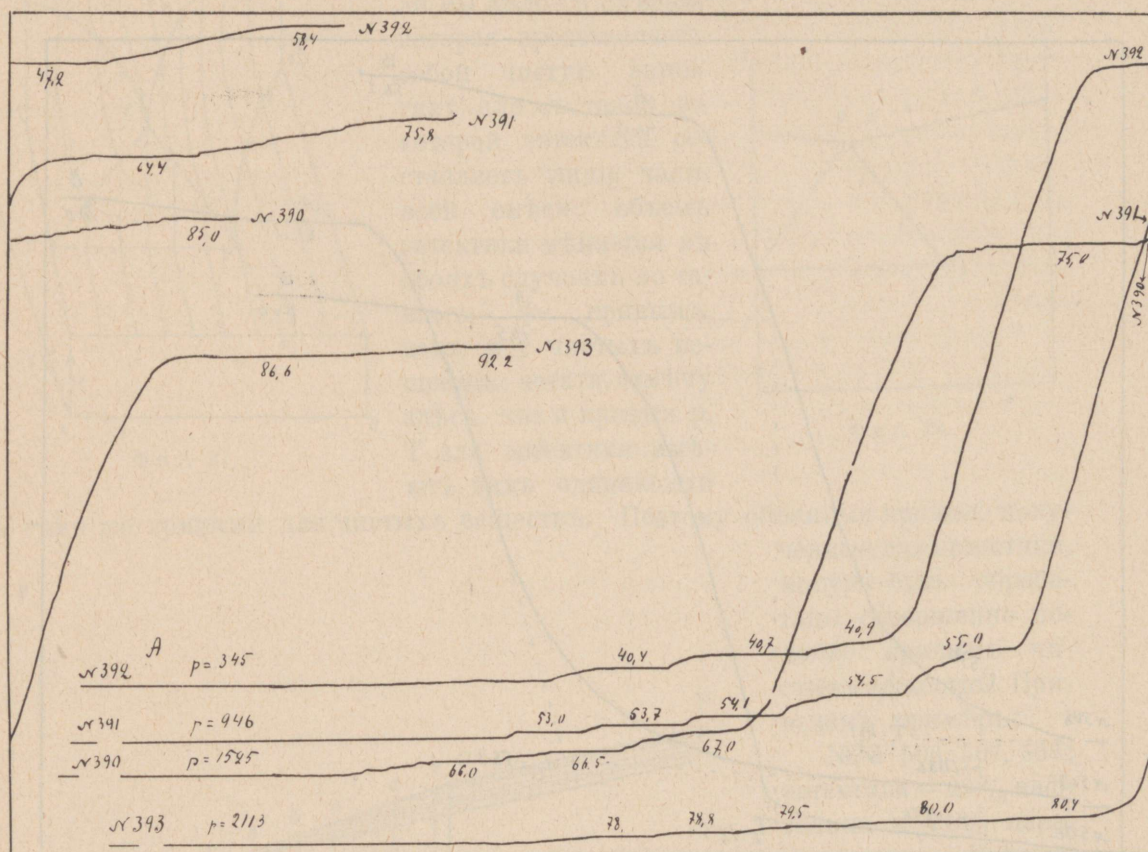
Фиг. 30.

женія къ этой температурѣ, какъ объ этомъ говорилось на стр. 33; напр. для № 393:  $p = 2113$ ; температура постепенно повышалась и выдерживалась при указанныхъ на кривой величинахъ; при  $80,0^\circ$  объемъ еще устанавливался постояннымъ; при  $80,4^\circ$  — постоянства объема не достигалось, онъ, несмотря на постоянную температуру, все время увеличивался, слѣд. точка плавленія была

1) Какъ и раньше,  $\Delta H$  обозначаетъ подъемъ объемной кривой вслѣдствіи плавленія, т. е. разстояніе отъ точки  $T_e$  до продолженія прямой А: если надобно различить между подъемомъ эвтектики и полнымъ расширеніемъ, то первый обозначаемъ  $\Delta H_e$ , второй  $\Delta H_1$ ;  $\Delta H_x$  — подъемъ вслѣдствіе расширенія жидкой фазы.

уже перейдена, она, очевидно находится между  $80,4^{\circ}$  и  $80,0^{\circ}$ , т. е.  $= 80,2^{\circ}$ . Остальные величины определялись в этих опытах совершенно также, как и в предыдущих №№, поэтому я на этих вычислениях больше не останавливаюсь, замечу только, что и здесь  $\Delta H$  бралось полное, т. е.: в него входило и расширение от дизгрегации, такъ, для № 392: от точки А до положения кривой  $47,2^{\circ}$ .

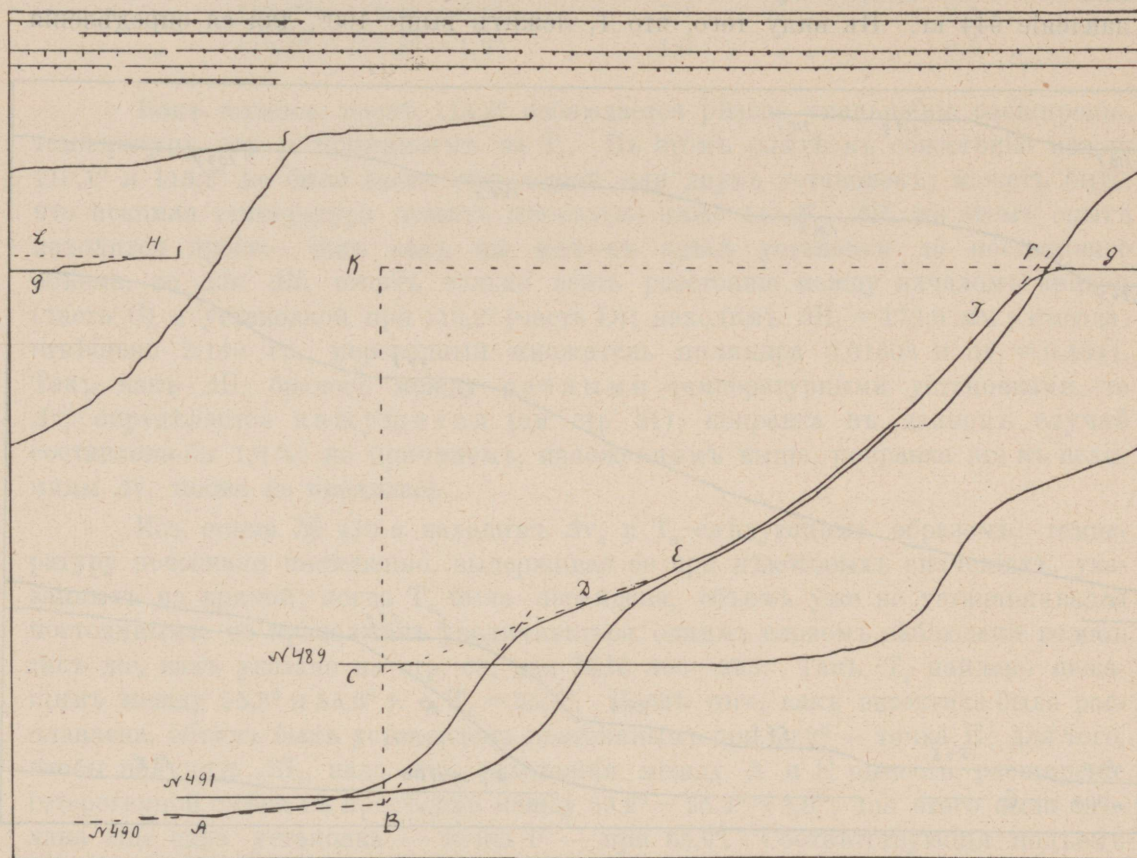
Перейдемъ теперь къ разсмотрѣнію кривыхъ, получаемыхъ у смѣсей не эвтектическихъ. Здѣсь опять возможно опредѣлить искомыя величины и чисто



Фиг. 31.

графическимъ построениемъ и путемъ вычислений. Кривыя №№ 489—491 (фиг. 32) характерны для перваго случая; смѣсь: 10 % нафталина и 90 % п-толуидина; давленія: № 489—750 кг., № 490—1086 кг., № 491—396 кг.; отвѣшено 1,8420 гр. Температура все время повышалась, кромѣ указанныхъ далѣе мѣстъ. На кривыхъ совершенно ясно видны: расширение эвтектики при плавленіи — часть BD, расширение вслѣдствіи плавленія гетерогенной области — часть DF, расширение жидкой фазы — часть GH кривой № 490. Гетерогенная область отличается выпуклостью, направленною къ оси температуръ. Проводя прямыя, касательныя AB, BD, CE, IF, FG находимъ:  $BC = \Delta H_3 = 37,4$  мм.  $BK = \Delta H_1 = 147,9$  мм.

$GL = \Delta H_x = 3,4$  мм. между  $78,4^\circ - 71,8^\circ = 6,6^\circ$ .  $T_\varepsilon$  температура эвтектическая, нижней кривой — определяется как точка пересѣченія касательныхъ АВ и ВD т. е. точка В; отсчитывая для нея по верхней минутной линіи температуру, находимъ  $T_\varepsilon = 56,6^\circ$ ;  $T_1$  — температуру верхней кривой, конца плавленія, находимъ въ точкѣ пересѣченія касательныхъ ІF и FG, въ точкѣ F. Въ самомъ дѣлѣ, конецъ плавленія области гетерогенной долженъ сказаться рѣзкимъ перегибомъ объемной кривой: пока было хоть самое незначительное количество твердой фазы, расширение при нагрѣваніи должно

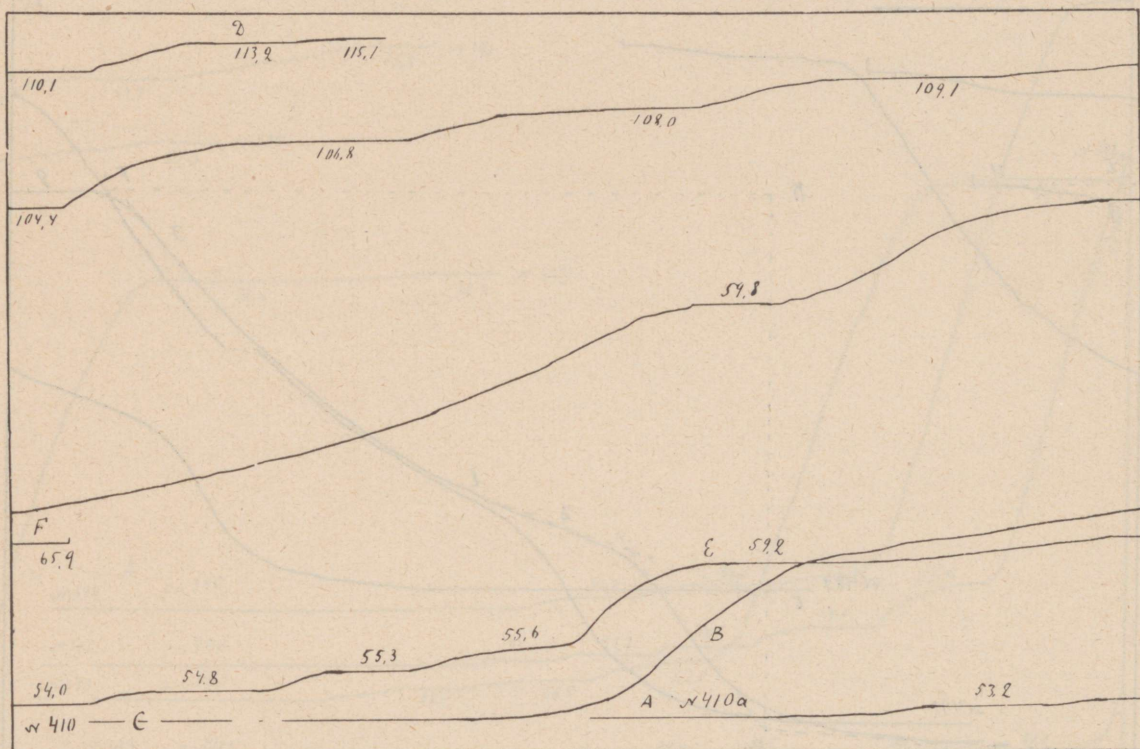


Фиг. 32.

быть гораздо больше, чѣмъ когда осталась лишь жидкая фаза. Поднимая температуру достаточно медленно, мы можемъ опредѣлить эту точку довольно точно; въ данномъ опытѣ температура поднималась по  $0,4^\circ$  въ одну минуту. Отсчитывая для F температуру по минутной линіи, находимъ  $T_1 = 70,3^\circ$ . Отмѣтимъ здѣсь, что температурная точка этимъ способомъ опредѣляется легко и быстро; какъ видно изъ приведенной кривой, кривая рѣзко мѣняетъ свой ходъ, какъ только исчезла твердая фаза; для опредѣленій объемныхъ приходится выждать нѣкоторое время, пока вещество не займетъ окончательно объемъ, соотвѣтствующій данной температурѣ. Вычислимъ те-

перь по приведеннымъ выше даннымъ объемы:  $\Delta v_{\varepsilon}$  получаемъ непосредственно изъ  $\Delta H_{\varepsilon}$ ; переводный множитель цилиндра 0,01396,  $\Delta v_{\varepsilon} = 0,0283$ ; для вычисления  $\Delta H_1$  замѣтимъ, что, такъ какъ точка  $T_1 = 70,3^{\circ}$ , а установка объема произведена при  $71,8^{\circ}$  (точка G), то изъ  $\Delta H_1$  необходимо вычесть расширение жидкой фазы въ предѣлахъ  $71,8^{\circ} - 70,3^{\circ} = 1,5^{\circ}$ ; эту величину находимъ изъ  $\Delta H_{\alpha}$ : она равна 0,7; вычтя изъ  $\Delta H_1$  находимъ 147,2, откуда  $\Delta v_1 = 0,1116$ . Обычно вычисляя  $\alpha$ , находимъ 0,000390.

Другой способъ опредѣленія искомымъ величинъ состоитъ въ слѣдующемъ: № 410 и 410 a (фиг. 33); смѣсь 80 % нафталина и 20 % п-толуидина; давленіе 944 кг. Въ виду того, что  $T_1$  лежитъ выше  $100^{\circ}$ , для ея опредѣленія



Фиг. 33.

пришлось вести опытъ въ масляной банѣ (№ 410) и отдѣльный опытъ для  $T_{\varepsilon}$  въ водяной банѣ (№ 410 a), такъ какъ всегда предпочиталось вести опытъ въ водяной ваннѣ; поэтому мы имѣемъ на диагр. двѣ кривыхъ, причемъ № 410 a былъ слѣланъ послѣ опыта № 410 — какъ видимъ, не было ни малѣйшей утечки, такъ какъ объемъ получился совершенно прежній. Въ № 410 сперва температура поднималась безъ отсчетовъ, для того, чтобы пройти въ гетерогенную область, эвтектика при этомъ плавилась — часть B — затѣмъ температура выдерживалась при  $99,8^{\circ}$ , объемъ выравнивался, температура снова поднималась; опять устанавливалась постоянной при  $104,4^{\circ}$ , пока не выравнивался объемъ и т. д., см. температуры, данныя при кривой. Какъ и выше, расширение въ

области гетерогенной гораздо больше, чѣмъ у одной только жидкой фазы, поэтому какъ только мы переходимъ  $T_1$  расширение дѣлается малымъ при подъемѣ температуры на ту-же величину; это видно на слѣдующихъ цифрахъ:

между:	$104,4^0 - 99,8^0 = 4,6^0$	подъемъ	26,9 мм.	т. е. на	$1^0 - 5,8$ мм.
„	$106,8^0 - 104,4^0 = 2,4^0$	„	17,1	„ „ „ „	7,0 „
„	$108,0^0 - 106,8^0 = 1,2^0$	„	8,0	„ „ „ „	6,6 „
„	$109,1^0 - 108,0^0 = 1,1^0$	„	7,7	„ „ „ „	7,0 „
„	$110,1^0 - 109,1^0 = 1,0^0$	„	3,1	„ „ „ „	3,1 „
„	$113,2^0 - 110,1^0 = 3,1^0$	„	7,1	„ „ „ „	2,3 „
„	$115,1^0 - 113,2^0 = 1,9^0$	„	1,0	„ „ „ „	0,5 „

Какъ видимъ, послѣ  $113,2^0$  наблюдается рѣзкое уменьшеніе расширения, температуру эту и принимаемъ за  $T_1$ . Въ этомъ опытѣ къ сожалѣнію между  $110,1^0$  и  $113,2^0$  не было взято еще одной или двухъ установокъ; можетъ быть, что искомая температура лежитъ нѣсколько ниже  $113,2^0$ .  $\Delta H_1$  въ этомъ опытѣ находится просто: такъ какъ мы имѣемъ здѣсь установки до постояннаго объема, то для  $\Delta H_1$  стоитъ только взять разстояніе между началомъ кривой (часть С) и установкой при  $113,2^0$  (часть D); находимъ  $\Delta H_1 = 179,0$  мм.; отсюда: отвѣшено 2,140 гр., переводный множитель цилиндра 0,01603 и  $\Delta v_1 = 0,1341$ . Такъ какъ  $\Delta H_1$  бралось между разными температурными установками, то  $\Delta v_1$  опредѣляется кажущееся (см. стр. 31); поправка въ данномъ случаѣ составляла-бы 1,8 %; по причинамъ, изложеннымъ выше; поправка эта въ величины  $\Delta v_1$  также не вводилась.

Изъ опыта № 410 *a* находимъ  $\Delta v_e$  и  $T_e$  слѣдующимъ образомъ: температуру повышали постепенно, выдерживая ее при нѣкоторыхъ значеніяхъ, указанныхъ на кривой; когда  $T_e$  была перейдена, объемъ уже не устанавливался постояннымъ, но продолжалъ увеличиваться, однимъ словомъ наблюденіе велось такъ же, какъ указано на стр. 63, для №№ 390—393. Такъ,  $T_e$  найдено лежащимъ между  $55,3^0$  и  $55,6^0$  т. е.  $T_e = 55,4^0$ . Послѣ того, какъ эвтектика была расплавлена, объемъ былъ установленъ постояннымъ при  $59,2^0$  — точка E; для того, чтобы получить  $\Delta H_e$ , надо изъ разстоянія между A и E вычесть расширение гетерогенной смѣси въ предѣлахъ между  $59,2^0 - 55,4^0 = 3,8^0$ ; для этого была сдѣлана еще одна установка — точка F — при  $65,9^0$ . Соответствующій подъемъ былъ найденъ равнымъ 6,2 мм. на  $65,9^0 - 59,2^0 = 6,7^0$ ; отсюда, перечисляя на  $3,8^0$ , найдемъ 3,5 мм.,  $AE = 40,9$  мм.; вычтя отсюда 3,5, найдемъ  $\Delta H_e = 37,4$  мм., откуда  $\Delta v_e = 0,0280$ .

При расчетѣ расширения объемовъ при плавленіи этихъ смѣсей все количество смѣси пересчитывалось на одинъ граммъ; слѣд. количество эвтектики, заключающейся въ этой смѣси, при пересчетѣ соответственно пропорціо-нально уменьшалось и значитъ расширение объемовъ, приходящееся на долю эвтектики, приведенное здѣсь и во всѣхъ дальнѣйшихъ подобныхъ случаяхъ, относится не къ одному грамму эвтектики, но къ тому количеству ея, которое было-бы въ одномъ граммѣ всей этой смѣси.

Приведемъ для примѣра полный протоколъ опыта № 490 (стр. 64—65, діагр. фиг. 32.).

$p = 1086$  кг. Отвѣшено: 1,8420.  $T_e$  испр. =  $56,6^{\circ}$ ;  $T_1$  испр. =  $70,3^{\circ}$ .

Отчеты температуры (минутная 3-я линия.).

52,9	59,2	65,5	71,5
53,2	59,6	65,9	71,8
53,5	60,0	66,3	71,8
53,9	60,4*	66,7	71,8
54,2	60,8	67,1	72,4
54,7	61,2	67,4	73,2
55,1	61,6	67,8	74,1
55,5	62,0	68,2	75,1
55,9	62,4	68,6	76,0
56,3	62,8	69,0	76,9
56,7 $\rightarrow T_e$	63,2	69,4	77,9
57,2	63,5	69,7	78,4
57,6	63,9	70,1	78,4
58,0	64,2	70,4	78,4
58,4	64,7	70,8	
58,8	65,1	71,2	

G

H

 $\rightarrow T_1 = 70,6$ 

\* Минутная линия сдвинута.

## Глава V.

### Система: нафталинъ и пара-толуидинъ.

Диаграмма плавления этой системы определена E. Rudolphi<sup>1)</sup>, изслѣдовавшимъ ее посредствомъ термическаго анализа; въ виду того, что мой п-толуидинъ имѣлъ высшую точку плавления, я опредѣлилъ снова верхнія и нижнія кривыя. Въ ниже приведенной таблицѣ сопоставлены данныя, полученныя мной и Rudolphi; послѣднія помѣщены въ столбцахъ, отмѣченныхъ буквой R; времена эвтектическихъ остановокъ по Rudolphi определены въ полуминутахъ: столбецъ Z. Проценты, какъ и всюду въ моей работѣ, за исключеніемъ указанныхъ случаевъ, вѣсовые.

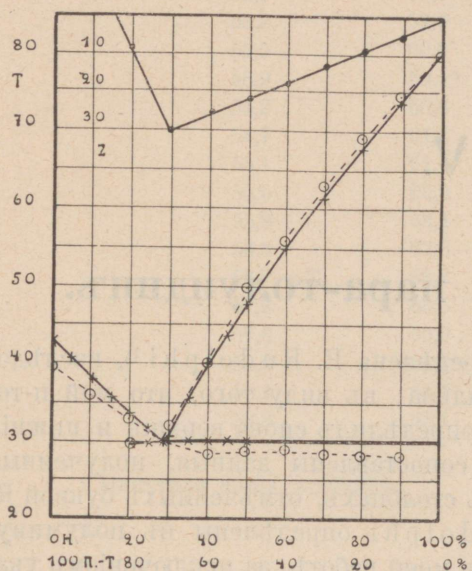
Таблица 28.

% П.-толуидина	% Нафталина	T <sub>1</sub>	T <sub>ε</sub>	T <sub>1</sub> (R)	T <sub>ε</sub> (R)	Z(R)
100	0	43,3	—	39,5	—	—
95	5	40,6	—	—	—	—
90	10	37,8	—	36	—	—
85	15	35,7	—	—	—	—
80	20	33,6	29,8	33	29,5	8
75	25	31,6	30,3	—	—	—
71	29	30,3	30,3	—	—	—
70	30	30,7	30,3	32	29,8	30
65	35	35,7	30,3	—	—	—
60	40	40,2	30,3	40,5	28,5	25
55	45	44,3	30,3	—	—	—
50	50	48,0	30,3	50	28,7	21
40	60	54,7	—	56	29,0	17
30	70	61,3	—	63	28,5	12
20	80	67,3	—	69	28,4	9
10	90	73,4	—	74,5	28,2	6
0	100	80,0	—	80	—	—

Rudolphi указываетъ, что эвтектическая точка лежитъ при 73% п-толуидина и при температурѣ 29°; изъ его данныхъ непосредственно это не

1) E. Rudolphi, Z. phys. Ch. LXVI, 720, (1909).

слѣдуетъ. Мои опредѣленія даютъ для эвтектики: 71 % п-толуидина,  $T_e = 30,3^{\circ}$ . На диаграммѣ фиг. 34 даны кривыя плавленія, построенныя по тѣмъ и другимъ даннымъ, причемъ мои точки обозначены крестиками, данныя Rudolphi кружками; времена эвтектическихъ установокъ нанесены на кривой наверху диаграммы. Кривая эта оканчивается въ сторону толуидина на 85 % п.-толуидина, что указываетъ на нѣкоторую смѣшиваемость — въ этихъ предѣлахъ — нафталина и п-толуидина.



Фиг. 34.

Въ главѣ IV мы подробно останавливались на способѣ опредѣленія различныхъ интересующихъ насъ величинъ для бинарныхъ смѣсей; поэтому здѣсь мы на этомъ вопросѣ останавливаться не будемъ, а прямо дадимъ результаты изслѣдованій, произведенныхъ указанными методами надъ разбираемой системой.

Изслѣдуемая смѣсь приготавливалась слѣдующимъ образомъ: точно отвѣшенные количества той и другой компоненты ссыпались въ описанный выше въ главѣ II сосудикъ (стр. 14 фиг. 5), въ которомъ и плавилась; расплавленная смѣсь перемѣшивалась просасываніемъ черезъ сосудъ воздуха, послѣ чего смѣсью можно было наполнять цилиндръ прибора. Расплавленіе смѣси въ самомъ сосудикѣ, служившемъ для наполненія, удобно въ томъ отношеніи, что не позволяетъ сколько-нибудь значительнымъ количествамъ вещества испаряться, въ виду того, что сосудъ закрытъ пробкой; этимъ устранялась опасность измѣненія концентраціи смѣси.

Ниже приведены результаты изслѣдованія каждой смѣси въ таблицахъ и диаграммахъ. Сперва дается таблица непосредственно опредѣленныхъ величинъ, затѣмъ слѣдуетъ таблица полученныхъ графической интерполяціей черезъ равныя промежутки давленія данныхъ изъ кривыхъ, построенныхъ на основаніи первыхъ данныхъ. Для  $p = 1$  величины  $\Delta v$  получены экстраполяціей.

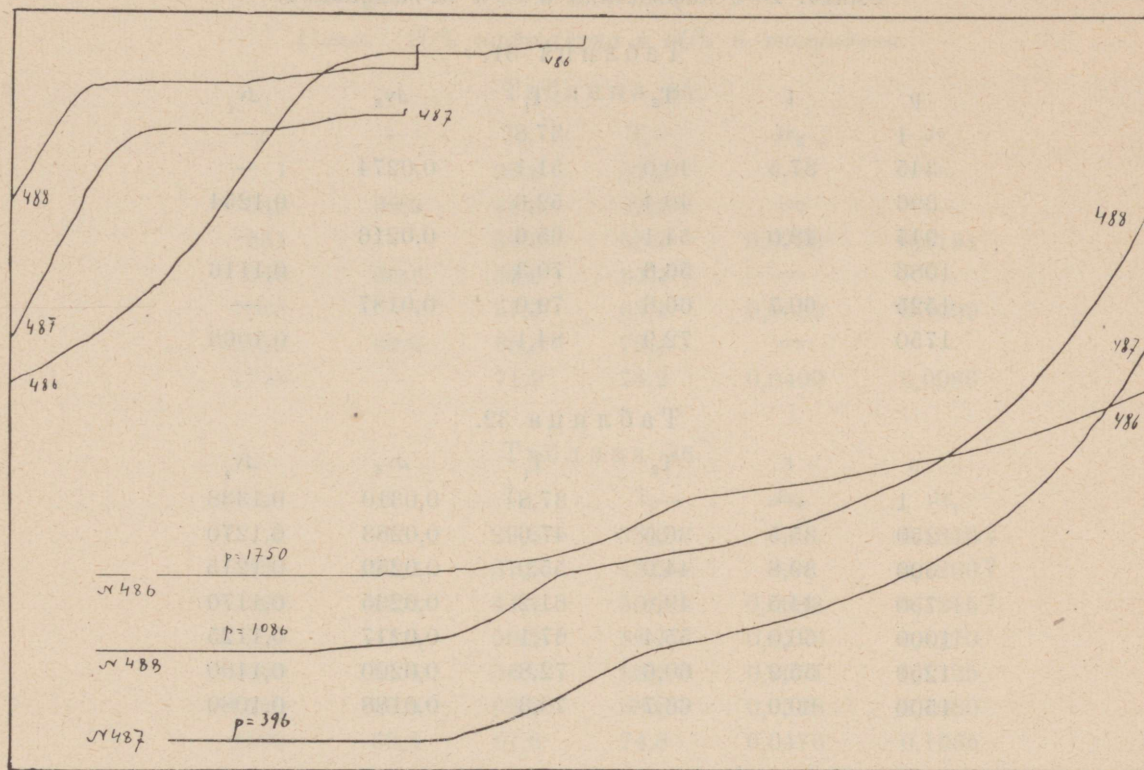
Смѣсь: 5 % нафталина и 95 % п.-толуидина.

Таблица 29.

$p$	$t$	$T_e$	$T_1$	$\Delta v_e$	$\Delta v_1$
1	—	—	40,6	—	—
345	37,2	—	—	—	—
396	—	38,8	54,2	0,0088	0,1284
945	47,3	53,8	69,0	—	—
1086	—	56,0	71,2	0,0103	0,1193
1525	54,3	66,6	82,0	—	—
1750	—	69,0	85,4	0,0090	0,1094

Таблица 30.

$p$	$t$	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	—	—	40,6	—	0,1340
250	—	34,5	49,4	0,0093	0,1305
500	40,0	42,0	57,0	0,0093	0,1272
750	44,5	48,7	63,7	0,0093	0,1240
1000	48,0	54,8	70,0	0,0093	0,1205
1250	51,2	60,6	75,8	0,0093	0,1170
1500	54,0	66,0	81,3	0,0093	0,1136



Фиг. 35.

Такъ какъ для обыкновеннаго давленія  $T_{\varepsilon}$  не могла быть найдена и по Rudolphi въ этихъ концентраціяхъ мы имѣемъ дѣло съ смѣшиваемостью въ крист. видѣ, то я не привелъ экстраполированнаго значенія для  $\Delta v_{\varepsilon}$  при  $p = 1$ ; относительно этой величины замѣтимъ еще, что для всѣхъ давленій получились почти одинаковыя данныя, такъ что въ табл. 30 поставлены не граф. интерполированныя величины, но среднее изъ полученныхъ данныхъ. Сравнивъ  $T_1$  и  $\Delta v_1$  съ тѣми же величинами для чистаго п-толуидина (табл. 12 стр. 41), мы видимъ, что у 5% смѣси онѣ получились все нѣсколько выше, что, конечно не можетъ быть, а должно быть всецѣло отнесено къ ошибкамъ наблюденія.

На фиг. 35 представлены объемныя кривыя, полученныя на аппаратѣ для этой смѣси; какъ видимъ для всѣхъ давленій совершенно отчетливо наблю-

дается  $\Delta v_{\varepsilon}$ ; (№№ 486—488; давления поставлены при кривыхъ; № 487 несмотря на меньшее давление занимаетъ низшее положеніе, потому что передъ этимъ опытомъ аппаратъ былъ перевинченъ). Я думаю, что на основаніи этого можно предположить съ большимъ вѣроятіемъ, что и при обыкновенномъ давленіи въ этой смѣси имѣется эвтектика, т. е. что вопреки Rudolphi и здѣсь не будетъ смѣшиваемости; термометрическія опредѣленія при термическомъ анализѣ могутъ давать въ иныхъ случаяхъ подобныя ошибки. Какъ увидимъ дальше къ тому же заключенію приводитъ весь ходъ кривыхъ  $\Delta v$ -х.

*Смѣсь: 10% нафталина и 90% п.-толуидина.*

Таблица 31.

p	t	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	—	—	37,8	—	—
345	37,5	40,0	51,1	0,0274	—
396	—	40,4	52,6	—	0,1254
945	48,0	54,1	65,6	0,0216	—
1086	—	56,6	70,3	—	0,1116
1525	60,7	66,6	79,0	0,0187	—
1750	—	72,9	84,1	—	0,1063

Таблица 32.

p	t	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	—	—	37,8	0,0310	0,1338
250	35,5	36,5	47,6	0,0283	0,1270
500	39,8	44,0	55,0	0,0259	0,1215
750	44,5	49,8	61,2	0,0235	0,1170
1000	50,0	55,4	67,1	0,0217	0,1125
1250	55,2	60,6	72,8	0,0200	0,1100
1500	60,0	66,7	78,3	0,0188	0,1080

Объемныя кривыя для этой смѣси были мной приведены выше на фиг. 32, стр. 65.

*Смѣсь: 15% нафталина и 85% п.-толуидина.*

Таблица 33.

p	t	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	—	—	35,7	—	—
345	36,0	40,1	50,4	—	—
396	—	42,0	50,9	0,0502	0,1242
945	48,5	54,2	64,2	—	—
1086	—	57,3	66,9	0,0422	0,1132
1525	60,4	68,5	77,8	—	—
1750	—	73,0	80,8	0,0322	0,1059

Таблица 34.

p	t	T <sub>ε</sub>	T <sub>1</sub>	Δv <sub>ε</sub>	Δv <sub>1</sub>
1	—	29,7	35,7	0,0532	0,1310
250	34,0	36,3	46,2	0,0515	0,1260
500	39,2	43,5	54,3	0,0494	0,1215
750	44,5	50,2	59,6	0,0465	0,1173
1000	49,6	56,3	65,4	0,0435	0,1138
1250	55,0	62,0	71,2	0,0400	0,1110
1500	60,0	67,7	76,1	0,0363	0,1090

Смесь: 20% нафталина и 80% п.-толуидина.

Таблица 35.

p	t	T <sub>ε</sub>	T <sub>1</sub>	Δv <sub>ε</sub>	Δv <sub>1</sub>
1	—	29,8	33,6	—	—
345	38,9	41,0	47,4	—	—
651	—	50,8	56,2	0,0772	0,1191
945	50,6	54,8	61,1	—	—
1086	—	57,7	63,1	0,0599	0,1090
1525	61,0	68,3	75,4	—	—
1750	—	71,9	78,2	0,0409	0,0986

Таблица 36.

p	t	T <sub>ε</sub>	T <sub>1</sub>	Δv <sub>ε</sub>	Δv <sub>1</sub>
1	—	29,8	33,6	—	0,1310 ?
250	37,2	37,5	43,5	—	0,1260 ?
500	42,0	44,4	50,7	0,0838	0,1215 ?
750	47,0	50,8	56,7	0,0728	0,1170
1000	51,6	56,7	62,8	0,0631	0,1125
1250	56,5	62,2	68,8	0,0548	0,1080
1500	60,6	67,6	74,8	0,0476	0,1035

Температурные точки, а в особенности объемные, получены для этой смеси почему-то не особенно удовлетворительно. В виду этого обстоятельства в табл. 36 не приведены Δv<sub>ε</sub> для 1 и 250 кг. так как уже для 500 кг. приходилось экстраполировать. Величины Δv<sub>1</sub> определены лучше, чем Δv<sub>ε</sub>, поэтому их экстраполировали до 1 кг.

Смесь: 25% нафталина и 75% п.-толуидина.

Таблица 37.

p	t	T <sub>ε</sub>	T <sub>1</sub>	Δv <sub>ε</sub>	Δv <sub>1</sub>
1	—	30,3	31,6	—	—
345	36,4	40,3	44,0	0,0986	—
396	—	42,8	46,2	—	0,1214

Продолженіе таблицы 37.

p	t	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
945	48,2	54,6	58,0	0,0857	—
1086	—	59,7	63,5	—	0,1100
1525	61,1	68,2	72,2	0,0760	—
1750	—	73,5	77,2	—	0,1013

Таблица 38.

p	t	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	—	30,3	31,6	0,1065	0,1280
250	34,6	37,5	40,3	0,1006	0,1240
500	39,6	44,1	47,4	0,0950	0,1200
750	44,5	50,2	53,5	0,0895	0,1160
1000	49,5	56,2	59,4	0,0845	0,1120
1250	55,0	61,8	65,3	0,0800	0,1080
1500	60,3	67,5	71,3	0,0762	0,1050

Смесь: 29% нафталина и 71% п.-толуидина.

Эвтектика.

Таблица 39.

p	t	T	$\Delta v$	$\alpha$
1	—	30,3	—	—
345	37,4	40,8	} 0,1229 } 0,1215	0,000658
345	—	40,2		
396	—	41,1	—	—
657	—	47,9	0,1144	—
946	49,9	54,7	0,1111	0,000633
1086	—	58,3	—	—
1240	—	62,0	—	—
1525	60,6	66,7	0,1023	0,000514
1750	—	72,5	—	—
1817	65,2	74,6	0,0999	—
2113	74,0	80,2	0,0966	0,000500

Таблица 40.

p	t	T	$\Delta v$	$\rho$	$\frac{\Delta T}{\Delta p}$
1	—		0,1270	29,6	
250	35,5	37,5	0,1228	30,8	0,02880
500	40,6	44,3	0,1185	32,1	0,02720
750	45,6	50,3	0,1145	35,8	0,02401
1000	50,8	56,2	0,1103	35,8	0,02360
1250	55,5	61,7	0,1067	37,7	0,02201
1500	60,8	67,0	0,1031	38,4	0,02120
1750	65,0	72,4	0,1000	37,2	0,02160
2000	70,0	77,7	0,0975	37,5	0,02120

Таблица 41.

T	p
30,3	1
35	160
40	340
45	530
50	740
55	955
60	1173
65	1400
70	1640
75	1880
80	2115

Объемныя кривыя, снятыя съ аппарата, были мной приведены раньше — фиг. 30, 31. На кривыхъ этихъ видно, что до самыхъ высокихъ примѣненныхъ давленій эвтектика остается эвтектикой, т. е. ни на одной изъ кривыхъ мы не видимъ появленія хотя бы меньшаго количества гетерогенной смѣси.

Въ табл. 39 скобками соединены повторныя наблюденія при томъ же давленіи и за скобками даны среднія изъ нихъ. Величины  $q$ , приведенныя въ табл. 40, вычислены указаннымъ выше способомъ<sup>1)</sup>. Для сравненія привожу нижеслѣдующую табличку, гдѣ сопоставлены  $q$  для компонентъ изъ таблицъ выше приведенныхъ (табл. 12 и 16, стр. 41 и 44) и эвтектики:

Таблица 42.

p	$q$ п.-тол.	$q$ нафт.	$q$ эвт.	$q$ эвт. выч.
1	33,0	26,3	29,6	31,1
250	35,4	28,1	30,8	33,3
500	37,7	29,7	32,1	35,4
750	38,9	31,1	35,8	36,6
1000	38,6	32,3	35,8	36,8
1250	38,6	34,5	37,7	37,4
1500	37,6	37,6	38,4	37,6

Въ послѣднемъ столбцѣ подѣ  $q$  выч. помѣщены значенія, полученныя изъ теплотъ плавленія компонентъ путемъ вычисленія по формулѣ смѣшенія (законъ Regnault): какъ видимъ  $q$ , найденное изъ наблюденій, кромѣ двухъ

1) Очевидно, что къ процессу плавленія эвтектики мы вправѣ примѣнить формулу Clapeyron-Clausius'a, такъ какъ процессъ этотъ ничѣмъ не отличается отъ процесса плавленія чистыхъ веществъ. [Сравни также доказательство этому, данное Gibbs'омъ для  $n$  компонентъ (Thermodynamische Studien, übers. von Ostwald, p. 117), а также: В. Roozeboom. Die heterogenen Gleichgewichte, Н. 2, p. 415.] См. стр. 56.

последнихъ давленій, вездѣ ниже, чѣмъ вычисленное по формулѣ смѣшенія: фактъ извѣстный и для другихъ бинарныхъ системъ, имѣющихъ эвтектику<sup>1)</sup>.

Въ слѣд. табл. 43 даны величины  $\frac{\Delta T}{\Delta p}$  для эвтектики и компонентъ:

Таблица 43.

p	п.-тол.	эвт.	нафт.
250	0,0268	0,0288	0,0408
500	0,0252	0,0272	0,0384
750	0,0244	0,0240	0,0360
1000	0,0244	0,0236	0,0340
1250	0,0240	0,0220	0,0308
1500	0,0240	0,0212	0,0272

Мы видимъ, что значеніе  $\frac{\Delta T}{\Delta p}$  для эвтектики гораздо меньше, чѣмъ для нафталина и почти равно этой величинѣ для п.-толуидина. При высшихъ давленіяхъ величина эта для эвтектики меньше, чѣмъ у обѣихъ компонентъ: эвтектическая кривая имѣетъ меньшій наклонъ, чѣмъ кривая p-t каждой компоненты.

Если для сравненія просмотримъ данныя, полученныя Н. А. Пушкинымъ<sup>2)</sup> для аналогичнаго случая, то увидимъ, что у него наклонъ эвтектической кривой находится между наклонами кривыхъ обѣихъ компонентъ; такъ, для системы дифениламинъ и уретанъ и ихъ эвтектики (56 % мол. дифениламина и 44 % мол. уретана) имъ найдено:

Таблица 44.

p	дифен.	эвт.	урет.
500	0,0270	0,0132	0,0092
1000	0,0254	0,0118	0,0092
1500	0,0238	0,0100	0,0072
2000	0,0222	0,0086	0,0068

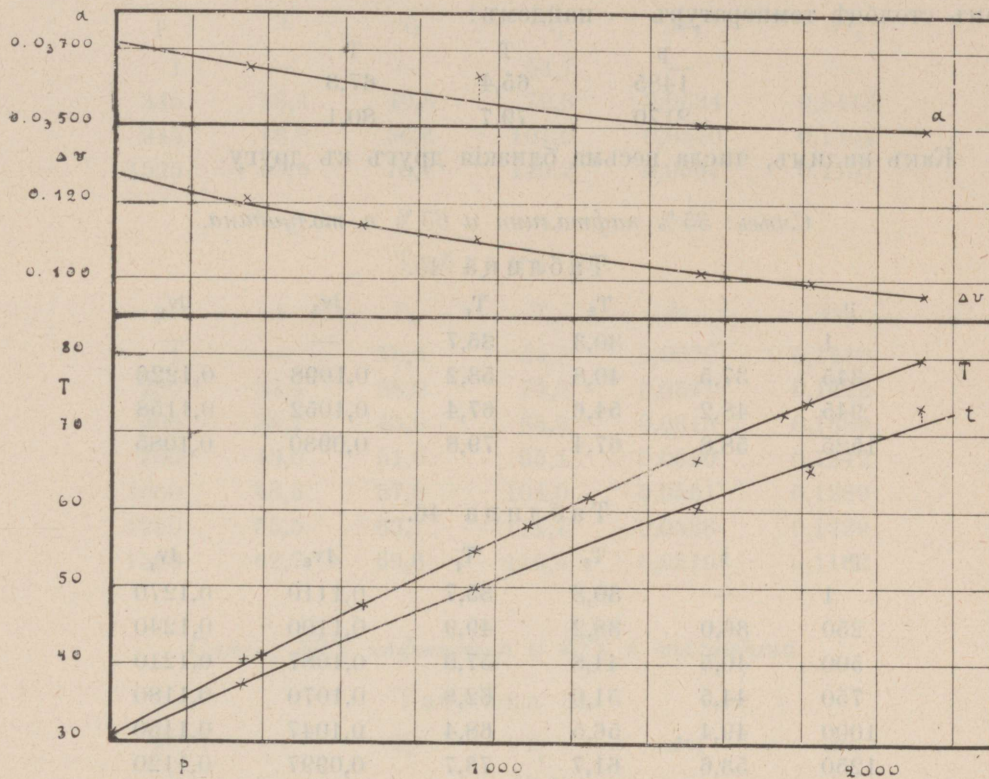
Величина  $\frac{\Delta T}{\Delta p}$  можетъ лежать и между значеніями ея для компонентъ и ниже ихъ; все зависитъ отъ того, какъ подберутся величины T,  $\rho$ ,  $\Delta v$  въ формулѣ Clapeyron-Clausius для эвтектики и компонентъ.

Полученные для эвтектики результаты представлены на діагр. фиг. 36. Видъ кривыхъ этихъ вполнѣ похожъ на кривыя чистаго вещества: кривая p-T обращена вогнутостью отъ оси давленій, кривая  $\Delta v$ -p и  $\alpha$ -p идутъ, понижаясь въ сторону высшихъ давленій. На діаграммѣ фиг. 37 даны кривыя  $\rho$ -p для эвтектики и компонентъ, построенныя по даннымъ табл. 42.

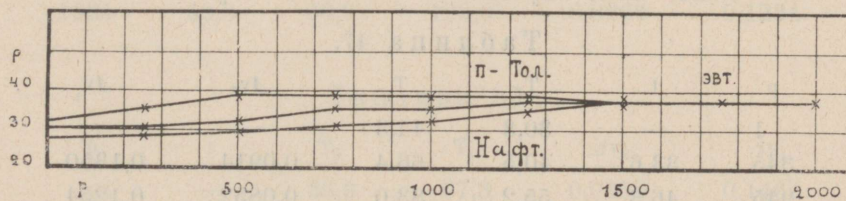
1) См. напр. A. Bogojawlensky und N. Winogradow, Z. phys. Chem. LXIV. 251 (1908).

2) Н. А. Пушкинъ. Ж. Р. Х. О. 44, 119, 121, 253. (1912).

При разработкѣ метода я старался для сравненія получать данныя по возможности различными способами; нѣкоторыя точки эвтектики поэтому мной



Фиг. 36



Фиг. 37.

были опредѣлены на прессѣ Г. А. Тамманна<sup>1)</sup> методомъ, примѣнявшимся имъ. Получены слѣдующія точки:

Эвтектика: нафталинъ и п-толуидинъ. Температура ванны:  $T = 65,4$ . Давленіе окончательно устанавливалось въ предѣлахъ: 1590—1560 кг., среднее: 1575 кг.; поправка манометра: — 90 кг. Отсюда давленіе равновѣсія для указанной температуры: 1485 кг.

1) G. Tamman, Krist. u. Schm.

Температура ванны:  $T = 79,7$ ; давление установилось въ предѣлахъ 2280—2240 кг., среднее: 2260, испр.: 2170 кг.

Сравнивъ съ полученными по моему способу данными — поставлены во второмъ столбцѣ температуръ — найдемъ:

р	T	T
1485	65,4	67,3
2170	79,7	80,1

Какъ видимъ, числа весьма близкія другъ къ другу.

*Смѣсь: 35 % нафталина и 65 % п.-толуидина.*

Таблица 45.

р	t	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	—	30,3	35,7	—	—
345	37,5	40,8	53,2	0,1098	0,1226
945	48,2	54,6	67,4	0,1052	0,1158
1525	58,8	67,4	79,8	0,0930	0,1085

Таблица 46.

р	t	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	—	30,3	35,7	0,1110	0,1270
250	36,0	38,2	49,9	0,1100	0,1240
500	40,5	44,8	57,0	0,1087	0,1210
750	44,5	51,0	62,8	0,1070	0,1180
1000	49,4	56,5	68,4	0,1047	0,1150
1250	53,6	61,7	73,7	0,0997	0,1120
1500	58,0	66,6	79,0	0,0940	0,1090

*Смѣсь: 45 % нафталина и 55 % п.-толуидина.*

Таблица 47.

р	t	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	—	30,3	44,3	—	—
345	33,6	40,5	66,4	0,0914	0,1350
945	46,3	55,2	83,0	0,0852	0,1254
1525	58,4	67,7	98,8	0,0754	0,1173

Таблица 48.

р	t	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	—	30,3	44,3	0,0925	0,1395
250	33,0	37,7	61,0	0,0920	0,1360
500	37,8	44,3	71,3	0,0902	0,1323
750	42,5	50,5	78,5	0,0880	0,1288
1000	47,5	56,3	84,8	0,0845	0,1250
1250	52,7	61,7	91,2	0,0806	0,1215
1500	58,0	67,0	97,5	0,0760	0,1175

Смѣсь: 60% нафталина и 40% п.-толуидина.

Таблица 49.

p	t	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	—	—	54,7	—	—
345	36,4	40,8	79,3	0,0634	0,1413
945	46,8	56,6	101,0	0,0570	0,1304
1525	63,9	70,1	120,2	0,0507	0,1157

Таблица 50.

p	t	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	—	30,3	54,7	0,0670	0,1440
250	34,4	38,0	74,6	0,0641	0,1422
500	38,7	45,0	85,6	0,0615	0,1389
750	43,0	51,6	95,1	0,0590	0,1342
1000	48,5	57,8	104,0	0,0561	0,1289
1250	55,5	63,7	111,7	0,0538	0,1229
1500	62,7	69,6	119,4	0,0510	0,1162

Смѣсь: 80% нафталина и 20% п.-толуидина.

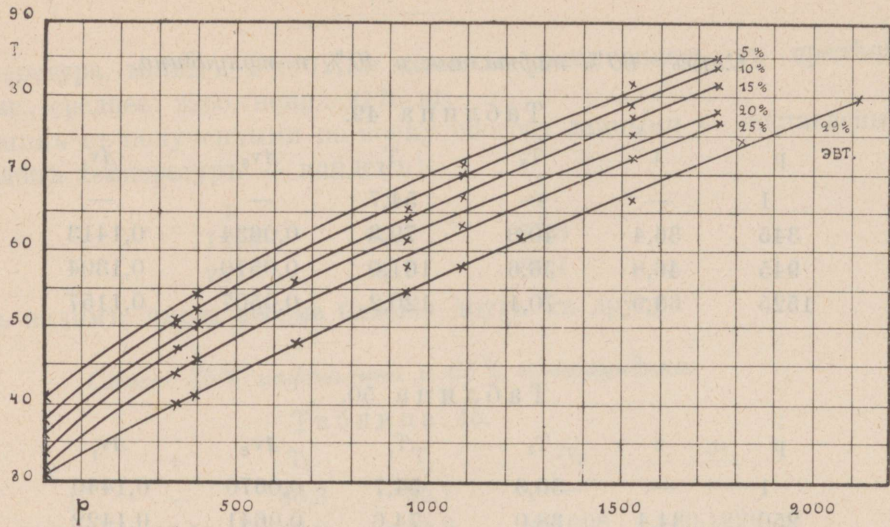
Таблица 51.

p	t	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	—	—	67,3	—	—
345	34,3	41,6	92,0	0,0316	0,1434
945	49,7	55,4	113,2	0,0280	0,1341
1525	59,3	66,6	129,0	0,0266	0,1234

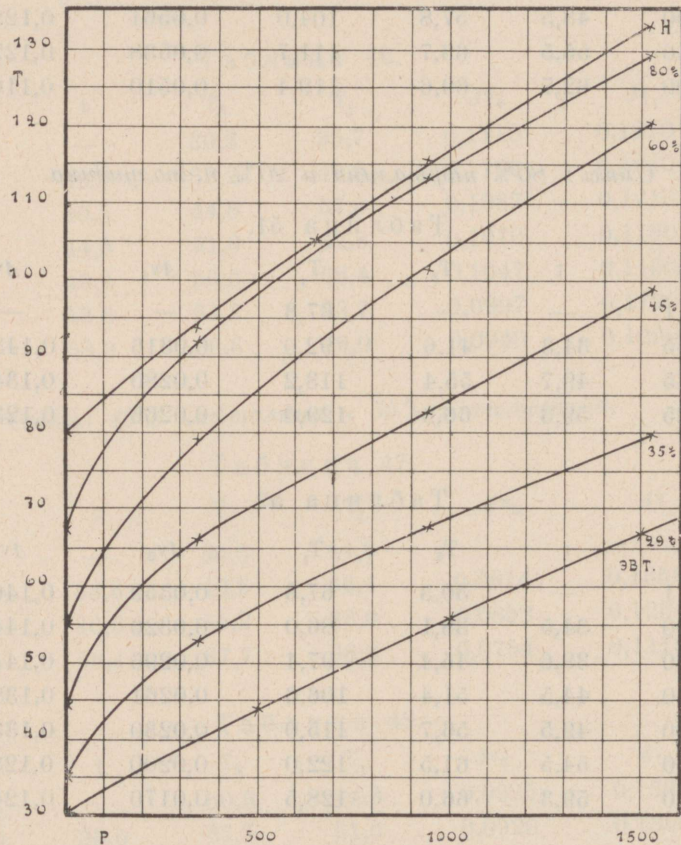
Таблица 52.

p	t	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	—	30,3	67,3	0,0359	0,1462
250	34,5	38,1	86,0	0,0326	0,1445
500	39,6	45,4	97,4	0,0296	0,1415
750	44,5	51,4	106,6	0,0261	0,1380
1000	49,5	56,7	115,0	0,0230	0,1333
1250	54,5	61,5	122,0	0,0200	0,1286
1500	59,3	66,0	128,5	0,0170	0,1240

Полученныя данныя представлены на диаграммахъ фиг. 38, 39. Разсмотримъ сперва кривыя  $p-T_1$  и  $p-T_{\varepsilon}$ ; онѣ находятся на фиг. 38 для смѣсей отъ 5% до эвтектики, и на фиг. 39 — для смѣсей, лежащихъ направо отъ эвтектики т. е. отъ 29% до 100% нафталина.



Фиг. 38.



Фиг. 39.

На этихъ диаграммахъ мы приводимъ кривыя  $p-T_e$  только для эвтектической смѣси, такъ какъ всѣ онѣ весьма близки другъ къ другу, большей

частью совпадая вполне. Ниже приведена таблица 53, въ которой даны для всѣхъ смѣсей для одинаковыхъ давленій соответствующія температуры  $T_{\varepsilon}$ ; изъ нея видно, на сколько близки между собой эти кривыя. Указанные въ ней % даютъ содержаніе въ смѣси нафталина.

Таблица 53.

р	5% $T_{\varepsilon}$	10% $T_{\varepsilon}$	15% $T_{\varepsilon}$	20% $T_{\varepsilon}$	25% $T_{\varepsilon}$	29% $T_{\varepsilon}$	35% $T_{\varepsilon}$	45% $T_{\varepsilon}$	60% $T_{\varepsilon}$	80% $T_{\varepsilon}$
1	—	—	29,7	29,8	30,3	<b>30,3</b>	30,3	30,3	—	—
250	34,5	36,5	36,3	37,5	37,5	<b>37,5</b>	38,2	37,7	38,0	38,1
500	42,0	44,0	43,5	44,4	44,1	<b>44,3</b>	44,8	44,3	45,0	45,4
750	48,7	49,8	50,2	50,8	50,2	<b>50,3</b>	51,0	50,5	51,6	51,4
1000	54,8	55,4	56,3	56,7	56,2	<b>56,2</b>	56,5	56,3	57,8	56,7
1250	60,6	60,6	62,0	62,2	61,8	<b>61,7</b>	61,7	61,7	63,7	61,5
1500	66,0	66,7	67,7	67,6	67,5	<b>67,0</b>	66,6	67,0	69,6	66,0

Только 5% смѣсь, какъ видимъ, имѣетъ пониженныя  $T_{\varepsilon}$ ; на діаграммѣ Т-х (фиг. 44) вездѣ поэтому нижнія кривыя проведены прямыми линіями; точки, выпадающія изъ нея, присоединены посредствомъ черточекъ къ соответствующей кривой.

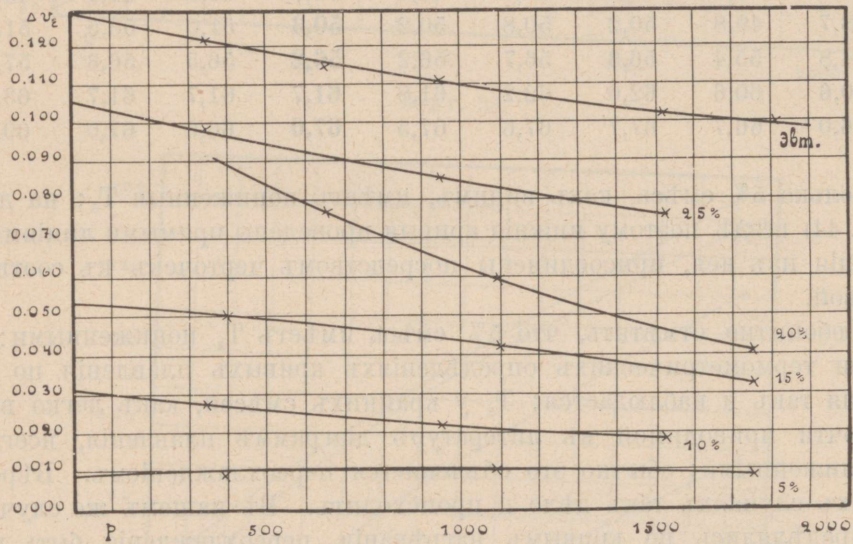
Любопытно отмѣтить, что 5% смѣсь имѣетъ  $T_{\varepsilon}$  пониженными: обыкновенно при термометрическихъ опредѣленіяхъ кривыхъ плавленія по кривымъ охлажденія такъ и наблюдается:  $T_{\varepsilon}$  у крайнихъ смѣсей, какъ легко видѣть на любой почти приводимой въ литературѣ діаграммѣ плавленія, всегда получаются сниженными; обычно это объясняется переохлажденіемъ. Вѣроятно въ нѣкоторыхъ случаяхъ такъ дѣло и происходитъ. Въ нашемъ же случаѣ, когда точки опредѣлялись по кривымъ нагрѣванія, переохлажденія быть не могло; скорѣе можно ожидать нѣкотораго запаздыванія при опредѣленіи, что быть можетъ и имѣетъ мѣсто въ нѣкоторыхъ случаяхъ, напр. въ 80% смѣси, температуры коей нѣсколько высоки.

Мнѣ кажется, что не всегда поэтому можно объяснять подобныя сниженія переохлажденіемъ, и въ иныхъ случаяхъ приходится искать другаго объясненія. Болѣе, чѣмъ вѣроятно, что въ выше приведенномъ случаѣ пониженія  $T_{\varepsilon}$  у 5% смѣси играетъ роль величина зерна эвтектики, какъ извѣстно сильно вліяющая на точку плавленія эвтектики; быть можетъ отъ этой же причины зависятъ пониженія, наблюдаемая при обыкновенномъ давленіи въ многихъ системахъ. Мы не будемъ сейчасъ останавливаться на обоснованіи этого вопроса: въ главѣ VIII мы къ нему вернемся.

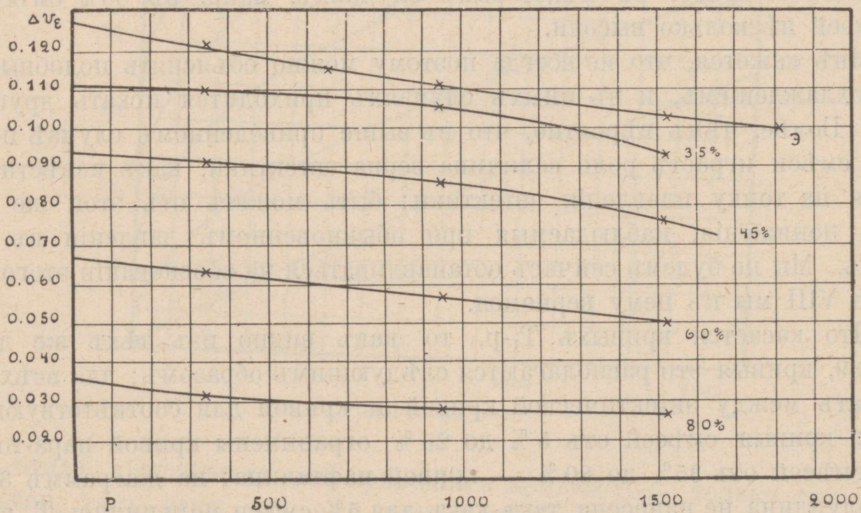
Что касается кривыхъ  $T_1$ -р, то какъ видно изъ тѣхъ же діаграммъ фиг. 38, 39, кривыя эти располагаются слѣдующимъ образомъ: для всѣхъ смѣсей онѣ лежатъ между эвтектической кривой и кривой для соответствующей компоненты: кривыя смѣсей отъ 5% до 25% ограничены кривой пара-толуидина, кривыя смѣсей отъ 35% до 80% — кривой нафталина; на діаграммѣ 38 кривая для п.-толуидина не нанесена, такъ какъ для 5% смѣси получились  $T_1$  нѣсколько выше ея лежащія, о чемъ говорилось уже выше (стр. 71) и обѣ эти кривыя почти

совпадали бы. Для смѣсей направо отъ эвтектики лежащихъ (фиг. 39) сказанное расположение кривыхъ хорошо видно; наклонъ кривыхъ по мѣрѣ удаления отъ эвтектической кривой приближается къ кривой нафталина, т. е.  $\frac{\Delta p}{\Delta t}$  кривыхъ изменяется въ предѣлахъ отъ величины, свойственной эвтектикѣ, до  $\frac{\Delta p}{\Delta t}$  нафталина; такъ какъ обѣ эти предѣльные величины довольно сильно отличаются другъ отъ друга, то кривыя располагаются, расходясь вѣрообразно.

Кривыя  $\Delta v$ -р даны на діаграммахъ 40—43; кривыя  $\Delta v_{\varepsilon}$ -р для смѣсей, лежащихъ направо отъ эвтектики, представлены на фиг. 40, для правыхъ смѣсей — на фиг. 41; и на той и другой діаграммѣ дана для сравненія и кривая для



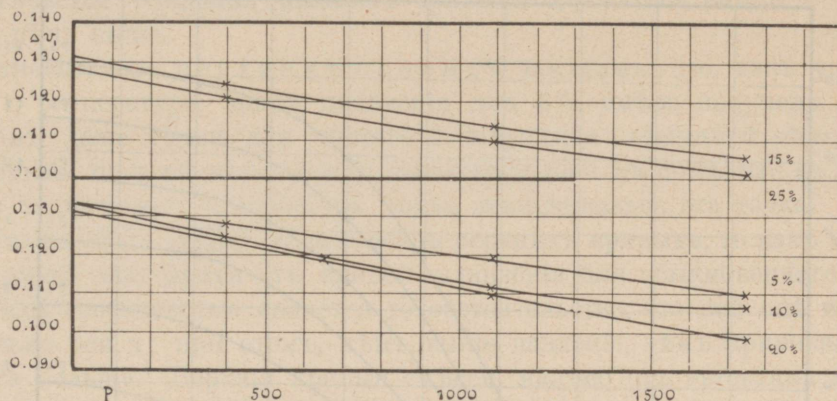
Фиг. 40.



Фиг. 41.

эвтектики. Кривыя  $\Delta v$ -р даны на діаграммах 42 для смѣсей, содержащихъ отъ 5 % до 25 % нафталина, и на — 43 для смѣсей съ 35 % до 80 % нафталина; на діаграммѣ 42 начало объемовъ сдвинуто для 15 % и 25 % смѣси, чтобы избѣжать сліянія ихъ съ другими кривыми.

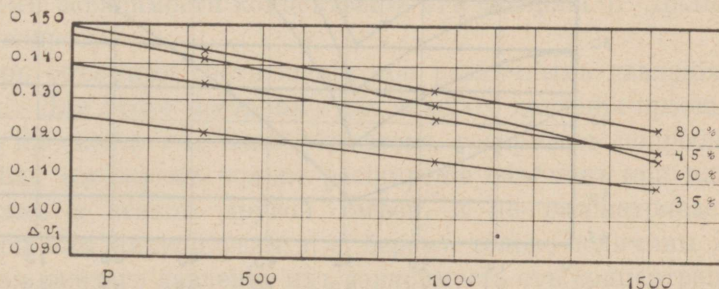
Всѣ эти кривыя продолжены до пересѣченія съ осью объемовъ для графическаго экстраполированія объема при обыкновенномъ давленіи; конечно, для экстраполированія болѣе точнаго нужно было-бы на кривыхъ имѣть по крайней мѣрѣ еще по одной или по двѣ точки для низкихъ давленій (между



Ф и г. 42.

1 и 300 кг.), но такъ какъ для насъ было важно не измѣреніе объемовъ при  $p = 1$ , но установленіе хода объемныхъ кривыхъ съ цѣлью подтвержденія термическихъ наблюденій, то эти точки и не опредѣлялись.

Всѣ кривыя эти, какъ мы видимъ, имѣютъ общій характеръ: всѣ онѣ обращены выпуклостью въ сторону оси давленій, за исключеніемъ кривыхъ для 35 %, 45 % на діаграммѣ 41 и кривыхъ для 60 % на фиг. 43. Кривая для 5 % на фиг. 40 представляетъ почти прямую. Кривая для 20 % на фиг. 40 рѣзко отличается по своему наклону отъ всѣхъ прочихъ кривыхъ: по всей вѣроятности при опредѣленіи ея вкралась какая-либо



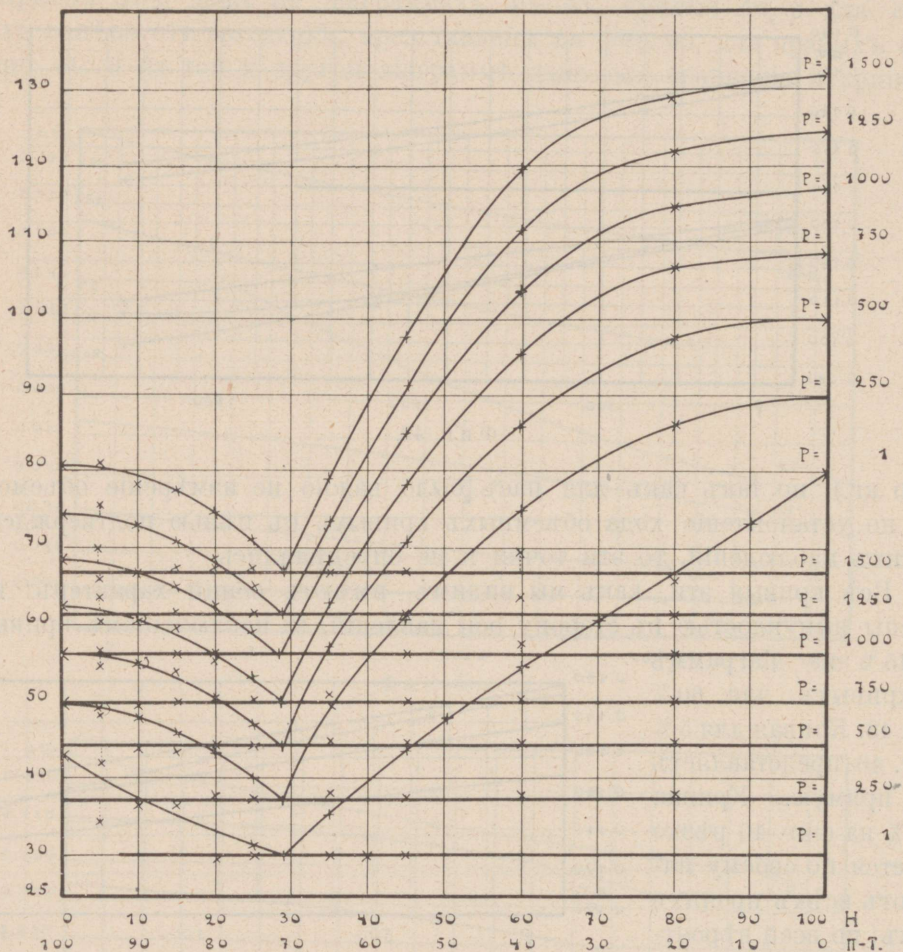
Ф и г. 43.

ошибка. Во всѣхъ случаяхъ, какъ мы видимъ, съ увеличеніемъ давленія величина  $\Delta v$  какъ общая для всей смѣси, такъ и относящаяся только къ эвтектикѣ, уменьшается; однако, ходъ кривыхъ не даетъ возможности сказать гдѣ и вообще проходитъ ли эта величина черезъ нуль; для этого надо было-бы имѣть гораздо болѣе точекъ и при томъ въ гораздо большихъ предѣлахъ давленія. Напр. Bridgman<sup>1)</sup>, изслѣдуя кривую плавленія ртути, нашелъ, что  $\Delta v$  даже въ

1) P. W. Bridgman, Mercury, liquid and solid, under pressure. Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences, Vol. XLVII, 347, 1911.

предѣлахъ до 11000 кг. еще далеко отъ нуля, несмотря на вообще малое значеніе этой величины у ртути.

Перейдемъ теперь къ разсмотрѣнію діаграммы Т-х для этой системы при различныхъ давленіяхъ, т. е. разсмотримъ изобары кривыхъ плавленія, которыя получаются, какъ указано выше (стр. 53) при пересѣченіи поверхности плавленія плоскостями параллельными плоскости Т-х; проэкции ихъ на эту плоскость изображены на фиг. 44.



Фиг. 44.

Прежде всего, относительно построения этой діаграммы замѣтимъ, что изобары проведены черезъ точки, полученныя для равныхъ промежутковъ давленій — черезъ 250 кг. — путемъ графической интерполяціи кривыхъ Т-р; при каждой изобарѣ помѣчено соотвѣтственное ей давленіе. Эти точки приведены въ выше помѣщенныхъ таблицахъ.

Далѣе, вся діаграмма построена въ томъ предположеніи, что концентрація смѣсей отъ повышенія давленія не измѣнилась, т. е.: каждая точка поставлена при той концентраціи, въ которой была взята соотвѣтствующая

смѣсь; въ дальнѣйшемъ будутъ указаны основанія для такого допущенія, теперь же останавливаться на этомъ вопросѣ мы не будемъ.

Нижнія кривыя проведены на диаграммѣ въ видѣ прямыхъ: какъ видно изъ табл. 53 на стр. 81 начало плавления всѣхъ смѣсей лежитъ при одной и той же температурѣ для каждаго давленія, именно при температурѣ плавления эвтектической смѣси. Отдѣльныя, выдѣляющіяся точки немногочисленны и, происходя отъ погрѣшностей опыта, не вліяютъ на общій характеръ этихъ кривыхъ. Единственно у смѣси съ 5 % и отчасти съ 10 % нафталина замѣчается тенденція нижнихъ кривыхъ опускаться внизъ — объ этомъ уже шла рѣчь выше.

Относительно верхнихъ кривыхъ замѣтимъ, что, какъ указывалось на стр. 71, температуры конца плавления для 5 % смѣси получены нѣсколько выше, чѣмъ даже точки для чистаго п.-толуидина: причиной этому служить ошибка опыта, по всей вѣроятности заключающаяся въ томъ, что не достаточно медленно поднималась температура, когда отыскивалась эта точка.

Что касается общаго хода изобаръ верхнихъ кривыхъ, то какъ мы видимъ всѣ онѣ рѣзко отличаются отъ кривой плавления для обыкновеннаго давленія: главной ихъ особенностью является то обстоятельство, что всѣ онѣ выпуклы относительно оси  $x$ ; при этомъ, чѣмъ выше давленіе, тѣмъ кривизна кривыхъ становится больше. Верхнія кривыя смѣсей, налѣво отъ эвтектики лежащихъ, идутъ почти параллельно другъ другу, нѣсколько только увеличивая кривизну по мѣрѣ увеличенія давленія.

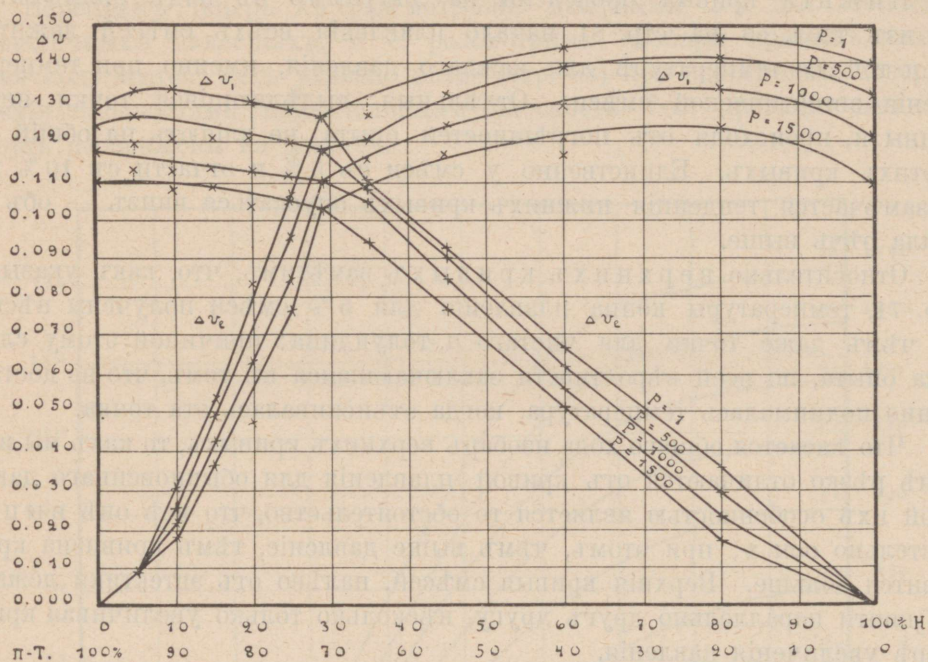
Кромѣ кривизны, характерной чертой этихъ кривыхъ является то, что онѣ не параллельны кривой при обыкновенномъ давленіи; впрочемъ, этого нельзя ожидать и а priori, если принять во вниманіе разницу въ  $\frac{dp}{dt}$  у чистыхъ компонентъ и у эвтектики. Это обстоятельство упущено изъ виду Roozeboom'омъ при выводѣ имъ зависимости концентраціи отъ давленія<sup>1)</sup>. Дальше мы вернемся къ этому вопросу.

Разсмотримъ теперь объемныя соотношенія при различныхъ давленіяхъ для разбираемой системы. Для этого построимъ для каждаго давленія проэктію поверхности объемовъ на плоскость  $v$ - $x$ , какъ объ этомъ говорилось подробнѣе на стр. 57; для нашей цѣли мы беремъ только расширеніе объемовъ при плавленіи какъ эвтектики, такъ и всякой другой смѣси, и не рассматриваемъ расширенія объема твердой или жидкой фазы, т. е. беремъ только величины  $\Delta v_e$  и  $\Delta v_1$  и рассматриваемъ для каждаго давленія ихъ зависимость отъ концентраціи. Соотношенія эти представлены на диаграммѣ 45. Кромѣ кривыхъ для давленій въ 500, 1000, 1500 кг., полученныхъ интерполяціей кривыхъ, приведенныхъ выше, на діагр. 45 даны также кривыя для  $p = 1$ , полученные экстраполяціей тѣхъ же кривыхъ. При кривыхъ указаны соответствующія давленія.

Разсмотримъ сперва изобары  $\Delta v_e$ - $x$ ; какъ видимъ, онѣ вполне соответвуютъ тому, что выше было выведено теоретически изъ рассмотрѣнія объемной поверхности (стр. 57), располагаясь для каждаго давленія въ видѣ треугольника. Смѣсь, содержащая 29 % нафталина и состоящая только изъ эвтектики,

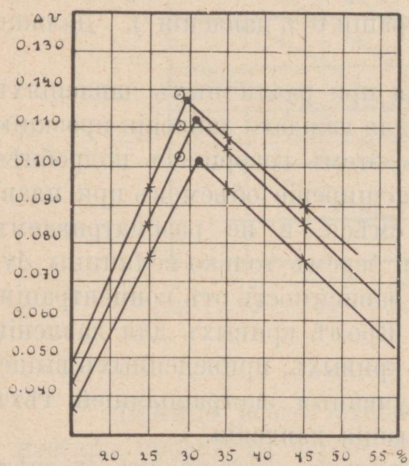
1) В. Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte, II, 424.

обладает наибольшим  $\Delta v_{\varepsilon}$ : во всякой другой смѣси количество эвтектики будетъ меньшимъ и поэтому  $\Delta v_{\varepsilon}$  ея будетъ пропорціонально меньше; величины



Фиг. 45.

$\Delta v_1$  взяты для одного грамма смѣси, величины же  $\Delta v_{\varepsilon}$  — для того количества эвтектики, которое находится въ одномъ граммѣ данной смѣси.



Фиг. 46.

Относительно хода кривыхъ  $\Delta v_{\varepsilon}$  замѣтимъ, что 20 % смѣсь, какъ было выше указано, выдѣляется отъ другихъ кривыхъ; это сказывается и на разсматриваемой диаграммѣ тѣмъ, что точки, соответствующія этой смѣси, не приходятся на кривыхъ, которыя поэтому проведены помимо ихъ; остальные же точки приходятся довольно точно на соответствующихъ кривыхъ, которыя въ данномъ случаѣ представляютъ почти прямая, идущія отъ точекъ эвтектики къ началу координатъ; отклоненія могутъ быть всецѣло отнесены на счетъ ошибокъ опыта.

Если провести прямая черезъ точки смѣсей съ 15 %, 25 % нафталина съ одной стороны и черезъ точки съ 35 % и 45 % нафталина съ другой стороны и продолжить ихъ до пересѣченія другъ съ другомъ, то какъ видно на диаграммѣ фиг. 46 эти точки пересѣченія — онѣ обозначены точками — совсѣмъ близко подходят къ дѣйствительно для эвтектики найденнымъ точкамъ, обозначеннымъ кружками. Разницы слѣдующія:

Таблица 54.

	$\Delta v_{\varepsilon}$		%
Для 500 кг.:	0,1185	0,1172	30,0
Для 1000 кг.:	0,1103	0,1130	31,0
Для 1500 кг.:	0,1031	0,1025	31,5

Подъ  $\Delta v_{\varepsilon}$  въ первомъ столбцѣ помѣщены данныя непосредственно найденныя для эвтектики, во второмъ — полученныя изъ діаграммы; подъ % указаны концентраціи, при которыхъ прямыя пересѣкаются (вмѣсто того, чтобы пересѣкаться при 29 %).

Относительно хода кривыхъ  $\Delta v_1$ -х мы должны отмѣтить прежде всего, что они представляютъ двѣ группы кривыхъ: для лѣвыхъ и правыхъ смѣсей, причемъ всѣ кривыя имѣютъ одинаковый видъ: онѣ выпуклы отъ оси концентрацій. Кривыя для лѣвыхъ смѣсей идутъ не такъ равномернѣ, какъ кривыя для правыхъ, причемъ и точки въ нихъ выскакиваютъ довольно сильно изъ кривыхъ; впрочемъ эти отклоненія не превышаютъ трехъ единицъ третьяго знака; кривыя для правыхъ смѣсей идутъ равномернѣе, у нихъ одна только точка у 60 % смѣси выдѣляется довольно сильно (на 8 единицъ третьяго знака) изъ кривой. Какъ видимъ эвтектика по отношенію расширенія объема при плавленіи выдѣляется изъ другихъ смѣсей: она имѣетъ меньшее  $\Delta v_1$ , чѣмъ всѣ другія смѣси.

Въ разсматриваемой системѣ линіи  $\Delta v_{\varepsilon}$ -х для давленій до 1500 кг. оканчиваются въ началѣ координатъ въ стороны обѣихъ компонентъ, что какъ выяснено выше въ главѣ четвертой указываетъ на полную несмѣшиваемость обѣихъ компонентъ въ крист. состояніи. Поэтому на діаграммѣ T-x нижнія кривыя проведены до пересѣченія съ осью той и другой компоненты. Кривыя  $\Delta v_{\varepsilon}$ -х полученныя для обыкновеннаго давленія путемъ экстраполяціи, имѣютъ тотъ же самый видъ, оканчиваясь въ началѣ координатъ; поэтому, мы вправѣ предположить, что и при обыкновенномъ давленіи обѣ эти компоненты не смѣшиваются въ крист. видѣ, хотя Rudolphi<sup>1)</sup>, пользуясь термическимъ анализомъ, и нашель, что имѣется нѣкоторая смѣшиваемость до 15 % нафталина.

Мы видимъ, что кривыя  $\Delta v_{\varepsilon}$  вполне аналогичны кривымъ, соединяющимъ концы эвтектическихъ остановокъ при термическомъ анализѣ и могутъ вполне замѣнять ихъ. Опредѣляя для каждой смѣси  $\Delta v_1$ , мы тѣмъ самымъ опредѣляемъ относительное количество эвтектики въ ней, а отсюда можемъ сдѣлать заключеніе о томъ или иномъ видѣ кривыхъ плавленія для разсматриваемой системы. Методъ особенно хорошъ потому, что позволяетъ дѣлать эти опредѣленія и при высокихъ давленіяхъ.

Чтобы имѣть возможность судить объ объемахъ смѣсей въ жидкомъ состояніи, а также чтобы выяснитъ вообще объемныя соотношенія въ этой системѣ, по моему предложенію и подъ моимъ непосредственнымъ руковод-

1) I. c.

ством канд. хим. М. Пэнгу произвелъ опредѣленія удѣльныхъ объемовъ какъ пара-толуидина и нафталина, такъ и ихъ смѣсей въ жидкомъ состояніи. Я приведу здѣсь эти еще не опубликованныя опредѣленія.

Удѣльные объемы опредѣлялись посредствомъ дилатометровъ Эйкмана<sup>1)</sup>, нагрѣвавшихся и выдерживавшихся при опредѣленной температурѣ въ особыхъ термостатахъ, нагрѣваемыхъ парами различныхъ кипящихъ жидкостей, или представлявшихъ глицериновыя ванны, въ которыхъ мѣшалками достигалось постоянство температуры.

Константы одного изъ дилатометровъ слѣдующія: объемъ его при 0° до нулевой черты равенъ: 3,0595 куб. см.; объемъ одного дѣленія шкалы (1 мм.) равенъ при 0° 0,0010 куб. см. Коэффициентъ тепловаго расширения дилатометра 0,000030. Данные для другихъ примѣнявшихся дилатометровъ не привожу, такъ какъ они были почти одинаковы съ этимъ. На дилатометрахъ отчитывались на глазъ 0,1 дѣленія. При взвѣшиваніяхъ само собой разумѣется принимались поправки на пустоту. Температуры отчитывались съ точностью до 0,1° на термометрахъ, провѣренныхъ въ Phys.-Techn. Reichsanstalt; поправки на выдающійся столбикъ не приходилось дѣлать, такъ какъ благодаря устройству термостата термометръ былъ весь погруженъ въ него.

Въ общемъ ошибки опыта составляютъ:

Опредѣленія объемовъ:  $3,0595 \pm 0,0001$  куб. см.

Взвѣшиванія:  $3,0000 \pm 0,0001$  гр.

Температурные отчеты:  $109,5 \pm 0,1^\circ$ .

Отсюда средняя ошибка результата выражается:  $\pm 0,0009$ .

Обыкновенно результаты сходились до одной или двухъ единицъ четвертаго десятичнаго знака, въ рѣдкихъ только случаяхъ разницы повторныхъ наблюденій равнялись пяти единицамъ этого знака.

Въ приведенныхъ ниже таблицахъ вездѣ даны удѣльные объемы, отнесенные къ водѣ при 4° = 1. Подъ Т стоятъ температуры, подъ  $\varphi$ -уд. объемы; отдѣльные ряды  $\varphi$  — объемы, полученные при разныхъ серияхъ опытовъ, съ разными наполненіями, въ разныхъ дилатометрахъ.

Препараты нафталина и п.-толуидина тѣже, что примѣнялись для изслѣдованія въ прессѣ для давленій.

Таблица 55

*Пара - толуидинъ.*

Т	$\varphi_1$	$\varphi_2$
55,8	1,0461	1,0461
63,6	1,0529	1,0527
78,0	1,0657	1,0658
99,0	1,0858	1,0856

1) Eijkman. Rec. d. trav. chim. de Pays Bas. 13. 24 (1894).

Таблица 56.

*Нафталинъ.*

T	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$
82,2	—	—	1,0244
93,4	1,0332	1,0335	1,0337
95,4	1,0351	1,0353	1,0354
96,6	—	1,0359	1,0363
97,6	—	1,0374	1,0372
99,0	1,0387	1,0385	1,0387
99,6	—	—	1,0396
100,0	—	1,0397	1,0399
101,0	—	—	1,0407
103,3	—	1,0424	—
104,2	—	1,0431	—
105,0	—	1,0438	1,0441
109,5	1,0472	1,0472	—

Таблица 57.

*Смѣсь: 90 % п.-толуидина и 10 % нафталина.*

T	$\varphi_1$	$\varphi_2$
55,1	1,0411	1,0411
78,0	1,0619	1,0621
99,0	1,0820	1,0820

Таблица 58.

*Смѣсь: 80% п.-толуидина и 20% нафталина.*

T	$\varphi_1$	$\varphi_2$
36,0	1,0207	1,0206
55,1	1,0372	1,0372
78,0	1,0581	1,0581
99,0	1,0781	1,0781

Таблица 59.

*Эвтектика: 71% п.-толуидина и 29% нафталина.*

T	$\varphi_1$	$\varphi_2$
36,0	1,0172	1,0172
55,1	1,0335	1,0334
78,0	1,0545	1,0544
99,0	1,0739	1,0737

Таблица 60.

Смесь: 60% п.-толуидина и 40% нафталина.

Т	$\varphi$
41,9	1,0181
55,1	1,0294
78,0	1,0497
99,0	1,0689

Таблица 61.

Смесь: 40% п.-толуидина и 60% нафталина.

Т	$\varphi_1$	$\varphi_2$
64,6	1,0286	—
77,7	1,0399	—
80,0	—	1,0425
82,0	—	1,0442
84,0	—	1,0459
86,0	—	1,0477
88,0	—	1,0594
90,0	—	1,0512
93,4	1,0547	—
96,5	1,0574	—
99,0	1,0595	—

Таблица 62.

Смесь: 20% п.-толуидина и 80% нафталина.

Т	$\varphi_1$	$\varphi_2$
70,0	1,0247	1,0245
80,0	1,0331	1,0330
84,0	1,0366	1,0364
86,0	1,0383	1,0381
90,0	1,0421	—
94,0	1,0455	—
99,0	1,0498	—
109,5	1,0591	—

Таблица 63.

Смесь: 10% п.-толуидина и 90% нафталина.

Т	$\varphi$
90,0	1,0365
94,0	1,0401
99,0	1,0443
109,2	1,0537

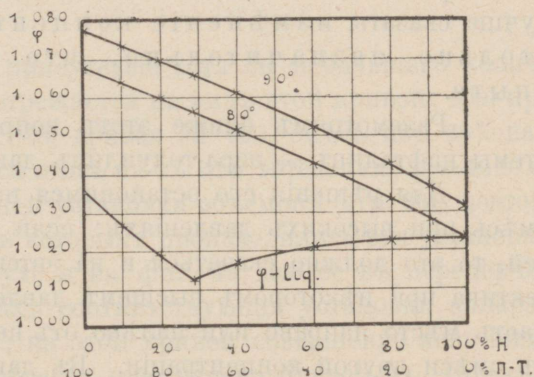
Въ слѣдующей таблицѣ приведены удѣльные объемы  $\varphi$  для температуръ верхней кривой плавленія этой системы для смѣсей указанныхъ концентрацій; объемы эти получены графической экстраполяціей кривыхъ, построенныхъ на основаніи выше приведенныхъ таблицъ, что можно было допустить, такъ какъ объемы этихъ смѣсей и компонентъ находятся въ прямолинейной зависимости отъ температуры. Интересно отмѣтить только, что расширеніе жидкаго нафталина не равномерно: при температурѣ  $99,5^{\circ}$ — $99,8^{\circ}$  кривая дѣлаетъ небольшой, но явственный скачекъ: послѣ этой температуры расплавленный нафталинъ расширяется при нагреваніи менѣе сильно. Изломъ этотъ наблюдается и въ сосѣдней смѣси, но менѣе ясно выражено. Неравномерность теплового расширения жидкаго нафталина мной наблюдалась и при высокихъ давленіяхъ, но на этомъ я не останавливаюсь, такъ какъ полученныхъ данныхъ не достаточно для рѣшенія этого весьма интереснаго вопроса, требующаго особаго, конечно, изслѣдованія.

Кромѣ удѣльныхъ объемовъ при температурахъ плавленія, въ этой же таблицѣ даны удѣльные объемы тѣхъ же смѣсей при температурахъ  $80^{\circ}$  и  $90^{\circ}$ , полученные граф. интерполяціей верхнихъ кривыхъ; они обозначены соответственно  $\varphi_{80}$  и  $\varphi_{90}$ .

Таблица 64.

% п.-тол.	% нафт.	T	$\varphi$	$\varphi_{80}$	$\varphi_{90}$
100	—	43,3	1,0355	1,0678	1,0772
90	10	37,8	1,0260	1,0639	1,0734
80	20	34,6	1,0195	1,0600	1,0695
71	29	30,3	1,0124	1,0564	1,0656
60	40	40,5	1,0170	1,0515	1,0607
40	60	54,7	1,0202	1,0425	1,0512
20	80	67,3	1,0224	1,0330	1,0421
10	90	73,4	1,0220	1,0277	1,0365
—	100	80,2	1,0228	1,0228	1,0308

Данные этой таблицы представлены на диаграммѣ фиг. 47; кривая объемовъ при точкѣ плавленія обозначена  $\varphi$ -liq., изотермы объемовъ  $80^{\circ}$  и  $90^{\circ}$  обозначены соответствующими цифрами. Какъ видимъ, объемы представляютъ почти прямолинейную функцію концентраціи; сжатія или расширения не наблюдается при смѣшиваніи этихъ компонентъ въ жидкомъ состояніи. Что касается кривой объемовъ при точкѣ плавленія, то объемъ эвтектики наименьшій — вполне понятно, такъ какъ точка плавленія эвтектики наименее высокая. Такимъ образомъ, объемная поверхность для жидкой фазы представляетъ собой почти плоскость, понижающуюся въ сторону



Фиг. 47.

болѣе плотной компоненты — нафталина и выдающуюся въ видѣ мыса при эвтектической точкѣ.

Если изъ выше приведенныхъ удѣльныхъ объемовъ при точкѣ плавленія вычтемъ полученные  $\Delta v$  для  $p = 1$ , найденные какъ указывалось выше экстраполяціей данныхъ, полученныхъ при высокихъ давленіяхъ, и приведенные въ соответствующихъ таблицахъ, то получимъ удѣльные объемы компонентъ и смѣси въ крист. состояніи. Конечно, полученные путемъ цѣлаго ряда экстраполяцій и соединеніемъ двухъ совершенно различныхъ методовъ, величины эти не могутъ претендовать на точность; для насъ важны онѣ лишь для ориентировки. Данные эти приведены въ нижеслѣдующей таблицѣ:

Таблица 65.

% п.-тол.	% нафт.	$\varphi$ -liq.	$\Delta v$	$\varphi$ -sol.
100	0	1,0355	0,1276	0,9079
71	29	1,0124	0,1270	0,8854
0	100	1,0228	0,1400	0,8828

Эти объемы крист. фазы интересно сравнить съ другими данными; если по даннымъ Н. Block<sup>1)</sup> построить кривыя, то получаемъ для нафталина  $\varphi$ -liq. = 1,0226,  $\Delta v = 0,1514$ ,  $\varphi$ -sol. = 0,8712 при точкѣ плавленія. Къ сожалѣнію данными этого автора для п.-толуидина воспользоваться для сравненія можно съ оговоркой, такъ какъ препаратъ его былъ совершенно отличенъ отъ моего препарата. Но такъ какъ другихъ данныхъ для п.-толуидина въ литературѣ я не нашелъ, то привожу данныя Н. Block: при 43,1°:  $\varphi$ -sol. = 0,9603 (графически экстраполировано). Совпаденіе довольно хорошее, если принять во вниманіе тотъ окольный путь, какимъ получены мои числа; я ихъ привожу лишь съ цѣлью показать, что предыдущія выкладки приводятъ къ результатамъ не далекимъ отъ другихъ данныхъ, во всякомъ случаѣ того же порядка.

Въ предыдущемъ изложеніи я не касался вопроса о томъ, насколько влияетъ давленіе на измѣненіе концентраціи смѣсей въ рассматриваемомъ случаѣ; въ рѣше, и въ главѣ IV при теоретическомъ выводѣ, и въ этой главѣ мной было принято, что давленіе концентрацію смѣсей не мѣняетъ, лучше сказать, измѣненіе концентраціи смѣсей отъ давленія на столько незначительно, что оно не превышаетъ ошибокъ опыта.

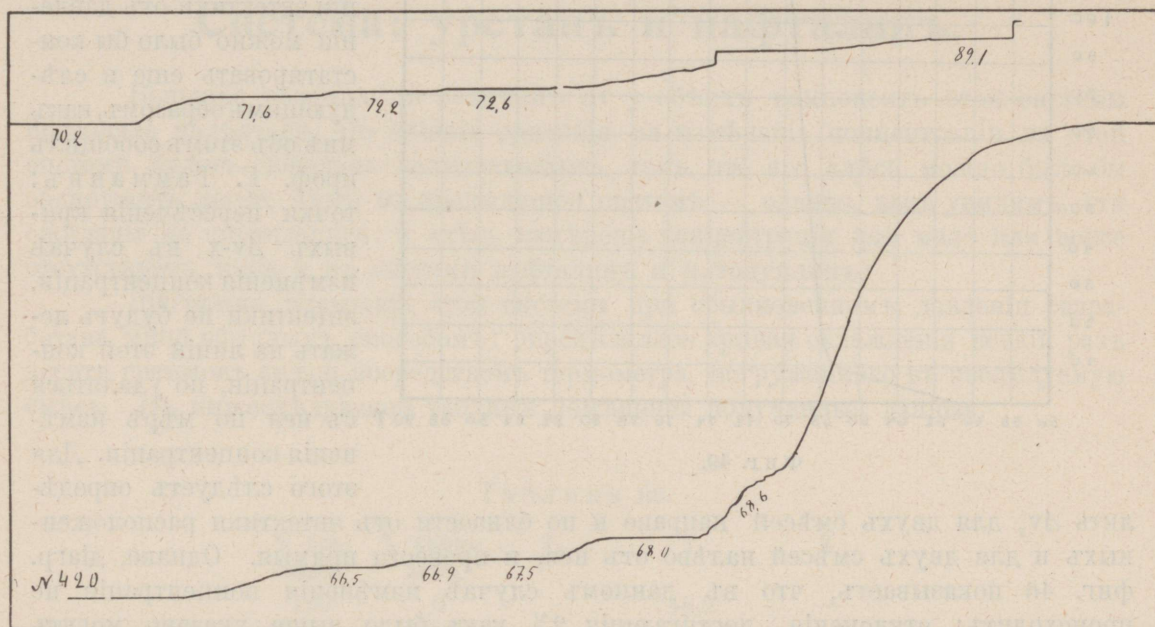
Разсмотримъ ближе этотъ вопросъ на основаніи полученныхъ для системы нафталинъ — пара-толуидинъ данныхъ.

Для рѣшенія его остановимся на томъ, какъ ведетъ себя эвтектическая смѣсь при высокихъ давленіяхъ: если давленіе измѣняетъ концентрацію смѣсей, то это должно сказаться и на эвтектикѣ, причеиъ въ томъ смыслѣ, что эвтектика при нѣкоторомъ высшемъ давленіи перестаетъ быть эвтектикой, а занимаетъ мѣсто направо или налево отъ нея, роль же эвтектики теперь переходитъ къ смѣси другой концентраціи. Въ данномъ случаѣ мы должны ожидать, что

1) Н. Block, Z. phys. Chemie, 78, 407 (1912). См. также прим. на стр. 39.

эвтектика сдвинется въ сторону компоненты съ меньшимъ  $\Delta\gamma$ , т. е. въ сторону п.-толуидина, хотя здѣсь сдвига нельзя ожидать большаго, такъ какъ оба  $\Delta\gamma$  мало отличаются другъ отъ друга. Въ этомъ случаѣ кривая  $T_{\varepsilon}Q$  на фиг. 17 стр. 52 Пойдетъ не параллельно прямой  $CS$ , но подъ нѣкоторымъ угломъ къ ней; соотвѣтственнымъ образомъ измѣнится и чертежъ 18, на которомъ точки  $T_{\varepsilon}$ ,  $F$ ,  $L$ ,  $Q$  будутъ все болѣе и болѣе приближаться къ оси  $AT$ .

Выше мы видѣли, что кривая  $v-t$  при  $p = \text{const.}$  для эвтектической смѣси рѣзко отличается отъ этой же кривой для всякой другой смѣси. Приведенные выше примѣры объемныхъ кривыхъ, снятые съ записей, полученныхъ непосредственно на аппаратѣ, достаточно ясно показываютъ это. Отмѣтимъ здѣсь, что появленіе гетерогенной области сейчасъ же сказывается на характерѣ

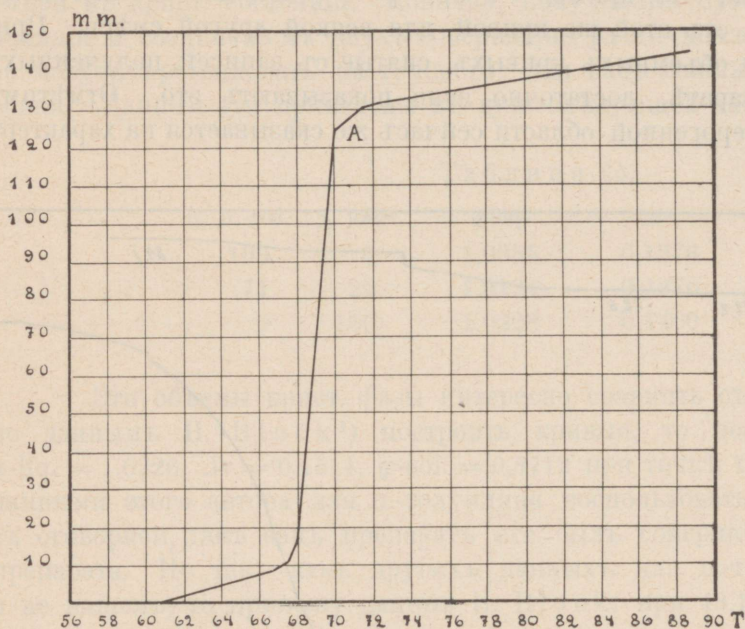


Фиг. 48.

объемной кривой, точно также какъ и присутствіе хотя бы небольшаго количества эвтектической смѣси сейчасъ же отражается на видѣ этой кривой; для примѣра приведу слѣдующія кривыя: фиг. 48, кривая № 420, смѣсь изъ 25% нафталина и 75% п.-толуидина, отличающаяся лишь на 4% отъ эвтектики;  $p = 1526$  кг. Наблюденіе велось по способу постепенной установки объемовъ (стр. 66), поэтому при кривой указаны тѣ температуры, при которыхъ производились эти установки; чтобы нагляднѣе представить эту кривую, я на фиг. 49 даю ее въ перечерченномъ видѣ, поставивъ при температурахъ соотвѣтствующія установки аппарата въ мм. (не перечисляя ихъ на объемы); на этой кривой совершенно ясно видна часть, соотвѣтствующая гетерогенной области (обозначена буквой  $A$ ). Примѣръ кривой для смѣси, содержащей 5% нафталина, былъ мной данъ на стр. 71, фиг. 35. Изъ этихъ примѣровъ мы видимъ, что аппаратъ улавливаетъ разницу въ 4%; по

всей вѣроятности, онъ можетъ замѣтить и меньшую разницу, но опредѣленій въ этомъ направленіи не было сдѣлано.

Итакъ, если вслѣдствіи давленія концентрація эвтектической смѣси измѣняется, то это сразу же можетъ быть обнаружено посредствомъ объемныхъ кривыхъ. Однако, разсмотрѣвъ кривыя №№ 506—508, 390—393, приведенныя выше (фиг. 30, 31) мы видимъ, что и при давленіи 2113 кг. эвтектика остается



Фиг. 49.

эвтектикой; на соответственныхъ кривыхъ не наблюдается вовсе частей, свойственныхъ гетерогенной области.

Измѣненіе концентраціи эвтектики отъ давленія можно было бы констатировать еще и слѣдующимъ образомъ, какъ мнѣ объ этомъ сообщилъ проф. Г. Тамманъ: точки пересѣченія кривыхъ  $\Delta v$ -х въ случаѣ измѣненія концентраціи, эвтектики не будутъ лежать на линіи этой концентраціи, но удаляться съ нея по мѣрѣ измѣненія концентраціи. Для этого слѣдуетъ опредѣ-

лить  $\Delta v_e$  для двухъ смѣсей направо и по близости отъ эвтектики расположенныхъ и для двухъ смѣсей нальво отъ нея, и провести прямая. Однако, діагр. фиг. 46 показываетъ, что въ данномъ случаѣ измѣненія концентраціи не происходитъ; отклоненія, достигающія 2%, какъ было выше указано могутъ быть вполне отнесены къ ошибкамъ опыта.

Итакъ, на основаніи всего выше сказаннаго я думаю мы вправѣ сдѣлать слѣдующее заключеніе:

Въ системѣ нафталинъ и п.-толуидинъ измѣненія концентраціи отъ давленія въ предѣлахъ до 2113 кг. не наблюдается; или оно имѣетъ небольшую величину, не превышающую 4%, вѣрнѣе значительно меньшую.

## Глава VI.

### Система: уретанъ и нафталинъ.

Большая разница въ величинѣ  $\Delta v$  у обѣихъ компонентъ этой системы позволяла надѣяться, что вліяніе давленія на измѣненіе концентраціи въ этой системѣ будетъ довольно значительнымъ, такъ что его здѣсь можно было бы обнаружить легче, чѣмъ въ предыдущей системѣ — однако, какъ увидимъ, эти ожиданія не оправдались: и здѣсь измѣненіе концентраціи или мало или вовсе отсутствуетъ, какъ и въ системѣ нафталинъ и п.-толуидинъ.

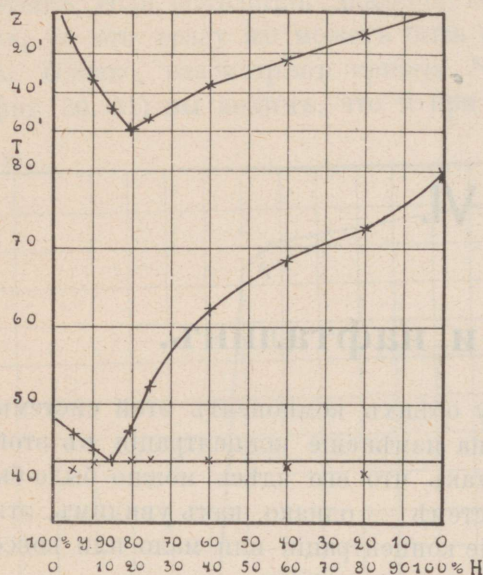
Диаграмма плавленія этой системы при обыкновенномъ давленіи разработана мной обычнымъ способомъ: опредѣлялась кривая охлажденія всякій разъ десяти граммовъ смѣси посредствомъ термометра, погруженнаго въ изслѣдуемую смѣсь. Въ нижеслѣдующей таблицѣ помѣщены полученныя данныя.

Таблица 66.

% уре- тана.	% нафта- лина.	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	Z
100	0	—	48,2	—
95	5	41,5	46,2	12,5
90	10	42,4	44,2	35,5
85	15	42,8	42,8	49,5
80	20	42,8	46,5	59,5
75	25	42,8	52,1	54,0
60	40	42,6	62,2	37,5
40	60	41,9	68,4	25,5
20	80	41,2	72,6	10,5
0	100	—	80,0	—

Кривая плавленія представлена на фиг. 50. Въ верхней части этой диаграммы дана кривая эвтектическихъ остановокъ, помѣщенныхъ въ таблицѣ подѣ столбцомъ Z, причемъ время дано въ минутахъ. Какъ мы видимъ, времена эвтектическихъ остановокъ имѣютъ ту странность, что максимумъ ихъ приходится не на эвтектическую смѣсь, но на сосѣдную. Тѣмъ не менѣе, за эвтек-

тическую смѣсь приходится принять смѣсь, содержащую 15% нафталина, на что съ несомнѣнностью указываютъ температуры какъ верхней, такъ и нижней кривой. Неправильность во временахъ остановокъ приходится отнести всецѣло на счетъ термического анализа, не всегда дающаго точные результаты.



Фиг. 50.

Переходя къ результатамъ изслѣдованія этой системы подъ высокими давленіями, мы сперва дадимъ таблицы полученныхъ величинъ, причемъ обозначенія въ нихъ имѣютъ обычное значеніе. Для каждой смѣси послѣ таблицы, въ которой даны полученныя непосредственнымъ измѣреніемъ величины, слѣдуетъ таблица интерполированныхъ величинъ, причемъ въ ней же даны и экстраполированныя для  $p = 1$  величины; въ нѣкоторыхъ случаяхъ приходилось экстраполировать и другое крайнее значеніе, но въ этомъ случаѣ на весьма малое протяженіе для рядомъ стоящаго давленія; интерполяціи и экстраполяціи произведены вездѣ графически.

Смѣсь: 95% уретана и 5% нафталина.

Таблица 67.

$p$	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	41,5	46,2	—	—
340	48,5	53,6	—	0,0488
357	—	—	0,0069	—
647	50,5	55,7	—	0,0466
933	52,0	57,6	0,0031	0,0457
1503	57,9	62,1	0,0044	0,0415
2084	62,7	66,2	0,0028	0,0237
2192	—	—	0,0027	0,0210
2959	—	—	0,0013	—

Таблица 68.

$p$	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	41,5	46,2	0,0070	0,0510
500	49,2	54,4	0,0065	0,0480
1000	53,5	58,3	0,0060	0,0450
1500	57,8	62,0	0,0055	0,0415
2000	62,0	65,7	0,0036	0,0280

Смѣсь: 90% уретана и 10% нафталина.

Таблица 69.

$p$	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	42,4	44,2	—	—
506	49,5	52,2	0,0161	0,0440
680	—	—	—	0,0430
933	53,1	56,0	0,0129	0,0460 ?
980	—	—	—	0,0406
1496	56,9	—	0,0120	—
1503	—	61,2	—	0,0367
2084	61,4	65,6	0,0032	0,0296

Таблица 70.

$p$	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	42,4	44,2	0,0205	0,0480
500	49,5	52,1	0,0162	0,0440
1000	53,6	56,6	0,0120	0,0400
1500	57,0	61,1	0,0080	0,0365
2000	60,8	65,0	0,0040	0,0302

Смѣсь: 85% уретана и 15% нафталина.

Этектика.

Таблица 71.

$p$	$T_{\varepsilon}$	$\Delta v_{\varepsilon}$
1	42,8	—
336	47,6	—
506	49,9	0,0457
641	50,1	—
925	53,0	—
933	52,9	0,0398
1211	55,6	—
1503	57,1	0,0344
2084	62,4	0,0270

Таблица 72.

$p$	$T_{\varepsilon}$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\frac{\Delta T}{\Delta p}$	$e$
1	42,8	0,0520	—	—
500	49,8	0,0460	0,0140	24,7
1000	53,4	0,0400	0,0072	42,2
1500	57,1	0,0340	0,0074	35,3
2000	61,6	0,0275	0,0090	23,8

Смесь: 80% уретана и 20% нафталина.

Таблица 73.

p	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	42,8	46,5	—	—
506	49,5	52,8	0,0420	0,0513
933	52,3	56,4	0,0448?	0,0504
1503	57,0	61,4	0,0332	0,0419

Таблица 74.

p	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	42,8	46,5	0,0460	0,0535
500	49,4	52,7	0,0420	0,0520
1000	53,1	57,0	0,0380	0,0490
1500	56,8	61,2	0,0335	0,0425

Смесь: 75% уретана и 25% нафталина.

Таблица 75.

p	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	42,8	52,1	—	—
402	48,5	69,7	0,0442	0,0779
506	49,8	—	—	—
639	50,5	—	—	—
765	51,5	74,4	0,0418	0,0736
933	57,1	—	—	—
1447	56,8	80,3	0,0304	0,0655
1503	57,8	—	—	—

Таблица 76.

p	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	42,8	52,1	0,0470	0,0829
500	49,4	70,7	0,0440	0,0769
1000	53,2	76,4	0,0380	0,0709
1500	57,3	80,9	0,0310	0,0650

Смесь: 70% уретана и 30% нафталина.

Таблица 77.

p	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	42,8	56,3	—	—
506	49,1	80,7	0,0425	0,0899
933	53,2	—	0,0324	—
932	—	89,2	—	0,0826
1503	58,4	—	0,0245	—
1502	—	106,5	—	0,0729

Таблица 78.

p	T <sub>ε</sub>	T <sub>1</sub>	Δv <sub>ε</sub>	Δv <sub>1</sub>
1	42,8	56,3	0,0500	0,0985
500	49,1	78,7	0,0420	0,0900
1000	53,7	94,5	0,0330	0,0813
1500	58,4	106,4	0,0245	0,0725

Смесь: 60% уретана и 40% нафталина.

Таблица 79.

p	T <sub>ε</sub>	T <sub>1</sub>	Δv <sub>ε</sub>	Δv <sub>1</sub>
1	42,6	62,2	—	—
557	48,7	85,3	0,0356	0,0992
928	51,5	—	0,0340	—
925	—	99,8	—	0,0975
1496	56,3	—	0,0243	—
1493	—	118,5	—	0,0900
2077	61,7	—	0,0126	—

Таблица 80.

p	T <sub>ε</sub>	T <sub>1</sub>	Δv <sub>ε</sub>	Δv <sub>1</sub>
1	41,6	62,2	0,0385	0,1050
500	48,1	83,0	0,0358	0,0996
1000	52,0	102,1	0,0326	0,0965
1500	56,5	118,8	0,0242	0,0899
2000	61,0	—	0,0143	—

Смесь: 40% уретана и 60% нафталина.

Таблица 81.

p	T <sub>ε</sub>	T <sub>1</sub>	Δv <sub>ε</sub>	Δv <sub>1</sub>
1	41,9	68,4	—	—
340	47,2	84,4	0,0242	0,1216
938	52,1	108,3	0,0183	0,1128
1513	58,2	—	0,0124	—
1512	—	122,5	—	0,1039
2095	62,1	—	0,0102	—
2833	67,8	—	0,0026	—

Таблица 82.

p	T <sub>ε</sub>	T <sub>1</sub>	Δv <sub>ε</sub>	Δv <sub>1</sub>
1	41,9	68,4	0,0277	0,1265
500	48,4	91,3	0,0226	0,1193
1000	53,0	110,5	0,0176	0,1113
1500	57,6	122,4	0,0120	0,1042
2000	61,4	—	0,0100	—
2500	65,2	—	0,0055	—

Смесь: 20% уретана и 80% нафталина.

Таблица 83.

$p$	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	41,2	72,6	—	—
341	48,1	—	0,0072	—
556	—	100,0	—	0,1306
927	—	113,9	—	0,1289
938	53,7	—	0,0047	—
1495	—	129,1	—	0,1201
1510	58,1	—	0,0027	—
2095	62,0	—	0,0010	—

Таблица 84.

$p$	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	41,2	72,6	0,0087	0,1335
500	49,6	97,5	0,0067	0,1310
1000	53,6	116,0	0,0046	0,1275
1500	57,8	129,2	0,0027	0,1200
2000	61,8	—	0,0015	—

Смесь: 15% уретана и 85% нафталина.

Таблица 85.

$p$	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	41,0	74,3	—	—
402	46,7	99,0	0,0035	—
765	49,9	—	0,0020	—
764	—	111,2	—	—
1447	55,5	—	0,0017	—
1445	—	130,7	—	—
1781	58,7	—	0,0012	—

Таблица 86.

$p$	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	41,0	74,3	0,0045	—
500	47,6	101,9	0,0025	—
1000	52,0	117,0	0,0020	—
1500	56,0	132,0	0,0010	—

Смѣсь: 10 % уретана и 90 % нафталина.

Таблица 87.

р	t	T	T <sub>1</sub>
1	—	—	76,0
425	54,0	75,9	—
497	58,6	—	—
809	—	90,3	—
809	—	92,7	111,5
920	66,3	—	—
919	—	—	115,3
1206	76,2	—	—
1529	—	111,9	—
1760	86,0	—	—
2334	98,5	—	—

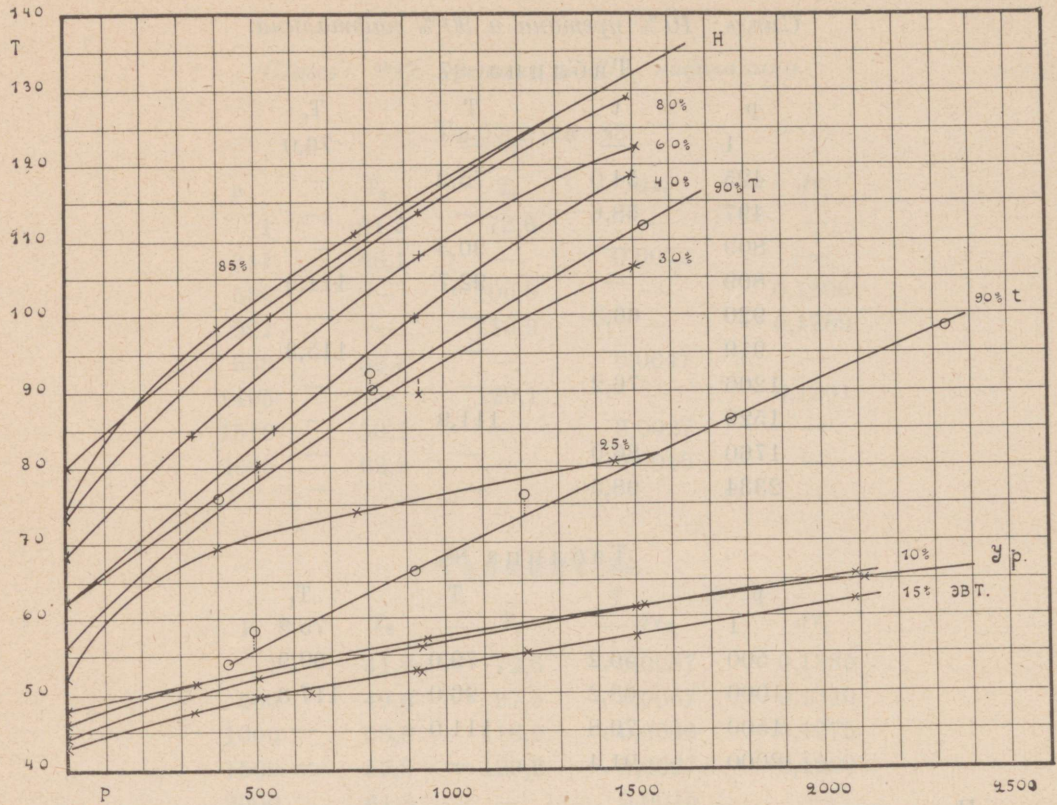
Таблица 88.

р	t	T	T <sub>1</sub>
1	—	—	75,8
500	56,2	79,0	99,9
1000	68,2	96,0	117,3
1500	79,8	111,0	—
2000	91,4	—	—

Полученные результаты представлены на диаграммах фиг. 51 и 52; на фиг. 51 даны кривыя р-T<sub>ε</sub>, р-T<sub>1</sub> для различныхъ смѣсей, причѣмъ при каждой кривой указанъ % нафталина соответствующей смѣси. Кривыя даны не для всѣхъ смѣсей, чтобы избѣжать слиянія ихъ, такъ какъ онѣ весьма близко подходят другъ къ другу. Изъ лѣвыхъ (отъ эвтектики) смѣсей взята лишь 10 %, кривая которой располагается между кривой эвтектической и кривой чистаго уретана, за исключеніемъ послѣдней точки при 2083 кг., которая нѣсколько выше кривой уретана очевидно вслѣдствіе ошибки наблюденія. Точно также кривая для 5 % смѣси (здѣсь и дальше % % всегда будутъ обозначать % % нафталина въ смѣси) по этой же причинѣ лежитъ выше кривой уретана, что въ особенности будетъ видно на диаграммѣ х-T; подобное же обстоятельство мы отмѣчали и въ предыдущей системѣ. Что касается кривой р-T<sub>ε</sub>, то она дана только для эвтектики, такъ какъ кривыя эти для другихъ смѣсей близко подходят къ ней, что видно изъ слѣдующей сводной таблицы:

Таблица 89.

р	% нафталина.										
	5	10	15	20	25	30	40	60	80	85	90
1	41,5	42,4	<b>42,8</b>	42,8	42,8	42,8	42,6	41,9	41,2	41,0	—
500	49,2	49,5	<b>49,8</b>	49,4	49,4	49,1	48,1	48,4	49,6	47,6	—
1000	53,5	53,6	<b>53,4</b>	53,1	53,2	53,7	52,0	53,0	53,6	52,0	—
1500	57,8	57,0	<b>57,1</b>	56,8	57,3	58,4	56,5	57,6	57,8	56,0	—
2000	62,0	60,8	<b>61,6</b>	—	—	—	61,0	61,4	61,8	—	—



Фиг. 51.

Въ табл. 72 для эвтектики даны найденныя вычисленіемъ величины  $q$  и  $\frac{\Delta T}{\Delta p}$ ; ниже даны двѣ таблицы для сравненія этихъ величинъ съ значеніемъ ихъ для компонентъ.

Таблица 90.

p	q урет.	q нафт.	q эвт.	q выч.
1	40,0	26,3	—	37,9
500	40,3	29,7	24,7	38,7
1000	34,9	32,3	42,2	34,5
1500	39,6	37,6	35,3	39,3
2000	37,8	—	23,8	—

Таблица 91.

p	$\frac{\Delta T}{\Delta p}$		
	урет.	эвтек.	нафт.
500	0,0096	0,0140	0,0384
1000	0,0098	0,0072	0,0340
1500	0,0072	0,0074	0,0272
2000	0,0054	0,0090	—

Въ табл. 90 подь  $q$  выч. стоятъ значенія этой величины, полученныя вычисленіемъ по правилу смѣшенія изъ компонентъ;  $q$ , вычисленное изъ опытныхъ данныхъ и въ этомъ случаѣ — за исключеніемъ значенія при 1000 кг. — лежитъ ниже перваго; вообще же значенія его довольно сильно колеблются, что указываетъ на недостаточно точное опредѣленія величинъ, входящихъ въ формулу Clapeyron-Clausius.

Что касается величины  $\frac{\Delta T}{\Delta p}$ , то какъ мы видимъ изъ табл. 91, она въ началѣ лежитъ между значеніями ея для компонентъ, (равняется вычисленной по правилу смѣшенія, которая равна 0,0139) потомъ дѣлается ниже ихъ.

Кривыя  $p$ - $T$ , для смѣсей, лежащихъ направо отъ эвтектики, располагаются всѣ между соответствующими кривыми для эвтектики и нафталина, при чемъ коэффициентъ  $\frac{\Delta T}{\Delta p}$  у нихъ повышается по мѣрѣ приближенія смѣси къ чистому нафталину; кривая 85 % лежитъ выше кривой нафталина, что отнесено должно быть на счетъ ошибокъ опыта, точно также какъ и то обстоятельство, что кривая 90 % совпадаетъ почти съ кривой нафталина — поэтому эта кривая на діагр. 51 не дана —; въ предыдущихъ случаяхъ мы видѣли такое же явленіе, но у смѣсей, болѣе близкихъ къ компонентѣ, напр. 5 %; по всей вѣроятности ошибки опыта сказываются здѣсь на смѣсяхъ болѣе далекихъ отъ компоненты, потому что приходилось при этихъ температурахъ пользоваться масляной ванной, при которой ошибки опыта всегда болѣе значительны.

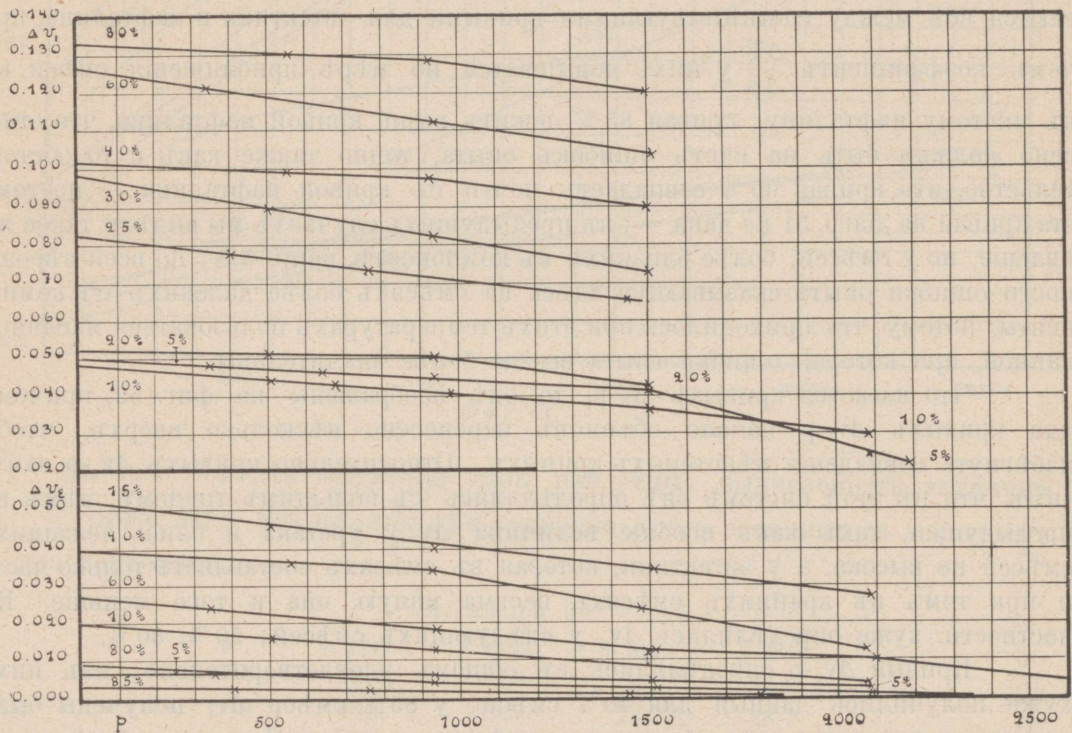
Что касается кривыхъ  $\Delta v$ - $p$ , то онѣ изображены на фиг. 52, причемъ для кривыхъ  $\Delta v_1$ - $p$  начало объемовъ перенесено нѣсколько вверхъ, чтобы избѣгнуть совпаденія нѣкоторыхъ кривыхъ. Относительно кривыхъ  $\Delta v_\varepsilon$ - $p$  замѣтимъ, что въ этой системѣ онѣ опредѣлялись съ болѣшимъ трудомъ, чѣмъ въ предыдущей, такъ какъ вообще величина  $\Delta v$  у уретана и близъ лежащихъ смѣсей не высока, а у эвтектики, которая въ смѣсяхъ составляетъ только часть и при томъ въ крайнихъ смѣсяхъ весьма малую, она и того меньше. Въ частности, хуже опредѣлились  $\Delta v_\varepsilon$  у слѣдующихъ смѣсей: 20 %, 30 %.

Кривыя  $\Delta v_1$ - $p$  опредѣлялись въ общемъ удовлетворительно; изъ нихъ хуже получились данныя для 40 % смѣси; у 85 % смѣси  $\Delta v_1$  получены были настолько высокими, что на много выдѣлялись изъ сосѣднихъ смѣсей; такъ какъ эти опыты мной не были повторены и при нихъ аппаратъ работалъ не правильно: вслѣдствіи плохой полировки канала цилиндра расширеніе происходило не плавно, но толчками, то я и не привожу данныхъ для  $\Delta v_1$  этой смѣси; у 90 % смѣси  $\Delta v_1$  вовсе не опредѣлялось.

Продолживъ кривую  $\Delta v_\varepsilon$ - $p$  для 80% смѣси до пересѣченія ея съ осью давленій, найдемъ, что  $\Delta v_\varepsilon = 0$  при 2400—2420 кг. При этомъ давленіи въ этой смѣси уже не будетъ эвтектической части, при плавленіи переходимъ прямо въ гетерогенную область. Другими словами, начиная съ этого давленія, въ системѣ уретанъ-нафталинъ появляются смѣшанные кристаллы, содержащіе 80% нафталина. Выше нами было теоретически выведено, что въ этомъ случаѣ въ смѣси, лежащей ближе къ нафталину, появленіе смѣшанныхъ кристалловъ должно быть раньше, при нисшемъ давленіи; эвтектика у 85% смѣси должна пропасть при давленіи, меньшемъ, чѣмъ 2400 кг. Въ самомъ дѣлѣ, экстрапо-

лирую кривую  $\Delta v_\epsilon - p$  для этой смѣси, найдемъ, что  $\Delta v_\epsilon = 0$  около 2000 кг. Въ этихъ случаяхъ, какъ указывалось выше, смѣсь начинаетъ плавиться не при температурѣ, соответствующей точкѣ плавленія эвтектики при данномъ давленіи, но при гораздо высшей температурѣ; поэтому, чтобы не работать при высокихъ температурахъ, я изслѣдовалъ слѣдующую смѣсь, содержащую 90% нафталина. Въ ней эвтектики не оказалось уже при самомъ маломъ примененномъ давленіи въ 425 кг. и смѣсь начинала плавиться при температурахъ гораздо высшихъ.

При опредѣленіи точекъ начала плавленія въ случаѣ отсутствія эвтектики приходится столкнуться со слѣдующей трудностью: какъ упоминалось въ



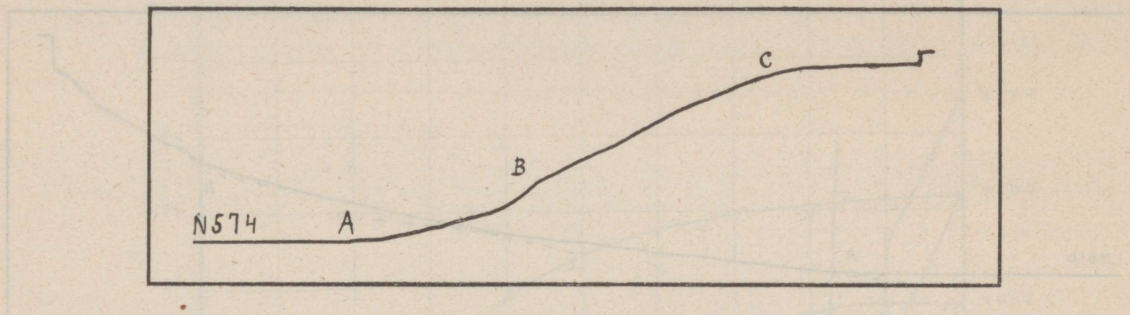
Фиг. 52.

главѣ III, всѣ вещества передъ точкой плавленія начинаютъ, еще не плавясь, расширяться нѣсколько больше, чѣмъ слѣдуетъ по тепловому расширенію крист. фазы — явленіе, названное мной дисгрегаціей. Вотъ это обстоятельство и затрудняетъ опредѣленіе начала плавленія: трудно опредѣлить, вызвано-ли наблюдаемое расширеніе дисгрегаціей или истиннымъ плавленіемъ; въ этихъ случаяхъ за начало дисгрегации — обозначимъ какъ и раньше черезъ  $t$ , — принималась та температура, при которой кривая объемовъ начинала подниматься, а за начало плавленія — температура, при которой подъемъ становился болѣе крутымъ, что опредѣлялось положеніемъ касательныхъ, проведенныхъ къ объемной кривой. Въ таблицѣ для 90% смѣси поэтому даны кромѣ температуры начала плавленія —  $T$ , кромѣ того и температуры начала дисгрегации —  $t$ . На діа-

граммъ фиг. 51 даны обѣ эти кривыя; какъ мы видимъ, онѣ рѣзко отличаются отъ эвтектической кривой, приближаясь къ кривымъ  $T_1$ -р по своему наклону.

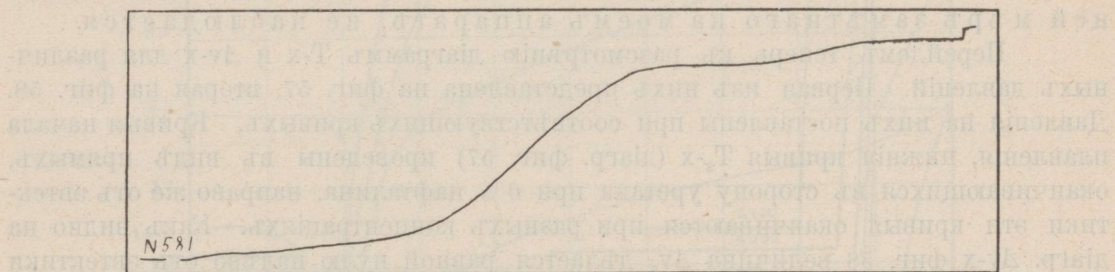
Для иллюстраціи приведенныхъ выше соображеній, на слѣдующихъ фиг. приведены копии объемныхъ кривыхъ, полученныхъ на аппаратѣ, для нѣкоторыхъ смѣсей. Въ скобкахъ указано, во сколько приблизительно разъ уменьшена копія.

№ 574 — 5% смѣсь;  $p = 2084$  кг. фиг. 53; видны хорошо обѣ части кривой: эвтектическое расширеніе — АВ, гетерогенная область — ВС.



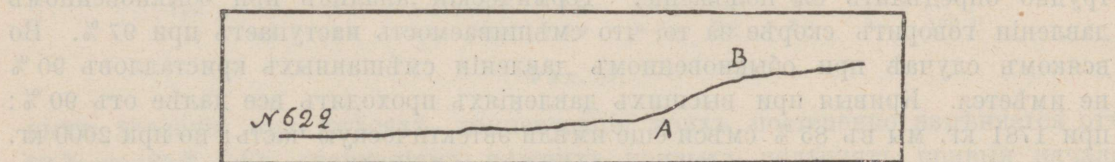
Фиг. 53. ( $\frac{3}{4}$ )

№ 581 — 15%, эвтектическая смѣсь;  $p = 1503$  кг. фиг. 54; гетерогенной области вовсе не видно: эвтектика и при этомъ давленіи остается эвтектикой.



Фиг. 54. ( $\frac{1}{2}$ )

№ 622 — 85% смѣсь;  $p = 1781$  кг. фиг. 55; расширеніе эвтектики АВ весьма мало, но отчетливо видно.

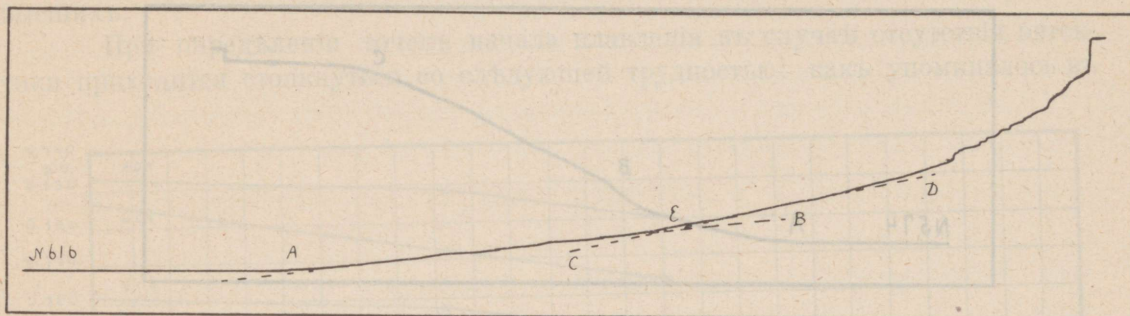


Фиг. 55. ( $\frac{1}{1}$ )

№ 616 — 90% смѣсь;  $p = 425$  кг. фиг. 56; начало дисгрегаціи,  $t$  — при точкѣ А:  $54,0^{\circ}$ ; начало плавленія, начало гетерогенной области,  $T$  — при точкѣ Е пересѣченія касательныхъ АВ и CD:  $75,9^{\circ}$ .

Раньше (фиг. 11 стр. 36) были приведены кривыя №№ 626—628, относящіяся къ 25 % смѣси; на нихъ хорошо видны всѣ элементы объемныхъ кривыхъ не эвтектической смѣси.

Перейдемъ теперь къ разсмотрѣнію вопроса объ измѣненіи концентраціи эвтектики съ увеличеніемъ давленія. Не смотря на то, что, какъ указывалось выше, въ данной системѣ это вліяніе должно было-бы сказаться скорѣе всего, тѣмъ не менѣе разсмотрѣніе объемныхъ кривыхъ эвтектики (фиг. 54) приво-

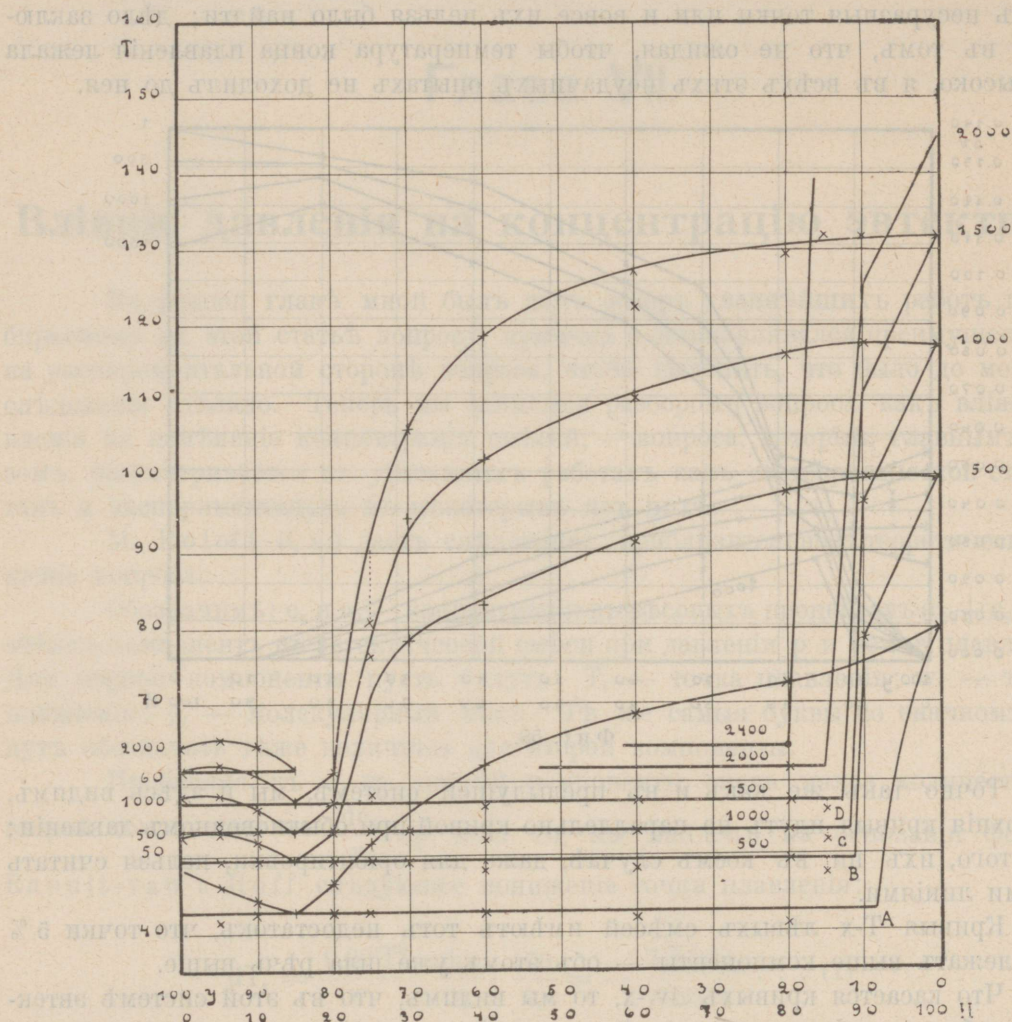


Фиг. 56. (1/2)

дитъ къ тому заключенію, что и въ системѣ уретанъ-нафталинъ до давленія въ 1500 кг. сдвига концентраціи эвтектики, по крайней мѣрѣ замѣтнаго на моемъ аппаратѣ, не наблюдается.

Перейдемъ теперь къ разсмотрѣнію диаграммъ  $T-x$  и  $\Delta v-x$  для различныхъ давленій. Первая изъ нихъ представлена на фиг. 57, вторая на фиг. 58. Давленія на нихъ поставлены при соответствующихъ кривыхъ. Кривыя начала плавленія, нижнія кривыя  $T_{\varepsilon}-x$  (діагр. фиг. 57) проведены въ видѣ прямыхъ, оканчивающихся въ сторону уретана при 0 % нафталина, направо же отъ эвтектики эти кривыя оканчиваются при разныхъ концентраціяхъ. Какъ видно на діагр.  $\Delta v-x$  фиг. 58 величина  $\Delta v_{\varepsilon}$  дѣлается равной нулю налѣво отъ эвтектики при линіи чистаго уретана; слѣд. въ эту сторону во всѣхъ смѣсяхъ сохраняется эвтектика и здѣсь смѣшиванія не наступаетъ ни при какомъ давленіи. Кривыя же  $\Delta v_{\varepsilon}-x$  направо отъ эвтектики оканчиваются при концентраціяхъ около 90 %; по всей вѣроятности кривая при обыкновенномъ давленіи проходитъ гдѣ-нибудь между 93% — 90% — такъ какъ она экстраполирована, то точнѣе трудно опредѣлить ея положеніе. Термическій анализъ при обыкновенномъ давленіи говоритъ скорѣе за то, что смѣшиваемость наступаетъ при 97%. Во всякомъ случаѣ при обыкновенномъ давленіи смѣшанныхъ кристалловъ 90% не имѣется. Кривыя при высшихъ давленіяхъ проходятъ все далѣе отъ 90%; при 1781 кг. мы въ 85% смѣси еще имѣли эвтектическую часть; но при 2000 кг. какъ указано выше  $\Delta v_{\varepsilon}$  ея дѣлается равнымъ нулю (получено экстраполированіемъ кривой  $\Delta v_{\varepsilon}-p$ ); поэтому и кривая  $\Delta v_{\varepsilon}-x$  на фиг. 58 проходитъ приблизительно черезъ 83% смѣсь: при этомъ давленіи могутъ быть смѣшанные кристаллы и 85%. На основаніи этихъ соображеній концы нижнихъ кривыхъ на діагр.  $T-x$  приходятся на смѣси различной концентраціи: опредѣлить точно, при которой концентраціи оканчивается нижняя кривая было бы затрудни-

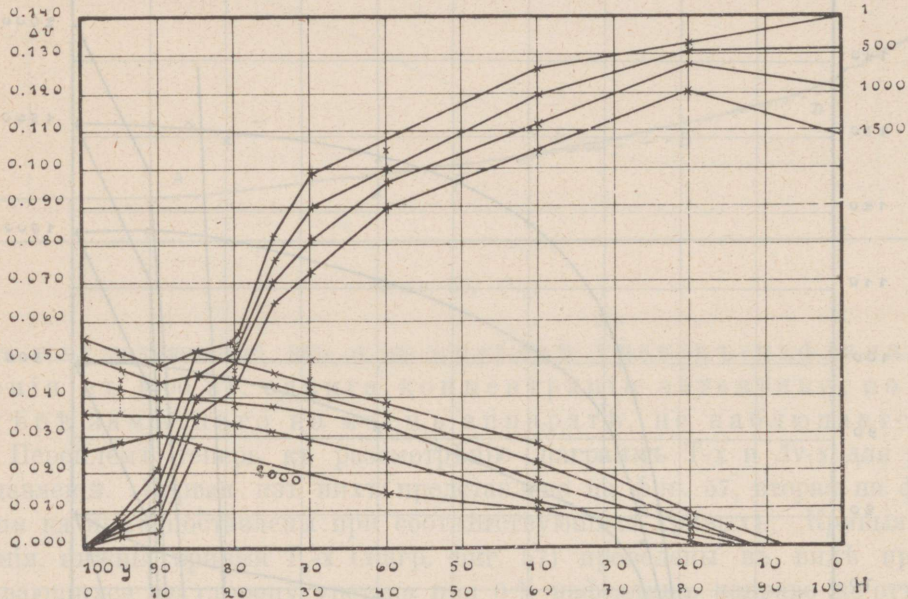
тельно, да и для нашей цѣли такая точность не нужна: намъ интереснѣе самый фактъ появленія смѣшиваемости, чѣмъ установленіе ея границъ. Во всякомъ случаѣ, мы видимъ, что начиная съ 425 кг. (можетъ быть и ниже) имѣются смѣшанные кристаллы 90%; содержаніе въ нихъ уретана увеличивается по мѣрѣ увеличенія давления, при 2000 кг. имѣются смѣш. кристаллы уже 85%. Концентрація смѣш. кристалловъ при промежуточныхъ давленіяхъ измѣняется въ этихъ предѣлахъ. Поэтому концы нижнихъ кривыхъ поставлены для указан-



Фиг. 57.

ныхъ давленій при смѣсяхъ, концентрація коихъ постепенно измѣняется отъ 88% до 85%. Къ окончаніямъ нижнихъ кривыхъ подходятъ кривыя начала плавленія смѣш. кристалловъ, которыя въ тоже время должны проходить и черезъ точки T 90% смѣси. Такимъ образомъ получается рядъ кривыхъ: А, 1; В, 500; С, 1000; D, 1500. Такъ какъ выше 1500 для 90% смѣси мы не имѣемъ точекъ T, то для 2000 кг. и 2400 кг. (появленіе смѣш. кристалловъ 85% и 80%) кривыя начала плавленія см. кристалловъ только намѣчены.

Что касается верхних кривых, то и в этой системе приходится отметить ту же их особенность, как и в предыдущей: они все имеют кривизну гораздо большую, чем кривая при обыкновенном давлении. В особенности быстро поднимаются эти кривые рядом с эвтектикой и направо от нея. Когда систематически исследовалась эта система, то при опытах с 25 % и 30 % смесями я долго не мог найти ни температур верхних кривых, ни соответствующих им  $\Delta v_1$ : опыты повторялись по 5—6 раз и или получались совсем несуразные точки или и вовсе их нельзя было найти; дело заключалось в том, что не ожидая, чтобы температура конца плавления лежала так высоко, я во всех этих неудачных опытах не доходил до нея.



Фиг. 58.

Точно так же как и в предыдущей системе, мы и здесь видим, что верхние кривые идут не параллельно кривой при обыкновенном давлении; кроме того, их ни в коем случае, даже для ориентировки, нельзя считать прямыми линиями.

Кривые  $T-x$  левых смесей имеют тот недостаток, что точки 5 % смеси лежат выше компоненты — об этом уже шла речь выше.

Что касается кривых  $\Delta v_1$ -х, то мы видим, что в этой системе эвтектика не обладает наименьшим  $\Delta v_1$ ; но здесь величины эти настолько малы, что быть может на этом сказываются ошибки опыта. Вообще же при разсматривании диаграммы  $\Delta v-x$  для этой системы невольно бросается в глаза, что кривые  $\Delta v_1$  левых смесей направо от эвтектики переходят в кривые  $\Delta v_2$ , и кривые  $\Delta v_1$  правых смесей переходят в кривые  $\Delta v_2$  налево от эвтектики, т. е. эти кривые образуют систему двух перекрещивающихся пучков кривых, причем пересечения их как раз соответствует по положению и по величине эвтектике; не дѣлая из этого никаких выводов, я ограничиваюсь этим замечанием.

## Глава VII.

### Вліяніе давленія на концентрацію эвтектики.

Въ первой главѣ мной былъ данъ обзоръ главнѣйшихъ работъ по разбираемому въ этой статьѣ вопросу, причемъ я останавливался преимущественно на экспериментальной сторонѣ вопроса, чтобы выяснитъ, что было до моего изслѣдованія сдѣлано. Теперь мы займемся разборомъ вопроса, какъ вліяетъ давленія на измѣненіе концентраціи смѣсей, — вопроса, который, главнымъ образомъ, разсматривается въ указанныхъ работахъ какъ съ теоретической стороны, такъ и экспериментально въ нѣкоторыхъ изъ нихъ.

М. Roloff (l. c.) даетъ слѣдующее „приблизительное“ теоретическое рѣшеніе вопроса:

Обозначимъ:  $c_1$  и  $c_2$  — концентраціи въ вѣсовыхъ процентахъ ( $c_1 + c_2 = 100$ ) обѣихъ компонентъ въ эвтектической смѣси при давленіи  $p$  и точкѣ плавленія  $T$ . Для первой компоненты пусть будутъ:  $T_1$  — точка плавленія;  $w_1$  — теплота плавленія;  $\gamma_1$  — молекулярный вѣсъ. Тѣ же самыя буквы со значкомъ  $_2$  будутъ обозначать тѣже величины для второй компоненты.

Прибавляя къ  $c_1$  гр. первой компоненты очень малое количество  $dc_2$  второй компоненты или  $\frac{dc_2}{\gamma_2}$  гр. мол. ея, мы найдемъ на основаніи формулы Raoult-van't Hoff слѣдующее пониженіе точки плавленія:

$$dT_1 = \frac{0,02 T_1^2}{w_1} \cdot \frac{dc_2}{\gamma_2} \cdot \frac{100}{c_1} = - \frac{2 T_1^2 dc_1}{w_1 \gamma_2 c_1} \dots (1)$$

для первой компоненты, а для второй:

$$dT_2 = \frac{2 T_2^2 dc_1}{w_2 \gamma_1 c_2} = \frac{2 T_2^2}{w_2 \gamma_1} \frac{dc_1}{100 - c_1} \dots (2)$$

Сдѣлаемъ слѣдующія допущенія:

1) Означенныя формулы сохраняютъ силу и для конечныхъ концентрацій, когда отъ прибавленія  $c_2$  гр. второй компоненты получимъ эвтектическую

смѣсь, причѣмъ точка плавленія будетъ понижена до  $T$  съ  $T_1$ ; въ этомъ случаѣ приходится только теплоту плавленія  $w_1$  привести съ температуры  $T_1$  на  $T$ .

2) Оба пониженія точки плавленія:  $T_1 - T$  и  $T_2 - T$  не зависятъ отъ давленія т. е. молекулярныя депрессіи остаются безъ измѣненія при перемѣнѣ давленія.

3) Каждая компонента сохраняетъ величину коэффициента  $\frac{\Delta T}{\Delta p}$ , свойственную ей въ чистомъ состояніи и въ томъ случаѣ, когда она находится въ видѣ эвтектики, т. е. коэффициентъ этотъ остается безъ измѣненія и въ предѣлахъ пониженія  $T_1 - T$  или  $T_2 - T$ .

Обозначая:  $\frac{\Delta T_1}{\Delta p} = K_1$  и  $\frac{\Delta T_2}{\Delta p} = K_2$ , имѣемъ:

$$\Delta T_1 = K_1 \Delta p + \frac{\partial T_1}{\partial c_1} \Delta c_1$$

$$\Delta T_2 = K_2 \Delta p + \frac{\partial T_2}{\partial c_1} \Delta c_1$$

такъ какъ  $c_1 + c_2 = 100$ .

Въ эвтектической точкѣ  $\Delta T_1 = \Delta T_2 = \Delta T$ , поэтому

$$(K_1 - K_2) \Delta p = \left( \frac{\partial T_2}{\partial c_1} - \frac{\partial T_1}{\partial c_1} \right) \Delta c_1 \dots (3)$$

Изъ уравненій (1) и (2), вводя обозначенія:

$$\Gamma_1 = \frac{0,02 T_1^2}{w_1}; \quad \Gamma_2 = \frac{0,02 T_2^2}{w_2}$$

получаемъ:

$$\frac{\partial T_1}{\partial c_1} = \frac{-2 T_1^2}{w_1 \gamma_2 c_1} = \frac{-100 \Gamma_1}{\gamma_2 c_1} \dots (4)$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial c_1} = \frac{2 T_2^2}{w_2 \gamma_1 (100 - c_1)} = \frac{100 \Gamma_2}{\gamma_1 c_2} \dots (4)$$

Такъ какъ  $\Delta T = \Delta T_1$ , то:

$$\Delta T = K_1 \Delta p + \frac{\partial T_1}{\partial c_1} \Delta c_1$$

Изъ уравненія (3) находимъ:

$$\Delta c_1 = \frac{(K_1 - K_2) \Delta p}{\frac{\partial T_2}{\partial c_1} - \frac{\partial T_1}{\partial c_1}}$$

Подставляя это значеніе въ предыдущее равенство, находимъ:

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = K_1 + \frac{\partial T_1}{\partial c_1} \frac{K_1 - K_2}{\frac{\partial T_2}{\partial c_1} - \frac{\partial T_1}{\partial c_1}}$$

Вводя въ это уравненіе выраженія (4), получимъ:

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{K_1 \Gamma_2}{\gamma_1 c_2} + \frac{K_2 \Gamma_1}{\gamma_2 c_1} \dots (5)$$

Изъ уравненія (3) и выраженій (4) находимъ:

$$\frac{\Delta c_1}{\Delta p} = \frac{1}{100} \frac{(K_1 - K_2)}{\frac{\Gamma_2}{\gamma_1 c_2} + \frac{\Gamma_1}{\gamma_2 c_1}} \dots (6)$$

Выраженія (5) и (6) Roloff примѣняетъ для вычисленій этихъ величинъ для изслѣдуемой имъ эвтектики нафталинъ и дифениламинъ; онъ находитъ, что при повышеніи давленія на одну атмосферу изъ 100 гр. эвтектической смѣси выкристаллизовывается 0,02 % того количества нафталина, которое было въ эвтектикѣ, и въ тоже время такое же количество дифениламина переходитъ въ эвтектику. Я не буду здѣсь приводить его вычисленій, но по примѣненному имъ способу вычислю эти величины для изслѣдованной мной эвтектики нафталинъ и уретанъ.

Мы имѣемъ: содержаніе нафталина въ эвтектикѣ — 15 %, уретана — 85 %; точка плавленія ея =  $T = 315,8^{\circ}$ .

Для нафталина:  $c_1 = 15$ ;  $\gamma_1 = 128$ ;  $K_1 = 0,0272$ ;  $w_1 = 34,7$ .

Для уретана:  $c_2 = 85$ ;  $\gamma_2 = 89$ ;  $K_2 = 0,0072$ ;  $w_2 = 40,0$ .

Относительно  $K_1$  и  $K_2$  замѣтимъ, что значенія для нихъ взяты изъ моихъ опредѣленій (табл. 16, стр. 44 и табл. 22, стр. 46) для давленія въ 1500 кг. Такъ какъ величины эти не постоянны, но измѣняются съ давленіемъ, то относительно ихъ имѣется неопредѣленность, которое значеніе ихъ должно брать;  $w_2$  взято изъ моихъ наблюденій (стр. 46, табл. 22),  $w_1$  — изъ опредѣленій Batelli.

Найдемъ  $\Gamma_1$  для нафталина; входящую въ него теплоту плавленія  $w$ , найденную для температуры точки плавленія —  $80,0^{\circ}$ , необходимо прежде привести къ температурѣ плавленія эвтектики —  $42,8^{\circ}$ , что получаемъ слѣдующимъ образомъ:

Извѣстно, что

$$\frac{dw}{dT} = c_{\text{liq}} - c_{\text{sol}}$$

гдѣ  $c_{\text{liq}}$  и  $c_{\text{sol}}$  — теплоемкости при точкѣ плавленія. Изъ опредѣленій А. Д. Богоявленскаго <sup>1)</sup> имѣемъ  $c_{\text{liq}} = 0,442$ ;  $c_{\text{sol}} = 0,422$ ; отсюда

$$\frac{dw}{dT} = 0,02$$

$$dw = 0,02 dT = 0,02 (42,8 - 80) = -0,7$$

Отсюда:

$$w = 34,7 - 0,7 = 34,0$$

И слѣдов.:

$$\Gamma_1 = 0,02 \frac{315,8^2}{34,0} = 58,6$$

Для уретана будемъ имѣть:

$$\Gamma_2 = 0,02 \frac{315,8^2}{40,0}$$

Здѣсь мы не будемъ дѣлать приведенія теплоты плавленія къ температурѣ плавленія эвтектики, такъ какъ въ виду близости обѣихъ точекъ поправка эта будетъ ничтожна. Поэтому

$$\Gamma_2 = 49,8$$

Имѣя эти величины, вычисляемъ дальше:

$$\frac{\Delta c_1}{\Delta p} = \frac{\frac{1}{100} (K_1 - K_2)}{\frac{\Gamma_2}{\gamma_1 c_2} + \frac{\Gamma_1}{\gamma_2 c_1}} = \frac{\frac{1}{100} (0,0272 - 0,0072)}{\frac{49,8}{128 \cdot 85} + \frac{58,6}{89 \cdot 15}} = 0,00413$$

Слѣдовательно, при повышеніи давленія на одну атмосферу изъ 100 гр. эвтектики выкристаллизовывается 0,00413 гр. вещества съ бѣльшимъ  $K$ , въ данномъ случаѣ нафталинъ, и столько же уретана переходитъ въ эвтектику. Такимъ образомъ, при повышеніи давленія на 1000 атм. составъ эвтектики измѣнится слѣд. образомъ: 4,13 гр. нафталина выдѣлится, останется въ эвтектикѣ  $15 - 4,13 = 10,87$  гр. нафталина и  $85 + 4,13 = 89,13$  гр. уретана. Итакъ, при повышеніи давленія на 1000 атм. составъ эвтектики измѣнился:

Было: 15 % нафталина — стало: 10,87 % нафталина:

„ 85 % уретана — „ 89,13 % уретана.

Вычислимъ для этой же смѣси, пользуясь формулой (5) и вышеприведенными величинами,  $\frac{\Delta T}{\Delta p}$ :

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{\frac{0,0272 \cdot 49,8}{128 \cdot 85} + \frac{0,0072 \cdot 58,6}{89 \cdot 15}}{\frac{49,8}{128 \cdot 85} + \frac{58,6}{89 \cdot 15}} = 0,0091$$

Непосредственно найдено (табл. 72 стр. 97) 0,0072 при 1000 кг.

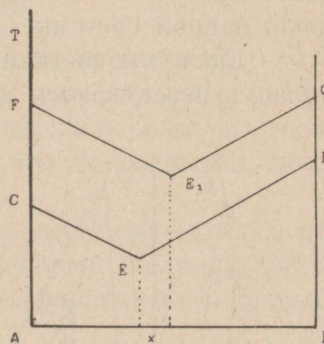
1) А. Д. Богоявленскій, Объ измѣненіи теплоемкости кристаллическихъ тѣлъ съ температурой. Труды Общ. Естеств. при И. Юрьевскомъ Универ. XIII (1904); у Roloff (l. c.) для теплоемкостей нафталина взяты опредѣленія Batelli, но непонятнымъ образомъ искаженныя.

Какъ мы видимъ, согласованіе результатовъ вычисленій по формулѣ Roloff съ полученными мной результатами нельзя назвать удовлетворительнымъ. Мои опыты не указываютъ на смѣщеніе концентраціи эвтектики и до 1500 кг., гдѣ, судя по формулѣ, смѣщеніе должно уже превышать ошибки опыта. Величины  $\frac{\Delta T}{\Delta p}$  выч. и набл. тоже сходятся не вполне удовлетворительно. Я думаю, что допущеній, сдѣланныхъ Roloff при выводѣ формулы, дѣлать мы не имѣемъ; въ особенности мы не можемъ примѣнять формулы Raoult-van't Hoff для конечныхъ концентрацій. Roozeboom<sup>1)</sup> тоже указываетъ на ошибочность допущеній, сдѣланныхъ Roloff.

Я остановился на вычисленияхъ этихъ дольше потому, что упрощенная формула Roloff даетъ намъ возможность сдѣлать ихъ, тогда какъ формулы, основанныя на болѣе строгихъ выводахъ, не позволяютъ или дѣлаютъ различныя выкладки весьма затруднительными; онѣ пригодны скорѣе для качественного разбора вопроса, что впрочемъ достигается гораздо легче, не прибѣгая къ ихъ содѣйствію, но на основаніи простыхъ графическихъ построений и анализа болѣе простыхъ формулъ. Поэтому я здѣсь не останавливаюсь на этихъ теоретическихъ выводахъ и формулахъ. Сюда я причисляю формулы, данныя van Laar<sup>2)</sup>, или въ самомъ общемъ видѣ van der Waals<sup>3)</sup>, — формулы, связывающія для бинарной смѣси величины  $p$ - $x$ - $T$ .

Roozeboom въ своемъ неоднократно здѣсь цитированномъ сочиненіи даетъ слѣдующій разборъ разсматриваемаго вопроса<sup>4)</sup> объ измѣненіи концентраціи эвтектики съ давленіемъ, вопроса, который, какъ указываетъ онъ, впервые поднялъ еще Guthrie, потомъ Guldberg. Удобнѣе всего разсмотрѣть, насколько велико значеніе давленія для измѣненія концентраціи эвтектики, графическимъ методомъ, пользуясь кривыми  $t$ - $x$  т. е. изобарами. Для этого построимъ для нѣкоторой системы проэкции двухъ изобаръ (фиг. 59), дѣлая слѣдующія допущенія: 1) обѣ компоненты плавятся съ расширеніемъ объема, слѣд. точка плавленія эвтектики повышается съ давленіемъ и растворимость обѣихъ компонентъ уменьшается; 2) одна компонента — В — имѣетъ меньшее  $\Delta v$ , чѣмъ другая, вслѣдствіи чего у нея коэффициентъ  $\frac{\Delta T}{\Delta p}$  меньше; 3) величина этого коэффициента сохраняетъ и для всѣхъ точекъ кривыхъ плавленія значеніе, свойственное чистымъ компонентамъ, иными словами изобары идутъ параллельно другъ другу.

Итакъ:  $GD < CF$ ;  $CE \parallel FE_1$ ;  $ED \parallel E_1G$ . Легко видѣть изъ чертежа, что эвтектическая точка сдвинулась въ этомъ случаѣ въ сторону компоненты В,



Фиг. 59.

1) В. Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, II, 424.

2) J. van Laar, Lehrbuch der mathem. Chemie, 179 (1901) или онъ же, Zeitschr. phys. Chemie XV, 483 (1894).

3) Van der Waals-Cohnstamm, Lehrbuch der Thermodynamik, II, 523 (1912).

4) I. с. 423 и слѣд.

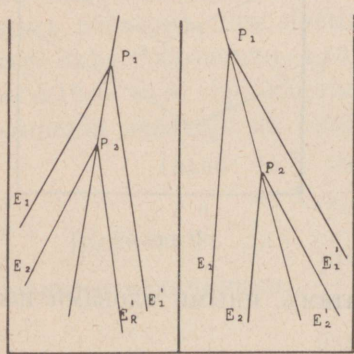
т. е. компоненты съ меньшимъ  $\Delta v$ : съ увеличеніемъ давленія въ эвтектикѣ повышается содержаніе той компоненты, которая имѣетъ меньшее  $\frac{\Delta T}{\Delta p}$ .

Что касается величины этого измѣненія концентраціи, то ясно что она зависитъ отъ разности въ этихъ коэффициентахъ у компонентъ. Дѣлая подсчетъ на основаніи этихъ соображеній для системы изъ двухъ гипотетическихъ силикатовъ, Roozeboom приходитъ къ заключенію, что у нихъ вліяніе давленія на измѣненіе концентраціи эвтектики достигаетъ довольно значительной величины, именно до 10% при давленіи въ 10000 атм.

J. H. L. Vogt<sup>1)</sup> не согласенъ съ послѣднимъ расчетомъ; по его мнѣнію въ силикатахъ должно быть гораздо меньшее измѣненіе концентраціи, такъ какъ принятое Roozeboom повышеніе точки плавленія не соотвѣтствуетъ наблюдаемымъ у силикатовъ величинамъ. Вообще говоря, Vogt разсматривая свою формулу для вычисленія состава эвтектики, приходитъ къ тому выводу, что вліяніе давленія на концентрацію не значительно: не приводя его длинныхъ и сложныхъ формулъ (I. с. стр. 131) для вычисленія состава эвтектики при  $p = 1$ , укажемъ здѣсь, что, по мнѣнію этого автора, величины, входящая въ эту формулу весьма мало зависятъ отъ давленія, вслѣдствіи чего и вся формула мало зависитъ отъ него; именно, наибольшее значеніе играетъ въ ней разность точекъ плавленія компонентъ; она отъ давленія будетъ измѣняться весьма мало. Входящая въ нее кромѣ того величины играютъ не такую роль и тоже мало зависятъ отъ давленія; таковы: теплота плавленія, молекулярный вѣсъ, электролитическая диссоціація, играющая вообще весьма малую роль въ крѣпкихъ растворахъ.

Относительно вліянія давленія на измѣненіе концентраціи эвтектики можно придти къ заключенію, разсматривая также изотермы поверхности плавленія данной системы.

Какъ мы видѣли раньше въ главѣ IV, изотермы въ разсматриваемыхъ случаяхъ пересѣкаются въ точкѣ, лежащей на эвтектической кривой. Проведя



Фиг. 60.

двѣ изотермы, взятыя для правой и лѣвой части поверхности (Roozeboom, I. с. р. 123) мы по точкамъ ихъ пересѣченія можемъ судить, насколько сдвинулась съ повышеніемъ давленія концентрація эвтектики, что легко видѣть по діаграммамъ фиг. 60, которыя относятся къ двумъ разнымъ случаямъ: когда концентрація сдвигается въ сторону компоненты А или В.

Н. А. Пушкинъ въ своей уже цитированной нами статьѣ подробно останавливается на вопросѣ объ измѣненіи концентраціи эвтектики съ давленіемъ. Теоретическія его разсужденія основываются на графическомъ методѣ опредѣленія

искомой величины и такъ какъ онѣ представляютъ изложеніе только что приведенныхъ выводовъ Roozeboom, то я ихъ приводить не буду и перейду прямо къ разбору опытной части этой работы.

1) J. H. L. Vogt, Die Silicatschmelzlösungen, II, 211 (1904).

Громадное вліяніе давленія на измѣненіе концентраціи эвтектики, найденное Н. А. Пушинымъ, о чемъ уже говорилось выше въ главѣ I, въ противоположность тому, что было мной найдено въ изученныхъ мной системахъ, побудило меня повторить изслѣдованіе системы уретанъ и дифениламинъ. Дальше я привожу параллельно со своими данными и результаты Пушина, причемъ молекулярные проценты, которыми пользуется этотъ авторъ мной перечислены на вѣсовые.

Прежде всего я провѣрилъ при обыкновенномъ давленіи эвтектическую точку, такъ какъ Пушинъ даетъ для нея:  $T_e = 32,2^{\circ}$ , концентрація дифениламина = 39 мол. % = 54,8 вѣс. %; построивъ же его кривыя плавленія для этой системы мы графически находимъ скорѣе для эвтектики:  $T_e = 32,2^{\circ}$  и конц. дифениламина въ 55,5—56,0 вѣс. %, чѣмъ выше приведенныя координаты. Кромѣ того во второй статьѣ (Ж. Р. Х. О. XLV, 742) въ таблицѣ для смѣси въ 39 мол. % дифениламина даны двѣ температуры  $T_e = 32,3$  и  $T_1 = 32,2$ , что указываетъ, что данная смѣсь еще не эвтектическая. Мной опредѣлены только нѣкоторыя точки, лежащія вблизи эвтектики:

Таблица 92.

% вѣс. дифениламина	% вѣс. уретана	По Пушину.			
		$T_1$	$T_e$	$T_1$	$T_e$
100	0	53,2	—	53,2	—
80	20	41,1	30,8	41,9	31,0
70	30	37,3	31,4	38,3	32,1
60	40	33,6	31,8	34,0	32,2
50	50	33,8	32,2	33,8	32,2
40	60	37,0	32,2	36,7	32,2
0	100	48,2	—	48,3	—

Построивъ кривую по моимъ даннымъ получаемъ для эвтектики:  $T_e = 32,2^{\circ}$  и конц. дифениламина 55,5—56,0 вѣс. %, т. е. какъ разъ такія же данныя, которыя мы получаемъ по кривымъ Пушина. Слѣдовательно, если онъ изслѣдовалъ смѣсь въ 39 мол. % дифен., то она какъ по его же даннымъ, такъ и по моимъ была не вполне эвтектическая.

Далѣе я изслѣдовалъ при высокихъ давленіяхъ эту смѣсь въ 56,0 вѣс. % дифениламина. Результаты приведены въ нижеслѣдующей таблицахъ 93, 94, гдѣ даны и данныя Пушина, полученныя графич. интерполяціей его кривыхъ.

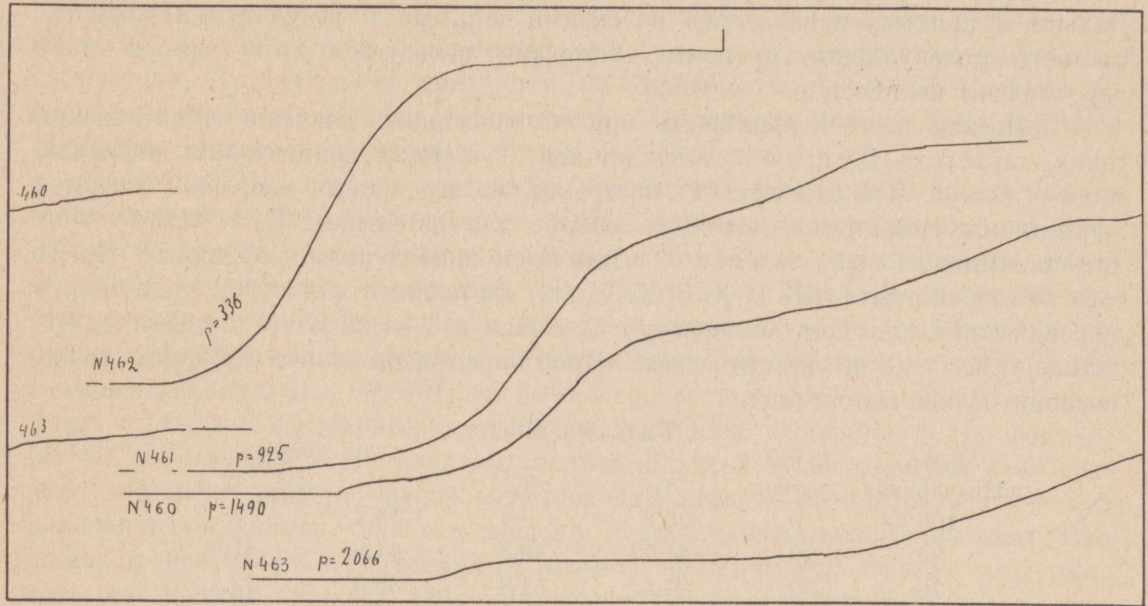
Таблица 93.

Смѣсь: 56 % дифениламина и 44 % уретана.

p	$T_e$	$T_1$	$\Delta v_e$	$\Delta v_1$
336	38,8	$T_e$	0,0593	$\Delta v_e$
336	38,3	$T_e$	0,0582	$\Delta v_e$
336	38,1	$T_e$	0,0556	$\Delta v_e$
925	44,9	56,4	0,0322	0,0634
925	43,9	—	0,0331	0,0611
1490	50,4	68,5	0,0258	0,0552
2065	55,1	81,0	0,0181	0,0523
2065	56,7	81,8	—	—

0,0577  
0,0326  
81,4

При 336 кг.  $T_1$  и  $\Delta v_1$  на кривых не найдены. При этом давлении эвтектика осталась еще эвтектикой; при всех следующих давлениях мы однако наблюдаем уже и верхняя точки и соответствующие объемы. На диагр. 61



Фиг. 61.

приведены копии объемных кривых, полученных на аппарат для этой смеси для разных давлений, которые поставлены у соответствующих кривых.

На кривой № 462, относящейся к давлению 336 кг., мы еще не видим появления гетерогенной области: эвтектика не изменила своего состава, тогда как на всех остальных кривых вполне ясна эта область. Полученные результаты представлены кривой  $p$ - $T$  на диагр. 62, где даны также и точки Пушина (мои точки обозначены  $\times$ , точки Пушина —  $\circ$ ). Интерполированные по этим кривым данные собраны в следующей таблице: столбец, обозначенный [П] — дает точки Пушина.

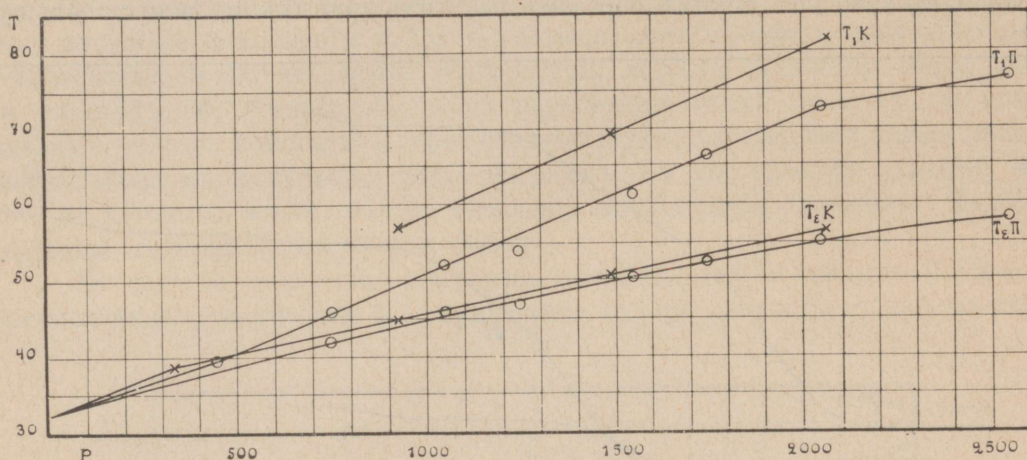
Таблица 94.

Смесь: 56 % дифениламина и 44 % уретана.

$p$	$T_{\varepsilon}$	$T_1$	$T_{\varepsilon}$ [П]	$T_1$ [П]	$\Delta v_{\varepsilon}$	$\Delta v_1$
1	32,2	—	32,2	—	0,0720	—
500	40,0	—	38,4	40,3	0,0510	—
1000	45,0	58,0	44,6	50,6	0,0320	0,0613
1500	50,5	69,0	49,6	60,8	0,0259	0,0550
2000	55,3	79,6	54,0	71,0	0,0190	0,0520

Как видим из этой таблицы, эвтектическая кривая моя и Пушина весьма близки друг к другу. Верхняя же кривая значительно разнится друг от друга: мои значения все лежат выше найденных Пушиным.

Кромѣ этой смѣси, мной изслѣдована еще и смѣсь, состоящая изъ 74 вѣс. % уретана и 26 % дифениламина; предполагалось изслѣдовать смѣсь въ 15 мол. % дифениламина и 85 % уретана, что соотвѣтствуетъ 74,9 вѣс. % уре-



Фиг. 62.

тана и 25,1 % дифениламина; но по ошибкѣ была приготовлена смѣсь указаннаго выше состава, что на выводы, конечно, не имѣетъ вліянія.

Таблица 95.

Смѣсь: 26 % дифениламина и 74 % уретана.

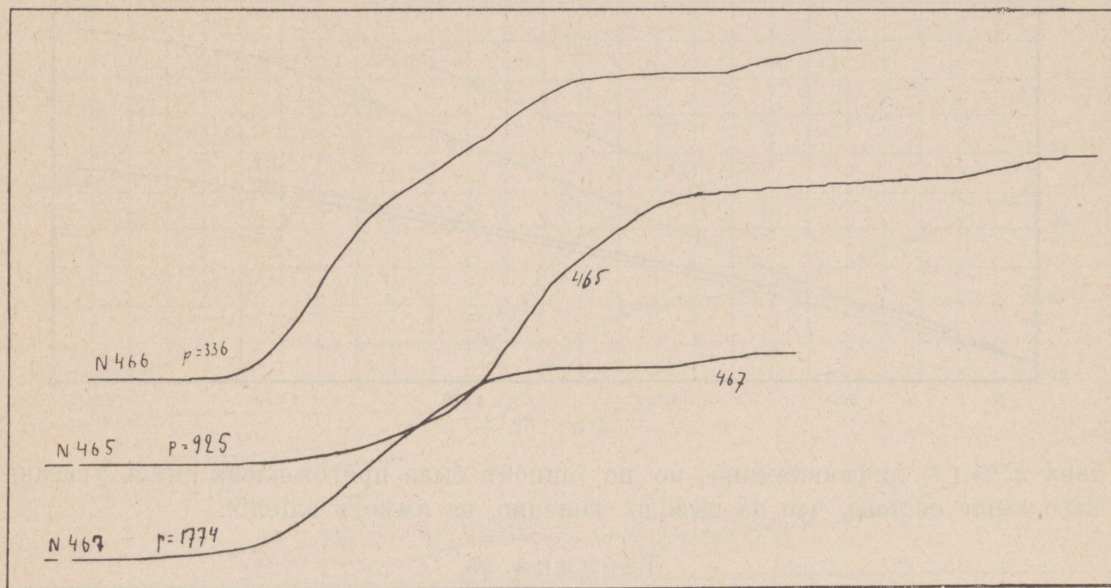
р	T <sub>ε</sub>	T <sub>1</sub>
336	37,3	47,1
925	44,4	51,7
1320	48,2	55,5
1774	52,1	60,9
2349	58,9	64,2

Какъ видно на объемныхъ кривыхъ на діагр. 63, при всѣхъ давленіяхъ имѣется въ этой смѣси гетерогенная область, только на кривыхъ для высшихъ давленій (№ 467) она не такъ отчетлива, по всей вѣроятности оттого, что ходъ температуры былъ довольно великъ. Объемныхъ данныхъ не привожу. Полученные результаты представлены на кривыхъ діагр. 64, гдѣ нанесены также и точки Пушина (обозначенія такія же какъ и на предыдущихъ кривыхъ) и въ слѣдующей интерполированной таблицѣ; въ ней я привожу также и данныя Пушина для смѣси въ 74,9 вѣс. % уретана: хотя смѣсь и не та, но она настолько близка, что можно сравнивать точки той и другой кривой.

Таблица 96.

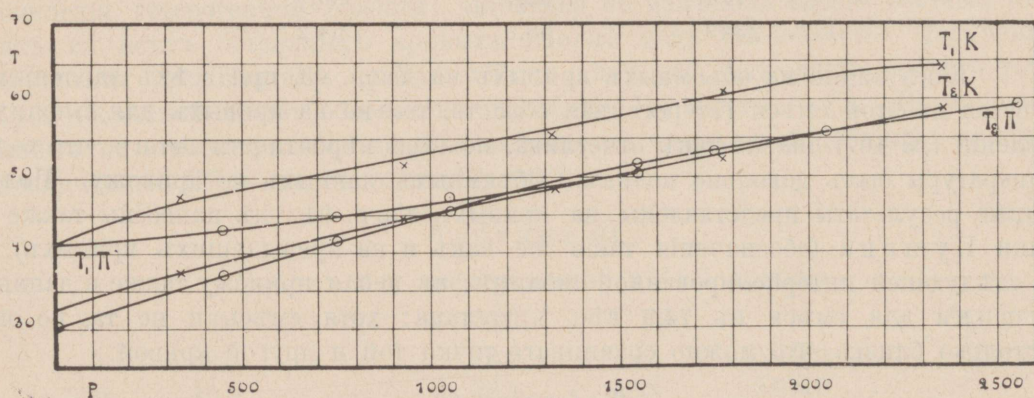
р	T <sub>ε</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>ε</sub> [П]	T <sub>1</sub> [П]
1	32,2	41,2	30,1	42,0
500	39,3	48,4	37,9	43,6
1000	45,1	53,2	44,8	47,0
1500	50,0	58,1	51,0	—
2000	55,0	62,1	55,3	—

Эвтектическія кривыя моя и Пушина опять совпадают довольно хорошо. Верхняя кривая у П. по мѣрѣ увеличенія давленія подходит все ближе къ нижней кривой и наконецъ по опредѣленію П. пересѣкаетъ ее при давленіи въ 1280 кг. Такимъ образомъ въ этихъ кривыхъ мы видимъ большую



Фиг. 63.

разницу между его и моими опредѣленіями: у меня смѣсь эта ни при одномъ изъ примѣненныхъ давленій не становится эвтектической, да какъ видно по ходу кривыхъ это можетъ произойти лишь при очень высокихъ давленіяхъ,

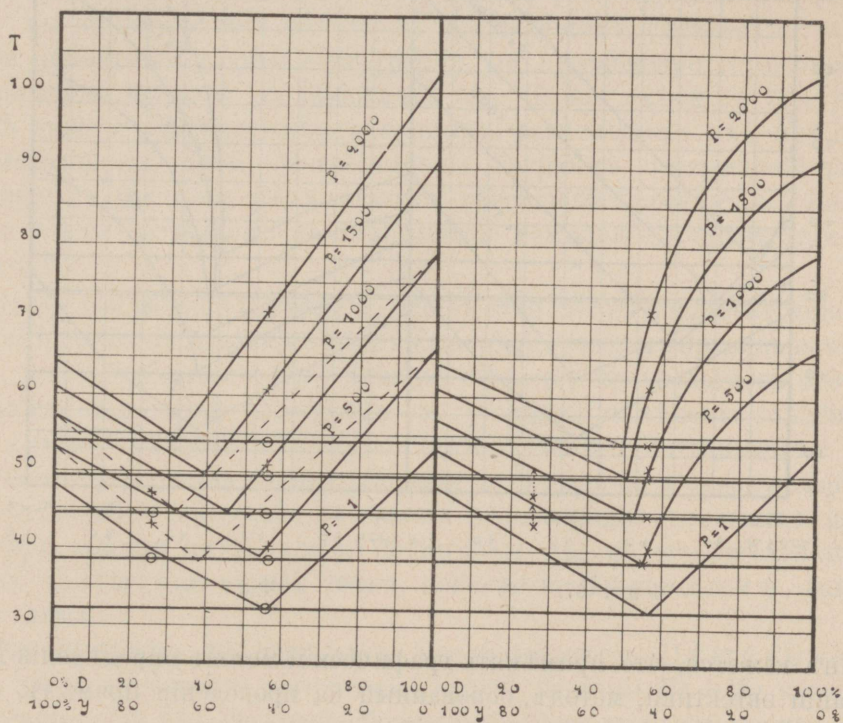


Фиг. 64.

гдѣ обѣ эти кривыя пересѣкутся. Другими словами, концентрація эвтектики измѣняется сравнительно очень немного при измѣненіи давленія. Другое дѣло у Пушина: при 1280 кг. обѣ кривыя пересѣкаются, стало быть при этомъ давленіи смѣсь, раньше не бывшая эвтектическою, теперь стало ею; здѣсь приходится, значить, допустить значительное вліяніе давленія на концентрацію эвтектики.

Чтобы определить величину изменения концентрации с давлением, авторъ применяетъ графическій методъ слѣдующимъ образомъ: для каждаго опыта извѣстно: составъ жидкой фазы,  $T_{\epsilon}$ ,  $T_1$ , точки плавления чистыхъ компонентъ. Нанеся всѣ эти величины на чертежъ, проводимъ прямыя черезъ соответствующую точку плавления компоненты и  $T_1$ ; продолжая затѣмъ каждую прямую до линіи соответствующей эвтектической температуры, которую проводимъ параллельно оси концентрацій, соединяемъ точки пересѣченія этихъ прямыхъ съ точкой плавления другой компоненты при соответствующемъ давленіи также прямой. Такимъ образомъ получается рядъ діаграммъ  $T-x$  для разныхъ давленій, изобаръ, по которымъ можно видѣть смѣщеніе концентрации эвтектики. Такое же построение дѣлаемъ и для второй смѣси.

На фиг. 65 дана такая діаграмма, построенная для данныхъ Пушина, перечисленныхъ въ вѣсовые %; пунктирная кривая относится къ наблюденьямъ



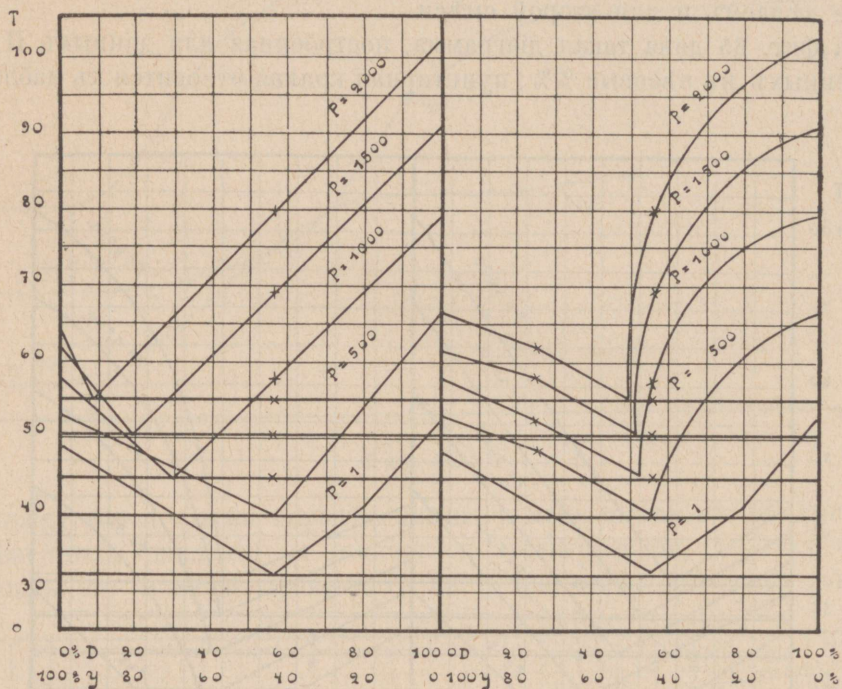
Фиг. 65.

Фиг. 66.

надъ второй смѣсью (74,9% ур.); какъ видимъ сдвигъ эвтектики по оси концентрацій весьма значителенъ при такомъ способѣ рѣшенія вопроса. Какъ указываетъ и Пушинъ, изменения концентрации эвтектики полученныя изъ обѣихъ смѣсей не одинаковы: разница достигаетъ до 12% (мол.).

Если такимъ же образомъ построить діаграмму для этой эвтектической смѣси по моимъ наблюденьямъ, то какъ видно изъ фиг. 67 изменение концентрации эвтектики получается еще большее, чѣмъ у Пушина, достигая при 2000 кг. 46%.

Итакъ, мои наблюденія надъ эвтектикой дифениламинъ-уретанъ указываютъ такъ же, что концентрація ея съ повышеніемъ давленія передвигается въ сторону уретана; изслѣдованіе смѣси съ 74% уретана и 26% дифениламина указываютъ на то, что это измѣненіе весьма незначительно при примѣненныхъ давленіяхъ. Эти выводы мы можемъ сдѣлать непосредственно по даннымъ опыта. Если же интерпретировать ихъ такъ, какъ это дѣлаетъ Пушинъ при помощи графическаго метода, то получаются совершенно другіе результаты, которые, замѣтимъ здѣсь, не согласуются и съ тѣми данными, которыя получены нами при изученіи двухъ другихъ системъ.



Фиг. 67.

Фиг. 68.

Мнѣ кажется, что примѣнять графическій методъ опредѣленія измѣненія концентраціи эвтектики, методъ, основанный на проведеніи прямыхъ, ошибочно и вотъ на основаніи какихъ соображеній.

Какъ показали изслѣдованія мои надъ двумя выше приведенными системами, въ которыхъ былъ изученъ цѣлый рядъ смѣсей, лежащихъ по ту и другую сторону эвтектики, верхнія кривыя отнюдь не представляютъ прямыхъ линій, но всегда кривыя съ ясно выраженной кривизной въ сторону отъ оси концентрацій. Такимъ образомъ, проводить черезъ точки  $T_1$  и  $T$  прямыя мы не имѣемъ права. Во вторыхъ, какъ указываетъ и Пушинъ, если мы будемъ проводить прямыя, то при нѣкоторомъ давленіи достигнемъ того положенія, что эта прямая не будетъ уже пересѣкать нижней кривой, а другимъ своимъ концомъ пройдетъ черезъ линію компоненты, что явно не возможно; поэтому на стр. 263 онъ говоритъ, „что на діаграммѣ  $T-x$  вѣтви, отвѣчающія растворимости

п.-нитранизола при больших давленіяхъ, не могутъ быть прямыми линиями, по крайней мѣрѣ на всѣмъ своемъ протяженіи, а подходя къ эвтектической точкѣ, изгибаются къ оси х;“ „кривыя растворимости одного и того же вещества съ увеличеніемъ давленія все болѣе отклоняются отъ взаимнопараллельнаго направления“.

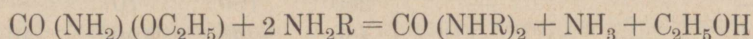
Если же при построении діаграммы Т-х не проводить прямыя, то получатся совершенно другіе выводы изъ тѣхъ же наблюденій, притомъ вполне согласные и съ другими наблюденіями. Конечно, для этого приходится изслѣдовать не одну или двѣ смѣси, но систематически всю діаграмму.

Проводя черезъ точки полученныя Пушинымъ не прямыя, но кривыя, изогнутыя какъ въ предыдущихъ системахъ, мы получимъ діагр. 66; на діагр. 68 проведены такія же кривыя по моимъ наблюденіямъ. Такъ какъ изучена здѣсь только одна смѣсь, то ходъ этихъ кривыхъ только примѣрный.

Мы видимъ, что и на фиг. 66, кривыя располагаются совершенно такъ же какъ мы привыкли ихъ видѣть въ предыдущихъ системахъ; сдвигъ концентраціи эвтектики и тутъ наблюдается, но несравненно гораздо меньшій — здѣсь примѣрно лежащій въ предѣлахъ 5%. Точки смѣси съ 74% уретана лежатъ всѣ ниже соответствующихъ кривыхъ, расположеніе ихъ мнѣ не понятно. Точки для этой же смѣси, нанесенныя на діаграммѣ, построенной на основаніи моихъ данныхъ (фиг. 68), располагаются совершенно правильно. На этой фиг. мы точно также получаемъ незначительное измѣненіе концентраціи эвтектики — около 5%.

Итакъ, заключеніе Пушина, что въ этой системѣ концентрація эвтектики сильно измѣняется съ давленіемъ, мнѣ кажется не совсѣмъ правильнымъ: измѣненіе есть, но оно во много разъ меньше того, что предполагаетъ этотъ авторъ. Точно также становится понятнымъ то громадное измѣненіе концентраціи эвтектики, которое найдено имъ въ системѣ уретанъ-п.-нитранизола: если какъ указано выше взята была для излѣдованія не эвтектика, а близъ лежащая смѣсь, то даже не надобно допускать измѣненія концентраціи эвтектики: мы видѣли, что верхнія кривыя идутъ сразу поднимаясь вверхъ отъ эвтектики, такъ что онѣ легко пройдутъ и черезъ точки, найденныя Пушинымъ, какъ верхнія для этой смѣси.

Вообще говоря въ системахъ, изслѣдованныхъ Пушинымъ, вліяніе давленія на концентрацію эвтектики, кромѣ системы Na + Hg кажется и при моей интерпретаціи ихъ нѣсколько большимъ, чѣмъ въ предыдущихъ системахъ. Мнѣ думается, что въ органическихъ системахъ вліяніе это не такъ значительно и въ случаѣ веществъ съ большей разницей въ Δv. Быть можетъ тутъ играетъ роль не совсѣмъ удачный выборъ веществъ для изслѣдованія, сдѣланный Пушинымъ: въ его системы входитъ уретанъ и другія вещества; между тѣмъ, какъ показали изслѣдованія С. Manuelli и E. Ricca-Rosellini<sup>1)</sup> уретанъ реагируетъ съ органическими основаніями по слѣдующей схемѣ:



1) С. Manuelli, E. Ricca-Rosellini, Ch. Zentrbl. 1899, II, 823.

Реагируют главным образом органическими основаниями, причем реакция идет прямо при нагревании с обратным холодильником. Я нашел, что эвтектическая смесь из уретана и дифениламина, которая при приготовлении плавилась при 32,2° после кипячения ее в течение 5 минут стала плавиться уже при 30,2°. Возможно поэтому допустить, что и при повышении давления вещества эти будут реагировать друг с другом; в этом случае мы будем иметь вовсе не бинарную систему, но систему по крайней мере из 3 компонентов — что в такой системе происходит при повышении давления — сказать мы, конечно не можем.

Приведем теперь изотермы для выше изученных систем: п.-толуидин + нафталин, и уретан + нафталин, так как, как мы видели выше ход их может дать нам возможность судить об изменении концентрации эвтектики с давлением. Изотермы эти получены мной для каждой системы следующим образом: пересекши кривые p-T смесей разных концентраций прямыми, параллельными абсциссе и проходящими через равные промежутки температур, мы получим ряд точек, дающих нам для каждой температуры значения давления для разных концентраций. Эти значения сведены в следующие таблицы:

Таблица 97.

Система: п.-толуидин и нафталин.

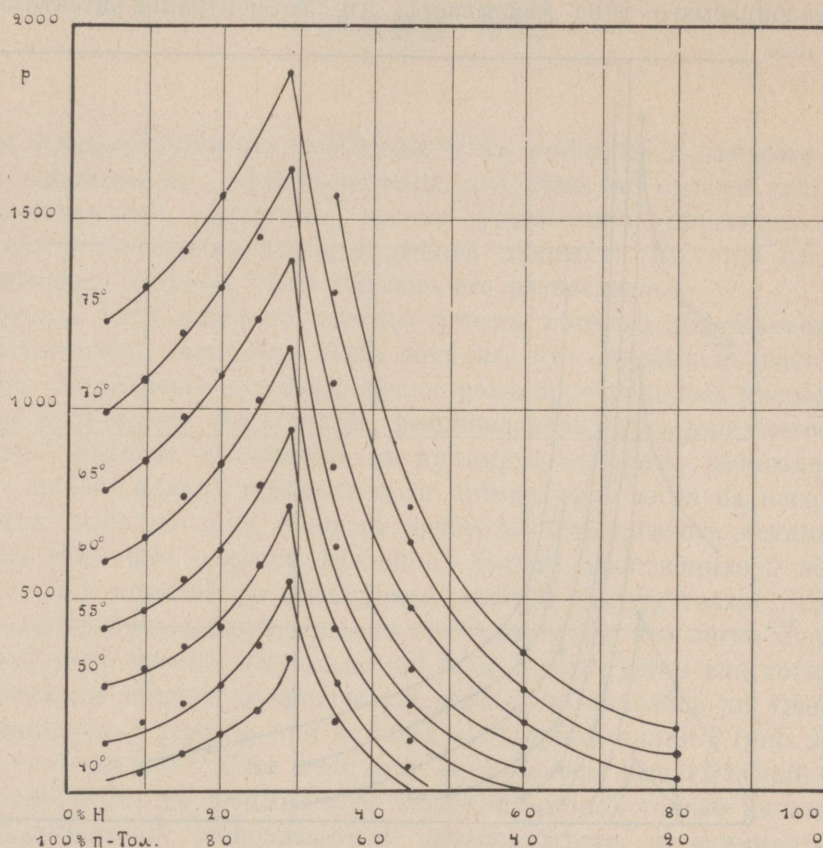
Изотермы	% нафталина:									
	5%	10%	15%	20%	25%	29%	35%	45%	60%	80%
T	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p
35	—	—	—	35	80	160	—	—	—	—
40	—	55	100	150	210	350	80	—	—	—
45	125	180	230	275	380	550	175	10	—	—
50	270	320	380	425	590	750	280	65	—	—
55	425	475	550	625	800	950	425	130	5	—
60	595	660	770	855	1020	1165	640	210	55	—
65	785	865	985	1085	1235	1390	850	315	110	—
70	990	1080	1200	1315	1450	1630	1065	475	180	30
75	1230	1320	1415	1560	1665	1875	1310	650	260	90
80	—	—	—	—	—	—	1560	750	365	160

Таблица 98.

Система: уретан и нафталин.

Изотермы	% нафталина:								
	5%	10%	15%	25%	30%	40%	60%	80%	
T	p	p	p	p	p	p	p	p	
45	—	55	170	—	—	—	—	—	
50	200	370	550	—	—	—	—	—	
55	710	830	1200	50	—	—	—	—	
60	1300	1380	1850	140	70	—	—	—	
65	—	—	—	260	180	70	—	—	
70	—	—	—	450	295	190	40	—	
75	—	—	—	850	420	310	145	45	
80	—	—	—	1400	550	430	250	150	

Нанеся эти данныя на диаграммѣ р-х, мы получимъ кривыя, представленныя на фиг. 69, 70. Какъ видимъ изъ рисунка, ходъ этихъ изотермъ вполне соответствуетъ тому, который предвидится теоріей (см. выше стр. 55) для подобныхъ системъ: при повышеніи давленія изотермы пересѣкаются; уголъ между ними становится болѣе острымъ. Слѣдовательно, съ повышеніемъ давленія растворимость обѣихъ компонентъ уменьшается и вліяніе давленія на это измѣненіе съ повышеніемъ давленія дѣлается меньше. Далѣе, ходъ этихъ изотермъ таковъ, что всѣ онѣ въ каждой системѣ пересѣкаются при одной и той же концентраціи, именно эвтектической; такимъ образомъ, и по ходу изотермъ



Фиг. 69.

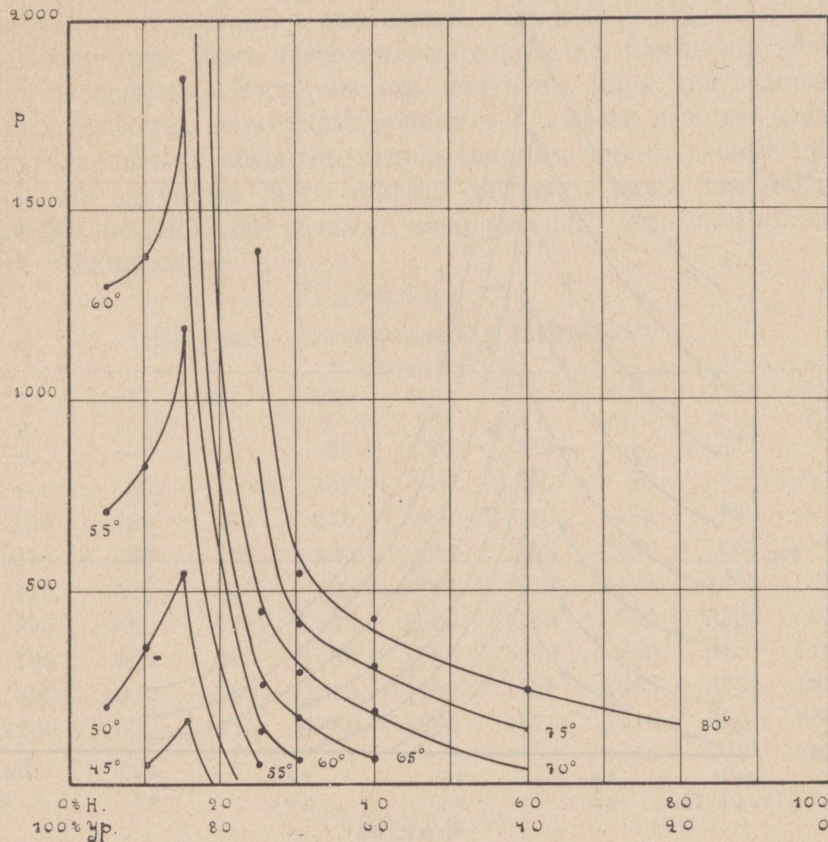
мы вправѣ сдѣлать тотъ выводъ, что съ давленіемъ концентрація эвтектики не измѣняется или измѣненіе это настолько мало, что не могло быть обнаружено.

Въ системахъ, подобныхъ системѣ п-толуидинъ и нафталинъ, гдѣ въ кристаллическомъ состояніи нѣтъ никакой смѣшиваемости, эвтектическая кривая на поверхности плавленія представляетъ единственную кривую, по которой можетъ происходить измѣненіе концентраціи съ давленіемъ. Въ тѣхъ же системахъ, въ которыхъ появляется смѣшиваемость, измѣненіе концентраціи съ давленіемъ можетъ быть обнаружено и на кривой, которую образуютъ на поверхности плавленія окончанія нижнихъ кривыхъ при начинающейся смѣшиваемости, т. е. по кривой JZX' на фиг. 25 стр. 61. Мы видѣли въ системѣ нафталинъ-уретанъ,

которая представляет как раз этот случай, что граница появления смѣшанных кристалловъ передвигается въ сторону уретана; это передвиженіе можно разсматривать, какъ измѣненіе концентраціи съ давленіемъ; измѣненіе это также незначительно, всего въ предѣлахъ меньше 10% для давленія въ 2400 кг., можетъ быть и значительно меньше, такъ какъ кривыя проведены по незначительному числу точекъ.

Итакъ, резюмируя все сказанное относительно вліянія давленія на измѣненіе концентраціи эвтектики, приходимъ къ слѣдующимъ выводамъ:

Качественный теоретическій разборъ поверхности плавленія бинарной системы разбираемаго типа указываетъ, что концентрація эвтектики передви-



Фиг. 70.

гается въ сторону компоненты съ меньшимъ  $\Delta v$ . Относительно количественной стороны вопроса мнѣнія расходятся: Rolloff, вычисляя по своей формулѣ, приходитъ къ довольно значительному измѣненію концентраціи; но его формула врядъ ли вѣрна, такъ какъ основана на предположеніяхъ не всегда допустимыхъ. Roozeboom для силикатовъ предполагаетъ довольно значительное смѣщеніе концентраціи, что по мнѣнію Vogt не вѣрно, смѣщеніе должно быть вообще незначительнымъ. Пушинъ на основаніи своихъ опытовъ приходитъ къ заключенію, что вліяніе давленія на измѣненіе концентраціи въ разсматриваемыхъ системахъ громадно. Мои изслѣдованія указываютъ, что измѣненіе концентраціи эвтектики происходитъ въ гораздо меньшихъ размѣрахъ, если вообще оно имѣетъ мѣсто.

## Глава VIII.

Въ предварительномъ сообщеніи<sup>1)</sup>, въ которомъ я привожу начало настоящаго изслѣдованія, мной получены для тѣхъ же смѣсей системы нафталинъ и п.-толуидинъ результаты, весьма существенно отличающіеся отъ окончательныхъ, изложенныхъ въ этой работѣ данныхъ. Въ этой главѣ мы займемся разборомъ вопроса, чѣмъ вызвано это разногласіе.

Прежде всего напомнимъ вкратцѣ методъ, который примѣнялся въ началѣ этого изслѣдованія. Аппаратъ былъ тотъ-же, что описанъ въ настоящемъ изслѣдованіи. Наполненіе цилиндра веществомъ производилось нѣсколько иначе: въ него не наливалась, какъ теперь, расплавленная смѣсь или чистое вещество; оно въ видѣ порошка насыпалось въ цилиндръ аппарата, забивалось по возможности плотно особой забивалкой, и потомъ уже, когда на него помѣщены были пробки, такія же какъ и теперь, вещество подвергалось обжиманію въ цилиндрѣ при томъ или другомъ давленіи. Затѣмъ производилось самое наблюденіе, какъ оно описано въ цитируемой статьѣ; замѣчу только, что для того, чтобы не пропустить начала подъема при плавленіи, что легко могло случиться, если почему либо пробки нѣсколько заѣдали, а колотушки еще тогда я не примѣнялъ, каждую минуту производилась проба, не началось ли уже плавленіе, слегка приподнимая рычагъ при помощи арретирной вилки Р (рис. 2), давая ея легкой толчокъ рычагу: пока плавленіе не началось, рычагъ всякій разъ послѣ толчка возвращался на свое прежнее мѣсто, но стоило только начаться плавленію, какъ рычагъ не возвращался на прежнее мѣсто, но занималъ положеніе нѣсколько повышенное; при новомъ толчкѣ онъ снова поднимался и т. д.; при плавленіи уже въ достаточной мѣрѣ прогрессировавшемъ, эти подъемы становились все больше и больше: достаточно было меньшаго толчка, чтобы рычагъ поднялся на сантиметръ и болѣе (по барабану), тогда какъ поднятіемъ вилкой онъ поднялся бы всего самое большее на миллиметръ. Кривыя объемныя, полученныя этимъ методомъ, представляютъ собой не плавную кривую, но ступенчатую; для опредѣленій объемныхъ онѣ, конечно, не годны, да раньше эти опредѣленія я и не думалъ производить, но точки плавленія по нимъ опредѣлялись хорошо. За точку плавленія бралось мѣсто рѣшительнаго подъема

1) Н. В. Култашевъ, Протоколы Общества Естествоиспытателей при И. Юрьевскомъ Университетѣ, XX, 47, (1911).

на кривой, что, какъ теперь видно по сравненію съ новыми кривыми, почти всегда соотвѣтствуетъ точкѣ плавленія, опредѣляемой по точкѣ пересѣченія касательныхъ. Быть можетъ въ иныхъ случаяхъ эта точка и смѣшивалась съ температурой начала дисгрегаціи, которую тогда я не предполагалъ вовсе.

Если мы просмотримъ результаты, полученные этимъ прежнимъ методомъ, и сравнимъ ихъ съ новыми, то прежде всего мы видимъ, что для компонентъ и для эвтектики получились весьма близкія данныя. Для сравненія приведу здѣсь тѣ и другія, причемъ для старыхъ ввожу поправки, которыя въ предварительномъ сообщеніи не вводились еще, именно поправки давленія на треніе и расширеніе цилиндра отъ давленія; эти исправленныя старыя данныя находятся въ табл. 99—101.

Таблица 99.

## Уретанъ.

р	Т
1	48,2
940	56,4
1516	60,0
2104	63,1
2613	66,8

Таблица 100.

## Пара-толуидинъ.

р	Т
1	43,3 <sup>1)</sup>
678	59,3
978	65,2
1283	73,2
1579	78,7
1881	84,8

Таблица 101.

## Эвтектика: п.-толуидинъ и нафталинъ.

р	Т
1	30,3
678	47,7
978	53,8
1283	60,4
1579	67,4
1881	75,7
2192	79,0

1) Въ предв. сообщеніи ошибочно дано 41,9.

Въ слѣдующихъ таблицахъ приведены интерполированныя данныя для сравненія съ новыми:

Т а б л и ц а 102.

## Уретанъ.

р	Т (ст.)	Т (нов.)
1	48,2	48,2
500	52,5	53,0
1000	56,8	57,9
1500	60,1	61,5
2000	63,0	64,2
2500	65,7	66,2

Т а б л и ц а 103.

## Пара-толуидинъ.

р	Т (ст.)	Т (нов.)
1	43,3	43,3
250	48,5	50,0
500	55,0	56,3
750	61,2	62,4
1000	67,0	68,5
1250	72,4	74,5
1500	77,5	80,5

Т а б л и ц а 104.

## Эвтектика: п.-толуидинъ и нафталинъ.

р	Т (ст.)	Т (нов.)
1	30,3	30,3
250	37,0	37,5
500	43,0	44,3
750	49,0	50,3
1000	54,4	56,2
1250	59,7	61,7
1500	65,7	67,0
1750	71,8	72,4

Какъ видимъ, получены были раньше точки, близкія къ новымъ; всѣ онѣ нѣсколько снижены, что вѣроятно обусловлено способомъ наблюденія. Отмѣчаю, что и для эвтектики получились точки, такъ же приблизительно близко лежація къ новымъ. Итакъ, оба способа наблюденія въ случаѣ компонентъ или эвтектики приводятъ къ тѣмъ же результатамъ.

Совершенно иное дѣло въ смѣсяхъ. Я не буду здѣсь приводить старыхъ данныхъ и корректировать ихъ, для сравненія съ новыми, потому что разница въ тѣхъ и другихъ не количественная только, но и качественная — она видна и безъ детальнаго разсмотрѣнія этихъ результатовъ. Въ обѣихъ

разсмотрѣнныхъ нами теперь системахъ точки начала плавленія въ смѣсѣхъ смѣсей (нижнія кривыя) лежатъ при одной температурѣ для каждаго давленія. Въ прежнемъ же изслѣдованіи мы получили, что чѣмъ смѣсь лежитъ дальше отъ эвтектики, тѣмъ точка начала плавленія ея лежитъ ниже, чѣмъ у эвтектики при томъ же самомъ давленіи: нижнія кривыя такимъ образомъ представляютъ спускающіяся отъ эвтектической точки кривыя. Такимъ образомъ, у смѣсей старый способъ наблюденія приводитъ къ совершенно инымъ результатамъ, чѣмъ новый, и разница между обоими дѣлается все больше и больше, по мѣрѣ удаленія смѣси по составу отъ эвтектической.

Объясненія этому не нормальному ходу кривыхъ  $T_{\varepsilon}$ -х, полученному при старомъ способѣ наблюденій, я до сихъ поръ не нашель, но быть можетъ недалеко отъ истины слѣдующія соображенія: то обстоятельство, что точки плавленія опредѣлялись не по пересѣченію касательныхъ, но по подъему кривыхъ объемныхъ, не можетъ быть причиной такой аномаліи, такъ какъ въ этомъ случаѣ всѣ точки будутъ болѣе или менѣе одинаково снижены и кривыя передвинуты параллельно внизъ. Далѣе, можно было бы предположить, что мы раньше опредѣляли точки начала дисгрегаціи; но какъ мы видѣли (стр. 32) и эти точки лежатъ для всѣхъ смѣсей на прямой, параллельной оси концентрацій, такъ что и это не могло бы служить причиной понижающагося хода кривыхъ.

Остается еще одно предположеніе: не играетъ ли тутъ роли способъ наполненія, разный въ обоихъ случаяхъ, что можетъ быть причиной разницы въ структурѣ смѣсей, а это послѣднее обстоятельство скажется на точкахъ плавленія.

Дѣйствительно, изслѣдованія С. Benedicks и R. Arpi<sup>1)</sup> показали, что точка плавленія эвтектики зависитъ въ высокой степени отъ величины зерна: точка плавленія эвтектической смѣси лежитъ тѣмъ выше, чѣмъ больше средняя величина зерна составныхъ частей; провѣрено это имъ на эвтектикѣ Pb + Sn: смѣсь съ зернами < 0,15 мм. плавится при температурѣ, равной эвтектической 180° и полученной обычнымъ методомъ по кривой охлажденія расплавленной смѣси; смѣсь, у которой зерна Pb равнялись 2—4 мм., плавилась гораздо выше, при 188°.

Далѣе мы имѣемъ указанія, что вообще точка плавленія зависитъ отъ величины зерна; такъ Arthur L. Day<sup>2)</sup> говоритъ, что температура, при которой появляется первый признакъ плавленія зависитъ отъ величины зерна и тѣмъ ниже, чѣмъ тоньше зерно. Н. Leitmeier также указываетъ<sup>3)</sup> на то, что у силикатовъ точка плавленія лежитъ ниже, если зерна тоньше: разница достигаетъ 60°—70°.

Отмѣчу также, что разницы между смѣсью, полученной путемъ сплавленія ея компонентъ и полученной посредствомъ ихъ спрессовыванія, не наблюдается, по крайней мѣрѣ, что касается ихъ точки плавленія. На это указываютъ работы Н. И. Безбородько<sup>4)</sup>, G. Masing<sup>5)</sup>.

1) R. Benedicks und R. Arpi, Metallurgie, IV, 416, 1907.

2) Arthur L. Day, Fortschritte d. Miner., Krist. u. Petr. IV. 143, 1914.

3) Н. Leitmeier, Z. anorg. Chemie, 81, 215, 1913.

4) Н. И. Безбородько, Ж. Р. Х. О. XLVI, 1830, 1914.

5) G. Masing, Z. anorg. Chemie, 62, 265, 1909.

Всѣ названныя работы касаются или металл. сплавовъ или силикатовъ, поэтому полученные въ нихъ выводы можно прилагать къ нашимъ системамъ лишь съ большой осторожностью; но допустивъ, что эти же обстоятельства играютъ роль и въ нашихъ системахъ, мы придемъ къ слѣдующимъ выводамъ:

То, что раньше смѣсь изслѣдовалась не расплавленная, какъ теперь, но засыпанная въ видѣ порошка, не можетъ вліять на точку плавленія; слѣд. разницу надобно искать въ величинѣ зерна. Тѣ смѣси, которыя начинаютъ плавиться ниже, т. е. точка плавленія эвтектики которыхъ лежитъ ниже, должны имѣть болѣе мелкозернистую эвтектику. Слѣд. чѣмъ смѣсь дальше отъ эвтектической по своему составу, тѣмъ мельче должно быть зерно ея эвтектики: наиболѣе крупнымъ зерномъ должна обладать смѣсь, состоящая цѣликомъ изъ эвтектики, т. е. сама эвтектика, наименѣе крупнымъ — смѣсь лежащая у самыхъ компонентъ. Къ такому выводу мы слѣд. приходимъ, допустивъ, что точка начала плавленія зависитъ отъ величины зерна эвтектики, въ данной смѣси находящейся. Къ этому же выводу мы придемъ, разсмотрѣвъ подробнѣе, какого рода получаются смѣси при наполненіи аппарата порошкомъ ихъ. Дѣйствительно, каждая смѣсь состоитъ изъ нѣкотораго количества эвтектики и той или другой компоненты; количество эвтектики въ смѣси убываетъ по мѣрѣ того, какъ мы удаляемся отъ эвтектики по концентраціи; допустимъ теперь — и по всей вѣроятности на самомъ дѣлѣ такъ и есть, — что при приготовленіи смѣсей всегда одно и то же количество смѣси подвергалось въ теченіи одного и того же промежутка времени растиранію въ ступкѣ; такимъ образомъ, въ однихъ смѣсяхъ эвтектика была растерта между большимъ количествомъ компоненты, въ другихъ — между меньшимъ. Когда эвтектика распредѣлялась среди большаго количества компоненты, при равныхъ условіяхъ растиранія мы должны получить менѣе зерно эвтектики, чѣмъ въ томъ случаѣ, когда эвтектика распредѣлялась среди меньшаго количества компоненты. Разъ зерна эвтектики въ смѣсяхъ, которыя лежатъ дальше отъ эвтектики, будутъ меньше, то такія смѣси должны плавиться при низшей температурѣ. Чѣмъ смѣсь будетъ лежать ближе къ эвтектикѣ, тѣмъ въ ней компоненты будетъ меньше, при растираніи зерна эвтектики будутъ больше, точка начала плавленія такой смѣси будетъ выше. Если мы наполняемъ аппаратъ расплавленной смѣсью, то, такъ какъ условія кристаллизаціи всегда были одинаковы, мы получаемъ всегда смѣси съ одинаковымъ зерномъ и слѣд. съ одинаковой точкой плавленія.

Такимъ образомъ, результаты, полученные мной въ предварительномъ сообщеніи для системъ съ полной несмѣшиваемостью въ крист. состояніи, могутъ быть объяснены условіями наполненія аппарата изслѣдованными смѣсями.

### Результаты.

- А. Построенъ аппаратъ новаго типа для изслѣдованій кривыхъ плавленія при высокихъ давленіяхъ, позволяющій дѣлать и объемныя опредѣленія.
- Б. Изученіе расширенія объемовъ при плавленіи бинарныхъ смѣсей замѣняетъ термическій анализъ.

- В. Система: нафталинъ и п.-толуидинъ сохраняетъ свой типъ полной не-смѣшиваемости въ крист. состояніи и при высокихъ давленіяхъ.
- Г. Въ системѣ нафталинъ и уретанъ по мѣрѣ увеличенія давленія появляется нѣкоторая растворимость нафталина въ уретанѣ въ крист. состояніи; въ общемъ же и въ этой системѣ сохраняется типъ кривыхъ плавленія.
- Д. Ни въ той, ни въ другой системѣ замѣтнаго вліянія давленія на измѣненіе концентрации эвтектической смѣси не обнаружено.
- Е. Проверкой опытовъ другихъ изслѣдователей установлено, что если давленіе вліяетъ на измѣненіе концентрации эвтектической смѣси, то вліяніе это не значительно.

Въ заключеніе позволю себѣ высказать искреннюю благодарность проф. Г. А. Тамману и проф. А. Д. Богоявленскому за ихъ интересъ къ моей работѣ.

## Résultats.

---

Un appareil d'un nouveau type a été construit pour pouvoir examiner dilatographiquement les courbes de fusion sous une haute pression.

L'étude de l'augmentation de volume au procès de fusion des mélanges binaires supplée l'analyse thermique.

Le système naphthalène et p.-toluidine conserve son type de la totale immixibilité à l'état cristallin même sous une haute pression.

Dans le système naphthalène et uréthane avec l'augmentation de la pression on peut remarquer l'apparition de cristaux mixtes du naphthalène en l'uréthane, dans lesquels la concentration du naphthalène s'accroît avec l'augmentation de la pression.

Ni dans l'un ni dans l'autre des deux systèmes aucune influence considérable de la pression sur le changement de la concentration du mélange eutectique n'a été constatée, quoique théoriquement il ait fallu s'attendre à une telle dans le second système vu la grande différence des  $\Delta v$  des deux composants.

L'examen des recherches d'autres investigateurs a constaté que si même la pression a quelque influence sur le changement de la concentration du mélange eutectique, cette influence n'a point d'importance.

L'appareil employé dans ces recherches est représenté à la p. 10, fig. 2; les courbes de fusion du système naphthalène et p.-toluidine sous les pressions variées (isobares) — à la p. 84, fig. 44; les isobares du système naphthalène et uréthane — p. 107, fig. 57; les courbes de changement du volume au procès de fusion dans le premier système — à la p. 86, fig. 45; dans le second système — à la p. 108, fig. 58.

---

## Важнѣйшія замѣченныя опечатки.

страница	строка	напечатано :	слѣдуетъ :
6	26 сверху	авторомъ,	авторомъ
8	2 "	вслѣдствіи	вслѣдствіе
32	8 "	дизгрегаціей	дизгрегаціей
33	8 "	дизгрегаціи	дизгрегаціи
"	13 "	дизгрегаціи	дизгрегаціи
"	25 "	дизгрегаціи	дизгрегаціи
"	5 снизу	дизгрегаціи	дизгрегаціи
34	4 сверху	дизгрегаціи	дизгрегаціи
"	10 "	дизгрегаціи	дизгрегаціи
"	16 "	дизгрегаціи	дизгрегаціи
"	19 "	дизгрегаціи	дизгрегаціи
"	22 "	дизгрегаціи	дизгрегаціи
43	4 "	вслѣдствіи	вслѣдствіе
51	13 снизу	компоментъ	компонентъ
57	25 сверху	дизгрегаціи	дизгрегаціи
58	7 "	T, x—;	T, x ;
64	5 "	дизгрегаціи	дизгрегаціи
66	фиг. 33 на кривой 410 на продолженіи	надо поставить	надо поставить
		99,8 вмѣсто 59,8.	
122	4 сверху	32,2 <sup>0</sup>	32,2 <sup>0</sup> ,

ESTICA

B-2065

i29484613