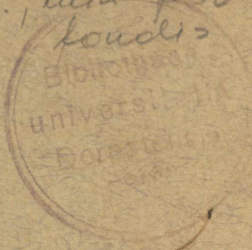


Hommage de l'auteur.

Diss. ?

Имѣетъ на труды О-ва Естѣ. при 10.
Уч-ме, вып. 11, 14, и др. пер-спд



Исслѣдованія
теплого расширенія
водныхъ растворовъ.

Георгія Ландезенъ,
приватъ-доцента Императорскаго Юрьевскаго Университета.

Съ 6 таблицами.



Юрьевъ (Дерптъ).
Типографія К. Маттисена.
1905.

6894

147

Est B-185

~~D. 202.~~

8-Okt. 1919

ИЗСЛѢДОВАНІЯ
ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНІЯ
ВОДНЫХЪ РАСТВОРОВЪ.



Георгія Ландезенъ,
приватъ-доцента Императорскаго Юрьевскаго Университета.

Съ 6 таблицами.

Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu
7846



Юрьевъ (Дерптъ).
Типографія К. Маттисена.
1905.

Дозволено цензурою. — Юрьевъ, 27 апрѣля 1904 г.

E. X. B.

Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu

3488

X 1918-1106



Оглавление.

Часть I.

	Стр.
Литература	9
Обзоръ результатовъ опредѣлений теплого расширения воды	26
Интерполяціонное выраженіе для расширения воды между 30 и 80°	33
Обзоръ результатовъ опредѣлений теплого расширения водныхъ растворовъ	34
Описаніе приборовъ, образа наблюденій и подчисленій.	
Термостатъ	39
Дилатометры	42
Расширеніе дилатометровъ отъ давления	45
Термометръ и опредѣленіе температуры	47
Опредѣленія теплого расширения дилатометровъ	51
Растворы	53
Подчисленіе наблюденій	57
Результаты измѣреній	60
Побѣтъ кривыхъ расширения водныхъ растворовъ относительно кривой воды	75

Часть II.

Величина К	81
Теорія Г. Г. Таммана и ея примѣненія	84
Вычисленіе значеній ΔK	88
Примѣненія величины ΔK	103
Зависимость ΔK отъ температуры	124
Вычисленіе измѣненій ΔK съ температурой	129
Сводъ значеній $\Delta K'$	130
Вычисленіе ΔK изъ приниженія температуры максимальной плотности растворовъ	133
Вычисленіе ΔK при 10° изъ теплого расширения растворовъ	136
Коэффициенты сжатія растворовъ	139
Вычисленіе и сводъ значеній $\Delta \Delta K$ и $\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t}$	141
Обзоръ полученныхъ значеній $\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t}$	152
Исправленныя значенія $\Delta K'$	155
Зависимость коэфф. $\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t}$ отъ концентраціи	156
Температуры равенства коэффициентовъ теплого расширения воды и растворовъ и величина $\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t}$	157
Перечень главныхъ результатовъ работы	160
Поправка. Замѣченныя опечатки	162

Попытки многих исследователей раскрыть определением теплового расширения растворов общую закономерность, которая существует между этим явлением расширения и составом растворов, не привели к удовлетворительным результатам. Упавший с теоретической стороны интерес к определению этого рода возрос однако снова, после того как Г. Г. Тамман указал на связь между зависящим от концентрации приростом (ΔK) внутреннего давления в растворах против внутреннего давления (Binnendruck K) в чистом растворителе и явлениями при расширении растворов под влиянием температуры.

Предварительная установка величин этих ΔK , возможность провести которую в широких размерах была дана замечательными простиравшимися до 3000 атмосфер исследований Амагаи над упругостью и тепловым расширением воды и многих других жидкостей в зависимости от давления, привела Г. Г. Таммана к заключению, что величины ΔK зависят и от температуры и что, хотя изменения ΔK с температурой оказались градусов до 30 не велики, влияние этой зависимости ΔK при дальнейшем повышении температуры необходимо принять в расчет.

Так как точность существующих в литературе определений теплового расширения водных растворов выше 30° оказалась для установки изменений величин ΔK в зависимости от температуры недостаточной, мною и были приняты новые наблюдения над этим явлением у водных растворов от 30 до 100°. Чисто технические трудности принудили меня впоследствии при постановке наблюдений ограничить указанный интервал температурой 80°.

Часть I.

Литература.

Тепловое расширение жидкостей, служило уже со второй половины 18-ого столѣтія, если не считать отдѣльных попытокъ подобныхъ опредѣленій и единичныхъ наблюдений, сдѣланныхъ еще гораздо раньше¹⁾, неоднократно предметомъ изслѣдованія многихъ естествоиспытателей. Занятія этимъ вопросомъ были вызваны, какъ это видно изъ мотивировокъ самихъ авторовъ, чисто практическими потребностями и преслѣдовали въ началѣ почти исключительно практическія цѣли.

Съ теченіемъ времени сюда присоединяются различныя научныя вопросы, требовавшіе рѣшенія, особенно вопросы, возникавшіе при изслѣдованіи морскихъ теченій и температуръ въ глубинѣ морей. Всѣ эти различныя обстоятельства, вызывавшія въ первое время опредѣленія удѣльнаго вѣса и теплового расширения жидкостей, ясно отразились на выборѣ тѣхъ жидкостей, которыя въ теченіи второй половины 18-ого и начала 19-ого столѣтія главнымъ образомъ подвергались подобнымъ изслѣдованіямъ, а именно различныя растительныя масла, соляные разсолы, спиртъ чистый или въ смѣси съ водой, купоросное масло, сѣрный эфиръ, сѣроуглеродъ, морская вода различнаго происхожденія, вода, ртуть и т. д. Оказавшіеся при всѣхъ этихъ изслѣдованіяхъ большое различіе и неправильность теплового расширения какъ различныхъ жидкостей такъ и одной и той-же жидкости при различныхъ температурахъ породили естественно стремленіе отискать посредствомъ систематическихъ наблюдений тотъ законъ, которому подчинено это явленіе расширения данной жидкости или, быть можетъ, многихъ подобныхъ жидкостей и вызвали такимъ образомъ весьма значительное количество изслѣдованій по этому вопросу. Ограничиваясь рамкой этой работы, я привожу литературу, касающуюся теплового расширения только воды и ея растворовъ, и такъ какъ важнѣйшія работы, занимающіяся тепловымъ расширеніемъ воды въ интервалѣ

1) Напр.: Amontons въ 1705 г., Homberg въ 1710 г., Büfflinger, Lentmann и др.; см. Gehlers physikal. Wörterbuch I. (1825), 587.

между 0 и 100° , уже были мною рассмотрѣны въ статьѣ „О тепловомъ расширеніи воды“¹⁾, то я таковыя здѣсь только называю, отмѣчая звѣздочкой*.

Особенность воды, состоящая въ существованіи температуры максимальной плотности, была уже замѣчена около 1670-аго года членами Academia del Cimento во Флоренціи при опытахъ надъ образованіемъ льда. Этотъ фактъ былъ затѣмъ подтвержденъ Crowne'омъ²⁾. Первымъ, занявшимся вновь этимъ вопросомъ (въ 1776 году), съ цѣлью точнаго опредѣленія этой температуры, былъ I. A. de Luc³⁾, а за нимъ Kirwan⁴⁾ въ 1785 году. Оба автора забыли однако принять во вниманіе расширеніе стекла своихъ дилатометровъ; это было въ послѣдствіи (въ 1790 году) сдѣлано Blagden'омъ и Gilpin'омъ, которые и сами изслѣдовали расширеніе воды между 10 и 100° по Cels.⁵⁾, пользуясь пикнометромъ. Объемы воды даны съ 5-ью знаками и принадлежатъ по оцѣнкѣ Hällström'a⁶⁾, подчислившаго ихъ вновь, къ лучшимъ для того времени. Ими-же были опредѣлены по порученію Royal Society of London въ 1794 году удѣльный вѣсъ и расширеніе смѣсей воды и спирта⁷⁾ для цѣлей обложенія налогомъ спирта. Наблюденія произведены между 0 и 37.8° C и плотности даны съ 5-ью знаками (при $0^{\circ} = 1$).

По поводу регулированія французскихъ мѣръ и вѣсовъ въ 1795 году Lefevre-Gineau⁸⁾ произвелъ изслѣдованія температуры наибольшей плотности воды, пользуясь гидростатическими вѣсами. — Къ этому-же времени относятся работы G. G. Schmidt'a⁹⁾, опредѣлившаго ареометромъ расширенія воды между 5 и 80° по R., спирта между 10 и 45° по R., водныхъ растворовъ щелочи (20° — 65° R.) и поваренной соли (15° — 75° R.) и нѣкоторыхъ другихъ жидкостей.

Отчасти съ тѣми-же жидкостями работалъ Dalton¹⁰⁾ (1803—1805), опредѣлившій дилатометромъ при нагрѣваніи отъ 0° до 100° C. увеличеніе объема воды, насыщеннаго соляного рассола и водныхъ растворовъ соляной и азотной кислотъ. Въ виду того, что авторъ не опредѣлилъ объемовъ при промежуточныхъ температурахъ, эти наблюденія представляютъ мало интереса.

Упомяну здѣсь также наблюденія Thomson'a надъ расширеніемъ растворовъ сѣрной и азотной кислотъ, помѣщенныя въ его System der Chemie (Berlin 1805)¹¹⁾.

1) Труды Общ. Естествоиспыт. при Имп. Юрьевскомъ Университ. XI. (1902), стр. 3—9.

2) Gehlers physikal. Wörterbuch I. (1825), p. 601.

3) ib. p. 590 и 601.

4) ib. p. 601 и Philos. Trans. of Roy. Soc. 75 (1785), p. 267.

5) Blagden and Gilpin; Gehlers phys. Wörtb. I. p. 595 и Philos. Trans. for 1790 II, p. 321 and for 1792, p. 428.

6) Pogg. Ann. 1 (1824), p. 132.

7) Philos. Trans. for 1794 II, p. 382.

8) Lefevre-Gineau; Gehlers phys. Wörtb. I, p. 602.

9) G. G. Schmidt; Gehlers phys. Wörtb. I, p. 602; оригиналь: Gren, Neues Journal der Physik 1 (1795), p. 218.

10) Dalton; Gilberts Ann. 14 (1803), p. 294 и 20 (1805), p. 392.

11) См. также Gehlers physikal. Wörterbuch I, p. 594.

Въ это-же время Rumford¹⁾ предложилъ и примѣнилъ оригинальный способъ для опредѣленія температуры наибольшей плотности воды, способъ, выведенный имъ изъ своихъ прежнихъ изслѣдованій надъ теплопроводностію воды²⁾ и состоявшій въ наблюденіи двухъ термометровъ, помѣщенныхъ въ сосудѣ съ водой такъ, что одинъ изъ нихъ находился вблизи поверхности воды а другой около дна сосуда. Этотъ способъ былъ затѣмъ съ нѣкоторыми улучшениями примѣненъ для той-же цѣли Норе'омъ³⁾ и Tralles'омъ⁴⁾.

Hällström публиковалъ съ 1801 по 1827 годъ 5 работъ⁵⁾ о расширеніе воды отъ теплоты*, содержащія также новыя опредѣленія температуры наибольшей плотности воды по методу Rumford'a.

Дальнѣйшія опредѣленія температуры наибольшей плотности воды, дали затѣмъ, работая то съ дилатометромъ, то по методу Rumford'a: Bellani⁶⁾ (1808), Biot⁷⁾ (1816), Sym⁸⁾ (1817), Ekstrand⁹⁾ (1819), и Crichton¹⁰⁾ (1823). — Въ теченіи этого-же промежутка времени вышли работы Bischof'a¹¹⁾* (въ 1810 г.), Charles'a¹²⁾ (въ 1816 г.) и Gay-Lussac'a¹³⁾ (въ 1816 г.). Изъ опредѣленій Charles'a расширения воды между 0 и 47° С. Biot¹⁴⁾ подчислилъ интерполяціонную формулу, дающую для температуры максим. плотности воды 3.99° С; но Hällström¹⁵⁾ указываетъ на то, что проверка и сравненіе этихъ данныхъ невозможны, такъ какъ авторъ далъ свои наблюденія безъ поправки на расширеніе стекла своего ареометра, введеніе которой впослѣдствіи сомнительно.

Gay-Lussac нагревалъ изслѣдуемая имъ жидкости, между ними и воду, въ дилатометрахъ до точки кипѣнія и наблюдалъ затѣмъ ихъ сжатіе при охлажденіи.

Marcet¹⁶⁾ опубликовалъ въ 1819 году свои изслѣдованія надъ удѣльнымъ вѣсомъ, расширеніемъ, содержаніемъ солей и т. д. морской воды различнаго

1) Graf Rumford; Gilberts Ann. 20 (1805), p. 377.

2) Gilberts Ann. 1, 2, 3 (1799) и 4 (1800).

3) Hope; Annales de chim. et phys. 53 (1805), p. 272.

4) Tralles; Gilberts Ann. 27 (1807), p. 263.

5) G. G. Hällström; Диссертация, Обо 1801, отпечатанная также въ Gilberts Ann. 14 (1803), p. 297; далѣе Gilberts Ann. 17 (1804), p. 107 и 20 (1805), p. 384; Poggen-dorffs Ann. 1 (1824), p. 129 и 9 (1827), p. 530.

6) Bellani; Gehlers phys. Wörterb. 1, p. 603.

7) Biot; Traité de Physique 1 (1816) (дилатометръ).

8) O. Sym; Gehlers phys. Wörterb., 1, 604 (компенсир. дилатом.)

9) Ekstrand; Dissert. acad. de max. densitate aquae inveniendi Lund 1819 и у Hällström, Pogg. Ann. 1 (1824), p. 134. (по методу Rumford).

10) Crichton; Gehlers phys. Wörterb. 1, p. 602; оригиналь: Annals of Philosophy 23 (1823), p. 401.

11) Bischof; Gilbert's Annalen, 35 (1810), p. 311.

12) Charles; Gehlers phys. Wörterb. 1, p. 593.

13) Gay-Lussac; Annales de chim. et phys., 2 série, tome 2 (1816), p. 130.

14) Cm. Gehlers phys. Wörterb. 1, p. 593, примѣчаніе 2).

15) Pogg. Ann. 1 (1824), p. 147.

16) A. Marcet; Über das specifische Gewicht, die Temperatur und die Salze des Meerwassers in verschiedenen Teilen des Weltmeeres; Gilberts Ann. 63 (1819), p. 113 und 235.

происхожденія. Не разсматривая далѣе этихъ спеціальныхъ и очень многочисленныхъ изслѣдованій надъ морскими водами, я здѣсь только вкратцѣ укажу на подобныя работы E. Lenz'a¹⁾ и R. Lenz'a²⁾, Zöppritz'a³⁾ и Макарова⁴⁾, * гдѣ приведена также и относящаяся сюда литература. Слѣдуетъ однако упомянуть о работахъ G. A. Erman'a⁵⁾ съ 1828 по 1837 годъ, изслѣдовавшаго растворы хлористаго натрія различной плотности для рѣшенія тогда еще спорнаго вопроса, имѣетъ ли морская вода подобно прѣсной температуру максимальной плотности, лежащую выше температуры замерзанія. Онъ показываетъ, что эта температура воды при раствореніи соли понижается и что растворъ плотности 1.027, соответствующій средней плотности морской воды, постоянно сжимается вплоть до точки замерзанія. Свои весьма тщательныя изслѣдованія авторъ производилъ одновременно посредствомъ гидростатическихъ вѣсовъ, ареометра Nicholson'a, по методу Rumford-Норе и по примѣненному авторомъ впервые методу измѣренія продолжительности времени охлаждения на равные интервалы температуры жидкости на днѣ сосуда.

Съ цѣлью опредѣлить со всей точностью, какой возможно достигнуть, тепловое расширеніе жидкостей между 0 и 100°, Muncke⁶⁾ изслѣдовалъ съ большою тщательностью воду, искусственную морскую воду, крѣпкіе растворы NH₃ (11.7%), HCl (уд. вѣсъ 1.198), HNO₃ (1.440) и H₂SO₄ (1.836) и кромѣ того нѣсколько органическихъ жидкостей. Обширныя, опубликованныя въ 1831 году, изслѣдованія произведены дилатометрическимъ способомъ. Хотя авторъ примѣнилъ много труда и старанія при опредѣленіяхъ постоянныхъ и поправокъ своихъ дилатометровъ, избѣгая ошибокъ, сдѣланныхъ предшественниками, то его данныя однако не точныя полученныхъ до него, потому что способъ установки и держанія желаемыхъ температуръ былъ весьма недостаточнымъ (водяныя ванны), не дававшимъ увѣренности въ томъ, что дилатометры дѣйствительно имѣли ту температуру, которою показывалъ термометръ. Температура наибольшей плотности воды подчислена изъ наблюдений = 3.78° C. Искусственная морская вода и другія жидкости подчислены такимъ-же образомъ какъ вода.*

Въ 1831 же году опубликовалъ Stampfer⁷⁾ свои изслѣдованія надъ тепловымъ расширеніемъ воды между — 3 и 40° по R.* Работа была предпринята съ цѣлью опредѣлить абсолютный вѣсъ воды въ мѣрахъ и вѣсахъ, употреблявшихся въ Вѣнѣ.

1) E. Lenz; *Mém. de l'acad. imp. des sc. de St. Pétersbourg* (VI) 1 (1831), p. 288.

2) R. Lenz; *Mém. de l'acad. imp. des sc. de St. Pétersbourg* 11 (1868) № 19 и 29 (1881) № 4.

3) K. Zöppritz; *Pogg. Ann. Ergänz.-Bd. V* (1871), p. 497.

4) С. О. Макаровъ; *Журналъ Русск. Ф. Х. Общ.* 23 (1891), часть II, стр. 30.

5) G. A. Erman jun.; *Beobachtungen über die Ausdehnung des Meerwassers zwischen + 8° und — 3° R*; *Pogg. Ann.* 12 (1828), p. 463 и 41 (1837), p. 72.

6) G. H. Muncke; *Über die Ausdehnung der tropfbaren Flüssigkeiten durch Wärme*; *Mém. prés. à l'acad. imp. des sc. de St. Pétersbourg par divers savants*, tome 1 (1831), p. 249. Представлена была работа академіи уже 13 августа 1828 г.

7) S. Stampfer; *Poggendorffs Ann.* 21 (1831), p. 75, гдѣ помѣщена подробная выдержка изъ „*Jahrbücher des K. K. polytechn. Instituts in Wien*, 16, p. 1.

Despretz¹⁾ (1839—1840) изслѣдовалъ, кромѣ расширенія воды*, температура максимальной плотности которой получена изъ ряда тщательныхъ опредѣлений равной въ среднемъ 4.004° С., дилатометрическимъ путемъ расширенія морской воды и растворовъ NaCl, CaCl₂, K₂SO₄, Na₂SO₄, CuSO₄, KOH, H₂SO₄ и спирта между крайними предѣлами температуры -17.66° и $+14.4^{\circ}$ С. Даны однако только отчеты дилатометра вмѣстѣ съ соотвѣтствующей температурой и найденныя температуры максимальной плотности растворовъ. Авторъ заключаетъ, что морская вода и водные растворы имѣютъ всѣ температуру максимальной плотности, что эта температура понижается быстрѣе, чѣмъ температура замерзанія и что пониженіе обѣихъ температуръ пропорціонально количеству тѣла, раствореннаго въ водѣ.

J. Pierre²⁾ опредѣлилъ (въ 1845 г.) расширеніе различныхъ жидкостей и воды*.

Karsten³⁾ опубликовалъ въ 1846 году свои главнымъ образомъ для нуждъ солеваренъ произведенныя обширныя изслѣдованія надъ водными растворами поваренной соли (до насыщенія), а именно опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ при различныхъ процентномъ содержаніи и температурахъ (крайніе предѣлы темпер. -19° до $+109^{\circ}$ С.), точекъ замерзанія и кипѣнія, степени насыщенія, максимальной плотности, способности испаренія, теплоемкости и теплопроводности этихъ растворовъ. Примѣнялся методъ гидростатическаго взвѣшиванія. Авторъ даетъ кромѣ техническихъ таблицъ также таблицы теплового расширенія воды*, температура максим. плотности которой найдена $= +3.16^{\circ}$ R. $= +3.95^{\circ}$ С., и растворовъ NaCl (5, 10, 15, 20, 25 %) въ крайнихъ предѣлахъ температуры -20° до $+110^{\circ}$ С. съ 6-ью знаками (при $0^{\circ}=1$). Приведенные объемы подсчитаны по интерполяціонному уравненію третьей степени; прямыхъ наблюденій нѣтъ.

Kopp'омъ⁴⁾ опубликована въ 1847 году обширная работа объ удѣльномъ вѣсѣ, расширеніи и точкѣ кипѣнія многихъ органическихъ жидкостей и воды*.

Опредѣленіемъ одной только температуры максимальной плотности ($t_{d_{\max}}$) воды занимается вышедшая въ 1847-же году работа Joule-я и Playfair-a⁵⁾. Авторы примѣнили нѣсколько видоизмѣненный ими методъ Rumford-Норе и нашли $t_{d_{\max}} = 3.945^{\circ}$ С.

Frankenheim⁶⁾ наблюдалъ дилатометрическимъ способомъ (1847 г.) тепловое

1) M. C. Despretz; Recherches sur le maximum de densité de l'eau pure et des dissolutions aqueuses; Annales de chim. et de phys. 70 (1839), p. 5. Sur le maximum de densité des liquides; ib. 73 (1840), p. 296.

2) J. Pierre; Recherches sur la dilatation des liquides; Annales de chim. et phys. (III) 15 (1845), p. 325.

3) G. Karsten; Untersuchungen über das Verhalten der Auflösungen des reinen Kochsalzes in Wasser; Karstens Archiv für Mineralogie etc. 20 (1846), p. 3—256.

4) Hermann Kopp; Untersuchungen über das spec. Gewicht, die Ausdehnung durch die Wärme und den Siedepunkt einiger Flüssigkeiten; Poggendorffs Ann. 72 (1847), p. 1.

5) James P. Joule and Lyon Playfair; Philos. Magaz., ser. III. vol. 30, p. 41 (1847). Выдержка въ Pogg. Ann. 71 (1847), p. 574.

6) M. L. Frankenheim; Die Ausdehnung einiger flüssigen Körper durch die Wärme; Pogg. Ann. 72 (1847), p. 422.

расширеніе нѣсколькихъ органическихъ жидкостей и кислотъ а также и водныхъ растворовъ хлористаго цинка и фѣдкаго кали между $+13^{\circ}$ и $+103^{\circ}$. Авторъ найденныхъ имъ объемовъ не даетъ, отмѣчая въ своихъ таблицахъ лишь объемы, подчисленные изъ наблюдений по формулѣ $v_t = A + Bt + Ct^2 + Dt^3$.

Съ большой тщательностію опредѣлили въ 1852 году Plücker и Geissler 1) расширеніе воды въ близи температуры ея максимальной плотности, между -4° и $+12^{\circ}$, при помощи компенсированнаго дилатометра, впервые примененнаго уже О. Сумъ въ 1817 г. По авторамъ расширеніе воды въ означенныхъ предѣлахъ температуры представляетъ какъ функція температуры параболу, симметрично расположенную по обѣ стороны точки наибольшей плотности воды.

По методу гидростатическаго взвѣшиванія опредѣлилъ въ 1855 году Hagen 2) расширеніе воды*. Температура максимальной плотности воды опредѣлена равной 3.87°C .

Исходя отъ идеи о единствѣ матеріи и желая показать, что относительный атомный вѣсъ различныхъ элементовъ, какъ и всѣ другія физическія свойства ихъ, представляетъ функцію температуры, Kremers посвятилъ цѣлый рядъ работъ между прочимъ изслѣдованію тепловаго расширенія водныхъ растворовъ солей 3) и опредѣлилъ также расширеніе воды 4). Изслѣдованія эти были произведены дилатометромъ между 0 и 100°C . надъ растворами слѣдующихъ солей: NaCl, KCl, LiCl, BaCl₂, SrCl₂, CaCl₂, CdCl₂, ZnCl₂, MgCl₂, KBr, NaBr, LiBr, BaBr₂, SrBr₂, CaBr₂, CdBr₂, ZnBr₂, MgBr₂, NaJ, KJ, HCl, LiJ, CdJ₂, ZnJ₂, MgJ₂, BaJ₂, SrJ₂, CaJ₂, LiNO₃, NaNO₃, KNO₃, Li₂SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄, HNO₃, H₂SO₄. Въ таблицахъ даны объемы съ 5-ю знаками, причемъ объемъ при 19.5°C . всюду принять за единицу.

Въ 1859 году вышла въ видѣ отдѣльной брошюры работа G. Th. Gerlach'a: *Specifiche Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen bei verschiedenen Concentrationen etc.* (Freiberg 1859). Первая часть сочиненія занимается опредѣленіемъ удѣльнаго вѣса растворовъ солей, вторая часть заключаетъ наблюденія надъ тепловымъ расширеніемъ воды* и водныхъ растворовъ. Опредѣленія сдѣланы дилатометромъ между 0 и 100°C . Термостатъ — водяныя ванны. Авторъ всюду приводитъ сначала непосредственные выводы изъ наблюдений и затѣмъ результаты графической интерполяціи. Объемы растворовъ даны съ 4 десят. знаками. Изслѣдованы растворы NaCl, KCl, LiCl, NH₄Cl, MgCl₂, CaCl₂, BaCl₂,

1) Plücker und Geissler; Studien über Thermometrie und verwandte Gegenstände; Pogg. Ann. 86 (1852), p. 238.

2) Hagen; Über die Ausdehnung des destillierten Wassers unter verschiedenen Wärmegraden; Abhandlungen d. K. Academie der Wiss. zu Berlin 1855.

3) P. Kremers; Über die Änderungen, welche die Modification des mittleren Volumens gelöster Salzatome durch Änderung der Temperatur erleidet; Pogg. Ann. 100 (1857), p. 394; 105 (1858), p. 360; 108 (1859), p. 115; 111 (1860), p. 60; 114 (1861), p. 41; 120 (1863), p. 493.

4) ib. 114 (1861), p. 62—63.

AlCl_3 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgSO_4 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , винной и лимонной кислоты и сахара. Жидкости были освобождены от воздуха. О термометрѣ сказано только, что онъ былъ очень чувствителенъ и раздѣленъ на $\frac{1}{5}^\circ$.

Съ цѣлью добыть данныя для возможности сужденія о молекулярномъ состояніи тѣлъ, W. Schmidt'омъ¹⁾ (1859) были предприняты наблюденія надъ тепловымъ расширеніемъ, удѣльнымъ вѣсомъ, коэфф. преломленія лучей, электропроводностью и гальванической поляризацией водныхъ растворовъ NaCl и KNO_3 . Посредствомъ гидростатическихъ вѣсовъ опредѣлялся удѣльный вѣсъ этихъ растворовъ при 3 температурахъ въ предѣлахъ между 15 и 26° ; каждое опредѣленіе сопровождалось такимъ-же опредѣленіемъ плотности воды при той-же температурѣ. Даны двѣ таблицы плотностей растворовъ (содержащихъ отъ 4.8 до 25.4% NaCl и отъ 4.2 до 23.3% KNO_3) съ шестью знаками; плотности отнесены къ водѣ той-же температуры, какую имѣлъ наблюдаемый растворъ.

Sorby²⁾ (1859) изслѣдовалъ впервые расширеніе воды и водныхъ растворовъ KCl , NaCl , Na_2SO_4 при температурахъ до 200°C . Толстостѣнные стеклянныя трубки, будучи настолько наполнены жидкостями, что въ нихъ оставалось еще небольшое воздушное пространство, запаивались. Эти трубки помѣщались въ водяную или, при высшихъ температурахъ, въ параффиновую ванну и затѣмъ измѣрялась при 0 , 25 , 50 , 75 , 100 , 125 , 150 , 175 и 200°C . длина столба жидкости съ точностію 0.0005 всего столба. Наблюденія производились какъ при поднятіи, такъ и при паденіи температуры; въ результатѣ бралось среднее обоихъ наблюденій. Для воды авторъ даетъ таблицу наблюденныхъ объемовъ съ четырьмя знаками (при $0^\circ = 1$) и формулу вида $v = a + bt + ct^2$, выражающую съ точностію до нѣсколькихъ единицъ 4-го знака расширеніе воды отъ 0° до 175° . Для растворовъ (10 и 25% KCl , $12\frac{1}{2}$ и 25% NaCl и 25% Na_2SO_4) авторъ, не приводя наблюденныхъ объемовъ, даетъ только подчисленные интерполяціонныя выраженія такого-же вида какъ для воды.

Работа Baumhauer'a и van Moorsel'я³⁾ (1860) содержитъ, кромѣ опредѣленій плотностей различныхъ смѣсей спирта съ водой, также наблюденія надъ тепловымъ расширеніемъ этихъ смѣсей (отъ 0 до 100% спирта) между 0° и 30°C ., произведенныя посредствомъ дилатометра. Такъ какъ у меня этой работы подъ руками не имѣлось, то я ограничиваюсь указаніемъ на работу Менделѣева: „О соединеніи спирта съ водою“, С. Петербургъ 1865, стр. 25—28, изъ которой я

1) W. Schmidt; Über die Ausdehnung durch die Temperatur, über das spec. Gewicht, den Brechungsexponenten, den galvanischen Leitungswiderstand und das galvanische Polarisationsvermögen der Kochsalzlösungen und Salpeterlösungen; Pogg. Ann. 107 (1859), p. 244 u. 539.

2) H. C. Sorby; On the expansion of water and saline solutions at high temperatures; Philos. Mag., 4 ser., vol. 18 (1859), p. 81.

3) E. H. von Baumhauer; Mémoire sur la densité, la dilatation etc. de l'alcool et des melanges d'alcool et d'eau. Amsterdam 1860.

заимствовалъ свѣдѣнія объ этой работѣ и гдѣ эта работа подробно разсматривается. Упомяну только то, что эти опредѣленія далеко не достаточно точны, такъ какъ авторъ допускалъ ошибки въ температурѣ до 0.5° С.

Д. И. Менделѣвъ¹⁾ является вторымъ, предпринявшимъ наблюденія надъ тепловымъ расширеніемъ воды и кромѣ того спирта и эфира при температурахъ, превышающихъ ихъ точку кипѣнія. Наблюденія производились въ стекляныхъ запаянныхъ трубкахъ, которыя были снабжены дѣленіями и калиброваны; емкость и коэфф. теплового расширенія этихъ трубокъ были опредѣлены ртутью. Сжатіе ртути и жидкостей во время опытовъ авторъ принялъ во вниманіе, измѣненіемъ-же емкости трубокъ отъ давленія онъ пренебрегъ въ виду незначительности его (толстостѣнные трубки). Нагрѣваніе трубокъ производилось въ парахъ спирта, воды, амиловаго алкоголя и скипидара, что давало возможность держать температуру достаточно долгое время постоянной. Съ водой авторъ работалъ между 100 и 160° С. и даетъ таблицу объемовъ воды между названными температурами съ 4-мя знаками (при $0^{\circ} = 1$). При повтореніи опредѣленій бѣльшихъ отклоненій, чѣмъ на 0.0006 , не было замѣчено. Наконецъ указывается на то, что интерполяціонная формула Корр'а, подчисленная для воды между 0 и 100° удовлетворяетъ наблюденіямъ въ этихъ границахъ ошибокъ и до 160° .

Здѣсь слѣдуетъ упомянуть еще другую работу Д. И. Менделѣва²⁾, опубликованную нѣсколько позже, въ 1865 году. Преслѣдуя вопросъ, совпадаетъ-ли наибольшее сжатіе при образованіи растворовъ съ пайнымъ отношеніемъ веществъ, составляющихъ растворъ, Менделѣвъ опредѣлилъ съ наибольшей тщательностію, и принимая во вниманіе всѣ возможныя погрѣшности, удѣльные вѣса и расширеніе водныхъ растворовъ спирта отъ 40 до 100% между 0 и 30° С. Наблюденія производились посредствомъ особо устроеннаго пикнометра, емкость и расширеніе котораго при нагрѣваніи были опредѣлены при помощи воды. Въ качествѣ термостатовъ примѣнялись водяныя ванны большой емкости. Отчеты дѣлались, когда менискъ въ пикнометрѣ оставался неподвижнымъ около $1/2$ минуты. Термометръ былъ сличенъ съ нормальнымъ. Погрѣшности въ опредѣленіи температуры растворовъ по автору при 0 и 15° не выше 0.02° , а при 10 и 30° не превышаютъ 0.05° ; при опредѣленіяхъ ниже 0° эта погрѣшность не менѣе 0.5° . Найденныя плотности даны съ 6-ью знаками и отнесены къ плотности воды при $+4^{\circ}$ С.; изъ нихъ по способу наим. квадратовъ подчислена таблица съ 5 знаками. Съ меньшей точностью произведены опредѣленія удѣльнаго вѣса растворовъ отъ 5 до 40% спирта. Составъ раствора съ наибольшимъ сжатіемъ найденъ $= 46\%$ спирта или $C_2H_6O + 3H_2O$. Закона, по которому измѣняется

1) D. Mendelejeff; Über die Ausdehnung der Flüssigkeiten beim Erwärmen über ihren Siedepunkt; Heidelberg, Januar 1861; Liebigs Annalen, 119 (1861), p. 1.

2) Д. Менделѣвъ; О соединеніи спирта съ водою; Санктпетербургъ 1865.

удѣльный вѣсъ раствора съ перемѣной количества раствореннаго спирта, автору отискать не удалось.

Двумя годами позже первой поименованной работы Менделѣева, въ 1863 году, появилась работа Waterston'a¹⁾, занимающаяся также тепловымъ расширеніемъ воды при температурахъ выше 100° С. Наблюденія производились такимъ-же образомъ, какъ ихъ дѣлалъ Менделѣевъ, но расширения измѣнены отъ 100 до 320° С. Объемы даны съ 4-ьями знаками (при 4° = 1).

Измѣренія теплового расширения воды произведены были Jolly и Henrici²⁾ * въ 1864 году и далѣе Matthiessen'омъ³⁾ * въ 1866 году.

Въ виду того, что расширение воды ниже 0° было опредѣлено только Despretz и Pierre, данныя которыхъ много разнятся между собой, Weidner⁴⁾ (1866) прослѣдилъ измѣненіе водныхъ объемовъ между + 4° и — 10° R., производя посредствомъ четырехъ дилатометровъ независимо другъ отъ друга наблюденія при + 4°, 0°, — 5° и — 9° или — 10°. По этимъ наблюденіямъ были вычислены четыре выраженія формы $v = 1 + at + bt + ct^3$ и по каждому изъ нихъ объемы воды для каждаго градуса отъ + 4° до — 10° по R. съ 6-ю знаками (между + 4 и 0° съ 7-ю знаками). Отклоненія достигаютъ почти 2 единицъ пятаго знака, по большей-же части состоятъ изъ нѣсколькихъ единицъ шестого знака; между 0° и + 3° эти отклоненія въ большинствѣ случаевъ не превышаютъ нѣсколькихъ единицъ седьмого знака.

Для нуждъ алкоголометріи и термометріи Recknagel⁵⁾ (1866) далъ обширныя опредѣленія теплового расширения смѣсей спирта съ водой, отъ 30 до 100 % спирта, между + 47° и — 39° С. Объемы опредѣлялись дилатометрами, а температура измѣрялась выше 0° посредствомъ сравненнаго съ воздушнымъ ртутнаго термометра, ниже-же 0° посредствомъ воздушнаго термометра съ точностью до 0.01° градуса. На основаніи многочисленныхъ опредѣленій выведена посредствомъ графической интерполяціи таблица объемовъ вышеназванныхъ смѣсей воды и спирта между — 40 и + 40° по воздушному термометру, при чемъ объемъ при 0° принять = 10000. Составъ смѣсей не опредѣлялся, а даны удѣльные вѣса послѣднихъ при 0°, отнесенные къ водѣ при + 4°. Работа снабжена еще таблицей поправокъ въ данныхъ объемахъ для перехода отъ показаній воздушнаго къ показаніямъ ртутнаго термометра.

1) J. J. Waterston; Philos. Mag. (4) 26 (1863), p. 116.

2) Jolly; Über die Ausdehnung des Wassers von 30 bis 100°; Sitzungsberichte d. K. bayer. Academie der Wiss. zu München 1864 I, p. 141.

3) A. Matthiessen; Über die Ausdehnung des Wassers und des Quecksilbers; Pogg. Ann. 128 (1866), p. 512.

4) Weidner; Die Ausdehnung des Wassers bei Temperaturen unter + 4° R.; Pogg. Ann. 129 (1866), p. 300.

5) Recknagel; Über Volumenänderung des Weingeistes durch die Wärme; Sitzungsberichte d. K. bayer. Academie der Wiss. zu München 1866 II, p. 327.

Къ этому-же времени относятся публикаціи Rossetti¹⁾ (1866—1868), который опредѣлилъ дилатометрическимъ путемъ тепловое расширеніе воды* и температуру наибольшей плотности нѣсколькихъ растворовъ NaCl и воды Адриатическаго моря.

Надъ расширеніемъ воды, а также спирта, сѣрнаго эфира, сѣроуглерода и скипидара, при температурахъ, превышающихъ ихъ точку кипѣнія, работаль еще Hirn²⁾ (1867); при этомъ имъ примѣнялся особо устроенный вѣсовой термометръ большихъ размѣровъ. Расширеніе воды наблюдалось между 100 и 200° С. подъ давленіемъ около 15 атм. Повтореніе каждаго наблюденія по четыре и пять разъ давало на столько согласные результаты, что авторъ ограничивается сообщеніемъ только по одному наблюденію. На основаніи произведенныхъ опредѣленій Hirn даетъ интерполяціонную формулу вида $p = (t - 100)a + (t - 100)^2 b + (t - 100)^3 c + (t - 100)^4 d$, хорошо выражающую расширеніе воды въ этихъ предѣлахъ температуры, лучше чѣмъ между 0 и 100°. Принявъ объемъ воды при 4° за единицу, авторъ сообщаетъ объемы между 100 и 200° С. для каждаго 20-аго градуса съ пятью знаками.

Упоминаю здѣсь вкратцѣ, такъ какъ оригиналь мнѣ былъ не доступенъ, изслѣдованія Schult'a³⁾ (1868), который опредѣлилъ расширеніе водныхъ растворовъ FeCl₃, содержавшихъ отъ 2.7 до 49.61% FeCl₃. По Gmelin-Kraut авторъ далъ удѣльные вѣса этихъ растворовъ при 4.8°, 9.7°, 14.6° и 19.7° С. съ четырьмя знаками.

Dupré и Page⁴⁾ (1869) дали въ своей работѣ надъ свойствами смѣсей воды и спирта между прочимъ и удѣльные вѣса такихъ смѣсей (содерж. отъ 10 до 100% спирта) при 10°, 15.5° и 20°, отнесенные къ водѣ при + 4° С.

Въ 1870 году Marignac⁵⁾ при своихъ работахъ надъ удѣльной теплотой водныхъ растворовъ опредѣлилъ также съ большою тщательностію тепловое расширеніе водныхъ растворовъ H₂SO₄, NaHSO₄, Na₂SO₄, HCl, NaCl и сахара между 0° и 35° С. При повтореніи своихъ производившихся въ водяныхъ ваннахъ дилатометрами наблюденій онъ не имѣлъ болѣшихъ отклоненій въ объемахъ какъ на 2 единицы пятаго знака. Въ таблицахъ авторъ поэтому даетъ объемы, отнесенные къ 0°, съ пятью знаками; къ таблицамъ прибавлены подчисленные для каждаго раствора интерполяціонныя выраженія и коэффициенты расширенія.

1) F. Rossetti; Atti dell' Instituto Veneto XII (1866) e XIII (1868); подробная выдержка самого автора изъ обѣихъ работъ въ Pogg. Ann., Ergänzb. V (1871), p. 258.

2) G. A. Hirn; Annales de chimie et de physique, IV série, t. 10 (1867), p. 32.

3) Schult; см. Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, 6-te Aufl., 1875, Bd. III, p. 358. Оригиналь въ Forh. skandinav. Naturf. 10 Möde 1868, p. 452.

4) A. Dupré and F. J. M. Page; Philos. Transactions 1869; подробная выдержка самихъ авторовъ напечатана въ Pogg. Ann. Ergänzb. V (1871), p. 221: Über die spezifische Wärme, Mischungswärme und Ausdehnung von Gemischen von Alkohol und Wasser.

5) C. Marignac; Recherches sur les chaleurs spécifiques, les densités et les dilatations des quelques dissolutions; deuxième partie: densités et dilatation; Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle période, tome 39 (1870), p. 273, а также Annales de chimie et de physique, 4-me série, 22 (1871) p. 385.

Новыя опредѣленія температуры максимальной плотности воды были въ 1874 году произведены Exner'омъ ¹⁾. Стараясь достигнуть возможно большей точности, авторъ работалъ по методу Rumford-Норе, замѣнивъ однако термометры термоэлементами. Черезъ точку наибольшей плотности авторъ проходилъ какъ путемъ нагрѣванія такъ и охлажденія воды. Въ результатѣ изъ 27 лучшихъ независимыхъ другъ отъ друга наблюденій получено $t_{d_{\max}} = 3.945^{\circ} \text{C}$.

O. Grottrian, занимавшійся изслѣдованіями вязкости и электропроводности растворовъ кислотъ и солей въ водѣ (1876—1879), сообщаетъ въ этихъ работахъ и объ удѣльныхъ вѣсахъ этихъ растворовъ, опредѣленныхъ имъ при различныхъ температурахъ ²⁾. Наблюденія производились большею частію посредствомъ гидростатическихъ вѣсовъ (немногія пикнометромъ) надъ растворами HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , NH_4Cl и ZnSO_4 въ крайнихъ границахъ температуры отъ $+7^{\circ}$ до $+42^{\circ} \text{C}$. ³⁾ и H_2SO_4 , NaOH и KHSO_4 между 15° и 40° ⁴⁾. Въ таблицахъ удѣльные вѣса приводятся съ 4-мя знаками и отнесены къ водѣ при $+4^{\circ} \text{C}$.

Въ своемъ изслѣдованіи надъ средствомъ между кислотами и основаниями Ostwald ⁵⁾ (1877) произвелъ между прочимъ наблюденія надъ расширеніемъ водныхъ растворовъ NaNO_3 , NaCl , Na_2SO_4 , HNO_3 , HCl , H_2SO_4 и нѣсколькими смѣсями этихъ растворовъ. Наблюденія дѣлались въ дилатометрахъ и водяныхъ ваннахъ при 0° , 20° , 40° и 60° по два раза, независимо другъ отъ друга. Соответствующіе объемы разнятся между собою на 1 или 2 единицы пятаго знака, достигая при 60° нерѣдко 4-хъ единицъ того-же знака.

J. J. Mackenzie и E. L. Nichols ⁶⁾ (1878) сообщаютъ въ работѣ надъ увеличеніемъ объема жидкостей при поглощеніи ими газовъ о своихъ наблюденіяхъ надъ тепловымъ расширеніемъ воды, насыщенной угольной кислотой. Авторы даютъ только подчисленные ими изъ наблюденій коэффициенты расширения для интерваловъ температуры въ 2 до 3° между 1.90° и 29.15°C ., выражая намѣреніе заняться еще болѣе подробно этимъ вопросомъ.

Weber ⁷⁾ (1878) опредѣлилъ вновь температуру наибольшей плотности дистиллированной воды (а также и морской воды), работая по различнымъ методамъ. Слѣдуя Exner'у (см. выше), онъ получилъ $t_{d_{\max}} = 4.09^{\circ}$, по методу Er-

1) F. Exner; Bestimmung der Temperatur, bei welcher das Wasser ein Maximum seiner Dichtigkeit hat; Sitzungsberichte d. K. Academie der Wiss. zu Wien 68 (1874), p. 463 (math.-naturwiss. Classe).

2) O. Grottrian; Pogg. Ann. 157 (1876), 160 (1877) и Wiedemanns Ann. 8 (1879).

3) Pogg. Ann. 160, p. 256.

4) Wiedem. Ann. 8, p. 536.

5) W. Ostwald; Volumchemische Studien, I. Über die zwischen Säuren und Basen wirkende Verwandtschaft; Journal für prakt. Chemie 16 (1877), p. 385.

6) J. J. Mackenzie und E. L. Nichols; Über die Volumenvermehrung der Flüssigkeiten durch Absorption von Gasen; Wiedemanns Ann. 3 (1878), p. 134.

7) Leonh. Weber; Über die Maximaldichtigkeit für destilliertes Wasser und Meerwasser; Beiblätter zu Wiedemanns Ann. II. (1878), p. 696. Оригиналъ: III. Ber. der Commission zur Untersuchung d. deutschen Meere, p. 1.

man'a (измѣреніе скорости охлажденія или нагрѣванія) найдено $t_{d_{\max.}} = 4.14^{\circ} \text{C}$. и Joule'я и Playfair'a $t_{d_{\max.}} = 4.08^{\circ}$.

Ожидая отъ систематическаго изслѣдованія тепловаго расширенія значительнаго числа жидкостей возможность обнаруженія нѣкоторыхъ болѣе или менѣе общихъ правильностей, которыя могли-бы со временемъ повести и къ открытію все еще неизвѣстнаго общаго закона этого явленія, de Heen¹⁾ далъ въ 1881 году произведенныя весьма тщательно посредствомъ дилатометра со спиралеобразнымъ сосудомъ наблюденія надъ расширеніемъ цѣлаго ряда органическихъ жидкостей и водныхъ растворовъ KNO_3 , KCl , MgSO_4 , Na_2SO_4 , BaCl_2 , MgCl_2 , Na_2CO_3 , CH_3COONa , NaCl , CaCl_2 , NH_4NO_3 , NH_4Cl и KClO_3 , кромѣ того трехъ растворовъ цетиловаго спирта въ керосинѣ. Термостатъ — водяная ванна. Принимая объемъ при $+10^{\circ}$ за единицу (не давъ однако соотвѣтствующаго объема при 0°), авторъ сообщаетъ найденные имъ объемы между 10 и 75°C съ шестью знаками. О выводахъ автора будетъ сказано ниже.

Къ тому-же году относятся измѣренія Folgheraiter'a²⁾, опредѣлившаго посредствомъ дилатометра, кромѣ тепловаго расширенія спиртныхъ растворовъ салициловой, анисовой и галловой кислотъ, температуры максимальной плотности водныхъ растворовъ тѣхъ-же кислотъ.

Е. L. Nichols и А. W. Wheeler³⁾ (1881) изслѣдовали дилатометромъ тепловое расширеніе водныхъ растворовъ амміака.

А. Emo⁴⁾ опубликовалъ въ 1882 году работу надъ тепловымъ расширеніемъ и сжатіемъ водныхъ растворовъ глицерина.

А. Schultze⁵⁾ (1882) опредѣлилъ дилатометромъ тепловое расширеніе употребительнѣйшихъ при титрованіи растворовъ между 0 и 30° , а именно нормальныхъ растворовъ $(\text{COOH})_2$, H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , NaOH , Na_2CO_3 , затѣмъ $1/10$ и $1/100$ нормальныхъ растворовъ NaCl , AgNO_3 , KMnO_4 и KCNS . Объемы даны съ 6-ью знаками (при $0^{\circ} = 1$).

Занимаясь изслѣдованіемъ связи, въ которой находятся молекулярный объемъ и растворимость солей, W. W. J. Nicol сдѣлалъ новыя наблюденія надъ объемами водныхъ растворовъ при различныхъ температурахъ. Въ первомъ сообщеніи⁶⁾ (1882) даны объемы двухъ растворовъ Na_2SO_4 при 20 , 25 , 30 , 32 ,

1) M. P. de Heen; De la dilatabilité des quelques liquides organiques et des solutions salines; Mémoires couronnés et autres mémoires publ. p. l'academie royale des sc. etc. de Belgique, tome 31 (1881), 8^o.

2) G. Folgheraiter; N. Cim. 27 (1881), p. 5. Рефератъ: Beiblätter zu Wiedemanns Ann. 5 (1881), p. 345

3) E. L. Nichols and A. W. Wheeler; Philos. Mag. (5) 11 (1881), p. 113.

4) A. Emo; Beiblätter zu Wiedemanns Ann. 7 (1883), p. 349. Оригиналъ: Riv. scient. industr. di Firenze 1882.

5) A. Schultze; Über die Ausdehnung der wichtigsten Titrirflüssigkeiten durch die Wärme; Zeitschr. für analyt. Chemie 21 (Dorpat 1882), p. 167.

6) W. W. J. Nicol; Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin 15 (1882), p. 1931.

34, 36, и 40° С., во втором¹⁾ (1883) объемы растворов NaCl, KCl, NaNO₃, KNO₃ и KClO₃ при 20 и 40° и въ последнемъ сообщеніи²⁾ (1887) объемы растворовъ NaCl, KCl, NaNO₃ и KNO₃ между 20 и 80° С. Объемъ при 20° принять всюду = 100.000. Примѣнялся дилатометръ и паровой термостатъ особаго устройства.

J. Drecker опубликовалъ двѣ работы, въ которыхъ находятся также и новыя наблюденія надъ тепловымъ расширеніемъ нѣсколькихъ водныхъ растворовъ. Въ статьѣ о внутренней работѣ расширенія смѣшанныхъ жидкостей³⁾ (1883) даются плотности водныхъ растворовъ спирта различной концентраціи при температурахъ около 20, 30 и 40° С. Позднѣйшая работа⁴⁾, въ 1888 году, занимающаяся расширеніемъ, сжимаемостію и удѣльной теплотой водныхъ растворовъ KCl и CaCl₂ между 10° и 25° С, содержитъ только таблицы, которыя подчислены авторомъ, на основаніи произведенныхъ дилатометромъ наблюденій, для постоянныхъ а и b въ выраженіи $v_t = v_0(1 + at + bt^2)$ и для величины v_0 .

Squibb⁵⁾ (1884), преслѣдуя практическія цѣли опубликовалъ обширную работу надъ удѣльными вѣсами водныхъ растворовъ спирта отъ 40 до 100% спирта при 4, 15, 15.6 и 25° С. Въ таблицѣ удѣльные вѣса отнесены къ водѣ при + 4° и + 15.6° С.

Практическую-же цѣль преслѣдуетъ работа К. Reuss'a⁶⁾ (1884) надъ удѣльными вѣсами и расширеніемъ водныхъ растворовъ сѣрнокислаго алюминія, предназначенная для фабрикантовъ, нуждающихся въ опредѣленіи содержанія растворовъ этой соли по удѣльному вѣсу. Наблюденія производились посредствомъ пикнометра. Сообщаются 2 таблицы (для растворовъ чистой и продажной соли), въ которыхъ для каждаго раствора даны полученные изъ 4 отдѣльныхъ наблюденій средніе удѣльные вѣса при 15, 25, 35 и 45° С. (вода при + 4° = 1).

Bender⁷⁾ пользовался при своихъ опредѣленіяхъ теплового расширенія водныхъ растворовъ KCl и NaCl ближе не описаннымъ особымъ дилатометромъ (Reischauer), позволявшимъ вводить растворы безъ измѣненія ихъ концентраціи. Расширеніе стекла онъ опредѣлилъ на маленькихъ колбочкахъ, сдѣланныхъ изъ того-же стекла, что и дилатометръ, наполнивъ ихъ при 0°, затѣмъ при 100°

1) ib. 16 (1883), p. 2160.

2) Beiblätter zu Wiedem. Ann. 12 (1887), p. 18. Оригиналъ: Philos. Mag. (5) 23 (1887), p. 385.

3) J. Drecker; Über die innere Ausdehnungsarbeit von Flüssigkeitsgemischen im Vergleich zu derjenigen ihrer Bestandteile; Wiedemanns Ann. 20 (1883), p. 870.

4) Ausdehnung, Compressibilität und spezifische Wärme von Chlorkalium- und Chlorcalciumlösungen; Wiedemanns Ann. 34 (1888), p. 952.

5) Squibb; см. рефератъ Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft 18 (1885), p. 103, R.

6) Karl Reuss; Über die Dichten der Lösungen von reinem und käuflichem Aluminiumsulfat, sowie über die Löslichkeitsgrenze von Alaun in Aluminiumsulfatlösung; Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft 17 (1884), p. 2888.

7) C. Bender, Studien über Salzlösungen IV; Wiedemanns Ann. 22 (1884), p. 179.

ртутию и взвѣсивъ ихъ; взять былъ средній коэфф. тепловаго расширенія стекла между 0 и 100° . Термостатомъ служила водяная ванна, въ которой температура держалась постоянной до 0.1° . Чтобы по возможности устранить различіе температуръ между dilatометромъ и термометромъ, сосудъ послѣдняго былъ черезъ пробку вставленъ въ наполненный водой стеклянный сосудикъ. Свѣренный съ нормальнымъ термометръ былъ раздѣленъ на $\frac{1}{50}^{\circ}$ и отчитывался до 0.01° посредствомъ зрительной трубы. Повторныя наблюденія давали объемы растворовъ, различающіеся другъ отъ друга на 2 единицы шестого знака; авторъ считаетъ пятый знакъ надежнымъ. Даны наблюденныя объемы при 15 и 20° , видимые коэфф. расширенія и поправка на дѣйствительные.

Marek¹⁾ сообщаетъ въ 1884 и 1891 году свои наблюденія надъ плотностями воды.*

Въ 1884 же году опубликовалъ свои изслѣдованія надъ зависимоścią плотности воды отъ температуры Bonetti²⁾. Наблюденія производились dilatометромъ между 0 и 10° C. Дана интерполяціонная формула вида $D = 1 + at - bt^2 + ct^3$, а температура максимальной плотности опредѣлена = 4.01° . Коэффициентъ расширенія воды отъ 0 до 4° найденъ авторомъ = 158.02×10^{-6} , между тѣмъ какъ по всѣмъ прежнимъ опредѣленіямъ величина его колеблется между 123×10^{-6} и 136×10^{-6} . Это обстоятельство вызвало возраженіе со стороны Naccari³⁾ въ 1885 году, произведшаго новыя опредѣленія расширенія воды въ этихъ границахъ температуры и получившаго въ среднемъ 136.3×10^{-6} изъ нѣсколькихъ независимыхъ другъ отъ друга опредѣленій.

И. Шредеръ⁴⁾ опредѣлилъ въ 1885 году по предложенію Менделѣева плотности растворовъ $HgCl_2$ въ водѣ и спиртѣ. Даны интерполированныя цифры плотностей (вода при $+4^{\circ} = 1$) при 0, 10, 20 и 30° C съ 5-ю знаками для растворовъ, содержащихъ отъ 1.22 до 4.725 % $HgCl_2$. Не сказано, какимъ образомъ производились наблюденія.

Gerosa и Mai⁵⁾ (1887) публиковали работу надъ максимальной плотностію смѣсей изъ корреспондирующихъ растворовъ солей и проверили при этомъ ходъ измѣненія плотности воды вблизи ея температуры максимальной плотности, который найденъ соотвѣтствующимъ опредѣленіямъ Rossetti; $t_{d_{max}}$ опредѣлено = 4.09° C. Изъ растворовъ подвергались изслѣдованію водные растворы NaCl, KCl, NH_4Cl и смѣси ихъ.

1) M. W. J. Marek; Travaux et mémoires du Bureau international des poids et mesures, tome 3 (1884), D. 81 и Wiedemanns Ann. 44 (1891), p. 171.

2) Filippo Bonetti; рефератъ: Beiblätter zu Wiedemanns Ann. 8 (1884), p. 805; оригиналь въ Atti della R. Acc. dei Lincei (3) 8 (1884), p. 323.

3) A. Naccari; рефератъ: Beiblätter zu Wiedemanns Ann. 10 (1886), p. 13; оригиналь въ Atti della R. Acc. delle sc. di Torino 20 (1885).

4) И. Шредеръ; Журн. Русск. Ф. Х. Общ. 1895, сентябрь, протоколь.

5) G. G. Gerosa e E. Mai; рефератъ въ Beiblätter zu Wiedemanns Ann. 12 (1888), p. 314; оригиналь: Acc. dei Lincei (4-a) 4 (1887) p. 134.

Удѣльные вѣса водныхъ растворовъ BeCl_2 и BeSO_4 были изслѣдованы между 0° и 22°C В. А. Бурдаковымъ¹⁾ (1887) въ лабораторіи Менделѣева посредствомъ гидростатическаго взвѣшиванія. Интерполяціей получены и даны удѣльные вѣса при 0 , 10 и 20°C (вода при $+4^\circ = 1$).

Плотность и расширеніе водныхъ растворовъ CaCl_2 , Na_2CO_3 и MgCl_2 служили предметомъ тщательныхъ наблюденій W. Bremer'a²⁾. Въ отчетѣ, опубликованномъ въ 1888 году¹⁾, Bremer занимается растворами CaCl_2 и Na_2CO_3 , опредѣляя ихъ плотности и расширенія отчасти при помощи пикнометра, отчасти дилатометра въ крайнихъ предѣлахъ температуры отъ -6 до $+100 \text{C}$. Въ позднѣйшей работѣ (1901)³⁾ сообщаются такія-же наблюденія надъ растворами MgCl_2 между тѣми-же температурами, произведенныя дилатометромъ. Въ таблицахъ даны съ 5-ью знаками плотности, отнесенныя къ водѣ при соответствующей раствору температурѣ.

Опредѣленія плотностей морской и дистиллированной воды* даны С. О. Макаровымъ⁴⁾.

Новѣйшія весьма точныя опредѣленія тепловаго расширенія воды опубликованы К. Scheel'емъ⁵⁾*, Thiesen⁶⁾*, P. Chappuis⁷⁾* и W. Kreitling'омъ⁸⁾*. Послѣдній авторъ изслѣдовалъ кромѣ того еще тепловое расширеніе абсолютнаго алкоголя и смѣсей его съ водой. Дана таблица плотностей растворовъ алкоголя въ водѣ (отъ 0 до 100% алкоголя) между 0 и 35°C . для каждаго пятаго градуса съ 5-ью знаками, при чемъ плотность воды при $+15^\circ$ принята за единицу.

De Sorpet публиковалъ въ теченіи времени отъ 1892 до 1903 года свои тщательныя, произведенныя по усовершенствованному Норе и Exner'омъ методу Rumford'a опредѣленія температуры максимальной плотности воды и различныхъ водныхъ растворовъ, а именно: растворовъ спирта въ водѣ⁹⁾, чистой воды и водныхъ

1) См. Д. Менделѣевъ; Изслѣдованіе водныхъ растворовъ по удѣльному вѣсу, стр. 388 и 454. С.-Петербургъ 1887.

2) G. J. W. Bremer; Solutions salines. Leur densité et dilatation par le chaleur; Recueil des trav. chim. des Pays-Bas 7 (1888), p. 268. Подробная выдержка самого автора въ Zeitschrift f. physikal. Chemie 3 (1889), p. 423.

3) La densité et la dilatation par le chaleur des solutions de chlorure de magnesium; Archives Néerlandaises des sc. exactes et natur., série II, t. 6 (1901), p. 455, et Recueil des trav. chim. des Pays-Bas 21 (1902), p. 59.

4) С. О. Макаровъ; Объ измѣненіи удѣльнаго вѣса морской воды; Журн. Русск. Ф. Х. Общ. 23 (1891), II, стр. 30.

5) Karl Scheel; Ausdehnung des Wassers mit der Temperatur; Wiedemanns Ann. 47 (1892), p. 440.

6) Thiesen; Rapport de la conférence générale des poids et mesures, Sept. 1889, p. 111.

7) P. Chappuis; Procès Verbaux des séances de 1892 du Comité international des poids et mesures, p. 139 и Wiedemanns Ann. 63 (1897), p. 202.

8) W. Kreitling; Die Ausdehnung des Wassers, des absoluten Alkohols und der Mischungen beider; Dissertation, Erlangen 1892; рефератъ въ Beiblätter zu Wiedemanns Ann. 18 (1894), p. 58.

9) Comptes rendus 115 (1892), p. 652.

растворовъ сахара ¹⁾, растворовъ BaCl_2 ²⁾, хлористыхъ K , Na , Li и Rb ³⁾, NH_4Cl , LiBr и LiJ ⁴⁾, бромистыхъ и иодистыхъ K , Na , Rb и NH_4 ⁵⁾, бромистыхъ и иодистыхъ Ba и Ca и CaCl_2 ⁶⁾. Температуры даны по водородному термометру $t_{d_{\max}}$ для воды найдено = 3.982° .

Въ своей классической работѣ надъ сжимаемостію и тепловымъ расширеніемъ газовъ и жидкостей при давленіяхъ отъ 1 до 3000 атмосферъ Amagat ⁷⁾ (1893) изслѣдовалъ кромѣ нѣсколькихъ органическихъ жидкостей также и воду.*

Температурой максимальной плотности воды и нѣсколькихъ растворовъ солей занимается сообщеніе S. Lussana и G. Bozzola ⁸⁾ въ 1894 году. $t_{d_{\max}}$ для воды найдено = 4.15°C . Относительно растворовъ авторы заключаютъ, что $t_{d_{\max}}$ понижается по мѣрѣ увеличенія количества растворенной соли, а при послѣдовательномъ раствореніи двухъ солей дѣйствіе обѣихъ солей на пониженіе $t_{d_{\max}}$ равняется суммѣ дѣйствій каждой отдѣльно.

S. de Lannoy ⁹⁾ сообщилъ въ 1895 году свои произведенныя dilatометромъ изслѣдованія теплого расширенія водныхъ растворовъ NH_4NO_3 , K_3FeCy_6 , KBr , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ въ крайнихъ предѣлахъ температуры отъ 0 до $+86^\circ \text{C}$. Чтобы имѣть возможность судить о достигнутой точности, авторъ опредѣлилъ также и расширеніе воды и сравнилъ полученные объемы съ данными Rossetti; разности достигаютъ 9 единицъ пятаго знака, разности въ 5 и больше единицъ нерѣдки. Термометръ, раздѣленный на $1/10^\circ$, былъ калиброванъ и сравненъ съ газовымъ термометромъ. Примѣнявшаяся для нагреваній dilatометровъ водяная ванна обыкновеннаго устройства была для достиженія большой точности непригодна и авторъ производилъ отчетъ dilatометровъ, если въ теченіи $1/4$ часа бѣльшихъ колебаній температуры, какъ на 0.02° до 0.03° , не встрѣчалось. Принимая во вниманіе эти колебанія и медленное принятіе температуры жидкостію въ dilatометрѣ, нужно ожидать, при

1) Annales de chim. et phys. (VII) 3 (1894), p. 246 et 268; (VII) 28 (1903), p. 145—213.

2) Comptes rendus 125 (1897), p. 533.

3) ib. 128 (1899), p. 1559.

4) ib. 131 (1900), p. 178.

5) ib. 132 (1901), p. 1218.

6) De Coppet et W. Muller; ib. 134 (1902), p. 1208. Въ 1903 году W. Müller опубликовалъ въ Zeitschr. f. physikal. Chemie 43 (1903), p. 109 еще одну произведенную имъ въ лабораторіи de Coppet работу, содержащую опредѣленія $t_{d_{\max}}$ водныхъ растворовъ 11 органическихъ веществъ.

7) F. H. Amagat; Mémoires sur l'élasticité et la dilatation des fluides jusqu'aux très hautes pressions; Annales de chimie et de physique (VI) 29 (1893), p. 68—176 et 505—574.

8) S. Lussana e G. Bozzola; рефератъ въ Zeitschr. f. physikal. Chemie 16 (1895), p. 168; оригиналь: Il nuovo Cimento 35 (1894) p. 31.

9) S. de Lannoy; Experimentelle Untersuchungen über die thermische Ausdehnung von Salzlösungen; Zeitschr. f. physikal. Chemie 18 (1895), p. 443 (переводъ съ французскаго манускрипта).

температурахъ выше 50° значительныхъ отклоненій отъ истины въ 5-омъ знакѣ послѣ запятой, которымъ авторъ и ограничиваетъ свои данныя. Въ таблицахъ приведены какъ результаты измѣреній, такъ и результаты графической интерполяціи. Объемъ при 0° принять равнымъ единицѣ.

Съ цѣлью устранить ошибку, происходящую отъ неполнаго принятія жидкостію въ дилатометрѣ окружающей температуры, С. Forch¹⁾ (1895) помѣстилъ въ сосудѣ дилатометра сосудѣ термометра и электро-магнитную мѣшалку и далъ цѣлый рядъ тщательныхъ наблюденій надъ тепловымъ расширеніемъ между 0 и 40° С водныхъ растворовъ HNO_3 , LiNO_3 , NH_4NO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , H_2SO_4 , Li_2SO_4 , KHSO_4 , K_2SO_4 , ZnSO_4 , CuSO_4 , H_3PO_4 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , KBr , KJ , NaOH , KOH и ZnCl_2 . Примѣнялась водяная ванна. Всѣ необходимыя поправки для термометра и дилатометра авторъ принялъ во вниманіе и даетъ температуры по газовому термометру. Сообщивъ результаты измѣреній, Forch приводитъ таблицы объемовъ для каждаго 5-аго градуса съ 6-ю знаками (при $0^{\circ} = 1$), полученныхъ графической интерполяціей. Какихъ-либо общихъ законностей, связывающихъ тепловое расширеніе растворовъ съ другими свойствами ихъ, автору найти не удалось.

По инициативѣ профессора Г. Г. Таммана были произведены въ нашей лабораторіи дилатометрическимъ способомъ изслѣдованія теплового расширенія водныхъ растворовъ солей между 0 и 30° С. R. Hasselbladt'омъ и W. Lerche, и между 110 и 150° С. K. Zepernick'омъ, опубликованные Г. Г. Тамманомъ въ 1895 году. R. H. изслѣдовалъ растворы KJ , NH_3 , KOH и NaOH , а W. L. растворы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, BaCl_2 и MgSO_4 . Всѣ объемы отнесены къ 1 при 0° и даны съ 5 знаками.²⁾ K. Z. опредѣлилъ, работая съ паровымъ термостатомъ, расширеніе воды и водныхъ растворовъ NaCl , KCl , HCl , H_2SO_4 , NaOH , Na_2SO_4 , N_2CO_3 и CaCl_2 ³⁾. Въ виду значительности неизбѣжныхъ погрѣшностей, связанныхъ съ наблюденіями при температурахъ выше 100° , объемы даются съ 4 знаками (при $0^{\circ} = 1$). Въ предѣлахъ ошибокъ эти послѣднія опредѣленія подтверждаютъ высказанный Г. Г. Тамманомъ уже прежде постулатъ, что изобары растворовъ, отнесенныя къ 1 при 0° , должны пересѣкаться между собой при температурахъ между 120 и 130° .

Увеличеніе объема воды при нагрѣваніи отъ 0 до 100° было опредѣлено въ Physikalisch-Technische Reichsanstalt въ Шарлоттенбургѣ тремя наблюдателями, M. Thiesen, K. Scheel, и L. Sell⁴⁾, въ 1895 году равнымъ 0.043272 . Вода, помѣщенная въ дилатометрѣ, нагрѣвалась до 100° и затѣмъ взвѣшиваніемъ опредѣлялось количество ртути, вошедшей въ дилатометрѣ при охлажденіи его до 0° .

1) Carl Forch; Experimentaluntersuchungen über die Wärmeausdehnung wässriger Lösungen; Wiedemanns Ann. 55 (1895), p. 100.

2) Результаты помѣщены въ работѣ: G. Tammann; Über die Abhängigkeit der Volumina von Lösungen vom Druck; Zeitschr. f. physikal. Chemie 17 (1895), p. 630.

3) K. Zepernick und G. Tammann; Über die Volumina einiger wässriger Salzlösungen zwischen 100 und 150° ; Zeitschr. f. physikal. Chemie 16 (1895), p. 659.

4) Выдержка изъ „Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt“ 2 (1895), p. 73, помѣщена въ Zeitschr. für Instrumentenkunde 16 (1896), p. 49.

Pettinelli и Marolli ¹⁾ (1896) опредѣлили посредствомъ дилатометра температуру наибольшей плотности воды (4.08° С.) и водныхъ растворовъ метилового и этилового спирта и уксусной кислоты.

Измѣренія теплового расширенія воды съ точностію, не достигнутой до сихъ поръ ни однимъ наблюдателемъ, сообщены были въ 1897 и 1901 году М. Thiesen, К. Scheel и Н. Diesselhorst-омъ ²⁾ *.

Относящаяся наконецъ къ 1900 году работа Plato, Domke и Harting-a ³⁾ содержитъ, кромѣ наблюденій надъ расширеніемъ воды*, опредѣленія плотностей водныхъ растворовъ тростниковаго сахара, заключавшихъ 1, 10, 20 и т. д. до 70 % сахара, между 0 и 60° . Авторы работали путемъ гидростатическаго взвѣшивания полаго, отяжеленнаго ртутью и запаяннаго стекляннаго сосудика, устраняя образомъ наблюденій въ сколько-нибудь значительные источники погрѣшностей. Термостатомъ служила водяная ванна большихъ размѣровъ (35 литровъ), температура въ которой держалась однако только до 0.1° постоянной ⁴⁾. Термометръ Füss'a (Einschluss thermometer) изъ Йенскаго стекла (Jenaer Glas 16^{III}) съ дѣленіями на 0.1° былъ сличенъ съ газовымъ термометромъ. Въ таблицахъ даны съ пятью десятичными знаками, кромѣ наблюденныхъ, полученные интерполяціей по уравненію 3-ей степени плотности, отнесенныя къ водѣ при 15° , для каждаго процента и градуса въ показанныхъ предѣлахъ концентраціи и температуры.

Обзоръ результатовъ опредѣленій теплового расширенія воды.

Для обсужденія вопроса, насколько это весьма не малое количество затраченнаго въ теченіи болѣе столѣтія труда и остроумія ознакомило насъ съ тепловымъ расширеніемъ воды и ея растворовъ, сравнимъ и рассмотримъ результаты, достигнутые различными наблюдателями.

Что касается сначала воды, то въ статьѣ „О тепловомъ расширеніи воды“ ⁵⁾ я уже сопоставилъ результаты наблюденій, произведенныхъ въ предѣлахъ температуры отъ 0 до 80° , выпустивъ при этомъ однако наблюденія древнѣйшихъ изслѣдователей до Bischof'a (1810); послѣднее было сдѣлано потому, что числовыя данныя этихъ наблюдателей очень ошибочны и носятъ болѣе характеръ качественныхъ изслѣдованій, чѣмъ измѣреній. Уже

1) P. Pettinelli e B. Marolli; рефератъ въ Beiblätter zu Wiedemanns Ann. 2 (1897), p. 182; оригиналъ: Riv. scient. indust. 28 (1896), p. 64.

2) M. Thiesen, K. Scheel und H. Diesselhorst; Über eine absolute Bestimmung der Ausdehnung des Wassers; Wiedemanns Ann. 60 (1897), p. 340 и Wiss. Abhandlungen der Phys.-Techn. Reichsanstalt 3 (1900). Рефератъ: Beiblätter zu Wiedem. Ann. 25 (1901), p. 13.

3) F. Plato, J. Domke und H. Harting; Die Dichte, Ausdehnung und Kapillarität von Lösungen reinen Rohrzuckers in Wasser; Wiss. Abhandlungen d. K. Normal-Aichungs-Kommission, Heft II (1900). J. Springer, Berlin.

4) См. объ этомъ въ моей статьѣ „О тепловомъ расширеніи воды“; Труды Общ. Естествоиспыт. при Юрьевскомъ университет. XI (1902), стр. 9.

5) Труды Общ. Естествоиспыт. при Юрьевскомъ Универ. XI (1902).

неимѣніе хорошихъ и главнымъ образомъ сравнимыхъ въ своихъ показаніяхъ термометровъ обусловливало очень значительное разногласіе въ опредѣленіяхъ температуры, кромѣ того часть этихъ изслѣдователей или упустила изъ виду, или же пренебрегала расширеніемъ стекла своихъ приборовъ, опредѣляя его въ крайнемъ случаѣ на стеклѣ иного происхожденія, чѣмъ то, изъ котораго были сдѣланы употреблявшіеся приборы, или пользуясь такими опредѣленіями другихъ авторовъ¹⁾. Въ упомянутомъ обзорѣ результатовъ измѣреній было показано, что объемы воды въ предѣлахъ температуры отъ 0 до 30° намъ теперь извѣстны съ погрѣшностію не выше 2 или 3 единицъ шестого знака послѣ занятой; отъ 30 до 40° погрѣшности уже больше раза въ два, а отъ 40 до 80° онѣ составляютъ 2 или 3 единицы пятого десятичнаго знака. Наконецъ отъ 80 до 100° эти погрѣшности, полагаю, не меньше одной десятитысячной.

Здѣсь надлежитъ рассмотреть еще измѣренія теплого расширения воды ниже 0 и выше 100° и опредѣленія температуры максимальной плотности воды.

Таблица № I содержитъ сводъ объемовъ воды при температурахъ ниже ея точки замерзанія, результаты систематическихъ изслѣдованій Despretz, Pierre

Таблица № I.

Объемъ при 0° принять = 1. Давленіе = 1 атм.

Температура Cels.	Объемы Despretz ²⁾ Мет. Rumford 1839.	Δ Weidner- Despretz.	Объемы Pierre ³⁾ Дилатом. 1845.	Δ Weidner- Pierre.	Объемы Weidner ⁴⁾ Дилатом. 1866.
— 1	1.0000869	— 13.9	1.0000962	— 23.2	1.000073
— 2	1.0001808	— 15.8	1.0001989	— 33.9	1.000165
— 3	1.0002953	— 17.3	1.0003117	— 33.7	1.000278
— 4	1.0004349	— 22.9	1.0004382	— 26.2	1.000412
— 5	1.0005717	+ 1.3	1.0005819	— 8.9	1.000573
— 6	1.0007914	— 35.4	1.0007465	+ 9.5	1.000756
— 7	1.0010084	— 41.4	1.0009355	+ 31.5	1.000967
— 8	1.0012463	— 37.3	1.0011526	+ 56.4	1.001209
— 9	1.0015040	— 28.0	1.0014013	+ 74.7	1.001476
— 10			1.0016851	+ 81.9	1.001767
— 11			1.0020070		
— 12			1.0023729		
— 13			1.0027839		
— 14			1.0032446		
— 15			1.0037584		

1) Bischof также еще не самъ опредѣлилъ расширение стекла, а воспользовался среднимъ коэфф. изъ опредѣленій другихъ авторовъ; см. Gilberts Ann. 35 (1810), p. 318.

2) Annales de chim. et phys. 70 (1889), p. 24.

3) ib. (III) 15 (1845), p. 351.

4) Poggendorffs Ann. 129 (1866), p. 305—308.

и Weidner'a. Данные Despretz, отнесенные къ 1 при $+4^{\circ}\text{C}$, были перечислены на 1 при 0° ; объемы Pierre'a даны такъ, какъ они подсчитаны для цѣлыхъ градусовъ Frankenheim'омъ,¹⁾ такъ какъ Pierre опубликовалъ свои объемы только при тѣхъ температурахъ, при которыхъ онъ ихъ наблюдалъ; наконецъ помещенные въ таблицѣ объемы Weidner'a представляютъ среднiя отнесенные къ 1 при 0° числа, взятые изъ данныхъ имъ четырехъ таблицъ объемовъ при одинаковыхъ температурахъ²⁾. Въ столбцахъ, обозначенныхъ Δ , даны отклоненiя значений Despretz и Pierre'a отъ значений Weidner'a въ единицахъ шестого знака послѣ запятой.

Объемы Pierre-a, какъ видно изъ таблицы № I, до -5° превышаютъ на 3 до 18 единицъ шестого знака объемы обоихъ другихъ авторовъ, далѣе же до -9° наибольшiе объемы у Despretz; при послѣдней температурѣ разница между Despretz и Pierre достигаетъ 103 единицъ 6-ого знака. Объемы Weidner-a до -4° включительно меньше объемовъ обоихъ другихъ, а начиная съ -5° они находятся въ серединѣ между ними, и разности достигаютъ 82 единицъ 6-ого знака. Какъ изъ этого видно, объемы воды отъ 0° до -10° извѣстны не ближе, какъ до единицы четвертаго знака послѣ запятой.

Температура максимальной плотности ($t_{d_{\max}}$) воды, опредѣленiя которой были произведены, какъ это видно изъ собранной литературы, очень многими изслѣдователями, колеблется по наблюдениямъ до Hällström-a, который далъ сводъ ихъ³⁾, въ крайнихъ предѣлахъ между $+1.76^{\circ}$ и $+4.44^{\circ}\text{C}$. Послѣ Hällström-a до настоящаго времени данныя различныхъ наблюдателей уже гораздо болѣе согласны между собой и показываютъ колебанiя въ предѣлахъ отъ $+3.75^{\circ}$ до $+4.15^{\circ}\text{C}$. Позднѣйшiя наиболѣе достовѣрныя наблюдения,

Scheel ⁴⁾	$t_{d_{\max}} = 3.960^{\circ}$	} по водородному термометру,
Kreitling ⁵⁾	" = 3.973 ⁰	
de Coppet ⁶⁾	" = 3.982 ⁰	
Thiesen-Scheel-Diesselhorst ⁷⁾ " = 3.98 ⁰		

даютъ въ среднемъ $t_{d_{\max}} = 3.97^{\circ}$.

Разсматривая наконецъ результаты опредѣленiй тепловаго расширенiя воды между 100 и 200° Sorby⁸⁾, Менделѣева⁹⁾, Waterston-a¹⁰⁾, Hirn-a¹¹⁾ и Zepernick-a¹²⁾,

1) Poggendorffs Ann. 162 (1852), p. 460

2) Значенiе для -4° въ первой таблицѣ Weidner'a я выпустилъ, такъ какъ оно по всей вѣроятности искажено опечаткой.

3) Poggendorffs Ann. 1 (1824), p. 148.

4) Wiedemanns Ann. 47 (1892), p. 440.

5) Beiblätter zu Wiedemanns Ann. 18 (1894), p. 59.

6) Annales de chim. et phys. (VII) 3 (1894), p. 246.

7) Beiblätter zu Wiedemanns Ann. 25 (1901), p. 13.

8) Philos. Mag. (4) 18 (1859), p. 86.

9) Liebigs Ann. 119 (1861), p. 10.

10) Philos. Mag. (4) 26 (1863), p. 127.

11) Annales de chim. et phys. (4) 10 (1867), p. 47.

12) K. Zepernick und G. Tammann; Zeitschr. f. physikal. Chemie 16 (1895), p. 659.

мы должны, чтобы сравнить ихъ между собою, отнести эти данныя объемовъ воды при различныхъ давленіяхъ къ одинаковому давленію одной атмосферы. Это связано однако съ затрудненіями за неимѣніемъ удовлетворительныхъ данныхъ объ измѣненіи коэффиціента сжатія воды (μ) съ температурой между 100 и 200°. Въ таблицѣ коэффиціентовъ сжатія воды, сообщенной Amagat¹⁾ и содержащей температуры 100 и 198°, не только не хватаетъ значенія μ для 198° и интервала давленія 1 до 100 атм., но и нѣтъ никакихъ данныхъ для температуръ промежуточныхъ между 100 и 198°. Д. И. Менделѣевъ²⁾ выразилъ измѣненіе μ съ температурой на основаніи опредѣленій этого коэффиціента между 0 и 100°, произведенныхъ Pagliani и Vicentini³⁾, параболой слѣдующаго вида:

$$\mu = 10^{-6} (50.49 - 0.348 t + 0.0026 t^2),$$

и примѣнилъ эту формулу для подчисленія μ для температуръ выше 100°. Но разъ эти данныя Pagliani и Vicentini оказались въ сравненіи съ опубликованными позднѣе данными Amagat (1893) явно низки, да и кромѣ того нѣтъ достаточнаго основанія предполагать, что зависимость μ отъ температуры выше 100° выразится той-же параболой, какъ ниже 100°, гдѣ вода, отличаясь отъ другихъ жидкостей, имѣетъ аномалію. Предварительное подчисленіе показало, что получающіеся объемы, будемъ ли мы подчислять поправку, принимая значенія μ по формулѣ Менделѣева или интерполируя ихъ прямолинейно изъ данныхъ Amagat, разнятся между собою въ нѣсколькихъ единицахъ пятаго знака, максимумъ въ единицѣ четвертаго знака при поправкѣ данныхъ Hirn-а на давленіе въ 15 атмосферъ, а, какъ сейчасъ увидимъ, разногласіе между данными различныхъ наблюдателей гораздо больше. Поэтому для перечисленія данныхъ Sorby, Waterston-а и Hirn-а на давленіе одной атмосферы я поступилъ слѣдующимъ образомъ: изъ таблицы Amagat для μ при различныхъ температурахъ и давленіяхъ⁴⁾ я экстраполировалъ значеніе μ для 198° и давленія 1—100 атмосферъ = 0.04837 и затѣмъ, прямолинейно интерполируя, подчислилъ значенія μ для промежуточныхъ температуръ:

t	= 100°	120°	140°	160°	180°	200°
μ (1 до 100 атм.)	= 0.04478	0.04551	0.04624	0.04698	0.04771	0.04844.

Hirn одинъ называетъ давленіе, подъ которымъ находилась вода при наблюденіяхъ, Sorby и Waterston-же не сообщаютъ температуры и давленія, при которыхъ они запаивали свои содержащія воду трубки; если принять эту температуру $t = 0^\circ$ и давленіе $p = 1$ атм., то расширеніе воздуха и упругость паровъ воды должны были вызвать въ запаиваемыхъ трубкахъ слѣдующія давленія:

t	= 100°	120°	140°	160°	180°	200° C.
p	= 2.3	3.4	5.1	7.7	11.6	17.1 атм.

1) Annales de chim. et phys. (6) 29 (1893), p. 548.

2) Журналъ Р. Ф. Х. Общ. 23 (1891), II, p. 191.

3) Journ. de Phys. (2) 30 (1883), p. 461.

4) I. c. p. 548.

Sorby даетъ слѣдующіе объемы ¹⁾, отнесенные къ 1 при 0°:

$$t = 100^0 \quad 125^0 \quad 150^0 \quad 175^0 \quad 200^0 \text{ С.}$$

$$v_t = 1.0430 \quad 1.0643 \quad 1.0897 \quad 1.1204 \quad 1.1566.$$

Графической интерполяціей въ большомъ масштабѣ мною были отсюда получены объемы при нижеприведенныхъ температурахъ и введены упомянутыя поправки на давленіе:

$$t = 100 \quad 120 \quad 140 \quad 160 \quad 180 \quad 200^0 \text{ С.}$$

$$p = 2.3 \quad 3.4 \quad 5.1 \quad 7.7 \quad 11.6 \quad 17.1 \text{ атм.}$$

$$v_{t,p} = 1.0430 \quad 1.0598 \quad 1.0789 \quad 1.1013 \quad 1.1270 \quad 1.1566$$

$$\mu (p-1) = 0.046 \quad 0.0313 \quad 0.0225 \quad 0.0347 \quad 0.0382 \quad 0.02136$$

$$v_{t,p=1} = 1.0431 \quad 1.0599 \quad 1.0791 \quad 1.1018 \quad 1.1278 \quad 1.1580$$

Данныя Waterston-a и Hirn-a, отнесенныя къ 1 при 4°, были перечислены на 1 при 0° и затѣмъ, какъ только что показано, введена поправка на давленіе, при чемъ для объемовъ Hirn-a $p = 15.1$ атм. Въ таблицѣ № II сопоставлены исправленные такимъ образомъ объемы Sorby, Waterston-a и Hirn-a, а также объемы Zepernick-Tammann-a и Менделѣва, изъ которыхъ, перечисленныхъ уже самими авторами на давленіе одной атмосферы, первые внесены безъ измѣненія, вторые послѣ графической интерполяціи для означенныхъ температуръ. Въ столбцахъ, обозначенныхъ Δ , даны отклоненія отъ объемовъ Hirn-a въ единицахъ четвертаго десятичнаго знака.

Таблица № II.

Объемы при 0° приняты = 1. Давленіе = 1 атм.

Температуры.	Объемы Sorby 1859.	Δ Hirn-Sorby.	Объемы Менделѣва 1861.	Δ Hirn-Менд.	Объемы Waterston'a 1863.	Δ Hirn-Waterst.	Объемы Zepernick-Tammann'a 1895.	Δ Hirn-Zep.	Объемы Hirn'a 1867.
100	1.0431	+ 6	1.0427	+10	1.0433	+ 4	—		1.0437
120	1.0599	+ 7	1.0614	— 8	1.0609	— 3	1.0606	0	1.0606
140	1.0799	+ 3	1.0819	—17	1.0814	—12	1.0802	0	1.0802
160	1.1018	+ 5	—		1.1050	—27	—		1.1023
180	1.1278	— 1	—		1.1316	—39	—		1.1277
200	1.1580	+20	—		1.1625	—25	—		1.1600

Наибольшаго довѣрія заслуживаютъ безъ сомнѣнія опредѣленія Hirn'a, производившаго свои наблюденія съ большой предосторожностію и тщательностію и получавшаго при четырехъ- и пятикратномъ повтореніи наблюденій вполне согласные результаты. Хотя Hirn даетъ полученные имъ объемы съ 5-ью десятичными знаками, я ограничилъ ихъ въ своей таблицѣ четырьмя знаками, потому что, какъ это показываетъ Менделѣвъ, уже здѣсь должны находиться значитель-

1) l. c. p. 86.

ныя погрѣшности. Менделѣевъ-же указываетъ¹⁾ и на то, что принятый Hirn'омъ средній коэффициентъ расширенія мѣди (для своего мѣднаго сосуда) низокъ, а это обстоятельство обуславливаетъ въ его объемахъ ошибку въ среднемъ около пяти десятитысячныхъ долей объема. Какъ видно изъ таблицы № II разногласіе, кромѣ двухъ объемовъ Zepernick-Tammann'a, вполнѣ совпадающихъ съ объемами Hirn'a, всего меньше между данными Sorby и Hirn'a; оно ограничивается единицами четвертаго знака, за исключеніемъ только объема при 200⁰, который однако у Hirn'a полученъ экстраполированіемъ и потому быть можетъ нѣсколько высокъ. Принимая во вниманіе вышесказанное и то, что эти объемы получены столь различнымъ образомъ (Sorby работалъ въ запаянныхъ стеклянныхъ трубкахъ, а Hirn съ вѣсовымъ термометромъ) нужно назвать согласіе результатовъ обоихъ авторовъ весьма удовлетворительнымъ. Сильно уклоняются отъ названныхъ объемы Менделѣева и Waterston'a. Менделѣевъ впрочемъ самъ называетъ свои результаты только предварительными. Waterston, производившій наблюденія даже до 320⁰, допустилъ повидимому погрѣшность, сильно увеличившую всѣ его объемы. Такимъ образомъ объемы воды между 100 и 200⁰ установлены не ближе какъ до тысячной доли объема или, относительно температуры, съ точностію до 1⁰.

Для болѣе легкаго обзора сопоставляю сдѣланные выводы о достигнутой до настоящаго времени точности въ установкѣ тепловаго расширенія воды:

Отъ —	10 ⁰	до	0 ⁰	объемы известны до	0.0з1
"	0 ⁰	" +	30 ⁰	"	" " 0.0з2 или 0.0з3
"	+ 30 ⁰	" +	40 ⁰	"	" " 0.0з4 " 0.0з6
"	+ 40 ⁰	" +	80 ⁰	"	" " 0.0з2 " 0.0з3
"	+ 80 ⁰	" +	100 ⁰	"	" " 0.0з1 (приблизительно)
"	+ 100 ⁰	" +	200 ⁰	"	" " 0.0з1.

Общаго закона, выражающаго зависимость объема воды отъ температуры, до сихъ поръ найдти не удалось, и теоретически выведенныя формулы, предложенныя de Neen²⁾, Авенариусомъ³⁾, Grimaldi⁴⁾, Heilborn⁵⁾, Jäger⁶⁾ и Rankine'омъ⁷⁾, только отчасти удовлетворяютъ наблюденіямъ. Бóльшая часть наблюдателей удовольствовалась поѣтому эмпирическими формулами вида

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3 \dots),$$

подчисляя постоянныя α , β , $\gamma \dots$ изъ своихъ наблюденій для всего разсматриваемаго интервала температуры, какъ это сдѣлали напр. для предѣловъ отъ 0 до 100⁰

1) Журналъ Р. Ф. Х. Общ. 23 (1891) II, стр. 192—193.

2) Beiblätter zu Wiedemanns Ann. 8 (1884), p. 809.

3) Журналъ Р. Ф. Х. Общ. 16, (1884) II, стр. 242 и 400.

4) Grimaldi; Sopra alcune equazioni della teoria dei liquidi. Modica 1887.

5) E. Heilborn; Zeitschr. f. physikal. Chemie 7 (1891), p. 367.

6) G. Jäger; Wien. Ber. 101, 2 Abteilung (1892), p. 920; Winkelmann, Physik II, 2 (1896), p. 105.

7) См. Хвольсонъ, Курсъ физики, III (1899), стр. 113.

Biot (для данныхъ de Luc'a) Muncke, Stampfer, Matthiessen, Rossetti, или-же выражая, для достиженія бѣльшаго приближенія формулы къ результатамъ наблюдений, части этого интервала температуры отдѣльными формулами того-же вида съ различными постоянными, такъ напр. Frankenheim¹⁾ для данныхъ Pierre'a, Kopp, Henrici.

Эмпирическія формулы иного вида были предложены Hagen'омъ и Менделѣвымъ. Формула Hagen'a²⁾ даетъ между 0 и 40⁰ объемы воды, уклоненія которыхъ отъ данныхъ Thiesen-Scheel-Diesselhorst'a быстро возрастаютъ съ температурой, достигая уже при 40⁰ единицы 4-аго знака, между тѣмъ какъ при 5 и 10⁰ уклоненія колеблются въ единицахъ шестого знака. Формула-же Менделѣва для воды,

$$S_t = 1 - \frac{(t-4)^2}{(A+t)(B-t)C},$$

гдѣ S_t обозначаетъ плотность при различныхъ температурахъ, t температуру, а A , B и C суть постоянныя, оказалась въ интервалѣ температуры отъ — 10 до 100⁰ удовлетворяющею наблюдениямъ,³⁾ произведеннымъ прежними наблюдателями до Rossetti включительно, а также и Макаровымъ, въ предѣлахъ того разногласія, которое существуетъ между этими данными³⁾; примѣнима она также для подчисленія объемовъ воды между 100 и 200⁰ съ тѣмъ приближеніемъ къ истинѣ, которое достигнуто пока здѣсь⁴⁾. Но послѣднія весьма точныя опредѣленія расширенія воды отъ 0 до 40⁰ Thiesen-Scheel-Diesselhorst'a, по которымъ Менделѣвъ вновь подчислилъ постоянныя своей формулы⁵⁾, показали однако, что получающаяся формула хорошо передаетъ наблюдения только въ этомъ интервалѣ, но экстраполировать по этой формулѣ невозможно. Для 100⁰ эта формула даетъ значеніе, уклоняющееся отъ средняго, выведеннаго Менделѣвымъ изъ данныхъ прежнихъ наблюдателей, а также отъ значенія Scheel'я (1892), уже въ третьемъ знакѣ послѣ запятой⁶⁾. Теоретически вывели формулу Менделѣва Д. П. Коноваловъ⁷⁾ и позднѣе R. Luther⁸⁾.

1) Poggendorffs Ann. 162 (1852), p. 451.

2) См. въ моей статьѣ „О тепловомъ расширеніи воды“; Труды Общ. Естествоиспыт. при Юрьевскомъ Универс. XI (1902) стр. 5.

3) Д. И. Менделѣвъ; Измѣненіе плотности воды при нагрѣваніи; Журналъ Р. Ф. Х. Общ. 23 (1891) II, стр. 183.

4) Менделѣвъ; I. с. p. 194.

5) Менделѣвъ; Журналъ Р. Ф. Х. Общ. 29 (1897), Временникъ часть 3, стр. 133. См. также 27 (1895), Временникъ часть 2, стр. 133.

6) I. с. Временникъ часть 3, стр. 135.

7) Журналъ Р. Ф. Х. Общ. 18 (1886) I, стр. 395.

8) Zeitschr. f. physikal. Chemie 12 (1893), p. 524.

Интерполяционное выражение для расширения воды между 30 и 80°.

Для наблюдений надъ расширеніемъ воды, опубликованныхъ мною въ 1902 году¹⁾, выводы изъ которыхъ были тогда сдѣланы графическимъ путемъ, я подчислилъ²⁾ интерполяционное выражение слѣдующаго вида :

$$v_t = 1 - 5.3255t + 0.761532t^2 - 0.02437217t^3 + 0.04164322t^4. \quad \text{См. стр. 162}$$

Въ таблицѣ № III сопоставлены исчисленные на основаніи этого уравненія объемы воды съ наблюденіями. Разности только въ шести случаяхъ немного больше единицы пятого десятичнаго знака, въ остальныхъ-же случаяхъ заключаются въ миллионныхъ доляхъ. Только въ двухъ случаяхъ, при 75.76° и 80.04°, эти разности достигаютъ выходящей изъ ряда величины 30 и 39 миллионныхъ;

Табл. № III.

Сводъ наблюденныхъ и вычисленныхъ по интерполяционному уравненію объемовъ воды. Температуры по воздушному термометру. — Давленіе = 1 атм.

t°	Объемы воды		Разность набл.- вычисл.	t°	Объемы воды		Разность набл.- вычисл.
	Наблюденіе	Вычисленіе			Наблюденіе	Вычисленіе	
0.00	1.000000	1.000000	0.0.00	59.40	1.016588	1.016588	00
30.00	1.004212	1.004209	+ 03	60.24	1.017024	1.017033	— 09
33.31	1.005263	1.005262	+ 01	60.52	1.017185	1.017182	+ 03
33.56	1.005338	1.005345	— 07	60.57	1.017210	1.017209	+ 01
34.01	1.005500	1.005497	+ 03	64.34	1.019266	1.019269	— 03
37.41	1.006700	1.006698	+ 02	64.90	1.019592	1.019583	+ 09
37.59	1.006763	1.006764	— 01	64.96	1.019629	1.019617	+ 12
39.12	1.007327	1.007338	— 11	64.98	1.019635	1.019628	+ 07
39.30	1.007411	1.007407	+ 04	65.08	1.019696	1.019684	+ 12
44.22	1.009389	1.009384	+ 05	69.44	1.022206	1.022203	+ 03
44.25	1.009400	1.009396	+ 04	69.50	1.022240	1.022239	+ 01
44.73	1.009588	1.009599	— 11	70.05	1.022568	1.022566	+ 02
44.84	1.009644	1.009646	— 02	71.54	1.023457	1.023461	— 04
49.92	1.011898	1.011900	— 02	71.87	1.023649	1.023661	— 12
49.96	1.011927	1.011919	+ 08	73.88	1.024899	1.024896	+ 03
50.08	{1.011980}	1.011974	+ 06	73.96	1.024947	1.024940	+ 07
	{1.011967}		— 07	75.22	1.025739	1.025735	+ 04
55.10	1.014371	1.014386	— 15	75.76	1.026046	1.026076	— 30
55.16	1.014402	1.014416	— 14	77.77	1.027366	1.027363	+ 03
55.44	1.014559	1.014556	+ 03	79.98	1.028802	1.028809	— 07
55.54	1.014607	1.014606	+ 01	80.04	1.028810	1.028849	— 39

1) О тепловомъ расширеніи воды между 30 и 80°; Труды Общ. Естествоиспыт. при Юрьевскомъ Универс. XI (1902), стр. 1—25.

2) С Б. Шарбе приношу благодарность за оказанную мнѣ при этихъ вычисленіяхъ любезную помощь.

соответствующие объемы получены, какъ уже было сказано въ прежней статьѣ 1), посредствомъ одного и того-же дилатометра, и возникновеніе такой погрѣшности здѣсь вызвано, нужно полагать, какой-нибудь случайностію. Выбрасывая поэтому эти два послѣднія наблюденія, мы получаемъ для средней погрѣшности единичнаго наблюденія круглымъ числомъ ± 0.057 , а алгебраическую сумму погрѣшностей $= + 0.052$.

Въ дальнѣйшей таблицѣ № IV даны исчисленные по этому уравненію объемы воды отъ 30 до 80° для каждаго градуса съ пятью десятичными знаками.

Табл. № IV.

Объемы воды для каждаго градуса отъ 30 до 80° по воздушному термометру.

Давленіе = 1 атм.

t	v	t	v	t	v
0.00	1.00000	49.00	1.01148	69.00	1.02194
30.00	1.00421	50	1194	70	2254
31	452	51	1240	71	2314
32	483	52	1288	72	2374
33	516	53	1336	73	2435
34	549	54	1384	74	2497
35	584	55	1434	75	2560
36	619	56	1484	76	2623
37	655	57	1534	77	2687
38	692	58	1586	78	2751
39	729	59	1638	79	2816
40	768	60	1691	80.00	2882
41	807	61	1744		
42	847	62	1798		
43	888	63	1853		
44	929	64	1908		
45	971	65	1964		
46	1.01014	66	2021		
47	1058	67	2078		
48	1103	68	2136		

Обзоръ результатовъ опредѣленій тепловаго расширенія водныхъ растворовъ

Знаніе предѣловъ точности, съ которой извѣстно въ настоящее время тепловое расширеніе воды, даетъ возможность обсудить, хотя только приближенно, тотъ-же вопросъ относительно водныхъ растворовъ, такъ какъ непосредственное сравненіе объемовъ различныхъ растворовъ, по причинѣ зависимости расширенія ихъ отъ концентраціи, невозможно. Хотя опредѣленія тепловаго расширенія

1) l. c. pag. 21.

производились на растворахъ по большей части по тѣмъ-же методамъ и отчасти тѣми-же наблюдателями, какъ и на водѣ, то однако наблюденій надъ расширеніемъ водныхъ растворовъ, произведенныхъ съ той-же максимальной точностію, какая была достигнута у воды при температурахъ отъ 0 до 30° Thiesen, Scheel, Kreiting, Chappnis и особенно Thiesen-Scheel-Diesselhorst'омъ¹⁾, мы до сихъ поръ не имѣемъ. По этой причинѣ существующія опредѣленія теплого расширения водныхъ растворовъ между 0 и 30° нельзя признать столь-же точными, какъ мы это видѣли у воды; опредѣленія на растворахъ здѣсь не точнѣ единицы пятого десятичнаго знака. Къ этому заключенію нужно придти, принявъ во вниманіе тѣ отклоненія, которыя показываетъ часть только что упомянутыхъ лучшихъ опредѣленій расширения воды; отклоненія эти достигаютъ 5, 6 и даже 8 единицъ шестого знака. Въ подтвержденіе сказаннаго привожу еще сообщеніе Marignac'a, который при повторныхъ тщательныхъ опредѣленіяхъ расширения растворовъ отъ 0 до 35°, при чемъ термостатомъ служила водяная ванна, получалъ отклоненія, достигавшія двухъ единицъ пятого знака.

Съ повышеніемъ температуры выше 30 или 40° трудности держать температуру постоянной въ водяныхъ ваннахъ, съ которыми работали наблюдатели, быстро возрастаютъ. Погрѣшность въ установкѣ и равновѣсіи температуры между термометромъ и дилатометромъ или пикнометромъ при температурахъ выше 40° нужно принять, при примѣненіи водяныхъ ваннъ, въ самомъ благопріятномъ случаѣ не менѣе 0.05^{0 2)}, а вблизи 100° эта погрѣшность безъ сомнѣнія еще больше. Разность температуры въ 0.05° отвѣчаетъ разности въ объемахъ растворовъ отъ 40 до 100° въ круглыхъ числахъ 0.042 до 0.043. На основаніи этого данныя объемовъ водныхъ растворовъ до 100° Karsten'a, Kremers'a и Gerlach'a³⁾, которые измѣряли температуру только до 0.1°, не могутъ быть точнѣ единицы четвертаго знака послѣ запятой, и только за болѣе новыми опредѣленіями de Heen'a (отъ 10 до 75°), Bremer'a (отъ —6 до +100°), Lannoy (отъ 0 до 86°) и Plato-Domke-Harting'a (отъ 0 до 60°; гидростат. взвѣшивание), такъ какъ эти авторы весьма тщательно слѣдили за установкой температуры въ водяныхъ ваннахъ, можно признать колебаніе погрѣшностей въ пятомъ знакѣ. У Plato-Domke-Harting'a таковыя погрѣшности непосредственно видны въ данныхъ объемахъ воды, гдѣ

1) См. въ моей статьѣ „О тепловомъ расширеніи воды“; Труды Общ. Естествоиспыт. при Юрьевскомъ Универс. XI (1902), стр. 11—12.

2) Д. И. Менделѣевъ даетъ этотъ предѣлъ уже для температуръ отъ 10—30° какъ высшій (0 соединеніи спирта съ водой). S. de Lannoy полагаетъ имѣть возможность при своихъ изслѣдованіяхъ до 86° ручаться за принятіе температуры дилатометромъ до 0.03°; но онъ въ то-же время говоритъ, что отчеты своихъ дилатометровъ онъ дѣлалъ, когда въ теченіи $\frac{1}{4}$ часа не замѣчалось болѣшихъ колебаній температуры какъ на 0.02° или 0.03°.

3) Gerlach самъ даетъ свои объемы только съ 4-мя знаками, Karsten съ 6-ю, Kremers съ 5-ю знаками.

онѣ составляютъ 5 до 9 единицъ пятаго знака¹⁾. Болѣе точными (съ погрѣшностями около 3 единицъ пятаго знака) должно признать дилатометрическія-же наблюденія W. W. I. Nicol'я (отъ 45 до 80°, кромѣ того наблюденія при 20°), работавшаго съ паровымъ термостатомъ особаго устройства и тѣмъ имѣвшаго возможность держать температуру съ достаточной продолжительностію постоянной.

Выше 100° наблюденія на растворахъ произведены тѣми-же изслѣдователями, которые опредѣляли при этихъ температурахъ и расширеніи воды, Sorby и Zerpnick, а потому сказанное уже относительно воды примѣнимо и здѣсь: погрѣшности въ объемахъ не менѣе единицы третьяго знака.

Наконецъ и достигнутая точность опредѣленій теплого расширенія растворовъ ниже 0° а также ихъ температуры максимальной плотности та-же, что и для воды. Наблюденія производились отчасти тѣми-же изслѣдователями (Despretz, de Coppet).

Изслѣдованія теплого расширенія водныхъ растворовъ повели къ установкѣ слѣдующихъ закономерностей:

Отмѣченное уже Bischof'омъ явленіе, что водные растворы поваренной соли расширяются равномернѣе чѣмъ вода, и что эта равномерность тѣмъ больше, чѣмъ крѣпче растворъ, подтверждается послѣдующими изслѣдователями Karsten, W. Schmidt, Gerlach, Bender, Менделѣевъ, Bremer, Plato-Domke-Harting, которые обобщаютъ это правило, распространяя его на всѣ водные растворы при нагреваніи ихъ до 100°. Но что и выше 100° это правило удерживаетъ силу, показываютъ Sorby и Менделѣевъ. Другими словами кривыя, изображающія зависимость объемовъ различныхъ растворовъ отъ температуры, тѣмъ болѣе приближаются къ прямой линіи, чѣмъ больше концентрація растворовъ.

Gerlach заключаетъ изъ сравненія расширенія воды и твердыхъ солей, что дѣйствительное расширеніе водныхъ растворовъ солей всегда превышаетъ расширеніе, подчисленное изъ расширеній растворителя и растворенной соли²⁾. Присоединяю сюда положеніе Bender'a³⁾, что коэффициентъ расширенія смѣси растворовъ одной и той-же соли различныхъ концентрацій больше, чѣмъ арифметическое среднее изъ коэффициентовъ расширенія смѣшиваемыхъ растворовъ, и что разность между такимъ образомъ подчисленнымъ и наблюдаемымъ коэффициентами тѣмъ больше, чѣмъ больше различіе между концентраціями разсматриваемыхъ растворовъ.

Новую правильность для водныхъ растворовъ открылъ Kremers, но въ то-же время затемнилъ ее своимъ способомъ подчисленія результатовъ. Онъ подчислилъ объемы своихъ растворовъ при различныхъ температурахъ, полагая объемъ воды, находившейся въ нихъ, при всѣхъ температурахъ равнымъ 100⁴⁾. Полу-

1) См. въ моей статьѣ „О тепловомъ расширеніи воды“ стр. 12 и 24.

2) I. c. p. 113.

3) Wiedemanns Ann. 22 (1884) p. 179.

4) Pogg. Ann. 105 (1858), p. 381—382.

ченныя такимъ образомъ числа можно разсматривать какъ объемы, которые принимаютъ 100 единицъ воды, взятыя при различныхъ температурахъ, если растворять въ нихъ нѣкоторое одинаковое количество соли. Эти числа показываютъ ту особенность, что они съ повышеніемъ температуры сначала возрастаютъ и, достигнувъ максимума, затѣмъ уменьшаются, т. е. объемы растворовъ въ сравненіи съ объемами воды имѣютъ при нѣкоторой температурѣ максимумъ разности¹⁾. Авторъ затѣмъ указываетъ на то, что температуры этого максимума, различныя для различныхъ солей, мѣняются у растворовъ одной той-же соли незначительно, даже при очень большихъ измѣненіяхъ концентраціи (въ 4 и 5 разъ)²⁾. Полученныя имъ температуры для максимума разности нѣсколько не вѣрны по причинѣ ошибочности примѣненнаго образа подсчета³⁾. Указавъ затѣмъ еще на исключеніе изъ упомянутаго правила у растворовъ $MgCl_2$, $MgBr_2$, MgJ_2 , NaJ и KJ ⁴⁾, температура максимума разности которыхъ мѣняется съ концентраціей, Кемерсъ ближе въ разсмотрѣніе этого явленія не входитъ.

Гораздо позже (въ 1881 году) замѣтилъ это явленіе de Heen, не зная по видимому объ открытіи Кемерс'а. Вычитая объемы воды при различныхъ температурахъ изъ объемовъ растворовъ при соответствующихъ температурахъ, de Heen⁵⁾ получаетъ разности, которыя показываютъ максимумъ при нѣкоторыхъ опредѣленныхъ температурахъ, неодинаковыхъ для растворовъ различныхъ солей, и выводитъ изъ наблюденныхъ фактовъ слѣдующія два положенія⁶⁾: 1) Если раствореніе соли въ водѣ увеличиваетъ коэффициентъ расширенія, то это происходитъ только до нѣкоторой опредѣленной температуры, послѣ которой наступаетъ обратное явленіе; показавъ затѣмъ, что при температурахъ, соответствующихъ максимуму, коэффициенты расширенія воды и растворовъ становятся равными, 2) температуры, при которыхъ коэффициенты расширенія воды и растворовъ выравниваются, въ общемъ мало измѣняются съ концентраціей растворовъ, но сильно зависятъ отъ природы соли. Въ противоположность Кемерс'у растворъ $MgCl_2$ у de Heen-а не составляетъ исключенія изъ второго положенія, но исключеніемъ является растворъ $MgSO_4$ (не изслѣдованный Кемерс'омъ), при чемъ de Heen замѣчаетъ, что въ этомъ случаѣ температура равенства коэффициентовъ расширенія

1) Срществуя однако и исключенія; таковы растворы CdJ_2 и ZnJ_2 , для которыхъ эти числа до 100° постоянно увеличиваются.

2) Pogg. Ann. 111 (1860) p. 75—78.

3) Полагая объемъ воды при всѣхъ температурахъ равнымъ 100, авторъ получилъ числа не сводящіяся на одно и то-же количество раствора, а на количества его, стоящія въ отношеніи удѣльныхъ вѣсовъ воды (Ostwald, Lehrbuch der Allgemeinen Chemie I, p. 793, 2-te Auflage, Leipzig 1891).

4) Pogg. Ann. 111 p. 79.

5) P. de Heen; Mémoires couronnés et autres mém. publiés par l'acad. R. des sc. etc. de Belgique, collection in 8°, tome 31 (1881).

6) l. c. p. 46—48.

понижается съ повышеніемъ концентраціи раствора ¹⁾. Наконецъ de Heen подтверждаетъ правило Marignac'a ²⁾, сходное съ положеніемъ Bender-a и гласящее, что, если примѣшивать воду къ раствору, коэффициентъ расширенія новаго раствора выше средняго коэффициента обѣихъ смѣшанныхъ жидкостей.

Уже Gerlach'омъ было отмѣчено то явленіе, что пересѣченіе кривыхъ расширенія растворовъ съ кривой воды и между собой имѣетъ мѣсто для части изслѣдованныхъ имъ растворовъ (напр. LiCl, NH₄Cl, K₂CO₃) въ интервалѣ температуры отъ 0 до 100°, а для другихъ растворовъ кривыя расширенія проходятъ въ этомъ интервалѣ температуры все время выше кривой воды, не пересѣкаясь и между собой. Bremer, не упоминая о Gerlach'ѣ, болѣе точно устанавливаетъ относительно изслѣдованныхъ имъ растворовъ слѣдующее ³⁾: Если сравнивать расширеніе двухъ растворовъ различной концентраціи, взятыхъ съ одинаковымъ объемомъ при 0°, то оказывается, что болѣе крѣпкій растворъ расширяется въ началѣ сильнѣе; но разница въ расширеніи обѣихъ растворовъ уменьшается по мѣрѣ поднятія температуры и наконецъ начинаетъ преобладать расширеніе менѣе крѣпкаго раствора. Такимъ образомъ кривыя, выражающія расширеніе растворовъ CaCl₂, Na₂CO₃ и MgCl₂, отнесенныя къ 1 при 0°, пересѣкаются при нѣкоторой температурѣ выше 0°, т. е. объемы растворовъ снова приравняются. Эти температуры пересѣченія по Bremer'у для растворовъ различной концентраціи одной и той-же соли „приблизительно“ равны ⁴⁾. Въ среднемъ кривыя расширенія растворовъ CaCl₂ пересѣкаются при 92.0° ⁵⁾, растворовъ Na₂CO₃ при 124.3° ⁵⁾ и MgCl₂ при 55.7° ⁶⁾. Эти среднія температуры получены изъ слѣдующихъ чиселъ для растворовъ послѣдовательно возрастающей концентраціи:

Для CaCl ₂ ,	для Na ₂ CO ₃	и	для MgCl ₂
90.4°	127.8°		57.4°
91.1°	117.3°		53.5°
91.4°	127.7°		58.6°
87.4°			
96.0°	Среднее 124,3°		Среднее 55,7°
91.3°			
94.6°			
Среднее 92.0°			

1) Это замѣчаніе относительно температуры максимума въ подобныхъ случаяхъ сдѣлано было также и Kremers-омъ; Pogg. Ann. 111, p. 48.

2) Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle période, 39 (1870), p. 298—299 и Annales de chimie et de physique 4-ième série, 22 (1871), p. 415.

3) Zeitschr. f. physikal. Chemie 3 (1889), p. 423 и продолженіе въ Archives Néerlandaises des sc. exactes et nat., série II, t. VI (1901), p. 455.

4) Zeitschr. f. physikal. Chemie 3 (1889), p. 434 и 439.

5) ib. p. 440.

6) Archives Néerlandaises etc. II série, t. VI (1901), p. 468.

Описание приборовъ, образа наблюдений и подчислений.

Послѣ того какъ для измѣреній теплового расширения былъ избранъ дилатометръ, первой и весьма не легкой задачей, отъ успешнаго рѣшенія которой вполне зависѣла самая возможность опредѣлить тепловое расширение жидкостей съ точностію по крайней мѣрѣ до единицы пятого десятичнаго знака, было построение соответствующаго цѣли термостата. Рядъ предварительныхъ опытовъ показалъ, что нужно было достигнуть возможности держать температуру постоянной до 0.01° въ теченіи около получаса.

Термостатъ.

Въ своемъ окончательномъ видѣ построенный термостатъ изображенъ на рисункѣ I. Стекляная труба АВ, составляющая главную часть всего прибора и служащая для помѣщенія нагрѣваемыхъ предметовъ, имѣла слѣдующіе размѣры: длина 90 см., діаметръ 6 см., толщина стѣнокъ 1,5 мм. При В эта труба была сужена и спаяна съ трубкой ВС (діаметръ 1.5 см., толщина стѣнки 1 мм.); послѣдняя была въ свою очередь спаяна съ трубкой CD (діаметръ 1.2 см., стѣнка 1 мм.), направленной параллельно трубѣ АВ и суженной въ концѣ до трубки DE; эта трубка DE была вставлена посредствомъ каучуковой пробки въ сосудъ FGH; наконецъ трубка GH входила черезъ каучуковую пробку въ толстостѣнный мѣдный сосудъ К, вместимостію около литра; въ этотъ-же сосудъ вела, проходя черезъ второе сверленіе пробки, трубка LMN, впаянная у N въ стѣнку трубы АВ на высотѣ 10 см. надъ нижнимъ концемъ ея. Труба АВ была снабжена у А латунной оправой съ плоскимъ широкимъ кольцомъ ОР, отверстіе котораго закрывалось латунной-же шейбой QR, прижимавшейся къ кольцу ОР посредствомъ 8 винтовъ Т (на рисункѣ показаны только два). Между ОР и QR вкладывалось для достиженія непроницаемаго для воздуха затвора каучуковое кольцо S. Въ отверстіе въ срединѣ шейбы QR вставлена, какъ показано на рисункѣ, стеклянная трубка U съ краномъ, который для предотвращенія всасыванія воздуха въ выка-

чаный термостатъ погружался въ подходящій сосудъ со ртутью. Трубки лѣвой стороны этой замкнутой въ себѣ системы были снабжены двумя стеклянными-же холодильниками, часть CD холодильникомъ VW, а FG холодильникомъ X.

Пары жидкости, кипѣвшей въ сосудѣ K, поступали по трубкѣ LMN въ трубу AB; пройдя затѣмъ черезъ BC, сгущались въ CD и падали въ капляхъ отъ косо обрѣзаннаго конца E черезъ трубку GH обратно въ сосудъ K. Боковое отверстіе Y у трубки DE служило для устраненія образованія висящихъ въ DE столбиковъ жидкости. Нижняя часть трубы AB наполнялась черезъ трубку и кранъ U высасываніемъ воздуха изъ термостата той-же жидкостію, которая кипѣла въ K, до высоты N₁, такъ что часть жидкости, сгустившейся на стѣнкахъ трубы AB, стекала тотчасъ-же обратно въ K по трубкѣ NML.

Посредствомъ припаянной къ трубкѣ FGH боковой трубки Z весь приборъ сообщался сначала съ пустымъ баллономъ литровъ 10 вмѣстимостію, затѣмъ съ закрытымъ U-образнымъ ртутнымъ манометромъ и наконецъ съ водоструйнымъ насосомъ, не показанными на рисункѣ. Пустой баллонъ служилъ газовой пружиной, смягчавшей толчки, исходившіе отъ кипящей жидкости, на столько, что чувствительный термометръ въ AB уже обыкновенно не показывалъ колебаній температуры въ парахъ жидкости отъ этихъ толчковъ; безъ этого баллона наблюдались постоянныя колебанія въ 0.2 и болѣе градусовъ. Манометръ былъ сравненъ съ барометромъ. Водоструйный насосъ былъ снабженъ системой трехъ крановъ, дававшей возможность не только быстро высасывать и впускать въ термостатъ воздухъ, но и производить это постепенно, повышая или понижая тѣмъ температуру кипѣнія жидкости въ приборѣ на дробную часть 0.01°. Главнымъ краномъ, разобщавшимъ насосъ отъ всего прибора, служилъ кранъ Geissler'a (см. рис. III), залитый мною, вмѣсто ртути, полужидкой смѣсью вазелина и воска и въ этомъ видѣ закрывавшійся вполне плотно.

Малый холодильникъ X ниже трубки Z имѣлъ цѣлью сгущать пары, поступающіе конечно и въ трубку HG изъ сосуда K, и тѣмъ воспрепятствовать перегонкѣ въ баллонъ по трубкѣ Z. Охлаждающая вода проводилась сначала въ холодильникъ X и шла уже отсюда въ верхній холодильникъ.

Для изолировки нагрѣваемыхъ частей аппарата отъ тепловаго обмѣна съ окружающимъ воздухомъ сосудъ K былъ завернутъ въ азбестовый картонъ, трубка LMN въ войлокъ. а на трубу AB отъ B до N былъ надѣтъ широкій чехолъ изъ картона, снабженный во всю длину на двухъ противоположныхъ сторонахъ стеклянными окнами, такъ что изоляторомъ здѣсь служилъ слой воздуха; только нижняя часть этихъ оконъ, противъ того мѣста, гдѣ находился въ трубѣ AB сосудъ дилатометра, прикрывалась мѣдными пластинками для защиты сосуда дилатометра отъ дѣйствія тепловыхъ лучей, исходившихъ отъ освѣщающихъ лампочекъ, влияние которыхъ было замѣтно на установкѣ жидкости въ дилатометрѣ, но не было замѣтно на термометрѣ. Наконецъ еще и баллонъ, къ которому вела трубка Z, былъ тщательно изолированъ, потому что перемены температуры въ немъ сильно

влияли на давленіе во всемъ приборѣ; для этой цѣли онъ былъ помѣщенъ въ просторномъ ящикѣ, плотно закрытомъ и наполненномъ мелкими деревянными стружками.

Въ трубу АВ вводился, по снятіи шейбы QR, мѣдный штативъ, опиравшійся затѣмъ на эту шейбу, на которомъ подвѣшивались термометръ и дилатометры. Внизу этого штатива, въ части его помѣщавшейся въ пространствѣ N₁A, къ нему были придѣланы подвижно и параллельно шейбѣ QR двѣ тонкія круглыя мѣдныя пластинки, діаметръ которыхъ былъ только миллиметра на 2 меньше внутренняго діаметра трубы АВ; эти пластинки препятствовали смѣшиванію верхнихъ теплыхъ слоевъ жидкости въ пространствѣ N₁A съ ея нижними холодными слоями. Послѣднее было необходимо для защиты скрѣпленія стекла съ оправой ОР отъ чрезмѣрнаго нагрѣванія и дѣйствовало на столько удовлетворительно, что требовалось нѣсколькихъ часовъ, чтобы повисить замѣтно на ощупь температуру оправы выше комнатной.

Такъ какъ испарявшейся въ термостатѣ жидкостію служилъ спиртъ, то для скрѣпленія стекла съ оправой ОР и шейбой QR употребляющіяся для этой цѣли смолы были непримѣнимы, а способъ вжиганія въ стекло платины и осажденія на послѣдней гальваническимъ путемъ слоя мѣди представлялъ, въ виду значительныхъ размѣровъ трубы АВ, немалыя трудности; поэтому я соединилъ стекло съ оправой посредствомъ каучука. Устройство, которое было мною дано для этой цѣли оправѣ и латунной трубкѣ шейбы, видно изъ рисунка II, изображающаго все въ поперечномъ разрѣзѣ по діаметру. Рядомъ съ главнымъ вертикальнымъ кольцомъ β оправы была припаяна къ шейбѣ ея ОР вторая латунная кольцеобразная стѣнка α , такъ что получился кольцеобразный желобъ въ 6 мм. шириной и 1 см. глубиной; дно и внутреннія стѣнки этого желоба были покрыты смоченной густымъ каучуковымъ растворомъ каучуковой лентой и затѣмъ промежъ этой каучуковой набойки были вдавлены смазанныя тѣмъ-же растворомъ и поэтому скользкія стѣнки δ стеклянной трубы АВ. Оставшаяся выше каучука между β и δ щель была залита сургучемъ, служившимъ теперь только для укрѣпленія положенія стекла въ оправѣ, такъ какъ описанная каучуковая выкладка уже сама дала непронускающее воздуха соединеніе стекла съ латунной оправой. Стеклянная трубка была вставлена въ латунную трубку S (рис. II) шейбы QR подобнымъ же образомъ, какъ это ближе видно на рисункѣ.

Сосудъ К (см. рис. I) былъ до половины наполненъ грубо истолченнымъ стекломъ, которое содѣйствовало равномерному кипѣнію жидкости въ сосудѣ. Давленіе газа, питавашаго горѣлку подъ сосудомъ К, самодѣятельно регулировалось особымъ приборомъ, такъ какъ для сохраненія постоянства температуры до 0.01° необходимо было сохранять разъ принятый темпъ кипѣнія. Для того чтобы поднимающіеся горячіе газы отъ сосуда К не нагрѣвали трубы АВ, между сосудомъ и трубой АВ была помѣщена вертикальная азбестовая ширма. Горѣлка и сосудъ К были защищены картоннымъ футляромъ отъ постороннихъ теченій воздуха.

Что далѣе касается жидкости, которую я перегонялъ въ термостатѣ, то, послѣ тщетныхъ попытокъ въ этомъ направленіи съ водой и изобутиловымъ спиртомъ, я остановился на этиловомъ спиртѣ. Хотя первыя двѣ жидкости и дали бы возможность производить наблюденія до 100° , а примѣненіе этиловаго спирта ограничивало интервалъ 80 градусами, то однако вода, покрывая стѣнки трубы АВ термостата а также термометръ и дилатометръ, находившіеся въ термостатѣ, капельками ¹⁾, этимъ не допускала дѣлать отчеты; изобутиловый-же спиртъ, хотя и очищенный перегонкой, не давалъ постоянной температуры, послѣдняя напротивъ постоянно понижалась ²⁾. Этиловый спиртъ всѣхъ этихъ явленій не показывалъ.

Наблюденіями было наконецъ установлено, что температура въ трубѣ АВ термостата въ различныхъ разстояніяхъ отъ ея основанія была всюду одинакова.

Дилатометры.

Для опредѣленія расширенія растворовъ служило три дилатометра. Устройство дилатометровъ № 3 и № 3а изображено на рис. IV. Измѣрительная трубка DCBA имѣла между С и В расширеніе, которое служило для воспринятія жидкости при расширеніи ея отъ 0° до приблизительно 30° . Дѣленія на трубкѣ ниже и выше этого расширенія были нанесены въ миллиметрахъ (цифры отвѣчали сантиметрамъ) посредствомъ дѣлительной машины въ тонкомъ слоѣ воска и вытравлены затѣмъ плавиковою кислотой. Внизу сосуда S дилатометра была припаяна изогнутая какъ показано на рисункѣ капиллярная трубка EFG, служившая для наполненія дилатометра. Верхняя часть этой наполнительной трубки была, начиная съ F на одинаковой высотѣ съ В измѣрительной трубки, снабжена дѣленіями вверхъ до конца G.

У E находилась одна вытравленная черта: она служила для того, чтобы, въ случаѣ необходимости замѣнить наполнительную трубку EFG новой, имѣть возможность ограничить вторичныя опредѣленія емкостей только этой новой наполнительной трубкой.

Къ верхнему концу измѣрительной трубки былъ припаянъ сосудъ K, общавшійся съ капилляромъ измѣрительной трубки только черезъ U-образную трубку L, впаянную какъ показано на рисункѣ въ сосудъ K. Назначеніе этого устройства было слѣдующее: Такъ какъ дилатометры послѣ наполненія предъ введеніемъ въ термостатъ на обоихъ концахъ запаивались, то сосудъ K имѣлъ цѣлью,

1) Устроенный между прочимъ электро-магнитный вытиратель, усложняя весь приборъ, дѣйствовалъ однако ненадежно, такъ какъ не всегда удавалось вытереть одновременно стѣнку, термометръ и дилатометръ,

2) Это замѣчательное явленіе, которымъ я пока далѣе не занимался, не измѣнилось и тогда, когда воздухъ въ термостатѣ былъ замѣненъ CO_2 или N.

увеличивъ объемъ воздуха надъ расширявшейся жидкостію, уменьшить возрастаніе давленія въ дилатометрѣ отъ сжатія воздуха. Въ то-же время однако этотъ сосудъ обусловливалъ погрѣшности, допуская гораздо болѣе обильное испареніе жидкости, особенно при высокихъ температурахъ, чѣмъ если бы былъ запаянъ непосредственно капилляръ измѣрительной трубки. Чтобы затруднить по возможности это испареніе, была впаяна трубка L, въ которой помѣщалась капля ртути.

Третій дилатометръ № 2a отличался отъ изображеннаго на рис. IV тѣмъ, что измѣрительная трубка его была короче и поэтому въ верхней части ея были между дѣленіями сдѣланы два расширения α и β , какъ это показано на рис. V; кромѣ того начало дѣленій F (см. рис. IV) было расположено противъ середины сосуда S, что было менѣе удобно.

Избранныя для дилатометровъ трубки послѣ нанесенія дѣленій, устройства расширеній въ нихъ и сохраненія около 3 сутокъ по льду тщательно калибровались по методу Hällström'a¹⁾ затѣмъ припаивались всѣ остальные части и готовый дилатометръ сохранялся около недѣли во льду, пока помѣщенная въ сосудъ его ртуть не показывала больше повышенія мениска ртути въ измѣрительной трубкѣ, и слѣдовательно термическое послѣдствіе можно было считать прекратившимся. Послѣ этого производилось опредѣленіе емкостей дилатометровъ посредствомъ взвѣшиванія ртути; при этомъ только емкость сосуда S вмѣстѣ съ наполнительной трубкой EFG опредѣлялась при 0°, емкости-же измѣрительной трубки, а также и наполнительной трубки отъ E до F и отъ F до G²⁾ опредѣлялись при комнатной температурѣ и перечислялись затѣмъ на 0° при помощи средняго коэффиціента видимаго расширения ртути въ стеклѣ³⁾. Такимъ-же образомъ была опредѣлена и емкость сосуда K.

Всѣ взвѣшиванія производились посредствомъ исправленныхъ разновѣсокъ и дѣлалась поправка на пустоту.

Въ частности еще слѣдуетъ отмѣтить слѣдующее: Емкость сосудовъ S опредѣлялась посредствомъ двухъ независимыхъ другъ отъ друга взвѣшиваній ртути. Чистая и высушенная въ эксиккаторѣ надъ плавленнмъ хлористымъ кальціемъ ртуть всасывалась въ дилатометръ, тоже высушенный и нагрѣтый градусовъ до 60—70, дѣйствіемъ водоструйнаго насоса при сильномъ разрѣженіи воздуха⁴⁾ и защищалась при этомъ отъ паровъ воды изъ воздуха посредствомъ

1) Arthur von Oettingen; Über die Correction der Thermometer, insbesondere über Bessels Kalibrir-Methode. Dissertation, Dorpat 1865.

2) Снабженная дѣленіями часть наполнительной трубки FG не была калибрована.

3) По Regnault [см. Müller-Pouillet's Lehrb. d. Physik, II, 2 (Wärme), p. 78; Braunschweig 1898] этотъ коэфф. колеблется въ крайнихъ предѣлахъ отъ 0.0₃1535 до 0.0₃1625. По подсчету неувѣренность въ емкости всей измѣрительной трубки была бы въ этихъ крайнихъ случаяхъ не больше 0.08 одного дѣленія ея; поэтому былъ взятъ средній коэфф. 0.0₃157.

4) Сильное разрѣженіе воздуха надъ ртутью получалось легко во время всасыванія ея благодаря очень медленному протеканію ртути черезъ капиллярную наполнительную трубку.

трубокъ съ хлористымъ кальціемъ; такимъ образомъ ртуть прилегала къ стеклу безъ пузырьковъ воздуха съ чистой зеркальной поверхностію. Послѣ охлажденія dilatометра до 0° ртуть устанавливалась въ обѣихъ трубкахъ на желаемую высоту и дополнительная трубка запаивалась, такъ что здѣсь надъ ртутью оставалось весьма небольшое количество воздуха, и высота ртути могла быть отчитана на дѣленіяхъ этой трубки; трубка Т надъ сосудомъ К dilatометра плотно закрывалась каучуковой шляпкой и выжидалось уже описаннымъ образомъ прекращеніи термическаго послѣдствія въ стеклѣ; на это требовалось около 3-хъ сутокъ. Наконецъ ртуть съ тѣми-же предосторожностями высасывалась изъ dilatометра и взвѣшивалась¹⁾. Отчеты ртути въ dilatометрѣ производились посредствомъ трубы катетометра до 0.1 дѣленія и вводилась поправка на калибръ. При этихъ наблюденіяхъ dilatометръ погружался въ чистый смѣшанный съ дистиллированной водой ледъ²⁾ на столько, что ртуть въ измѣрительной трубкѣ выходила не больше одного дѣленія изъ льда; дополнительная трубка была такимъ-же образомъ окружена льдомъ. Верхняя трубка Т dilatометровъ держалась при этихъ наблюденіяхъ открытой, такъ что давленія внутри и внѣ dilatометра были одинаковы. Рядомъ съ dilatометромъ висѣлъ во льду контрольный термометръ. Предъ отчетами оба инструмента постукивались.

Полученные для одного и того-же сосуда dilatометра вѣса ртути отличались другъ отъ друга на 0.2 и 0.8 mgr. при вѣсѣ всей ртути около 168 и 135 гр.; только при произведенномъ впослѣдствіи повторномъ опредѣленіи емкости сосуда dilatометра № 3а, послѣ того какъ этотъ dilatометръ уже послужилъ для цѣлаго ряда измѣреній, получился вѣсъ ртути на 1.3 mgr. меньшій прежняго; въ результатѣ былъ взятъ средній вѣсъ ртути.

При опредѣленіи емкостей остальныхъ частей dilatометровъ, изслѣдуемое пространство наполнялось 5 или 10 разъ, смотря по величинѣ его, и взвѣшивалась сумма помѣстившейся въ немъ ртути; для контроля производилось кромѣ того еще и взвѣшиваніе нѣсколькихъ отдѣльныхъ наполненій. Отчеты дѣлались посредствомъ лупы съ нитью и вводилась поправка на калибръ. Примѣнялась конечно и здѣсь та-же сухая и чистая ртуть и наблюдалось за отсутствіемъ пузырьковъ воздуха. Вместимость сосудовъ К была опредѣлена только приблизительно посредствомъ единичнаго взвѣшиванія.

Изъ полученнаго описаннымъ образомъ вѣса ртути, наполнявшей главную часть АВ (см. рис. IV) измѣрительной трубки, былъ подсчитанъ вѣсъ ртути, соответствующій одному дѣленію при 0° (α_0), и въ этой единицѣ были выражены затѣмъ

1) Запааянный конецъ дополнительной трубки открывался какъ здѣсь, такъ и послѣ, спиливаніемъ кончика ея посредствомъ карборундоваго напильника; этимъ путемъ легко удавалось, отнимая минимумъ стекла, уничтожать каждый разъ не болѣе одного или двухъ дѣленій на концѣ дополнительной трубки.

2) О чистотѣ и температурѣ употреблявшагося льда см. стр. 48.

относительныя емкости всѣхъ остальныхъ частей дилатометра. Эти емкости употреблявшихся дилатометровъ были слѣдующія :

Дилатометръ № 2а. (см. рис. IV).

$\alpha_0 = 0.0239467$ гр. ртути = 0.042905 части сосуда отъ D до G.	
Сосудъ отъ D (10.0) до G (60.0) . . .	34408.5 α_0 (около 10 куб. см.)
D (10.0) до C (30.0), 20 дѣлений . . .	20.3 „
Расширеніе отъ C (30.0) до B (40.0) . . .	151.8 „
Расширеніе β , отъ 400.0 до 410.0 ¹⁾ . . .	72.5 „ (длина 10 мм.)
Расширеніе α , отъ 430.0 до 440.0 ¹⁾ . . .	129.0 „ (длина 12 мм.)
F (0.0) до G (60.0), 60 дѣлений . . .	16.2 „ (длина одного дѣленія 1.5 мм.)
K отъ 450	74380 α_0
Разстояніе D отъ середины сосуда S =	55 мм.
„ V „ „ „ „ =	110 мм.

Дилатометръ № 3 (см. рис. IV).

$\alpha_0 = 0.0243592$ гр. ртути = 0.042585 части сосуда отъ D до G.	
Сосудъ отъ D (0.0) до G (60.0) . . .	38676.0 α_0 (около 12 куб. см.)
D (0.0) до C (30.0), 30 дѣлений . . .	29.6 „
Расширеніе отъ C (30.0) до B (40.0) . . .	161.0 „
F (0.0) до G (60.0), 60 дѣлений . . .	15.3 „ (длина одного дѣленія 1.5 мм.)
K отъ 560	40786 α_0
Разстояніе D отъ середины сосуда S =	45 мм.
„ V „ „ „ „ „ =	106 мм.

Дилатометръ № 3а.

отличался отъ дилат. № 3 только тѣмъ, что его
сосудъ отъ D (0.0) до G (30.0) = 38666.5 α_0 и
F (0.0) до G (30.0), 30 дѣлений = 7.6 „
(α_0 какъ у № 3 = 0.0243592 гр. ртути и = 0.042586 части сосуда.)

Расширеніе дилатометровъ отъ давленія.

Какъ уже было упомянуто, дилатометры вводились въ термостатъ на обоихъ концахъ запаянными; это обстоятельство влекло за собой при повышеніи температуры увеличеніе давленія въ нихъ. Съ другой стороны, изъ термостата выкачивался болѣе или менѣе, смотря по желаемой температурѣ кипѣнія, воздухъ. Поэтому разность давленій внутри и внѣ дилатометра была зачастую значительна, превышая иногда, хотя и немного, одну атмосферу и нельзя было пре-

1) См. рис. V.

небредь ея. Для возможности введенія соотвѣтствующей поправки въ показанія дилатометровъ необходимо было опредѣлить для каждаго изъ нихъ величину расширенія подѣ дѣйствіемъ давленія. Эти опредѣленія были произведены посредствомъ прибора, изображеннаго на рисункѣ VI.

А — цилиндрической стекляннй сосудъ, къ которому вверху припаяна трубка b, соединенная въ свою очередь лигатурами съ оловянной трубкой F; къ боковой трубкѣ внизу сосуда А прикрѣплена лигатурами-же длинная резиновая, толстостѣнная и обшита матеріей трубка DE, другой конецъ которой скрѣпленъ такимъ-же образомъ со стекляннй трубкой у дна сосуда В; въ В, DE и А находится ртуть. С — деревяннй масштабъ съ дѣленіями на мм. Сосудъ В былъ подвѣшенъ на шнуркѣ, переброшенномъ черезъ роликъ, и могъ быть такимъ образомъ свободно опускаемъ и поднимаемъ.

Опыты производились съ дилатометрами, наполненными разъ водой а затѣмъ ртутью, при запаяннй наполнительной трубкѣ; температура была всегда 0°. Опустивъ сосудъ В и давши ртути при открытой трубкѣ F установиться на одинаковой высотѣ въ А и В, я соединялъ трубку F съ трубкой Т надъ сосудомъ К дилатометра (см. рис. IV), стоявшаго во льду. Затѣмъ, отчитавъ предварительно измѣрительную и наполнительную трубки, я повышалъ давленіе на 1.5 до 2.5 атмосферъ, поднимая соотвѣтственно сосудъ В, и выждавъ постоянства установки дилатометра, отмѣчалъ эту установку въ его обѣихъ трубкахъ, высоту столба ртути и температуру у масштаба. Эти операціи повторялись конечно нѣсколько разъ. Предъ отчетами дилатометры постукивались. На основаніи этихъ опытовъ были подчислены, за вычетомъ сжатія жидкости, расширенія дилатометровъ отъ внутренняго давленія; для удобства и они были выражены въ α_0 :

Для дилатометра № 2а давленіе въ 760 мм.

отвѣчало при опытѣ со ртутью	1.014 α_0 ,
„ „ съ водой	0.954 α_0 ; слѣдовательно
въ среднемъ 760 мм. давленія	= 0.98 α_0 .

Для дилатометровъ № 3 и 3а давленіе въ 760 мм.

отвѣчало при опытѣ со ртутью	1.279 α_0 ,
„ „ съ водой	1.263 α_0 ; слѣдовательно
въ среднемъ 760 мм. давленія	= 1.27 α_0 .

Эти значенія употреблялись при послѣдующихъ подчисленіяхъ для всѣхъ температуръ отъ 0 до 80°¹⁾.

1) По Amagat (Annales de chim. et phys. (VI) 22, p. 136) измѣненіе коэфф. сжатія стекла между 0 и 100° составляетъ 2.7 до 2.9‰ его величины при 0°; измѣненія коэфф. растяженія неизвѣстны, но, нужно полагать, мало отличаются отъ первыхъ въ этихъ предѣлахъ температуры. Величиной этихъ измѣненій можно было пренебречь.

Термометръ и опредѣленіе температуры.

Для измѣреній температуры я пользовался нормальнымъ ртутнымъ термометромъ (№ 532) Füss'a въ Берлинѣ. Этотъ термометръ былъ сдѣланъ изъ Іенскаго стекла 16^{III} и сравненъ съ газовымъ термометромъ въ Physikalisch-technische Reichsanstalt въ Шарлоттенбургѣ. Дѣленія шкалы термометра, простиравшейся отъ -2 до $+102^{\circ}$, были нанесены на пластинкѣ молочнаго стекла, укрѣпленной въ наружной трубкѣ термометра въ стеклянныхъ держалкахъ, къ которымъ шкала придавливалась посредствомъ стальной пружины, укрѣпленной между нижней держалкой и стеклянной шкалой; такимъ образомъ шкала при повышеніи температуры, расширяясь и сдавливая пружину, не изгибалась и въ то-же время удерживалась неподвижно въ своемъ положеніи. Градусъ былъ раздѣленъ на десятыя доли, а посредствомъ зрительной трубы можно было отчитывать сотыя градуса. Длина градуса (см. ниже) = 4.13 мм. Длина всего термометра = 558 мм.

Послѣ того какъ этотъ термометръ испыталъ при опытахъ съ термостатомъ многочисленныя нагрѣванія и охлажденія, онъ былъ подвергнутъ точной вывѣркѣ¹⁾. Калиброваніе было произведено опять по методу Hällström'a²⁾. Подчисленныя поправки на калибръ колебались только въ интервалѣ $20-35^{\circ}$ между $+0.15^{\circ}$ и $+0.16^{\circ}$, повышаясь отъ 0 до 20° постепенно и лишь немного быстрѣе пропорціональности отъ поправки 0.00° до указанной высоты, и понижаясь отъ 35 до 100° опять мало быстрѣе пропорціональности до 0.00° ; только между 65 и 75° побѣгъ кривой поправокъ былъ нарушенъ поднятіемъ отъ $+0.05^{\circ}$ при 65° до $+0.07^{\circ}$ при 70° и послѣдующимъ паденіемъ до $+0.04^{\circ}$ при 75° .

Опредѣленіе положенія нулевой точки было произведено слѣдующимъ образомъ: Термометръ, пролежавшій послѣ послѣдняго нагрѣванія до 80° въ теченіи 3 мѣсяцевъ при комнатной температурѣ, былъ опущенъ въ толченый и смѣшанный съ водой ледъ, при чемъ посредствомъ отвѣса наблюдалось за вертикальностію положенія его. Наблюденія въ теченіи четырехъ часовъ показали неизмѣнное положеніе нулевой точки у $+0.01^{\circ}$, и сдѣланное впоследствии повтореніе

1) Литература, которой я при этомъ пользовался, слѣдующая:

Guillaume; *Traité pratique de la thermométrie de précision*. Paris 1889.

J. Pernet, W. Jäger und E. Gumlich; *Zeitschr. f. Instrumentenkunde* 15 (1895), p. 2, 41, 81, 117.

A. Winkelmann; *Handbuch der Physik* II, 2 (1896), p. 13 u. 131

L. Pfaundler; *Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik und Meteorologie* II, 2 (1898), p. 6.

Wiebe; *Über die amtliche Prüfung von Thermometern*; *Zeitschr. f. analyt. Chemie* 30 (1891), p. 1.

K. Scheel; *Über die Benutzung der Quecksilberthermometer zu exacten Temperaturmessungen*; *Zeitschr. f. comprim. und flüssige Gase* 1 (1897) p. 97 und Beiblatt zur *Zeitschr. f. Instrumentenkunde* 1897, p. 91, 97, 105.

2) см. стр. 43 прим. 1).

опыта дало тотъ-же результатъ ¹⁾. Отчеты, какъ всегда, производились посредствомъ трубы катетометра, и термометръ предъ этимъ постукивался. Примѣнялся какъ здѣсь, такъ и при всѣхъ наблюденіяхъ при 0°, чистый рѣчной толченый (величиной прибл. въ орѣхъ) ледъ, хорошо промытый въ истолченомъ видѣ дистиллированной водой ²⁾. Приборъ для помѣщенія льда былъ составленъ по рисунку и указаніямъ Pernet, Jäger и Gumlich ³⁾ и состоялъ изъ двухъ вставленныхъ одинъ въ другой стеклянныхъ сосудовъ со стокомъ воды въ днѣ ихъ.

Для опредѣленія приниженія ртути въ термометрѣ отъ уменьшенія наружнаго давленія ⁴⁾, термометръ былъ помѣщенъ въ стеклянную запаянную на одномъ концѣ трубку; на днѣ трубки находилось столько ртути, что сосудъ термометра былъ какъ разъ прикрытъ ею; поверхъ ртути былъ налитъ глицеринъ, такъ что термометръ могъ быть вполне погруженъ въ эту жидкость; въ этомъ положеніи онъ удерживался пружинной спиралью, упиравшейся въ каучуковую пробку, которая плотно закрывала другой конецъ трубки. Пространство въ этой трубкѣ надъ слоемъ глицерина сообщалось посредствомъ припаянной боковой трубки съ закрытымъ ртутнымъ манометромъ и насосомъ. Трубка съ заключеннымъ въ ней термометромъ помѣщалась въ вертикальномъ положеніи въ жидкость съ постоянной температурой, производился отчетъ термометра и барометра, воздухъ изъ трубки выкачивался и, по наступленіи равновѣсія температуры, отчитывались термометръ и манометръ; впускался опять воздухъ и отчеты термометра и барометра повторялись и т. д. Наблюденія были произведены при 0°, 18° и 63°; вводились всѣ необходимыя поправки отчетовъ барометра и манометра, а также поправки на калибръ испытываемаго термометра. Такимъ образомъ было получено слѣдующее: При пониженіи давленія на термометръ, соответствующемъ 100 мм. ртути, показанія термометра принижались

при	0°	на 0.0115°	въ среднемъ изъ ряда 10-ти наблюденій
около	18°	" 0.0117°	" " " " 15-ти "
"	16°	" 0.0121°	" " " " 5-ти "

Для дальнѣйшихъ исчисленій было взято среднее этихъ трехъ данныхъ, округленное тремя знаками: 100 мм. = 0.012°.

Опредѣленіе давленія столба ртути въ термометрѣ на стѣнки сосуда, или такъ наз. внутренняго давленія въ термометрѣ, было произведено посредствомъ

1) Physikalisch-technische Reichsanstalt нашла при провѣркѣ этого термометра 6-ью годами раньше нулевую точку его безъ замѣтной погрѣшности („ohne merklichen Fehler“).

2) По изслѣдованіямъ Pernet, Jäger и Gumlich'a (Zeitschr. f. Instrumentenkunde 15 (1895), p. 119) очищенный такимъ образомъ рѣчной ледъ имѣетъ точку плавленія, лежащую не болѣе 0.002 долей градуса ниже точки плавленія льда, полученнаго изъ дистиллированной, свободной отъ воздуха воды.

3) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 15 (1895), p. 119. — Впослѣдствіи этотъ приборъ разбился и былъ замѣненъ другимъ, отличавшимся отъ этого только тѣмъ, что избытокъ воды удалялся посредствомъ сифоновъ.

4) См. Zeitschr. f. Instrumentenkunde 15 (1895), p. 83.

прибора изображеннаго на рис. VII. Термометръ N, нагрѣтый парами воды изъ баллона В до 100° , отчитывался посредствомъ зрительныхъ трубъ F₁ и F₂ попеременно въ вертикальномъ и горизонтальномъ положеніи. Т — отвѣсъ, L — уровень, k и k₁ — каучуковыя пробки, R — трубка для выхода пара изъ цилиндра А. Семь паръ наблюдений дали постоянную разность показаній термометра при вертикальномъ и горизонтальномъ положеніи его, равную 0.06° (поправка на калибръ = 0.00°). Разстояніе нулевой черты отъ середины сосуда термометра = 53 мм.; длина шкалы отъ 0.00 до 100.00° = 413.1 мм., слѣдовательно длина градуса = 4.131 мм. Такъ какъ термометръ при опытахъ въ вертикальномъ положеніи показывалъ 99.36° , то изъ длины столба ртути между 0 и 100° нужно вычесть $0.64 \times 4.13 = 2.6$ мм.: $413.1 - 2.6 = 410.5$ мм.; слѣдовательно высота столба ртути надъ серединой сосуда термометра = $53 + 410.5 = 463.5$ мм. при средней температурѣ ртути въ 80° ($\frac{3}{4}$ ртутнаго столба имѣли температуру 99.4° , а $\frac{1}{4}$, выходящая изъ цилиндра А, 20°); отсюда длина этого столба ртути при 0° равна круглымъ числомъ 457 мм. Изъ этихъ данныхъ вытекаетъ, что давленіе столба ртути въ термометрѣ длиною въ 100 мм. принижаетъ показанія термометра на 0.0131° . Для введенія относящихся сюда поправокъ была составлена, какъ и для другихъ поправокъ, соотвѣтствующая таблица.

Наблюдения надъ максимальнымъ принижениемъ нулевой точки термометра непосредственно послѣ нагрѣванія (въ теченіи 1—2 часовъ) до 100° дали это приниженіе равнымъ -0.06° , а послѣ поправки на наружное и внутреннее давленіе въ термометрѣ равнымъ -0.05° . На основаніи того, что максимальное приниженіе нулевой точки отъ нагрѣванія термометра можно съ достаточной точностію положить пропорціональнымъ квадрату температуры¹⁾, была подчислена слѣдующая таблица этихъ принижений:

Приниженіе нулевой точки послѣ нагрѣванія до

$$100^{\circ} = 0.05^{\circ} \text{ (наблюденіе)}$$

$$90 = 0.040$$

$$80 = 0.032$$

$$70 = 0.024$$

$$60 = 0.018$$

$$50 = 0.012$$

$$40 = 0.008$$

$$30 = 0.004$$

$$20 = 0.002$$

Для контроля было произведено опредѣленіе нулевой точки непосредственно послѣ 7-ми часового нагрѣванія термометра до $60-62^{\circ}$ и получено -0.03° , что послѣ введенія поправокъ на наружное и внутреннее давленіе даетъ -0.02° . Согласіе, какъ видно, вполне удовлетворительное.

1) A. Winkelmann, Handbuch der Physik, Bd. II, 2 (1896), p. 29—31.

Далѣ для введенія поправки на дѣйствительную длину градуса изслѣдуемаго термометра (Gradwertcorrection) было сдѣлано пять наблюденій надъ показаніями термометра при температурѣ кипѣнія воды въ связи съ наблюденіями барометра, служившими для подчисленія истинной температуры кипѣнія. Для этихъ опредѣленій служилъ кипятильникъ обыкновеннаго устройства¹⁾, который однако вверху былъ закрытъ стекляннымъ колоколомъ, такъ что наблюдаемый термометръ былъ вполнѣ окруженъ парами, и сомнительной поправки на выступающій столбикъ ртути не требовалось. По отчетамъ барометра, отнесеннымъ къ 0°, высотѣ поверхности моря и 45° широты²⁾, были получены на основаніи таблицъ Wiebe³⁾ температуры кипѣнія воды. Наблюденныя на термометрѣ температуры кипѣнія были снабжены поправками на калибръ и наружное и внутреннее давленіе; то-же было сдѣлано съ относящимися къ этимъ максимально приниженымъ температурамъ кипѣнія максимально принижеными нулевыми точками термометра и наконецъ подчисленъ поправочный множитель R по формулѣ⁴⁾

$$R = \frac{T}{S_{100} - e_{100}}$$

гдѣ T обозначаетъ истинную температуру кипѣнія (по показаніямъ барометра и таблицамъ Wiebe), S_{100} отчитанную на термометрѣ и исправленную, максимально приниженную температуру кипѣнія и e_{100} отчитанную и исправленную, максим. приниженную нулевую точку термометра. Для R были получены значенія: 1) 0.9989, 2) 0.9988, 3) 0.9989, 4) 0.9988 и 5) 0.9988; среднее $R = 0.9988$.

Таблица для введенія этой поправки (Gradwertcorrection) при отчетахъ различныхъ температуръ была подчислена по формулѣ⁵⁾ $t = (L_{\text{ред.}} - e_L) R$, гдѣ $L_{\text{ред.}}$ обозначаетъ снабженный поправками на калибръ, наружное и внутреннее давленія отчетъ термометра, а e_L есть принадлежащая къ этому отчету максимально приниженная нулевая точка термометра, также исправленная.

На основаніи произведенныхъ наблюденій и аттестата Physikalisch-technische-Reichsanstalt была составлена наконецъ для отнесенія показаній моего термометра № 532 къ газовому термометру слѣдующая таблица № V.

Поправки на газовой термометрѣ для промежуточныхъ между данными въ таблицѣ № V температуръ интерполировались по даннымъ послѣдняго столбца графически; это было въ виду того, что я нуждался только въ температурахъ отъ 25 или 30° до 80°, и поправки здѣсь мало измѣняются, вполнѣ достаточно.

1) Таковой изображенъ напр. въ Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik II, 2 (1898), p. 12, Fig. 4.

2) Формулу и данныя см. Müller-Pouillet's Lehrbuch d. Physik II, 2 (1898), p. 30 и Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 2 Aufl. 1894, p. 7.

3) ib. II, 2 (1898), p. 211.

4) Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik II, 2 (1898), p. 30.

5) ib. p. 31.

Исправленные описаннымъ образомъ показанія термометра № 532 даны во всѣхъ слѣдующихъ таблицахъ настоящей работы и представляютъ съ погрѣшностію $\pm 0.01^{\circ}$ показанія газоваго термометра.

Табл. № V.

Отчеты термометра 532 въ Ph.-techn. Reichsanstalt	Поправки на			Исправленный отчетъ L_{red}	Введение поправки на принижение нулевой точки: $L_{red} - e_L$	Поправка на значеніе градуса: $(L_{red} - e_L)R$ (Gradwert-correction)	t'^{532} , т. е. температура по шкалѣ термометра № 532	T_g , т. е. соответствующая темп. по газовому термом.	$T_g - t'^{532}$, или поправка на газовый термометръ
	калибрь	наружное давленіе (')	внутреннее давленіе						
+19.96 ^o	+0.15	—	+0.02	20.13 ^o	20.132 ^o	—0.02	20.11 ^o	20.00	—0.11 ^o
39.98	+0.14	—	+0.03	40.15	40.158	—0.05	40.11	40.00	—0.11
61.04	+0.07	—	+0.04	61.15	61.168	—0.07	61.10	61.00	—0.10
80.05	+0.03	—	+0.05	80.13	80.162	—0.10	80.06	80.00	—0.06
99.00	0.00	—	+0.06	99.06	99.110	—0.12	98.99	99.00	+0.01

Опредѣленія теплового расширенія дилатометровъ.

Тепловое расширеніе каждаго дилатометра было опредѣлено посредствомъ ряда наблюденій надъ расширеніемъ ртути въ нихъ²⁾. Опредѣленія объемовъ ртути производились черезъ каждыя 10^o въ интервалѣ отъ 30 до 80^o³⁾.

Послѣ наполненія и установки при 0^o, у дилатометра, все еще погруженнаго въ ледъ, запаивалась и верхняя трубка Т близко надъ сосудомъ К (см. рис. IV'); при этомъ отмѣчались высота ртути въ обѣихъ трубкахъ дилатометра, высота барометра и температура воздуха надъ ртутью въ дилатометрѣ; такимъ образомъ были извѣстны объемъ, температура и давленіе оставшагося въ дилатометрѣ воздуха. Наконецъ дилатометръ помѣщался рядомъ съ нормальнымъ термометромъ № 532 въ отвѣсномъ положеніи въ термостатѣ и изъ послѣдняго выкачивался воздухъ. Въ этомъ состояніи термостатъ оставался въ теченіи часовъ 10-ти; это время было необходимо, какъ показали опыты, для достиженія равновѣсія воздуха въ термостатѣ, т. е. для окончанія выдѣленія воздуха изъ спирта въ сосудѣ К термостата и нижней части трубы АВ его (см. рис. I) и отдѣленія уплотнен-

1) Этой поправки ввести нельзя было за неимѣніемъ данныхъ; во всякомъ случаѣ она незначительна. Полагая, что термометръ былъ вполне погруженъ въ воду, мы имѣли бы приростъ наружнаго давленія, равнаго припл. 30 мм. ртути, и поправка составила бы 0.004^o.

2) На зависимость теплового расширенія стекла отъ состава, формы и обработки его было уже указано въ статьѣ „О тепловомъ расширеніи воды“ (Труды Общ. Естествоиспыт. при Юрьевскомъ Универс. XI (1902), стр. 16.

3) Только для дилатометра № 2а были при этомъ произведены наблюденія черезъ каждые пять градусовъ.

наго на поверхности стекла воздуха. При слѣдующихъ затѣмъ наблюденьяхъ въ термостатѣ, начинавшихся съ приблизительно 30°, равновѣсіе температуры бывало достигнуто, какъ показалъ рядъ предварительныхъ опытовъ, если въ теченіи 15 или 20 минутъ установка дилатометра и температура оставались неизмѣнными. Такъ какъ установка термостата на желаемую температуру длилась тоже не менѣе 15 минутъ, то полученіе данныхъ для каждой температуры требовало времени не менѣе получаса. Наблюденія термометра и дилатометра производились каждые пять минутъ и наконецъ отмѣчались отчеты термометра, обѣихъ трубокъ дилатометра, манометра термостата и температуры у манометра.

При подчисленіи этихъ наблюденій показанія нормального термометра относились къ воздушному термометру, а въ отчеты измѣрительной трубки дилатометровъ вводились поправки на калибръ, на перемѣщеніе жидкости въ наполнительной трубкѣ, на измѣненіе емкости дилатометра и сжатіе жидкости отъ давленія въ немъ, какъ это будетъ показано ниже на примѣрѣ у растворовъ. Выраженные въ единицахъ α_0 видимые объемы ртути были затѣмъ перечислены на 1 при 0°.

Дѣйствительные объемы ртути для соответствующихъ температуръ были взяты изъ таблицы Broch'a, подчисленной по измѣреніямъ Regnault¹⁾, и по формулѣ

$$v_t = w_t(1+gt), \text{ откуда } g = \frac{v_t - w_t}{w_t t},$$

гдѣ v_t обозначаетъ дѣйствительный, а w_t видимый объемъ жидкости при температурѣ t , были подчислены g , коэффициенты тепловаго расширенія стекла дилатометровъ:

Дилат. № 2а.		Дилат. № 3.		Дилат. № 3а.	
g		g		g	
Отъ 0° до 29.82°	0.042797	Отъ 0° до 30.13°	0.042778	Отъ 0° до 30.40°	0.042813
„ 0 „ 35.12	2826	„ 0 „ 40.11	2802	„ 0 „ 40.35	2855
„ 0 „ 40.33	2826	„ 0 „ 50.05	2808	„ 0 „ 50.12	2873
„ 0 „ 45.11	2836	„ 0 „ 60.15	2843	„ 0 „ 60.13	2895
„ 0 „ 50.12	2855	„ 0 „ 70.00	2862	„ 0 „ 70.09	2919
„ 0 „ 55.29	2859	„ 0 „ 79.95	2861	„ 0 „ 80.07	2932
„ 0 „ 60.03	2865				
„ 0 „ 65.08	2864				
„ 0 „ 70.11	2866				
„ 0 „ 74.97	2871				
„ 0 „ 78.99	2873				

Построенная на основаніи этихъ данныхъ плавная кривая служила въ дальнѣйшемъ для отчетовъ коэффициентовъ g , соответствовавшихъ различнымъ промежуточнымъ между наблюденными температурамъ. При послѣдующихъ подчисленіяхъ эти коэффициенты округлялись всегда 7-ю десятичными знаками.

1) Physikalisch-chemische Tabellen von Landolt und Börnstein (2 Aufl. Berlin 1894), p. 41.

Растворы.

Исследованію подверглись водные растворы KCl , K_2SO_4 , $MgSO_4$, CH_3COONa , $LiCl$, тростниковаго сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ и мочевины $CO(NH_2)_2$.

Хлористый калий, содержащій небольшія количества $NaCl$ и слѣды $CaCl_2$, былъ перекристаллизованъ изъ воды, при чемъ сильнымъ помѣшиваніемъ при кристаллизаціи вызывалось образованіе мельчайшихъ кристалловъ. Промытая водой и до суха отсосанная соль была нейтральна и не показывала реакцій на Ca и H_2SO_4 ; реакціи на Na въ пламени бунзенской горѣлки не было видно, реакція на Na въ спектроскопѣ не была замѣтно интенсивнѣе этой реакціи, даваемой каждой бунзенской горѣлкой въ лабораторіи.

Сѣрнокислый калий былъ такимъ-же образомъ кристаллизаціей очищенъ отъ слѣдовъ Ca , HCl и Mg , послѣ чего нейтральная соль реакцій на названныя тѣла не давала.

Сѣрнокислый магній, не дававшій реакцій на HCl или HBr и H_3PO_4 , былъ освобожденъ перекристаллизаціей отъ слѣдовъ Ca .

Уксуснокислый натръ былъ полученъ чистымъ послѣ двойной кристаллизаціи.

Хлористый литій былъ приготовленъ изъ его углекислой соли; послѣдняя кипятилась для удаленія солей K и Na въ платиновой чашкѣ нѣсколько разъ съ новыми порціями воды, была затѣмъ на сухо отсосана и растворена въ количествѣ чистой соляной кислоты, недостаточномъ для полного растворенія. Послѣ фильтрованія, выпариванія, кристаллизаціи и отсасыванія полученныхъ мелкихъ кристалловъ соль хлористаго литія не показывала реакцій на Mg и Fe (и послѣ трехсуточного стоянія съ сѣрнистымъ аммоніемъ въ закрытомъ сосудѣ); въ спектроскопѣ реакціи на K не было, а видна была обыкновенная реакція на Na .

Продажный сахаръ былъ растворенъ въ горячей водѣ до полученія густого сиропа; выкристаллизовавшійся при охлажденіи изъ процѣженного желтаго раствора мелкокристаллическій сахаръ былъ хорошо отсосанъ и перекристаллизованъ изъ 70 %-наго спирта; полученный при этомъ спиртный растворъ былъ безцвѣтенъ. Мелкіе кристаллы были промыты 95 %-нымъ спиртомъ, отсосаны и въ вакуумъ-экссиккаторѣ надъ плавленнымъ хлористымъ кальціемъ высушены. 2 гр. этого сахара при сжиганіи не дали никакого остатка.

Мочевина была перекристаллизована изъ спирта, сушилась при 90° часа 4 и была окончательно высушена въ вакуумъ-экссиккаторѣ надъ плавленнымъ хлористымъ кальціемъ. 1.2 гр. при улетучиваніи никакого остатка не дали. Реакція на сѣрную кислоту была отрицательной.

Очищенные описаннымъ образомъ тѣла растворялись въ перегнанной лабораторной водѣ, содержащей на 150 гр. отъ 0.3 до 0.4 mgr. сухого остатка и показывавшей присутствіе слѣдовъ HCl , Ca и H_2SO_4 . Растворы сахара ¹⁾ и мо-

1) По Loomis (Wiedemanns Ann. 51 (1894), p. 514) водные растворы тростниковаго сахара показываютъ, сохраняясь даже при $+4^{\circ}$ въ теченіи менѣе недѣли, ясныя признаки разложенія.

чевины приготавливались во избѣжаніе разложеній непосредственно предъ наполненіемъ дилатометра.

Наполненіе дилатометровъ испытываемымъ растворомъ производилось посредствомъ баллона В (рис. VШ) вмѣстимостію около $\frac{1}{2}$ литра, устройство котораго понятно изъ рисунка; прибавлю только, что *f* полая стеклянная, хорошо пришлифованная пробка, черезъ которую проходила впаянная въ нее трубка *adb*, и что *a* капиллярная толстостѣнная трубка, діаметръ которой былъ равенъ діаметру наполнительныхъ трубокъ дилатометровъ; конецъ *e* ея былъ гладко обрѣзанъ и отшлифованъ. Предъ употребленіемъ баллонъ былъ подвергнутъ продолжительному дѣйствію водяныхъ паровъ и горячей воды.

Растворъ, разбавленный нѣсколько болѣе желаемой концентраціи, помѣщался въ количествѣ 150—200 куб. см. въ баллонъ В, насаживалась пробка *f* съ трубкой *bda*, конецъ которой при *e* закрывался каучуковой шляпкой, и черезъ трубку А выкачивался воздухъ, при чемъ баллонъ погружался въ теплую воду градусовъ 30-ти. По удаленіи изъ кипящей жидкости всего воздуха, о чемъ легко было судить по звонкимъ ударамъ жидкости о стѣнки сосуда, кранъ трубки А закрывался и баллонъ В охлаждался во льдѣ до 0°. За это время подготавливался соответствующій дилатометръ, который также подогрѣвался, выкачивался и послѣ нѣкотораго стоянія (около часу) охлаждался во льдѣ. По охлажденіи въ баллонъ В впускался воздухъ, трубка *a* соединялась съ концемъ наполнительной трубки дилатометра посредствомъ каучуковой трубки такъ, что концы обѣихъ стеклянныхъ капиллярныхъ трубокъ соприкасались, и дѣйствіемъ насоса у трубки Т дилатометра всасывался при 0° растворъ изъ баллона въ дилатометръ, что длилось 5—10 минутъ¹⁾. Послѣ установки мениска жидкости въ предѣлѣ дѣленій DC дилатометра каучуковая трубка у Т дилатометра закрывалась зажимомъ, баллонъ В и наполнительная трубка разобщались, осторожнымъ движеніемъ каучуковой трубки у Т дилатометра жидкость въ наполнительной трубкѣ опускалась дѣленій на 5 ниже конца ея и этотъ конецъ запаивался. Наконецъ въ U-трубку L дилатометра вводилась капля ртути, трубка Т его плотно закрывалась каучуковой шляпкой и дилатометръ погруженной въ ледъ сохранялся на ледникѣ.

Тотчасъ-же послѣ наполненія дилатометра, отъ жидкости въ баллонѣ В (рис. VШ) отнималось пипеткой около 100 куб. см.; растворъ выливался въ колбочку для взвѣшиванія, устроенную на подобіе промывалки, и выводящія изъ колбочки трубки плотно закрывались каучуковыми шляпками. По принятіи комнатной температуры содержимымъ колбочки, послѣдняя взвѣшивалась (до 1 mgr.), затѣмъ выдавливаніемъ жидкости въ платиновую чашку или въ стаканъ посред-

1) Только самый концентрированный растворъ сахара (№ 35) вслѣдствіе значительной вязкости при 0° потребовалъ 24 минутъ. Замѣчу еще, что насосъ не все это время дѣйствовалъ, а что, послѣ быстрого разрѣженія воздуха въ дилатометръ, насосъ и дилатометръ разобщались.

ствомъ резинового баллона и повторнымъ взвѣшиваніемъ колбочки брались одна или двѣ порціи для анализа.

Выждавъ прекращеніе теплого послѣдствія въ стеклѣ сохранявшагося все время во льдѣ дилатометра повторными наблюденіями при 0° (при открытой трубкѣ Т) я запаивалъ и трубку Т его, какъ это уже было описано выше, и продолжалъ наблюденія въ термостатѣ въ пятиградусныхъ интервалахъ температуры. При всѣхъ этихъ отчетахъ горизонтальная нить трубы катетометра помѣщалась на разстояніи $\frac{1}{3}$ всей глубины мениска отъ дна его.

Такъ какъ длина измѣрительной трубки дилатометровъ была недостаточна для опредѣленія расширенія растворовъ во всемъ интервалѣ температуры отъ 0 до 80° , то являлась необходимость удалить разъ для каждой серіи наблюденій часть жидкости изъ дилатометра. Для этой цѣли осторожно открывался запаиванный конецъ трубки надъ сосудомъ К дилатометра и припаивалась тотчасъ-же новая трубка Т; затѣмъ при горизонтальномъ положеніи дилатометра открывалась и наполнительная трубка (карборундовымъ напильникомъ), сосудъ дилатометра нагрѣвался въ водѣ до температуры немного ниже той, которая была достигнута въ термостатѣ, причемъ выпускалось изъ наполнительной трубки столько жидкости, что менискъ ея устанавливался немного выше начала дѣленія у В въ измѣрительной трубкѣ (рис. IV^o), дилатометръ снова запаивался и наблюденія въ термостатѣ продолжались до 80° , начинаясь или съ точно той-же температуры, на которой были предъ тѣмъ прерваны, или же съ температуры ниже этой немногими сотыми градуса. Теперь измѣрительная трубка была однако уже смочена, поэтому для этихъ наблюденій вводилась впослѣдствіи поправка на смоченную измѣрительную трубку. Смачиваніе капилляра измѣрительной трубки длиною въ 100 дѣленій требовало поправки, равной для всѣхъ трехъ дилатометровъ $+ 0.3$ величины α_0 каждаго дилатометра¹⁾.

Что наконецъ касается опредѣленій количества раствореннаго вещества въ отвѣшенныхъ порціяхъ растворовъ, то растворы хлористаго калия, сѣрнокислаго калия и сѣрнокислаго магнія выпаривались непосредственно, а растворы уксусно-натріевой соли и хлористаго литія переводились при этомъ въ сѣрнокислыя соли; высушенные въ пластиновыхъ чашкѣ или тиглѣ ($MgSO_4$ и $LiSO_4$) остатки съ извѣстными предосторожностями прокаливались и взвѣшивались. Для провѣрки опредѣленія производились по большей части по два раза.

Опредѣленія сахара производились вѣсовымъ путемъ по Soxhlet-Allihn²⁾, взвѣшиваніемъ металлической мѣди въ фильтровальной трубкѣ со стеклянной ватой

1) О способѣ установки этой поправки см. въ работѣ „О тепловомъ расширеніи воды“ (Труды Общ. Естественн. при Юрьевскомъ Университетѣ XI (1902), стр. 18—19). Поправка была опредѣлена только съ водой.

2) См. Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlehydrate, Bd. I, pag. 77, 92, 143. Breslau. E. Trewendt 1888.

и азбестомъ ¹⁾. Определенное отвѣшенное количество испытуемаго раствора разбавлялось, сахаръ инвертировался посредствомъ соляной кислоты при 100° и, послѣ нейтрализованія растворомъ Na_2CO_3 , точное разбавленіе доводилось до получения близко 1%-наго раствора. Рядомъ для опредѣленія отношенія между осѣвшею мѣдью и сахаромъ былъ произведенъ рядъ опредѣленій съ 1%-ными растворами точно опредѣленнаго содержанія сахара. Только для самаго разбавленнаго раствора сахара (№ 31), содержавшаго около 0.3% сахара, отношеніе между мѣдью и сахаромъ было установлено посредствомъ опытовъ съ опредѣленными растворами сахара того-же содержанія. Определенія испытуемаго раствора повторялись отъ 3 до 5 разъ смотря по согласію результатовъ. Пипетка и измѣрительный баллонъ были разумѣется вывѣрены. Относительно концентраціи фелинговой жидкости, разбавленія по смѣшиваніи растворовъ, продолжительности кипяченія при осажденіи, промыванія и т. п. я слѣдовалъ вполнѣ указаніямъ Allihn'a ²⁾. Погрѣшности въ этихъ опредѣленіяхъ колеблются около 1%.

Для опредѣленія растворенной мочевины, къ отвѣшенной порціи раствора въ платиновой чашкѣ прибавлялась чистая разбавленная азотная кислота въ количествѣ немного большемъ (1—2%) эквивалентнаго; растворъ выпаривался, остатокъ сушился до постояннаго вѣса сначала при 60—70°, а затѣмъ въ вакуумъ-экссикаторѣ при комнатной температурѣ и опредѣлялся вѣсъ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ HNO_3 ³⁾. Предварительные опыты показали, что такимъ образомъ можно было опредѣлить количество мочевины съ погрѣшностью въ + 0.2 до максимумъ + 0.5%. Определенія производились всегда по два раза. Для удачности способа важно было избѣгать значительнаго избытка азотной кислоты и не повышать температуру при сушеніи выше 70°, иначе наступало послѣ нѣкотораго времени при сушеніи разложеніе остатка съ выдѣленіемъ газа. Такія разложенія произошли, не смотря на предосторожности, въ концѣ высушиванія въ небольшой степени у раствора № 39, такъ что разность между обоими опредѣленіями составляла 3%, и въ сильной степени у обѣихъ порціи раствора № 40, концентрація котораго поѣтому извѣстна только приблизительно, по приготовленію раствора.

1) Этотъ методъ страдаетъ здѣсь отъ того, что щелочный растворъ фелинговой жидкости сильно дѣйствуетъ на стеклянную вату, растворяя ее, такъ что требуется продолжительное дѣйствіе растворами NaOH и долгое промываніе фильтровальной трубки, прежде чѣмъ вѣсъ этой трубки послѣ каждого фильтрованія опредѣленнаго количества горячей фелинговой жидкости станетъ на столько постояннымъ, что возможно трубку употреблять для опредѣленій вѣса осажденной и восстановленной водородомъ мѣди.

2) Tollens, l. c. pag. 77.

3) Объ измѣненіяхъ этого тѣла при нагрѣваніи см. Pelouze [Liebig's Ann. 44 (1842), p. 106], Fehling [ib. 55 (1845), p. 250] и Wiedemann [Journal f. prakt. Chemie 43 (1848), p. 274]; наблюденныя авторами разложенія при 100° и выше наступаютъ уже при 80° при достаточной продолжительности дѣйствія этой температуры.

Подчисленіе наблюденій.

Вмѣсто описанія способа подчисленій привожу примѣръ подчисленія наблюденій надъ растворомъ K_2SO_4 № 10, произведенныхъ въ дилатометрѣ № 3а.

Таблица № VI даетъ введеніе поправокъ въ отчеты температуры и отнесенія показаній термометра № 532 къ газовому термометру. Подъ „наружнымъ давленіемъ“ (см. столбецъ третій) слѣдуетъ понимать давленіе въ термостатѣ, величина котораго въ мм. ртути и въ порядкѣ приведенныхъ температуръ была: 86, 114, 145, 181, 223, 279, 351, 418, 416, 528, 665 и 806. Температура 0.00° опредѣлена чистымъ льдомъ. Остальное понятно изъ изложеннаго о вывѣркѣ термометра.

Табл. № VI.

Отчеты термометра № 532	Поправки на			Исправ- ленный отчетъ	Поправ- ка на прини- женіе нулевой точки	Поправ- ка на значеніе градуса (Gradwert)	Темпера- тура по шкалѣ термо- метра 532	Поправ- ка на газовый термо- метръ	Темпе- ратура по газо- вому тер- мометру
	калибръ	наруж- ное давленіе	внут- реннее давленіе						
31.91 ⁰	+0.15	+0.08	+0.02	32.16	0.00	—0.04	32.12	—0.11	32.01 ⁰
37.00	+0.15	+0.08	+0.03	37.26	+0.01	—0.04	37.23	—0.11	37.12
41.67	+0.14	+0.07	+0.03	41.91	+0.01	—0.05	41.87	—0.11	41.76
46.01	+0.13	+0.07	+0.03	46.24	+0.01	—0.06	46.19	—0.11	46.08
50.29	+0.11	+0.06	+0.03	50.49	+0.01	—0.06	50.44	—0.10	50.34
55.03	+0.09	+0.06	+0.04	55.22	+0.01	—0.07	55.16	—0.10	55.06
60.03	+0.08	+0.05	+0.04	60.20	+0.02	—0.07	60.15	—0.10	60.05
64.00	+0.06	+0.04	+0.04	64.14	+0.02	—0.08	64.08	—0.09	63.99
63.93	+0.06	+0.04	+0.04	64.07	+0.02	—0.08	64.01	—0.09	63.92
69.46	+0.07	+0.03	+0.04	69.60	+0.02	—0.08	69.54	—0.08	69.46
75.08	+0.04	+0.01	+0.05	75.18	+0.03	—0.09	75.12	—0.07	75.05
80.04	+0.03	—0.01	+0.05	80.11	+0.03	—0.10	80.04	—0.06	79.98

Въ таблицѣ № VII показано введеніе поправокъ въ отчеты дилатометра № 3а.

Послѣ наблюденія при температурѣ 63.99° часть жидкости была, какъ выше уже описано, удалена, такъ что при продолженіи наблюденій жидкость въ дилатометрѣ при 63.92° стояла у 64.2 шкалы. Поправка въ четвертомъ столбцѣ на разность внутренняго и внѣшняго давленія состоитъ изъ поправокъ вслѣдствіе расширенія дилатометра и сжатія жидкости въ немъ. Полное давленіе въ запаянномъ дилатометрѣ слагается изъ слѣдующихъ частей: Къ отмѣченному давленію атмосферы при запаиваніи дилатометра присоединяется 1) приростъ давленія отъ сжатія объема воздуха въ дилатометрѣ расширяющейся жидкостію, 2) приростъ давленія отъ теплого расширенія воздуха въ немъ, 3) приростъ упругости паровъ жидкости при соотвѣтствующей температурѣ и 4) давленіе поднятаго столба жидкости. Для подчисленія первыхъ двухъ приростовъ давленія данныя имѣлись въ отчетахъ при за-

паивані дилатометровъ ; упругости паровъ испытуемыхъ растворовъ солей были заимствованы у Тамманна¹⁾, а растворовъ сахара и мочевины у Walker'a²⁾; давленіе-же столба жидкости въ дилатометрѣ легко вытекало изъ знанія разстояній различныхъ точекъ его отъ середины сосуда. Первая поправка была такимъ образомъ извѣстна изъ суммы давленія въ дилатометрѣ, давленія въ термостатѣ и коэффициента расширенія даннаго дилатометра отъ давленія (см. стр. 46). Для установки поправки вслѣдствіе сжатія раствора подъ влияніемъ прироста давленія въ дилатометрѣ противъ давленія въ немъ при запаиваніи, я руководствовался, такъ какъ въ литературѣ данныхъ нѣтъ³⁾, слѣдующимъ : Уменьшеніе сжимаемости (τ) воднаго раствора въ сравненіи съ сжимаемостію чистой воды можетъ быть по Г. Г. Тамману⁴⁾ выражено въ зависимости отъ прироста внутренняго давленія въ

Табл. № VII.

Температура по газовому термом.	Отчеты дилатометра № За	П о п р а в к и н а				Исправленный отчетъ дилат. № За	
		калибръ	разность внутрен. и внѣшняго давленія	перемѣненіе жидк. въ наполнит. трубкѣ	смоченную измѣрительную трубку		
0.00 ⁰	26.4	0.0	0.0	0.0	Не была смочена	26.4	
32.01	41.3	0.0	+ 1.4	0.0		42.7	
37.12	104.7	— 0.5	+ 1.5	0.0		105.7	
41.76	168.8	— 0.5	+ 1.6	0.0		169.9	
46.08	234.2	— 0.8	+ 1.6	0.0		235.0	
50.34	303.3	— 0.6	+ 1.7	— 0.1		304.3	
55.06	385.6	— 0.3	+ 1.8	— 0.1		387.0	
60.05	479.0	— 0.3	+ 1.8	— 0.1		480.4	
63.99	556.7	0.0	+ 1.9	— 0.1		558.5	
63.92	64.2	— 0.2	+ 1.1	— 1.0		0.0	64.1
69.46	179.5	— 0.7	+ 1.2	— 1.1		— 0.3	178.6
75.05	302.9	— 0.6	+ 1.3	— 1.2		— 0.7	301.7
79.98	417.4	— 0.3	+ 1.4	— 1.3		— 1.1	416.1

Отчетъ дополнительной трубки при $0^{\circ} = 45.2$ шкалы; всѣ другія установки жидкости въ ней сведены къ 45.2.

растворѣ (ΔK)⁵⁾ въ видѣ $\tau = \lambda \cdot \Delta K$, гдѣ λ есть уменьшеніе сжимаемости воды при повышеніи давленія на 1 атм. и равно 0.07×10^{-7} . Такъ какъ коэффициенты сжатія воды при различныхъ температурахъ извѣстны⁶⁾, то этимъ путемъ воз-

1) Gustav Tammann; Die Dampftensionen der Lösungen; Mémoires de l'acad. Imp. des sciences de St. Pétersbourg, VII série, tome 35, № 9 (1887).

2) J. Walker, Zeitschr. f. physikal. Chemie II (1888), p. 602—605.

3) Литература дана во II части: см. Коэффициенты сжатія растворовъ.

4) G. Tammann, Zeitschr. f. physikal. Chemie XI (1893), p. 683.

5) О подчисленіи этого ΔK будетъ сказано во второй части.

6) Physikalisch-chemische Tabellen von Landolt und Börnstein, p. 269.

можно съ достаточнымъ для нашей цѣли приближеніемъ опредѣлить коэффициентъ сжатія растворовъ при различныхъ температурахъ. Подчисленія показали, что измѣненіе коэффициента сжатія воды на единицу въ шестомъ знакѣ послѣ запятой не оказываетъ вліянія на искомую поправку, поэтому для всѣхъ растворовъ, ΔK которыхъ не превышало 200 атм., можно было примѣнять коэффициентъ сжатія воды ($\tau = 0.087 \times 200 = 0.0514$). Обозначая поправку, или сжатіе воды подъ давленіемъ π , черезъ s , коэфф. сжатія воды при температурѣ t черезъ β_t и объемъ жидкости черезъ v_t , мы имѣемъ: $s = v_t \times \beta_t \times \pi$. Для v_t можно брать средній объемъ жидкости между ея объемами при 30 и 80°, не измѣняя этимъ величины поправки s въ примѣняемыхъ предѣлахъ точности. На основаніи изложеннаго я вводилъ всюду поправку s , пользуясь коэфф. β_t для воды, и уменьшалъ ее въ послѣдствіи, если ΔK даннаго раствора оказывалось больше 200 атм.; это уменьшеніе поправки не превышало обыкновенно $0.1 \alpha_0$ и только въ нѣсколькихъ немногихъ случаяхъ составляло $0.2 \alpha_0$.

Табл. № VIII.

Темпер. по газовому терм.	Видимые объемы, выраженные въ α_0	w_t , видимые объемы, отнесенные къ 1 при 0°	gt , поправка на тепловое расширеніе стекла	$v_t = w_t (1 + gt)$, истинные объемы раствора.
0.00°	38696.5	1.000000	—	1.000000
32.01	38863.7	1.004321	0.0 ₃ 903	1.005228
37.12	38926.7	5949	0.0 ₂ 1054	7009
41.76	38990.9	7608	1190	8807
46.08	39056.0	9290	1318	1.010620
50.34	39125.3	1.011081	1445	12542
55.06	39208.0	13218	1591	14830
60.05	39301.4	15632	1741	17400
63.99	39379.5	17650	1862	19545
63.92	38885.1	17614	1860	19507
69.46	38999.6	20611	2028	22681
75.05	39122.7	23832	2199	26083
79.98	39237.1	26825	2343	29231

По исправленнымъ отчетамъ дилатометра № 3а (см. послѣдній столбецъ таблицы № VII) на основаніи емкостей этого дилатометра (стр. 45) вычислялись затѣмъ въ единицахъ α_0 видимые объемы жидкости въ дилатометрѣ № 3а, какъ они приведены во второмъ столбцѣ таблицы № VIII. Для сведенія объемовъ при температурахъ выше 63.99° къ первоначальному количеству жидкости въ дилатометрѣ при 0.00°, объемъ для 63.92° прямолинейно интерполировался. Наконецъ видимые объемы относились къ 1 при 0° (см. третій столбецъ таблицы № VIII) и показаннымъ въ этой таблицѣ образомъ вычислялись истинные объемы жидкости.

Результаты измѣреній.

Полученные описаннымъ путемъ объемы сорока водныхъ растворовъ KCl , K_2SO_4 , $MgSO_4$, CH_3COONa , $LiCl$ и двухъ неэлектролитовъ: тростниковаго сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ и мочевины $CO(NH_2)_2$, при температурахъ между 30 и 80° даны въ слѣдующихъ ниже таблицахъ № IX до XLVІІІ въ столбцахъ подѣ $v_{наблюд.}$.

Для цѣлей графической интерполяціи эти значенія объемовъ были нанесены на миллиметровой бумагѣ. Температуры отмѣчались на оси абсциссъ ($0.1^{\circ} = 1$ мм.), а объемы на оси ординатъ ($0.041 = 1$ мм.). По полученнымъ точкамъ были построены плавныя кривыя при помощи гибкой деревянной линейки длиною около 3 метровъ. Отчеты объемовъ по этимъ кривымъ для температуръ наблюденій даны въ столбцахъ подѣ $v_{кривая}$. Подѣ t отмѣчены температуры по воздушному термометру, а подѣ Δ разности $v_{наблюд.} - v_{кривая}$. Въ заголовкѣ каждой таблицы приведены растворенное вещество, дилатометръ, въ которомъ наблюдалось расширеніе, и номеръ раствора; знакъ p здѣсь обозначаетъ вѣсъ вещества въ граммахъ, заключавшагося въ 1000 гр. раствора, p_1 вѣсъ вещества въ 1000 гр. воды и n число граммъ-молекулъ вещества въ 1000 гр. воды. Давленіе всюду $= 1$ атм., а объемъ растворовъ при 0° принятъ равнымъ 1.000000.

Для сужденія объ удачности произведенной графической интерполяціи, а также сравнительной вѣрности наблюденій служатъ разности въ столбцахъ подѣ Δ . Изъ всего числа приведенныхъ наблюденій (434) наблюденіе и кривая совпадаютъ вполне въ 39 случаяхъ, отклоненія колеблются между 0.051 и 0.059 въ 274 случаяхъ, или въ $\frac{2}{3}$ числа всѣхъ наблюденій, а между 0.0410 и 0.0420 въ 100 случаяхъ ($\frac{1}{4}$) и только 21 разъ встрѣчаются отклоненія выше 0.0420; да и эти болѣе значительныя погрѣшности колеблются въ половинѣ случаевъ (10 разъ) между 0.0421 и 0.0429; 6 разъ встрѣчаются погрѣшности отъ 0.0430 до 0.0436, 2 раза въ 0.0438, по одному разу въ 0.0442 и 0.0445 и наконецъ одинъ разъ произошла по какому-то недосмотру погрѣшность въ 0.03131 (см. табл. № XXXІІ). Отбрасывая послѣднюю погрѣшность, получаемъ, что средняя погрѣшность единичнаго наблюденія равна ± 0.0410 . Отчитанные по кривой объемы можно стало быть считать не удаляющимися отъ истины болѣе, какъ на 2, максимумъ 3 единицы пятаго знака, какъ это уже было мною показано повторными наблюденіями на водѣ въ статьѣ „О тепловомъ расширеніи воды“ ¹⁾ и сдѣланнымъ тамъ сравненіемъ полученныхъ объемовъ воды съ результатами Thiesen-Scheel-Diesselhorst'a.

1) Труды Общ. Естествоиспыт. при Юрьевскомъ Универс. XI (1902).

Табл. № IX.

КСI

$p = 0.736$ гр. Дилат. № 2а
 $p_1 = 0.737$ гр.
 $n = 0.0099$

№ 1.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
34.11	1.005565	1.005565	0.0 ₀₀
40.10	7742	7743	— 01
45.09	9786	9788	— 02
50.04	1.011986	1.011985	+ 01
55.07	14398	14403	— 05
59.52	16682	16680	+ 02
64.69	19496	19498	— 02
71.88	23697	23703	— 06
71.95	23738	23750	— 12
75.37	25852	25867	— 15
80.00	28825	28836	— 11

Табл. № X.

КСI

$p = 0.739$ гр. Дилат. № 3
 $p_1 = 0.740$ гр.
 $n = 0.0099$

№ 2.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
32.98	1.005177	1.005170	+ 0.0 ₀₇
38.63	7178	7182	— 04
44.19	9401	9406	— 05
49.65	1.011812	1.011800	+ 12
54.95	14342	14342	00
60.13	17007	17003	+ 04
64.61	19458	19460	— 02
64.68	19496	19495	+ 01
69.80	22452	22440	+ 12
75.07	25671	25678	— 07
80.10	28904	28904	00

Табл. № XI.

КСI

$p = 2.965$ гр. Дилат. № 2а
 $p_1 = 2.974$ гр.
 $n = 0.0399$

№ 3.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
33.63	1.005510	1.005507	+ 0.0 ₀₃
39.00	7447	7445	+ 02
44.66	9724	9723	+ 01
49.98	1.012083	1.012055	+ 28
55.13	14544	14530	+ 14
59.25	16663	16650	+ 13
64.06	19262	19263	— 01
71.64	23671	23673	— 02
71.68	23694	23700	— 06
74.97	24694	25710	— 16
79.23	28401	28413	— 12

Табл. № XII.

КСI

$p = 7.781$ гр. Дилат. № 3
 $p_1 = 7.842$ гр.
 $n = 0.1051$

№ 4.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
32.46	1.005348	1.005345	+ 0.0 ₀₃
38.11	7337	7333	+ 04
43.53	9494	9480	+ 14
48.97	1.011870	1.011840	+ 30
54.50	14497	14490	+ 07
59.97	17292	17297	— 05
64.02	19500	19500	00
64.10	19543	19543	00
69.43	22591	22560	+ 31
74.92	25921	25920	+ 01
80.02	29166	29186	— 20

Табл. № XIII.

КСI

$p = 14.899$ гр. Дилат. № 2 а
 $p_1 = 15.124$ гр.
 $n = 0.2027$

№ 5.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
32.91	1.005838	1.005837	+ 0.0 ₄ 01
38.46	7831	7823	+ 08
44.50	1.010275	1.010263	+ 12
49.75	12610	12610	00
55.05	15138	15155	- 17
58.61	16947	16943	+ 04
63.49	19569	19583	- 14
71.19	23994	23988	+ 06
71.27	24039	24035	+ 04
75.14	26378	26353	+ 35
80.22	29611	29595	+ 16

Табл. № XIV.

КСI

$p = 36.362$ гр. Дилат. № 3
 $p_1 = 37.734$ гр.
 $n = 0.5058$

№ 6.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
29.98	1.005759	1.005753	+ 0.0 ₄ 06
35.18	7547	7550	- 03
40.17	9464	9458	+ 06
45.24	1.011573	1.011567	+ 06
50.10	13778	13760	+ 18
55.10	16181	16175	+ 06
61.10	19273	19273	00
61.24	19348	19350	- 02
65.68	21788	21750	+ 38
70.00	24246	24270	- 24
75.07	27278	27267	+ 11
80.03	30369	30372	- 03

Табл. № XV.

КСI

$p = 68.556$ гр. Дилат. № 2 а
 $p_1 = 73.602$ гр.
 $n = 0.9866$

№ 7.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
26.12	1.005616	1.005617	- 0.0 ₄ 01
31.30	7364	7363	+ 01
35.63	8941	8938	+ 03
40.15	1.010734	1.010725	+ 09
45.13	12845	12848	- 03
50.17	15129	15126	+ 03
59.35	19657	19653	+ 04
67.15	23855	23860	- 05
67.21	23887	23893	- 06
70.06	25499	25500	- 01
75.03	28420	28390	+ 30
80.11	31521	31527	- 06

Табл. № XVI.

КСI

$p = 136.095$ гр. Дилат. № 3
 $p_1 = 157.535$ гр.
 $n = 2.1117$

№ 8.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
24.93	1.006873	1.006862	+ 0.0 ₄ 11
30.22	8774	8763	+ 11
35.13	1.010656	1.010655	+ 01
40.29	12783	12783	00
45.27	14937	14935	+ 02
50.20	17198	17190	+ 08
55.29	19632	19633	- 01
55.43	19699	19697	+ 02
60.01	21997	21987	+ 10
65.03	24624	24635	- 11
70.19	27412	27427	- 15
75.06	30161	30163	- 02
80.04	33059	33063	- 04

Табл. № XVII.

 K_2SO_4

$p = 2.091$ гр. Дилат. № 2 а
 $p_1 = 2.095$ гр.
 $n = 0.0120$

№ 9.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
33.88	1.005570	1.005575	- 0.0 ₅
38.88	7371	7370	+ 01
44.18	9504	9502	+ 02
49.51	1.011842	1.011813	+ 29
54.94	14428	14410	+ 18
59.27	16645	16638	+ 07
64.14	19278	19270	+ 08
71.84	23756	23750	+ 06
71.85	23761	23760	+ 01
75.83	26211	26217	- 06
80.03	28928	28940	- 12

Табл. № XVIII.

 K_2SO_4

$p = 7.057$ гр. Дилат. № 3 а
 $p_1 = 7.107$ гр.
 $n = 0.0408$

№ 10.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
32.01	1.005228	1.005221	+ 0.0 ₇
37.12	7009	7007	+ 02
41.76	8807	8805	+ 02
46.08	1.010620	1.010613	+ 07
50.34	12542	12523	+ 19
55.06	14830	14820	+ 10
60.05	17400	17403	- 03
63.92	19507	19508	- 01
63.99	19545	19543	+ 02
69.46	22681	22685	- 04
75.05	26083	26090	- 07
79.98	29231	29233	- 02

Табл. № XIX.

 K_2SO_4

$p = 17.454$ гр. Дилат. № 2 а
 $p_1 = 17.764$ гр.
 $n = 0.1019$

№ 11.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
31.20	1.005477	1.005477	0.0 ₀₀
35.48	6945	6948	- 03
40.19	8737	8725	+ 12
45.15	1.010785	1.010775	+ 10
50.08	13003	12988	+ 15
56.11	15916	15900	+ 16
62.39	19221	19215	+ 06
70.19	23655	23635	+ 20
70.31	23724	23712	+ 12
75.01	26562	26550	+ 12
79.98	29720	29735	- 15

Табл. № XX.

 K_2SO_4

$p = 34.522$ гр. Дилат. № 3 а
 $p_1 = 35.756$ гр.
 $n = 0.2051$

№ 12.

t	$V_{наблюд.}$	$V_{кривая}$	Δ
28.97	1.005489	1.005497	- 0.0 ₈
34.83	7505	7506	- 01
40.17	9563	9570	- 07
45.27	1.011701	1.011707	- 06
50.13	13905	13897	+ 08
55.03	16278	16270	+ 08
60.14	18905	18905	00
60.16	18916	18915	+ 01
61.25	19491	19493	- 02
65.06	21577	21570	+ 07
70.02	24414	24450	- 36
74.92	27362	27350	+ 12
80.00	30554	30555	- 01

Табл. № XXI.

MgSO₄

$p = 1.248$ гр. Дилат. № 2 а
 $p_1 = 1.250$ гр.
 $n = 0.0104$

№ 13.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
34.12	1.005591	1.005580	+ 0.0 ₁ 11
40.00	7743	7740	+ 03
45.20	9860	9873	- 13
50.11	1.012048	1.012030	+ 18
54.93	14355	14347	+ 08
59.50	16699	16690	+ 09
64.28	19303	19303	00
71.92	23755	23755	00

Табл. № XXII.

MgSO₄

$p = 5.036$ гр. Дилат. № 3 а
 $p_1 = 5.061$ гр.
 $n = 0.0420$

№ 14.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
32.54	1.005256	1.005253	+ 0.0 ₃ 03
36.56	6637	6640	- 03
40.35	8069	8053	+ 16
45.09	1.010018	1.010017	+ 01
50.14	12266	12267	- 01
55.08	14652	14637	+ 15
60.14	17249	17250	- 01
64.45	19604	19610	- 06
64.48	19620	19627	- 07
70.06	22833	22813	+ 20
75.00	25855	25840	+ 15
79.97	29030	29025	+ 05

Табл. № XXIII.

MgSO₄

$p = 10.047$ гр. Дилат. № 2 а
 $p_1 = 10.049$ гр.
 $n = 0.0843$

№ 15.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
33.61	1.005832	1.005835	- 0.0 ₃ 03
38.90	7740	7750	- 10
44.48	9973	9977	+ 01
49.84	1.012345	1.012340	+ 05
54.48	14546	14545	+ 01
59.16	16923	16930	- 07
64.31	19696	19693	+ 03
71.76	23971	23955	+ 16

Табл. № XXIV.

MgSO₄

$p = 56.345$ гр. Дилат. № 3 а
 $p_1 = 59.709$ гр.
 $n = 0.4958$

№ 16.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
28.11	1.005766	1.005765	+ 0.0 ₁ 01
33.58	7603	7600	+ 03
38.92	9595	9598	- 03
44.40	1.011815	1.011810	+ 05
49.84	14200	14197	+ 03
55.06	16657	16653	+ 04
60.67	19473	19465	+ 08
60.68	19479	19470	+ 09
65.41	21997	21955	+ 42
70.02	24552	24552	00
74.98	27437	27420	+ 17
80.02	30496	30505	- 09

Табл. № XXV.



$p = 110.319$ гр. Дилат. № 2 а
 $p_1 = 123.998$ гр.
 $n = 1.0297$

№ 17.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
28.62	1.007291	1.007285	+ 0.0 ₄ 06
33.37	8963	8955	+ 08
38.77	1.010994	1.010993	+ 01
44.35	13252	13253	- 01
51.35	16308	16310	- 02
57.53	19188	19180	+ 08
66.68	23787	23787	00

Табл. № XXVI.

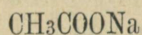


$p = 128.455$ гр. Дилат. № 3 а
 $p_1 = 147.388$ гр.
 $n = 1.224$

№ 18.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
29.35	1.007884	1.007873	+ 0.0 ₄ 11
34.46	9706	9707	- 01
39.70	1.011715	1.011710	+ 05
44.48	13649	13638	+ 11
49.24	15681	15678	+ 03
54.50	18047	18050	- 03
58.25	19805	19803	+ 02
58.30	19829	19827	+ 02
63.22	22232	22213	+ 19
68.77	25085	25067	+ 18
74.35	28068	28030	+ 38
79.97	31229	31230	- 01

Табл. № XXVII.

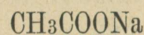


$p = 0.705$ гр. Дилат. № 2 а
 $p_1 = 0.705$ гр.
 $n = 0.0086$

№ 19.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
34.10	1.005556	1.005550	+ 0.0 ₄ 06
39.71	7596	7595	+ 01
44.92	9710	9710	00
50.15	1.012040	1.012033	+ 07
55.08	14406	14410	- 04
59.46	16654	16660	- 06
64.52	19408	19420	- 12
71.87	23701	23703	- 02
71.88	23707	23706	+ 01
76.09	26313	26305	+ 08
80.03	28857	28860	- 03

Табл. № XXVIII.

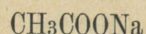


$p = 3.048$ гр. Дилат. № 3 а
 $p_1 = 3.057$ гр.
 $n = 0.0372$

№ 20.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
32.85	1.005260	1.005260	0.0 ₄ 00
38.21	7150	7163	- 13
43.59	9292	9295	- 03
48.95	1.011635	1.011637	- 02
54.32	14189	14187	+ 02
59.76	16971	16985	- 14
64.45	19527	19520	+ 07
64.47	19538	19530	+ 08
69.88	22660	22705	- 45
74.98	25795	25793	+ 02
79.97	28998	29003	- 05

Табл. № XXIX.

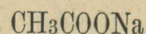


$p = 7.473$ гр. Дилат. № 2а
 $p_1 = 7.529$ гр.
 $n = 0.0918$

№ 21.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
33.42	1.005636	1.005623	+ 0.0 ₄ 13
38.63	7504	7508	— 04
43.66	9514	9513	+ 01
48.90	1.011807	1.011810	— 03
53.94	14184	14170	+ 14
58.92	16712	16707	+ 05
64.13	19521	19513	+ 08
71.53	23823	23820	+ 03
75.97	26538	26520	+ 18
80.03	29154	29150	+ 04

Табл. № XXX.

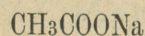


$p = 34.736$ гр. Дилат. № 3а
 $p_1 = 35.986$ гр.
 $n = 0.4386$

№ 22.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
29.63	1.005519	1.005518	+ 0.0 ₄ 01
35.13	7404	7403	+ 01
40.14	9335	9335	00
45.08	1.011400	1.011393	+ 07
50.11	13684	13670	+ 14
55.11	16104	16103	+ 01
60.04	18652	18658	— 06
62.26	19843	19843	00

Табл. № XXXI.

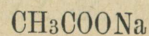


$p = 70.818$ гр. Дилат. № 2а
 $p_1 = 76.215$ гр.
 $n = 0.9289$

№ 23.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
29.64	1.006787	1.006780	+ 0.0 ₄ 07
35.21	8808	8805	+ 03
40.17	1.010794	1.010793	+ 01
45.21	12959	12970	— 11
49.96	15149	15140	+ 09
53.43	16819	16827	— 08
58.82	19586	19560	+ 26
66.68	23866	23873	— 07
70.68	26186	26187	— 01
75.07	28811	28800	+ 11
79.97	31863	31857	+ 06

Табл. № XXXII.



$p = 140.892$ гр. Дилат. № 3а
 $p_1 = 163.998$ гр.
 $n = 1.9987$

№ 24.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
29.63	1.008868	1.008857	+ 0.0 ₄ 11
35.03	1.010892	1.011023	— 0.0 ₃ 131
40.09	13198	13199	— 0.0 ₄ 01
45.19	15516	15507	+ 09
49.18	17416	17407	+ 09
53.58	19598	19590	+ 08
58.86	22354	22335	+ 19
64.07	25185	25195	— 10
69.79	28435	28430	+ 05
74.86	31452	31453	— 01
78.40	33612	33612	00

Табл. № XXXIII.

Li Cl

$p = 0.530$ гр. Дилат. № 2 а
 $p_1 = 0.530$ гр.
 $n = 0.0125$

№ 25.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
34.92	1.005826	1.005826	0.0 ₄ 00
40.10	7733	7733	00
45.16	9793	9795	- 02
50.04	1.011964	1.011957	+ 07
55.12	14395	14400	- 05
59.82	16811	16823	- 12
65.13	19713	19703	+ 10
72.38	23972	23967	+ 05
72.39	23979	23970	+ 09
76.03	26228	26217	+ 11
80.04	28818	28823	- 05

Табл. № XXXIV.

Li Cl

$p = 2.121$ гр. Дилат. № 3 а
 $p_1 = 2.123$ гр.
 $n = 0.0500$

№ 26.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
33.27	1.005324	1.005325	- 0.0 ₄ 01
38.31	7102	7100	+ 02
44.03	9372	9383	- 11
49.41	1.011730	1.011730	00
54.91	14352	14347	+ 05
60.08	17005	17020	- 15
65.00	19708	19710	- 02
65.02	19719	19720	- 01
70.10	22650	22650	00
74.97	25624	25615	+ 09
80.14	28926	28923	+ 03

Табл. № XXXV.

Li Cl

$p = 5.330$ гр. Дилат. № 2 а
 $p_1 = 5.358$ гр.
 $n = 0.1261$

№ 27.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
33.97	1.005655	1.005655	0.0 ₄ 00
39.01	7469	7462	+ 07
44.20	9532	9520	+ 12
49.75	1.011967	1.011965	+ 02
54.63	14267	14267	00
59.51	16743	16745	- 02
64.79	19592	19600	- 08
72.09	23816	23817	- 01
72.11	23828	23830	- 02
76.03	26228	26217	+ 11
80.17	28872	28870	+ 02

Табл. № XXXVI.

Li Cl

$p = 23.671$ гр. Дилат. № 3 а
 $p_1 = 24.245$ гр.
 $n = 0.5707$

№ 28.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
31.65	1.005465	1.005465	0.0 ₄ 00
35.46	6723	6733	- 10
40.09	8418	8418	00
45.18	1.010440	1.010448	- 08
50.13	12581	12577	+ 04
55.05	14874	14870	+ 04
60.34	17492	17487	+ 05
64.84	19865	19860	+ 05
64.85	19870	19865	+ 05
70.18	22810	22803	+ 07
75.18	25737	25732	+ 05
80.17	28779	28790	- 11

Табл. № XXXVII.

Li Cl

$p = 49.455$ гр. Дилат. № 2а
 $p_1 = 52.028$ гр.
 $n = 1.2248$

№ 29.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
30.59	1.005752	1.005753	— 0.0 ₄ 01
35.37	7299	7300	— 01
40.12	8994	9013	— 19
45.21	1.010965	1.010970	— 05
50.07	12996	12990	+ 06
54.31	14871	14870	+ 01
58.62	16884	16882	+ 02
64.31	19702	19708	— 06
72.33	23953	23950	+ 03
76.03	26011	26017	— 06
80.21	28446	28450	— 04

Табл. № XXXVIII.

Li Cl

$p = 97.727$ гр. Дилат. № 3а
 $p_1 = 108.312$ гр.
 $n = 2.5497$

№ 30.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
30.11	1.006374	1.006380	— 0.0 ₄ 06
35.16	7947	7947	00
40.14	9663	9660	+ 03
45.13	1.011485	1.011485	00
50.13	13434	13437	— 03
55.13	15506	15496	+ 10
60.08	17663	17665	— 02
65.04	19945	19945	00
70.05	22346	22345	+ 01
74.90	24773	24770	+ 03
80.17	27524	27520	+ 04

Табл. № XXXIX.

Тростниковый сахаръ C₁₂H₂₂O₁₁

$p = 3.40$ гр. Дилат. № 3а
 $p_1 = 3.41$ гр.
 $n = 0.0100$

№ 31.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
33.67	1.005429	1.005415	+ 0.0 ₄ 14
38.75	7251	7255	— 04
44.50	9559	9577	— 18
49.87	1.011939	1.011930	+ 09
55.03	14419	14400	+ 19
60.05	16998	16987	+ 11
64.97	19710	19720	+ 10
65.16	19814	19810	+ 04
69.95	22596	22575	+ 21
75.03	25709	25697	+ 12
80.05	28943	28943	00

Табл. № XL.

Тростниковый сахаръ C₁₂H₂₂O₁₁

$p = 13.89$ гр. Дилат. № 2а
 $p_1 = 14.09$ гр.
 $n = 0.0412$

№ 32.

t	V _{наблюд.}	V _{кривая}	Δ
34.92	1.006025	1.006023	+ 0.0 ₄ 02
40.07	7930	7933	— 03
45.07	9977	9977	00
50.11	1.012225	1.012225	00
55.11	14620	14620	00
60.00	17137	17137	00
65.12	19945	19930	+ 15
72.28	24149	24170	— 21
76.19	26579	26573	+ 06
80.13	29126	29125	+ 01

Табл. № XLI.

Тростниковый сахаръ $C_{12}H_{22}O_{11}$ $p = 32.63$ гр. Дилат. № 3а $p_1 = 33.73$ гр. $n = 0.0986$

№ 33.

t	$V_{\text{наблюд.}}$	$V_{\text{кривая}}$	Δ
32.72	1.005573	1.005573	0.0 ₄ 00
38.13	7497	7500	— 03
43.14	9492	9495	— 03
48.19	1.011685	1.011680	+ 05
53.79	14316	14310	+ 06
58.63	16777	16767	+ 10
61.63	18369	18380	— 11
64.48	19944	19933	+ 11
69.81	23026	23025	+ 01
74.89	26118	26117	+ 01
80.00	29376	29370	+ 06

Табл. № XLII.

Тростниковый сахаръ $C_{12}H_{22}O_{11}$ $p = 65.76$ гр. Дилат. № 2а $p_1 = 70.38$ гр. $n = 0.206$

№ 34.

t	$V_{\text{наблюд.}}$	$V_{\text{кривая}}$	Δ
31.71	1.005723	1.005723	0.0 ₄ 00
37.07	7619	7618	+ 01
42.33	9693	9700	— 07
47.37	1.011857	1.011870	— 13
52.28	14141	14143	— 02
57.75	16870	16870	00
62.78	19551	19560	— 09
70.49	23951	23960	— 09
75.02	26690	26697	— 07
80.14	29949	29955	— 06

Табл. № XLIII.

Тростниковый сахаръ $C_{12}H_{22}O_{11}$ $p = 283.5$ гр. Дилат. № 3а $p_1 = 395.7$ гр. $n = 1.157$

№ 35.

t	$V_{\text{наблюд.}}$	$V_{\text{кривая}}$	Δ
30.28	1.008161	1.008155	+ 0.0 ₄ 06
35.26	1.010053	1.010080	— 27
40.17	12067	12060	+ 07
45.17	14248	14236	+ 12
50.28	16607	16602	+ 05
56.15	19485	19490	— 05
60.08	21507	21472	+ 35
65.09	24200	24205	— 05
69.99	26940	26960	— 20
75.12	29924	29930	— 06
80.01	32888	32887	+ 01

Табл. № XLIV.

Мочевина $CO(NH_2)_2$ $p = 111.2$ гр. Дилат. № 3а $p_1 = 125.1$ гр. $n = 2.08$

№ 36.

t	$V_{\text{наблюд.}}$	$V_{\text{кривая}}$	Δ
30.55	1.008533	1.008533	0.0 ₄ 00
35.40	1.010507	1.010515	— 08
40.15	12593	12580	+ 13
45.23	14979	14977	+ 02
49.87	17291	17285	+ 06
54.28	19597	19600	— 03
59.55	22502	22477	+ 25
64.92	25604	25607	— 03
70.14	28768	28760	+ 08
74.23	31334	31337	— 03
77.22	33273	33273	00

Табл. № XLV.
Мочевина $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

$p = 56.6$ гр. Дилат. № 3а
 $p_1 = 60.0$ гр.
 $n = 1.00$

№ 37.

t	$V_{\text{наблюд.}}$	$V_{\text{кривая}}$	Δ
30.13	1.006520	1.006505	+ 0.0 ₄ 15
35.12	8354	8340	+ 14
40.11	1.010394	1.010393	+ 01
45.16	12618	12610	+ 08
50.14	14975	14957	+ 18
54.83	17350	17340	+ 10
59.25	19710	19700	+ 10
64.56	22689	22675	+ 14
69.87	25823	25830	- 07
75.03	29045	29035	+ 10
80.08	32315	32323	- 08

Табл. № XLVI.
Мочевина $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

$p = 10.835$ гр. Дилат. № 3а
 $p_1 = 10.954$ гр.
 $n = 0.182$

№ 38.

t	$V_{\text{наблюд.}}$	$V_{\text{кривая}}$	Δ
32.40	1.005471	1.005473	- 0.0 ₄ 02
37.42	7252	7255	- 03
42.55	9276	9277	- 01
47.75	1.011532	1.011523	+ 09
53.13	14065	14060	+ 05
58.22	16657	16655	+ 02
63.99	19792	19805	- 13
69.50	22979	22980	- 01
74.93	26316	26320	- 04
80.00	29574	29585	- 11

Табл. № XLVII.
Мочевина $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

$p = 5.7$ гр. Дилат. № 3а
 $p_1 = 5.7$ гр.
 $n = 0.095$

№ 39.

t	$V_{\text{наблюд.}}$	$V_{\text{кривая}}$	Δ
33.21	1.005497	1.005492	+ 0.0 ₄ 05
38.20	7274	7273	+ 01
43.19	9263	9278	- 15
48.18	1.011431	1.011433	- 02
53.10	13752	13745	+ 07
58.16	16314	16320	- 06
62.88	18851	18863	- 12
64.69	19867	19848	+ 19
69.89	22873	22875	- 02
74.95	25978	25977	+ 01
80.09	29292	29303	- 11

Табл. № XLVIII.
Мочевина $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

$p = -$ Дилат. № 3а
 $p_1 = -$
 $n = 0.01$

№ 40.

t	$V_{\text{наблюд.}}$	$V_{\text{кривая}}$	Δ
34.31	1.005631	1.005623	+ 0.0 ₄ 08
39.34	7461	7453	+ 08
44.36	9481	9478	+ 03
49.67	1.011836	1.011815	+ 21
54.67	14223	14207	+ 16
59.49	16697	16695	+ 02
64.00	19154	19153	+ 01
65.46	19978	19965	+ 13
70.03	22640	22628	+ 12
75.09	25737	25735	+ 02
80.01	28898	28900	- 02

Въ слѣдующихъ ниже таблицахъ № XLIX до LV помѣщены объемы растворовъ для каждаго второго градуса, полученные отчетами по интерполяціоннымъ кривымъ. На основаніи сказаннаго о величинѣ погрѣшностей эти объемы здѣсь ограничены пятью десятичными знаками.

Стоящія въ заголовкахъ буквы имѣютъ прежнее значеніе. При 0° объемъ

опять = 1.00000, а давлёніе всюду = 1 атм. Звѣздочка * стоитъ при объемахъ полученныхъ экстраполяціей.

Въ частности слѣдуетъ еще замѣтить, что кривыя № 1 и 2 (табл. № XLIX) оказались совпадающими во всѣхъ точкахъ, поэтому для p , p_1 и n во второмъ столбцѣ этой таблицы дано среднее соответствующихъ значеній этихъ буквъ въ таблицахъ № IX и № X. Далѣе, такъ какъ кривыя № 11 и 37, какъ видно изъ таблицъ № XIX и № XLV, оказались параллельно самимъ себѣ значительно сдвинутыми въ сторону меньшихъ значеній, то эта погрѣшность построенія была исправлена теперь тѣмъ, что всѣ объемы кривыхъ № 11 и 37 были увеличены на 0.041.

Въ интервалѣ двухъ градусовъ кривыя не уклоняются отъ прямой; поэтому, какъ я убѣдился и на опытѣ, объемы для промежуточныхъ температуръ въ интервалѣ 2^0 возможно по приводимымъ таблицамъ интерполировать прямолинейно.

Табл. № XLIX. КСІ.

t	№ 1 и 2 $p = 0.737$ гр. $p_1 = 0.738$ гр. $n = 0.0099$	3 $p = 2.965$ гр. $p_1 = 2.974$ гр. $n = 0.0399$	4 $p = 7.781$ гр. $p_1 = 7.842$ гр. $n = 0.1051$	5 $p = 14.899$ гр. $p_1 = 15.124$ гр. $n = 0.2027$	6 $p = 36.362$ гр. $p_1 = 37.734$ гр. $n = 0.5058$	7 $p = 68.556$ гр. $p_1 = 73.602$ гр. $n = 0.9866$	8 $p = 136.095$ гр. $p_1 = 157.535$ гр. $n = 2.1117$
25.00	—	—	—	—	—	—	1.00689
26	—	—	—	—	—	1.00558*	724
28	—	—	—	—	—	624	795
30	—	—	—	—	1.00576	691	869
32	1.00483*	1.00493*	1.00519*	1.00553*	644	761	944
33	518	529*	553	587	—	—	—
34	553	564	587	621	713	833	1.01021
36	623	635	656	691	785	908	1100
38	695	708	729	765	860	986	1181
40	771	783	805	842	939	1.01066	1266
42	850	862	884	922	1.01020	1148	1351
44	933	944	968	1.01005	1104	1235	1438
46	1.01018	1.01029	1.01053	1091	1189	1323	1526
48	1106	1116	1141	1179	1280	1412	1616
50	1196	1206	1232	1273	1371	1505	1709
52	1292	1301	1327	1367	1466	1599	1805
54	1388	1397	1424	1463	1563	1696	1901
56	1487	1497	1524	1562	1662	1796	1998
58	1589	1599	1626	1662	1764	1897	2095
60	1693	1704	1731	1767	1869	1998	2197
62	1802	1813	1840	1877	1974	2102	2303
64	1912	1923	1949	1987	2081	2210	2409
66	2022	2033	2058	2097	2193	2321	2516
68	2137	2147	2172	2210	2310	2434	2623
70	2256	2267	2290	2327	2427	2547	2732
72	2378	2390	2412	2446	2544	2660	2842
74	2501	2511	2534	2566	2662	2777	2956
76	2626	2635	2660	2687	2782	2899	3071
78	2753	2761	2787	2813	2908	3021	3190
80	2884	—	2917	2944	3035	3145	3304

Табл. № L. K₂SO₄.

t	№ 9	10	11	12
	p = 2.091 гр. p ₁ = 2.095 гр. n = 0.0120	p = 7.057 гр. p ₁ = 7.107 гр. n = 0.0408	p = 17.454 гр. p ₁ = 17.764 гр. n = 0.1019	p = 34.522 гр. p ₁ = 35.756 гр. n = 0.2051
28.00	—	—	—	1.00516*
29	—	—	—	550
30	—	—	1.00509*	583
31	—	1.00488*	542*	—
32	1.00494*	522	576	560
33	528*	—	—	—
34	562	590	644	721
36	631	660	715	793
38	704	733	788	870
40	781	810	866	950
42	860	890	947	1.01032
44	943	973	1.01029	1116
46	1.01027	1.01058	1115	1203
48	1114	1145	1204	1293
50	1204	1236	1296	1384
52	1298	1331	1388	1479
54	1395	1428	1486	1576
56	1495	1529	1586	1675
58	1597	1631	1688	1778
60	1702	1737	1794	1883
62	1810	1846	1901	1988
64	1919	1955	2009	2097
66	2029	2066	2120	2210
68	2143	2182	2235	2326
70	2262	2301	2353	2444
72	2385	2422	2473	2562
74	2508	2544	2594	2680
76	2632	2668	2717	2802
78	2759	2793	2845	2928
80	2891	2925*	2976*	3056

Табл. № LI. MgSO₄.

t	№ 13	14	15	16	17	18
	p = 1.248 гр. p ₁ = 1.250 гр. n = 0.0104	p = 5.036 гр. p ₁ = 5.061 гр. n = 0.0420	p = 10.047 гр. p ₁ = 10.049 гр. n = 0.0843	p = 56.345 гр. p ₁ = 59.709 гр. n = 0.4958	p = 110.319 гр. p ₁ = 123.998 гр. n = 1.0297	p = 128.455 гр. p ₁ = 147.388 гр. n = 1.324
28.00	—	—	—	1.00573*	1.00707*	—
29	—	—	—	605	741	1.00775*
30	—	—	1.00463*	637	776	810
32	1.00483*	1.00507*	529*	704	846	881
33	518*	541	—	—	—	—
34	553*	575	597	775	919	953
36	624	644	667	848	993	1.01028
38	697	716	741	924	1.01070	1104
40	774	792	817	1.01002	1147	1182
42	854	872	896	1083	1228	1263
44	973	956	978	1165	1311	1345
46	1.01021	1.01041	1.01062	1250	1395	1428
48	1109	1129	1151	1337	1482	1514
50	1198	1220	1241	1427	1571	1601
52	1293	1315	1335	1520	1660	1690
54	1389	1410	1431	1614	1752	1782
56	1489	1510	1530	1711	1846	1875
58	1591	1612	1633	1811	1941	1968
60	1696	1717	1737	1912	2036	2063
62	1804	1826	1843	2014	2135	2160
64	1915	1936	1952	2119	2238	2261
66	2026	2046	2063	2228	2343	2363
68	2138	2159	2179	2340	—	2467
70	2257	2277	2296	2454	—	2571
71	2319	—	—	—	—	—
72	2381*	2399	2409*	2568	—	2676
74	—	2522	—	2684	—	2784
76	—	2646	—	2803	—	2895
78	—	2773	—	2926	—	3007
80	—	2904*	—	3049	—	3124*

Табл. № LII.

CH₃COONa.

t	№ 19		20		21		22		23		24	
	p = 0.705 gr. p ₁ = 0.705 gr. n = 0.0086	p = 3.043 gr. p ₁ = 3.057 gr. n = 0.0372	p = 7.473 gr. p ₁ = 7.529 gr. n = 0.0918	p = 34.736 gr. p ₁ = 35.986 gr. n = 0.4386	p = 70.818 gr. p ₁ = 76.215 gr. n = 0.9289	p = 140.892 gr. p ₁ = 163.998 gr. n = 1.9987						
30.00	—	—	—	1.00564	1.00691	1.00900						
32	1.00482*	1.00497*	1.00514*	631	761	979						
33	—	531	548*	—	—	—						
34	551*	565	583	700	835	1.01060						
36	622	653	653	773	911	1142						
38	695	708	727	849	990	1228						
40	771	785	804	928	1.01072	1316						
42	851	865	884	1.01010	1158	1404						
44	933	947	965	1094	1244	1496						
46	1.01017	1.01031	1.01050	1180	1332	1588						
48	1104	1120	1140	1269	1423	1683						
50	1196	1212	1230	1361	1516	1781						
52	1290	1305	1324	1457	1612	1881						
54	1387	1403	1420	1555	1712	1981						
56	1487	1502	1519	1654	1812	2082						
58	1590	1606	1622	1757	1914	2187						
60	1695	1711	1728	1863	2018	2296						
62	1805	1817	1835	1971	2127	2406						
64	1913	1927	1944	—	2238	2516						
66	2024	2040	2056	—	2349	2627						
68	2139	2157	2172	—	2463	2740						
70	2257	2277	2290	—	2579	2856						
72	2377	2398	2409	—	2696	2973						
74	2500	2519	2530	—	2816	3092						
76	2625	2643	2654	—	2937	3214						
78	2753	2773	2783	—	3063	3337						
80	2884	2903*	2913	—	3189*	—						

Табл. № LIII.

LiCl.

t	№ 25		26		27		28		29		30	
	p = 0.530 gr. p ₁ = 0.530 gr. n = 0.0125	p = 2.121 gr. p ₁ = 2.123 gr. n = 0.0500	p = 5.330 gr. p ₁ = 5.358 gr. n = 0.1261	p = 23.671 gr. p ₁ = 24.245 gr. n = 0.5707	p = 49.455 gr. p ₁ = 52.023 gr. n = 1.2248	p = 97.727 gr. p ₁ = 108.312 gr. n = 2.5497						
30.00	—	—	—	1.00493*	1.00557*	1.00635*						
31	—	—	—	525*	589	664						
32	—	1.00491*	1.00499*	558	620	695						
33	1.00515*	524*	533*	—	—	—						
34	550*	557	567	624	684	758						
35	585	—	—	—	—	—						
36	621	626	636	692	751	823						
38	694	698	708	764	822	891						
40	770	775	784	839	897	961						
42	848	855	862	916	973	1.01033						
44	931	937	944	997	1.01049	1106						
46	1.01016	1.01021	1.01028	1.01079	1128	1182						
48	1103	1108	1116	1163	1210	1260						
50	1193	1199	1208	1252	1296	1339						
52	1289	1293	1301	1344	1382	1419						
54	1385	1389	1396	1437	1472	1502						
56	1485	1488	1494	1533	1565	1587						
58	1587	1591	1595	1630	1658	1673						
60	1692	1698	1701	1731	1755	1763						
62	1799	1807	1809	1836	1855	1855						
64	1908	1916	1917	1942	1955	1947						
66	2018	2026	2026	2048	2055	2039						
68	2133	2140	2139	2158	2157	2134						
70	2252	2258	2257	2270	2265	2231						
72	2373	2378	2376	2386	2376	2332						
74	2495	2502	2497	2503	2488	2432						
76	2619	2627	2620	2622	2600	2534						
78	2746	2755	2746	2743	2714	2637						
80	2880	2884	2876	2868	2832	2743						

Табл. № LIV.

Тростниковый сахар $C_{12}H_{22}O_{11}$.

t	№ 31 p = 3.40 гр. p ₁ = 3.41 гр. n = 0.0100	32 p = 13.89 гр. p ₁ = 14.09 гр. n = 0.0412	33 p = 32.63 гр. p ₁ = 33.73 гр. n = 0.0986	34 p = 65.76 гр. p ₁ = 70.38 гр. n = 0.206	35 p = 283.5 гр. p ₁ = 395.7 гр. n = 1.157
30.00	—	—	—	1.00515*	1.00805*
31	—	—	1.00498*	548*	843
32	1.00483*	1.00502*	532*	582	881
33	528*	—	567	—	—
34	553	571*	601	651	959
36	624	640	672	722	1.01037
38	697	714	745	797	1116
40	774	791	822	875	1199
42	854	871	902	956	1284
44	937	953	986	1.01040	1371
46	1.01021	1.01037	1.01071	1126	1461
48	1109	1126	1159	1214	1553
50	1198	1217	1251	1307	1647
52	1293	1310	1345	1401	1744
54	1389	1407	1442	1498	1842
56	1489	1506	1542	1598	1941
58	1592	1608	1643	1700	2041
60	1696	1714	1750	1806	2143
62	1804	1821	1858	1914	2250
64	1917	1930	1967	2022	2360
66	2029	2043	2078	2132	2471
68	2142	2160	2194	2247	2584
70	2260	2280	2314	2367	2697
72	2383	2401	2435	2487	2811
74	2506	2522	2558	2607	2929
76	2631	2645	2681	2730	3045
78	2758	2774	2807	2856	3166
80	2891	2904	2937	2987	3288

Табл. № LV.

Мочевина $CO(NH_2)_2$.

t	№ 40 p = — p ₁ = — n = 0.01	39 p = 5.7 гр. p ₁ = 5.7 гр. n = 0.095	38 p = 10.835 гр. p ₁ = 10.954 гр. n = 0.182	37 p = 56.6 гр. p ₁ = 60.0 гр. n = 1.00	36 p = 111.2 гр. p ₁ = 125.1 гр. n = 2.08
30.00	—	—	—	1.00648*	1.00831*
31	—	—	—	682	871
32	1.00481*	1.00508*	1.00534*	718	912
33	—	542*	568	—	—
34	551*	576	603	792	994
36	622	645	674	870	1.01077
38	695	719	748	951	1162
40	771	798	825	1.01035	1251
42	851	879	905	1121	1344
44	933	961	989	1209	1438
46	1.01016	1.01046	1.01075	1300	1536
48	1104	1134	1164	1393	1634
50	1196	1226	1256	1490	1735
52	1290	1320	1351	1589	1839
54	1387	1418	1449	1691	1945
56	1487	1519	1550	1797	2051
58	1590	1623	1654	1905	2159
60	1697	1731	1761	2013	2274
62	1806	1839	1871	2121	2390
64	1915	1948	1982	2236	2508
66	2026	2059	2093	2353	2626
68	2142	2176	2208	2472	2745
70	2262	2295	2329	2592	2867
72	2383	2414	2451	2712	2992
74	2506	2537	2574	2836	3118
76	2631	2663	2699	2965	3249
78	2759	2794	2827	3095	3376*
80	2889	2925	2958	3228	—

Побѣгъ кривыхъ расширенія водныхъ растворовъ относительно кривой воды.

Для полученія общаго понятія о положеніи и побѣгѣ кривыхъ расширенія водныхъ растворовъ и воды въ изслѣдованномъ интервалѣ температуры можетъ служить диаграмма IX. На оси абсциссъ отмѣчены температуры, на оси ординатъ объемы. Чтобы не усложнять рисунка, здѣсь помѣщены только 9 кривыхъ. Кривая воды и три пересекающіяся кривыя, соответствующія тремъ растворамъ наибольшихъ концентрацій (№ 8, № 24 и № 36), представляютъ крайнія гра-

Табл. № LVI.

Разности (Δv) между объемами растворовъ KCl и LiCl и воды въ единицахъ пятого десятичнаго знака.

Положительныя разности обозначены плюсомъ только тамъ, гдѣ этотъ знакъ является вмѣсто минуса.

№	KCl							LiCl					
	1 и 2	3	4	5	6	7	8	25	26	27	28	29	30
n	0.0099	0.0399	0.1051	0.2027	0.5058	0.9866	2.1117	0.0125	0.0500	0.1261	0.5707	1.2248	2.5497
30°	—	—	—	—	155	270	448	—	—	—	72	136	214
32	0	10	36	70	161	278	461	—	8	16	75	137	212
34	4	15	38	72	164	284	472	1	8	18	75	135	209
36	4	16	37	72	166	289	481	2	7	17	73	132	204
38	3	16	37	73	168	294	489	2	6	16	72	130	199
40	3	15	37	74	171	298	498	2	7	16	71	129	193
42	3	15	37	75	173	301	504	1	8	15	69	126	186
44	4	15	39	76	175	306	509	2	8	15	68	120	177
46	4	15	39	77	175	309	512	2	7	14	65	114	168
48	3	13	38	76	177	309	513	0	5	13	60	107	157
50	2	12	38	79	177	311	515	—1	5	14	58	102	145
52	4	13	39	79	178	311	517	+1	5	13	56	94	131
54	4	13	40	79	179	312	517	1	5	12	53	88	118
56	3	13	40	78	178	312	514	1	4	10	49	81	103
58	3	13	40	76	178	311	509	1	5	9	44	72	87
60	2	13	40	76	178	307	506	1	7	10	40	64	72
62	4	15	42	79	176	304	505	1	9	11	38	57	57
64	4	15	41	79	173	302	501	0	8	9	34	47	39
66	1	12	37	76	172	300	495	—3	5	5	27	34	18
68	1	11	36	74	174	298	487	—3	4	3	22	21	—2
70	2	13	36	73	173	293	478	—2	4	3	16	11	—23
72	4	16	38	72	170	286	468	—1	4	2	12	2	—42
74	4	14	37	69	165	280	459	—2	5	0	6	—9	—65
76	3	12	37	64	159	276	448	—4	4	—3	—1	—23	—89
78	2	10	36	62	157	270	439	—5	4	—5	—8	—37	—114
80	2	—	35	62	153	263	422	—2	2	—6	—14	—50	—139

ницы, между которыми лежатъ кривыя всѣхъ остальныхъ изслѣдованныхъ растворовъ. Всѣ кривыя, за исключеніемъ кривыхъ LiCl, лежатъ въ этомъ интервалѣ температуры всюду выше кривой воды. Кривыя LiCl пересекаютъ кривую воды, пробѣгая сначала выше ея, какъ это показываетъ начерченная для примѣра кривая № 30.

Съ цѣлью разсмотрѣть ближе относительное положеніе этихъ кривыхъ, были взяты по примѣру de Neep'a разности между объемами растворовъ и воды (Δv) при одинаковой температурѣ. Составленный сводъ полученныхъ при этомъ зна-

чейій Δv , изъ котораго я здѣсь привожу для примѣра въ таблицѣ № LVI только два типичныхъ случая для растворовъ KCl и LiCl, показываетъ существованіе максимума этихъ Δv въ далеко преобладающей части рядовъ, а именно для не очень разбавленныхъ растворовъ, начиная приблизительно съ концентраціи $n = 0.1$. Ясно, что на разности, ограниченныя пятымъ или немногими единицами четвертаго знака, должны сильно вліять погрѣшности въ объемахъ растворовъ и воды, колеблющіяся, какъ было уже сказано, въ немногихъ единицахъ пятаго-же знака, обстоятельство, которое и обусловливаетъ исчезновеніе максимумовъ этихъ разностей (Δv) у болѣе разбавленныхъ растворовъ. Чтобы устранить, по возможности, вліяніе этихъ погрѣшностей на разности объемовъ (Δv), и для разбора этого явленія, я воспользовался графическимъ изображеніемъ Δv въ достаточно большихъ размѣрахъ. На оси абсциссъ были отмѣчены температуры, при чемъ 1 мм. соответствовалъ 0.1° , а на оси ординатъ отмѣчались Δv въ единицахъ пятаго знака и единица этого знака изображалась опять таки 1 мм. Отмѣченныя на миллиметровой бумагѣ точки я соединялъ при помощи изгибающейся деревянной линейки плавными кривыми. Прилагаемая діаграмма X передаетъ въ уменьшенномъ видѣ полученныя такимъ образомъ кривыя Δv .

Оставляя пока въ сторонѣ кривыя, помѣченныя поперечными черточками, мы видимъ, что остальные здѣсь начерченныя кривыя, за немногими исключеніями, имѣютъ ясно выраженный максимумъ въ разсматриваемомъ интервалѣ температуры. Характеръ побѣга этихъ кривыхъ выражается тѣмъ отчетливѣе, чѣмъ концентрированнѣе растворъ. Для болѣе разбавленныхъ растворовъ, максимумъ становится очень плоскимъ; примѣромъ этого случая служитъ кривая № 11; остальные подобныя кривыя здѣсь выпущены; выпущены также немногія кривыя, соответствующія весьма разбавленнымъ растворамъ, максимумъ которыхъ уже вполне скрадывается погрѣшностями наблюдений.

Положеніе касательныхъ, которыя можно представить себѣ проведенными въ различныхъ точкахъ этихъ кривыхъ и которыя изображаютъ приростъ коэффициентовъ расширенія этихъ растворовъ относительно коэффициента расширенія воды, показываютъ, согласно первому положенію де Нееп'а (см. стр. 37), что коэффициентъ расширенія этихъ растворовъ сначала превышаетъ коэффициентъ воды, становится затѣмъ въ точкахъ максимума, гдѣ касательная проходитъ параллельно оси абсциссъ, равнымъ коэффициенту расширенія воды и затѣмъ наступаетъ обратное явленіе. Побѣгъ кривыхъ, не имѣющихъ максимума въ разсматриваемомъ интервалѣ температуръ, указываетъ однако на существованіе такового ниже или выше этихъ предѣловъ.

На полученныхъ кривыхъ Δv были отчитаны, на сколько это допускали не слишкомъ большая плоскость максимума или погрѣшности наблюдений и графической интерполяціи, температуры максимумовъ ($t_{\max.}$), которыя сопоставлены въ таблицѣ № LVII. Тамъ, гдѣ максимумы выступали съ большою отчетливостію, температуры даны съ десятыми долями градуса, а гдѣ плоскій максимумъ обусло-

вливалъ неувѣренность въ положеніи его, только въ цѣлыхъ градусахъ. Максимумъ для растворовъ LiCl расположенъ близко около 30° и не могъ быть поэтому опредѣленъ точнѣе.

Табл. № LVII.

Растворы KCl			Растворы LiCl				
№	p_1	t_{\max}		№	p_1	t_{\max}	
6	37.734	54.0°	De Heen ¹⁾ получилъ для растворовъ съ содержаніемъ отъ 10.49 до 23.58% KCl всюду $t_{\max} = 50^{\circ}$. Kremers ²⁾ получилъ также для разл. концентрацій $t_{\max} = 50^{\circ}$.	26	2.123	43°	Kremers ³⁾ получилъ для различныхъ концентрацій растворовъ LiCl $t_{\max} = 29^{\circ}$ до 30° .
7	73.602	53.5°		27	5.358	35°	
8	157.535	52.1°		28	24.245	32°	
Растворы K ₂ SO ₄				29	52.028	около 30°	
10	7.107	58°	Kremers ⁴⁾ получилъ для различныхъ концентрацій растворовъ K ₂ SO ₄ $t_{\max} = 50^{\circ}$.	30	108.312	ниже 30°	
11	17.764	57°		Растворы тростник. сахара			
12	35.756	56.5°		33	33.73	61°	
Растворы MgSO ₄				34	70.38	58°	
15	10.049	45.5°	De Heen ¹⁾ получилъ для растворовъ съ 10.56% MgSO ₄ $t_{\max} = 50^{\circ}$ 15.95% " " = 43° 21.50% " " = 37°	35	395.7	55.5°	
16	59.709	44.7°		Растворы мочевины			
17	123.998	42.8°		37	60.0	} выше 80°	
18	147.388	41.9°		36	125.1		
Растворы CH ₃ COONa							
21	7.529	55 до 58°	De Heen ¹⁾ получилъ для растворовъ съ 13.00, 19.25 и 25.90% CH ₃ COONa одно $t_{\max} = 80^{\circ}$ (?) ²⁾ .				
23	76.215	61°					
24	163.998	64.0°					

Найденныя мною температуры максимума повидимому не оправдываютъ второго положенія de Heen'a, что температуры, при которыхъ коэффициенты расширенія воды и растворовъ приравняются, въ общемъ мало измѣняются съ концентраціей растворовъ ⁵⁾. Напротивъ всюду видно очень замѣтное измѣненіе этой температуры въ зависимости отъ концентраціи и измѣненіе это состоитъ въ томъ, что температура равенства коэффициентовъ расширенія (или температура максимума Δv) понижается съ повышеніемъ концентраціи раствора ⁶⁾. Исключе-

1) l. c. p. 48.

2) Вѣроятно опечатка, должно быть 70° ; кромѣ того эта температура получена экстраполяціей, такъ какъ наблюденія простираются только немного выше 68° (l. c. p. 43).

3) Pogg. Ann. 111 (1860), p. 78.

4) Pogg. Ann. 114 (1861), p. 54.

5) См. стр. 37 этой статьи.

6) Относительно растворовъ MgSO₄ и de Heen высказываетъ то-же самое; см. здѣсь стр. 37.

ніемъ являются здѣсь растворы CH_3COONa , для которыхъ имѣетъ мѣсто обратное явленіе. Насколько эти явленія обуславливаются погрѣшностями, будетъ разсмотрѣно во второй части.

Какъ далѣе видно изъ діаграммы X и изъ таблицы № LVI, кривыя растворовъ LiCl пересѣкаются въ разсматриваемомъ интервалѣ температуры какъ между собой такъ и съ кривой воды (здѣсь ось абсциссъ). Температуры пересѣченій съ кривой воды, т. е. температуры, при которыхъ объемы растворовъ LiCl , взятые равными съ объемомъ воды при 0° , приравняются снова съ этимъ объемомъ воды, суть по отчетамъ на уже упомянутомъ оригиналѣ діаграммы X слѣдующія:

Для кривой № 26 ($p_1 = 2.123$)	—	(не пересѣкаетъ до 80°)
„ „ № 27 ($p_1 = 5.358$)	72.5 ⁰	
„ „ № 28 ($p_1 = 24.245$)	75.5 ⁰	
„ „ № 29 ($p_1 = 52.028$)	72.3 ⁰	
„ „ № 30 ($p_1 = 108.312$)	67.7 ⁰	

На той-же діаграммѣ были отчитаны температуры пересѣченія кривыхъ LiCl между собой:

Кривая № 26 ($p_1 = 2.123$)	съ кривой № 27 ($p_1 = 5.358$)	при (66°)
„ „ „ „ „ „	№ 28 ($p_1 = 24.245$)	„ 74.6 ⁰
„ „ „ „ „ „	№ 29 ($p_1 = 52.028$)	„ 71.8 ⁰
„ „ „ „ „ „	№ 30 ($p_1 = 108.312$)	„ 67.2 ⁰
„ № 27 ($p_1 = 5.358$)	„ „ № 28 ($p_1 = 24.245$)	„ 76.5 ⁰
„ „ „ „ „ „	№ 29 ($p_1 = 52.028$)	„ 72.3 ⁰
„ „ „ „ „ „	№ 30 ($p_1 = 108.312$)	„ 67.3 ⁰
„ № 28 ($p_1 = 24.245$)	„ „ № 29 ($p_1 = 52.028$)	„ 69.6 ⁰
„ „ „ „ „ „	№ 30 ($p_1 = 108.312$)	„ 64.8 ⁰
„ № 29 ($p_1 = 52.028$)	„ „ № 30 „ „	61.4 ⁰

Принимая во вниманіе, что на кривыя малыхъ Δv (въ 5-омъ знакѣ), т. е. такія кривыя, которыя въ своемъ побѣгѣ все время близки къ кривой воды, какъ № 26 и 27, погрѣшности въ объемахъ раствора оказываютъ уже сильное вліяніе ¹⁾ и что слѣдовательно температуры пересѣченія могутъ оказаться сильно смѣщенными, мы здѣсь видимъ правильность, аналогичную выше приведенной, что температуры пересѣченія кривыхъ расширенія растворовъ LiCl съ кривой воды и между собой понижаются съ возрастающей концентраціей этихъ растворовъ.

Кривыя расширенія всѣхъ остальныхъ изслѣдованныхъ растворовъ въ разсматриваемомъ интервалѣ температуры не пересѣкаются съ кривой воды.

1) Кривая № 25 пересѣкаетъ кривую воды даже 3 раза, какъ это видно изъ таблицы № LVI.

Часть II.

Величина К.

Г. Г. Тамманъ разсматриваетъ свойства растворовъ какъ функцію того внутренняго давленія въ жидкостяхъ, на существованіе котораго впервые указалъ Laplace¹⁾ при выводѣ своей извѣстной формулы :

$$P = K \pm \frac{H}{2} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right). \quad (1)$$

По этой формулѣ Р, полное внутреннее давленіе вслѣдствіе сцѣпленія частицъ жидкости, или, какъ эта величина называется также, полное нормальное давленіе, слагается изъ давленія, изображаемаго выраженіемъ $\frac{H}{2} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)$ и зависящаго слѣдовательно отъ поверхностнаго натяженія $\left(\frac{H}{2} \right)$ и радиусовъ кривизны поверхности жидкости (R и R'), и изъ давленія К, зависящаго только отъ природы жидкости. Эта величина К исчезаетъ постоянно изъ конечныхъ уравненій и не оказываетъ вліянія на явленія волосности, которыя зависятъ только отъ другой слагающей этого выраженія.

По Laplace'у абсолютная величина К много больше величины другого члена его выраженія²⁾ и представляетъ давленіе внутри жидкости, ограниченной плоской поверхностію; отъ К зависитъ по мнѣнію Laplace'a явленіе висѣнія въ барометрической трубкѣ столба ртути, большаго раза въ 2 или 3 той высоты, которую можетъ удержать давленіе атмосферы, далѣе сила преломленія свѣта тѣлъ прозрачныхъ, сцѣпленіе и вообще химическое средство³⁾.

Подчисленіе величины К, которая непосредственному измѣренію недоступна⁴⁾, произведено было сначала van der Waals'омъ, а затѣмъ Stefan'омъ.

1) *Traité de mécanique céleste*, tome quatrième, supplément au XI^{ème} livre: Sur l'action capillaire, p. 1—65, et Supplément à la théorie de l'action capillaire, p. 1—78. Paris chez Courcier 1805.

2) *l. c.*: Sur l'action capillaire, p. 3 et 13—14.

3) *l. c.*: Sur l'action capillaire, p. 3, et Supplément à la théorie etc., p. 67, 70.

4) Laplace, *l. c.*: Supplément à la théorie etc., p. 72.

Причина недоступности измѣренію величины K , установка числового значенія которой необходима для изученія свойствъ жидкостей, такъ какъ K является мѣриломъ сдѣянія, говоритъ van der Waals, заключается въ томъ, что форма жидкостей отъ этой величины, въ противоположность величинѣ H , совершенно не зависитъ. K опредѣляетъ совместно съ тепловымъ движеніемъ объемъ жидкостей, подобно тому, какъ взаимодействие наружнаго давления и теплового движенія опредѣляетъ объемъ газовъ¹⁾. Величина K , завися такимъ образомъ отъ сдѣянія частицъ жидкости и объема ея, представляетъ притяженіе, дѣйствіемъ котораго поверхностный слой жидкости втягивается внутрь. Допуская далѣе приложимость своего извѣстнаго выраженія состоянія газовъ

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = RT \quad (2)$$

къ состоянію жидкостей, van der Waals полагаетъ, на основаніи вышесказаннаго, K равнымъ члену $\frac{a}{v^2}$, гдѣ a теперь слѣдовательно представляетъ удѣльное притяженіе частицъ жидкости, а v удѣльный объемъ ея. Вычисляя по этому равенству $K = \frac{a}{v^2}$ величину K для различныхъ жидкостей, van der Waals замѣчаетъ, что, такъ какъ числовая величина a только приблизительно извѣстна и кромѣ того объ измѣненіи a съ температурой ничего не извѣстно, полученные числа для K слѣдуетъ разсматривать какъ грубыя приближенія²⁾.

Stefan³⁾ вычисляетъ величину K совершенно инымъ путемъ. Работа, которую необходимо затратить для переноса частицы жидкости изъ внутренней массы ея въ пространство пара этой жидкости, извѣстна изъ скрытой теплоты испаренія. Полагая въ первомъ приближеніи работу, необходимую для переноса частицы жидкости изнутри до самой поверхности ея, равной половинѣ скрытой теплоты испаренія, соотвѣтственно представленію объ освобожденіи частицы отъ полусферы воздѣйствія на нее со стороны другихъ частицъ, получаемъ формулу для подчисленія K въ видѣ

$$(K - p) v = A, \quad (3)$$

гдѣ p обозначаетъ упругость насыщеннаго пара, v удѣльный объемъ жидкости и A скрытую теплоту испаренія (въ механическихъ единицахъ).

1) Van der Waals; Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, 2te Auflage, Teil I., p. 23; Leipzig A. Barth 1899. Первое изданіе вышло на нѣм. языкъ въ 1881 году.

2) I. с. p. 110—111 и p. 178 и далѣе.

3) Stefan: Ueber die Beziehung zwischen den Theorien der Capillarität und der Verdampfung; Wiedemanns Ann. 29 (1886) p. 655; также W. Ostwald, Lehrbuch der Allgemeinen Chemie. 2te Auflage Bd. I. (1891), p. 540.

Въ этомъ видѣ формула однако не вполне вѣрна, такъ какъ сдѣланное предположеніе внезапнаго перехода жидкости въ паръ на границѣ обоихъ, а тѣмъ и приравниваніе полученнаго выраженія величинѣ А, не вѣрно; надо полагать, что этотъ переходъ происходитъ постепенно, хотя и въ очень тонкомъ слоѣ; Stefan по-этому вмѣсто произведенія $(K-p)v$ вводитъ $\int v dp$, а для интегрированія условіе по van der Waals'у $p(v-b) = C$. и получаетъ выраженіе:

$$A = C \log \frac{K}{p} + K v_2 - p v_1, \quad (4)$$

гдѣ v_1 и v_2 обозначаютъ удѣльный объемъ насыщеннаго пара и жидкости.

Привожу для примѣра числовыя величины К, найденныя обоими авторами для нѣсколькихъ жидкостей:

	К въ атмосферахъ	
	по van der Waals'у ¹⁾	по Stefan'у ²⁾
Эфиръ	1430	1415
Алкоголь	2400	—
Сѣроуглеродъ	2890	2728
Вода	10700	6578

Состояніе жидкостей, для котораго подчислены значенія К van der Waals'омъ, соотвѣтствуютъ состоянію эфира при 0⁰ и 1 атм. давленія; данныя Stefan'a относятся къ состоянію названныхъ жидкостей при 0⁰ и 1 атм. давленія. Обоими авторами сдѣлано предположеніе, что частицы этихъ жидкостей остаются неизмѣнными при переходѣ въ парообразное состояніе, т. е. не расщепляются на несложныя частицы.

Что касается наименованія величины К, то оно довольно разнообразно и не исключаетъ недоразумѣній. Самъ Laplace называлъ ее „force attractive des molecules“; въ нѣмецкомъ переводѣ статьи van der Waals'a К называется „Molekulardruck“ ³⁾, далѣе встрѣчаются названія „innerer Druck“ (Stefan ⁴⁾), „Cohäsionsdruck“ (Pfaundler ⁵⁾), „Binnendruck“ (W. Ostwald ⁶⁾, G. Tammann ⁷⁾), „pression intérieure“ (Amagat ⁸⁾), „нормальное давленіе К“ (Хвольсонъ ⁹⁾), „Oberflächendruck“ (G. Tammann ¹⁰⁾). Мы будемъ называть ее, соотвѣтственно наименованію Stefan'a, Ostwald'a, Tammann'a и Amagat, внутреннимъ давленіемъ.

- 1) Van der Waals, l. c. p. 175.
- 2) Stefan, l. c. p. 663.
- 3) Continuität etc. 2^{oo} издание: въ предисловіи къ 1^{ому} изданію и стр. 175.
- 4) Wiedemanns Ann. 29 (1886), p. 659—660.
- 5) Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik, 9^{oo} издание (1886), томъ I, стр. 421.
- 6) Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, 2^{oo} издание (1891), т. I, стр. 673.
- 7) Zeitschr. f. physikal. Chemie 11 (1893), p. 676; 13 (1894), p. 175; 14 (1894), p. 163, etc.
- 8) Journal de physique théor. et appl. 3^{ième} série, tome 3 (1894), p. 307.
- 9) Курсъ физики, 2^{oo} изд., т. I (1900), стр. 479.
- 10) Zeitschr. f. physik. Chemie 11 (1893), p. 676, 682; 14 (1894), p. 163, etc.

Теорія Г. Г. Таммана и ея примѣненія.

Между тѣмъ какъ абсолютная величина внутренняго давленія въ жидкостяхъ недоступна, какъ мы только что видѣли, измѣренію и можетъ быть подчислена косвенными путями не ближе какъ настолько, что въ результатѣ получается возможность судить лишь о порядкѣ числовой величины, выражающей это давленіе, измѣненія этого внутренняго давленія, происходящія при раствореніи въ жидкостяхъ другихъ тѣлъ, доступны, какъ это показалъ Г. Г. Тамманъ въ рядѣ работъ, измѣренію многими путями и играютъ опредѣляющую роль въ явленіяхъ, наблюдаемыхъ въ растворахъ.

Рядъ фактовъ, какъ излагаетъ Г. Г. Тамманъ ¹⁾, указываетъ на то, что внутреннее давленіе въ растворѣ должно быть обыкновенно значительно болѣе внутренняго давленія въ растворителѣ. Къ такимъ фактамъ принадлежатъ напр. слѣдующіе ²⁾:

1) Температура максимальной плотности воды понижается при повышеніи наружнаго давленія на воду. Соотвѣтственно этому явленію температура максимальной плотности водныхъ растворовъ оказывается лежащей ниже той-же температуры у чистой воды при обыкновенныхъ условіяхъ наружнаго давленія.

2) Сжимаемость жидкостей уменьшается съ повышеніемъ давленія на нихъ. Соотвѣтственно этому и сжимаемость растворовъ меньше сжимаемости растворителей ³⁾.

3) Тепловое расширеніе растворовъ въ водѣ больше, а въ другихъ растворителяхъ меньше, чѣмъ тепловое расширеніе самихъ растворителей, соотвѣтственно тому явленію, что тепловое расширеніе воды увеличивается, а другихъ растворителей уменьшается съ повышеніемъ наружнаго давленія на нихъ ⁴⁾.

4) Сжимаемость воды уменьшается при повышеніи температуры, достигая при 63° минимума. Давленіе понижаетъ температуру этого минимума. Согласно съ этимъ мы видимъ, что у водныхъ растворовъ температура этого минимума является пониженной ⁵⁾.

Исходя отъ этихъ фактовъ, Г. Г. Тамманъ построилъ теорію, содержаніе которой слѣдующее: Въ растворѣ внутреннее давленіе на нѣкоторую величину ΔK выше внутренняго давленія въ чистомъ растворителѣ. При раствореніи въ какой либо жидкости, съ внутреннимъ давленіемъ K , другого тѣла, мы получаемъ растворъ, внутреннее давленіе въ которомъ выразится поѣтому въ видѣ суммы $K + \Delta K$.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie XI (1893), p. 677.

2) ib. XI (1893), p. 678.

3) ib. XI, p. 678 и 682—685.

4) ib. XI, p. 678 и XIII (1894), p. 543.

5) ib. XI, p. 678.

Численная величина ΔK зависитъ отъ природы раствореннаго тѣла и растворителя и мѣняется приблизительно пропорціонально концентраціи раствора ¹⁾. Если оба тѣла, образующія растворъ, смѣшиваются во всѣхъ отношеніяхъ, то измѣненіе ΔK въ зависимости отъ концентраціи происходитъ такъ, что ΔK сначала возрастаетъ пропорціонально концентраціи, затѣмъ медленно, числовая величина ΔK достигаетъ нѣкотораго максимума и уменьшается наконецъ до нуля при дальнѣйшемъ повышеніи концентраціи раствора до безконечности ²⁾.

Такъ какъ измѣненіе наружнаго, барометрически измѣримаго давления влечетъ за собою измѣненія свойствъ растворителя и раствора, то и измѣненія внутренняго давления въ жидкости должны также вызывать перемѣны свойствъ ея; поэтому приростъ внутренняго давления въ растворѣ (ΔK) и обуславливаетъ тѣ измѣненія свойствъ, которыя наблюдаются у растворителя по образованіи раствора. О разбавленныхъ растворахъ, въ которыхъ возможно пренебречь вліяніемъ давления на растворенное тѣло, можно стало быть сказать, что они ведутъ себя такъ, какъ будто они состоятъ изъ одного только растворителя, подверженнаго нѣкоторому, зависящему отъ концентраціи раствора давленію ³⁾.

Математическое выраженіе для каждаго свойства раствора должно содержать въ себѣ членъ ΔE , величина котораго зависитъ отъ значенія ΔK въ растворѣ и величины дѣйствующаго на растворъ наружнаго давления:

$$\Delta E = f(\Delta K + p) \quad (5)$$

Такъ какъ ΔK зависитъ отъ концентраціи раствора, то возможно стало быть вызывать измѣненія ΔE двоякимъ образомъ: или мѣняя концентрацію раствора при постоянномъ наружномъ давленіи, или-же мѣняя величину наружнаго давления при неизмѣнной концентраціи раствора ⁴⁾.

Г. Г. Тамманъ полагаетъ далѣе, что измѣненія наружнаго, барометрически измѣримаго давления на жидкость вызываютъ въ ней одинаковое измѣненіе ея внутренняго давления и что равнымъ измѣненіямъ наружнаго и внутренняго давления при одинаковыхъ первоначальныхъ значеніяхъ величины $K + \Delta K + p$ соответствуютъ одинаковыя измѣненія свойствъ раствора или растворителя ⁵⁾, или другими словами, измѣненія ΔE будутъ одинаковы, будемъ ли мы мѣнять концентрацію раствора или-же наружное давленіе p на растворитель или растворъ иной концентраціи, если только вызванныя перемѣной концентраціи измѣненія ΔK и измѣненія p будутъ одинаковы по величинѣ ⁶⁾. Это положеніе объ эквивалентности

1) *ib.* XIII (1894), p. 175, 180, 546—549; XIV (1894), p. 163, 433; XVI (1895), p. 143; XVII (1895), p. 621; XXII (1897), p. 483.

2) *ib.* XIII (1894), p. 175.

3) *ib.* XI (1893), p. 678; XIII (1894) p. 174, 180, 543; XIV (1894), p. 434; XVIII (1895), p. 627; XX (1896), p. 18.

4) *ib.* XIV (1894), p. 434.

5) *ib.* XVII (1895), p. 622, 625 и 730.

6) *ib.* XIV (1894), p. 434.

воздѣйствій наружнаго и внутренняго давленій на растворъ и растворитель даетъ возможность подсчитать, на основаніи наблюденій надъ вліяніемъ наружнаго давленія на любое зависящее отъ этого давленія свойство растворителя (или раствора), разность внутреннихъ давленій въ растворѣ и его растворителѣ, т. е. величину ΔK ¹⁾.

Изложенныя закономерности сохраняютъ силу только, пока ΔK представляетъ для опредѣленнаго раствора величину постоянную. Какъ Г. Г. Тамману показали однако его дальнѣйшія изслѣдованія, ΔK не остается постояннымъ, а мѣняется болѣе или менѣе, смотря по изслѣдуемому раствору, съ переменной температуры и давленія въ растворахъ. Авторъ поѣтому называетъ изложенныя закономерности предѣльными, идеальными, къ которымъ дѣйствительныя соотношенія между растворами и ихъ растворителями приближаются тѣмъ болѣе, чѣмъ менѣе ΔK является зависящимъ отъ температуры и давленія ²⁾.

Съ формальной, геометрической стороны авторъ опредѣляетъ величину ΔK слѣдующимъ образомъ: Откладывая на трехъ осяхъ прямоугольной координатной системы въ пространствѣ значенія объемовъ тѣла, принадлежащія къ опредѣленнымъ значеніямъ давленія и температуры, мы получаемъ точки, совокупность которыхъ опредѣляетъ въ пространствѣ положеніе такъ наз. термодинамической поверхности тѣла ³⁾. Если построить для растворителя и его растворовъ такія термодинамическія поверхности, принимая за начало оси давленія (p -оси) давленіе одной атмосферы, за начало оси температуръ (t -оси) 0^0 и за единицу объема значеніе его растворителя и его растворовъ, соотвѣтствующее $p=1$ атм. и $t=0^0$, и сравнить ихъ положенія относительно другъ друга, то оказывается, что термодинамическая поверхность раствора можетъ быть приведена къ совпаденію съ термодинамической поверхностію растворителя, если при построеніи термодинамической поверхности раствора считать давленія не отъ одной атмосферы, а начиная отъ нѣкотораго высшаго давленія ΔK , выражающаго, на сколько внутреннее давленіе въ растворѣ больше, чѣмъ въ чистомъ растворителѣ ⁴⁾. Геометрическое значеніе ΔK сводится стало быть къ простому перемѣщенію начала координатной системы на оси давленія. Если $\varphi(p, v, t) = 0$ представляетъ уравненіе термодинамической поверхности растворителя, то $\varphi(p + \Delta K, v, t) = 0$ изображаетъ ту-же поверхность для раствора ⁵⁾. Только въ предѣльномъ случаѣ, если ΔK будетъ независимо ни отъ температуры, ни отъ давленія, это совпаденіе будетъ полнымъ, какъ по положенію, такъ и по формѣ ⁶⁾.

Физическое значеніе величины ΔK значительно сложнѣе. Между тѣмъ какъ въ чистомъ растворителѣ внутреннее давленіе K обусловливается взаимнымъ

1) *ib.* XIV (1894), p. 435.

2) *ib.* XIII (1894), p. 175, 180—183, 186; XVI (1895), p. 659; XVII (1895), p. 623—625; XVIII (1895), p. 633.

3) *ib.* XXI (1896), p. 17.

4) *ib.* XIII (1894), p. 174 и 546; XVII (1895), p. 623.

5) *ib.* XIII (1894), p. 175.

6) *ib.* XIII (1894), p. 174—186; XVII (1895), p. 623—624.

притяженіемъ молекулъ растворителя (AL_1), такъ что $K = AL_1$, въ растворѣ дѣйствуетъ слѣдующая сумма притяженій: 1) притяженіе между молекулами растворителя, которое здѣсь будетъ инымъ, чѣмъ въ чистомъ растворителѣ, такъ какъ при раствореніи объемъ первоначальной жидкости мѣняется; это притяженіе обозначается поэтому черезъ AL_2 ; 2) притяженіе между молекулами растворителя и раствореннаго тѣла (AL_g), и 3) взаимное притяженіе между молекулами раствореннаго тѣла (A_g). Сумма всѣхъ этихъ притяженій равняется господствующему въ растворѣ внутреннему давленію ¹⁾:

$$K + \Delta K = AL_2 + AL_g + A_g. \quad (6)$$

Объ относительныхъ величинахъ этихъ притяженій возможно составить себѣ слѣдующее представленіе. Въ не очень концентрированныхъ растворахъ A_g очень мало въ сравненіи съ другими притяженіями; AL_2 обыкновенно меньше K , слѣдовательно AL_g можетъ быть больше ΔK . Стало быть внутреннее давленіе въ растворѣ превышаетъ внутреннее давленіе въ растворителѣ по причинѣ существованія сильныхъ притяженій между частицами раствореннаго тѣла и растворителя ²⁾. Причина того, что AL_2 будетъ обыкновенно меньше K , заключается, по словамъ автора, въ томъ, что объемъ раствора обыкновенно больше объема содержащагося въ растворѣ растворителя ³⁾.

Упомянувъ о томъ наиболѣе часто встрѣчающемся случаѣ, что объемъ образуемаго раствора меньше суммы объемовъ растворителя и растворяемаго тѣла, при чемъ однако объемъ раствора остается болѣшимъ объема взятаго растворителя, авторъ не разсматриваетъ тѣхъ случаевъ, при которыхъ наблюдаются еще иныя явленія. Въ тѣхъ случаяхъ, когда сжатіе при образованіи раствора превышаетъ объемъ растворяемаго тѣла, такъ что растворитель въ образовавшемся растворѣ занимаетъ уже меньшій объемъ, чѣмъ въ чистомъ видѣ, нужно заключить, что $AL_2 > K$ и что приростъ давленія въ растворѣ (ΔK) слагается изъ увеличенія давленія вслѣдствіе притяженія AL_g , увеличенія притяженія AL_1 до AL_2 и сравнительно небольшого притяженія A_g .

Разсматривая далѣе относящіяся сюда явленія, мы наталкиваемся на затрудненіе въ тѣхъ случаяхъ, когда при актѣ растворенія происходитъ расширеніе, а не сжатіе, т. е. когда объемъ раствора оказывается больше суммы объемовъ растворителя и раствореннаго тѣла. Какъ примѣры такихъ случаевъ можно привести раствореніе NH_4Cl , $MgCl_2 + 6 aq$, $CaCl_2 + 6 aq$, винной и лимонной кислотъ въ водѣ ⁴⁾. Въ такихъ случаяхъ нужно заключить, что ΔK должно быть отрицательнымъ. Противъ такого

1) ib. XIII (1894), p. 175; XIV (1894), p. 163; XXII (1897), p. 483.

2) ib. XIV (1894), p. 163—164.

3) Указанія автора на это однако противорѣчивы: *Zeitschr. f. physik. Chemie* XIII, p. 175 онъ говоритъ: „Da das Volumen einer Lösung immer grösser ist als das Volumen des in ihr enthaltenen Lösungsmittels, so wird $K > K_L$ “ (гдѣ $K_L = AL_2$); но въ томъ XIV, p. 164 сказано: „Bekanntlich werden bei der Bildung von Lösungen recht bedeutende Contractionen beobachtet, die sogar mehr betragen, als das Volumen des sich lösenden Stoffes. Das Lösungsmittel nimmt also in solchen Fällen in der Lösung zweifellos einen kleineren Raum ein als im reinen Zustande“ . . .

4) Th. Gerlach, „Specifiche Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen“, p. 65—67. Freiburg 1859.

заключенія говорятъ однако слѣдующія обстоятельства: Крѣпкіе водные растворы только что названныхъ тѣлъ показываютъ при разбавленіи водой сжатія ¹⁾, какъ и всѣ другіе растворы, образованіе которыхъ сопровождается сжатіемъ; тепловое расширеніе этихъ растворовъ происходитъ такъ-же, какъ у другихъ растворовъ, а именно какъ расширеніе чистой воды подѣ нѣкоторымъ наружнымъ давленіемъ; наконецъ температура максимальной плотности этихъ растворовъ принижена, какъ у сжатой воды. Изъ этого слѣдуетъ, что мы и въ этихъ случаяхъ имѣемъ дѣло съ увеличеніемъ внутренняго давленія въ растворѣ въ сравненіи съ внутреннимъ давленіемъ въ растворителѣ, и нужно заключить, что предположеніе, будто растворяемое тѣло входитъ въ растворъ съ тѣмъ объемомъ, который оно имѣетъ до растворенія, недопустимо ²⁾.

Такимъ образомъ у насъ не имѣется достаточныхъ данныхъ для обсужденія относительныхъ величинъ тѣхъ притяженій, изъ которыхъ слагается ΔK ; возможно сказать только то, что причиной прироста внутренняго давленія въ растворахъ является главнымъ образомъ значительное притяженіе между частицами раствореннаго тѣла и растворителя. По этой причинѣ Г. Г. Тамманъ и ограничивается краткими указаніями на отдѣльныя притяженія, изъ которыхъ вѣроятно слагается ΔK , и, не разбирая ближе состава этой величины, разсматриваетъ ΔK какъ разность между внутренними давленіями въ растворѣ и чистомъ растворителѣ, обращая главное вниманіе на то обстоятельство, что это ΔK является важной вспомогательной величиной при вычисленіи свойствъ растворовъ, на сколько они зависятъ отъ внѣшняго давленія ³⁾.

Вычисленіе значеній ΔK .

Численныя значенія ΔK Г. Г. Тамманъ вычисляетъ для водныхъ растворовъ тремя различными путями, сравнивая полученные такимъ образомъ результаты. Для нѣкоторыхъ неводныхъ растворовъ авторъ могъ пока произвести вычисленія ΔK только однимъ путемъ по причинѣ недостатка опытнаго матеріала.

I. Первый путь для вычисленія ΔK основывается на томъ уже выше упомянутомъ явленіи, что температура максимальной плотности воды ($t_{d_{max}}$) понижается какъ при увеличеніи наружнаго давленія на воду, такъ и при раствореніи въ ней другихъ тѣлъ ⁴⁾. Изъ измѣреній Tait ⁵⁾ и Amagat ⁶⁾ вытекаетъ, что при повышеніи наружнаго давленія на воду на 57 атмосферъ (въ среднемъ) температура максимальной плотности воды ($t_{d_{max}}$) понижается на $1^{\circ}C$. Зная

1) Th. Gerlach, I. с. р. 49. Здѣсь слѣдуетъ однако упомянуть и о другихъ растворахъ, показывающихъ расширеніе при разбавленіи водой, таковы напр. растворы спирта и амміака; I. с. р. 44.

2) На это указываетъ между прочимъ и Г. Г. Тамманъ: Zeitschr. f. physik. Chemie XI, р. 676.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie XIII (1894), р. 175.

4) ib. XI (1893), р. 678—679.

5) Proc. Edinb. Roy. Soc. 1881/1882, р. 757.

6) Compt. rend. 1887, р. 1159.

стало быть пониженную температуру максимальной плотности водных растворов при наружном давлении, равном 1 атмосферѣ, возможно подсчитать тотъ приростъ внутренняго давления (ΔK) въ растворѣ, который вызвалъ это пониженіе. Обозначая поэтому черезъ $t_{d_{max}}$ и $t'_{d_{max}}$ температуры максимальной плотности воды и раствора (оба значенія при наружномъ давлении въ 1 атм.), мы имѣемъ для ΔK выраженіе:

$$\Delta K = 57 (t_{d_{max}} - t'_{d_{max}})^1 \quad (8)$$

Этой формулой авторъ однако пользуется для немногихъ вычисленій въ первой статьѣ; уже во второй статьѣ онъ ее замѣняетъ новой формулой, полученной на основаніи новыхъ опредѣленій Amagat²⁾ надъ пониженіемъ $t_{d_{max}}$ воды подъ вліяніемъ наружнаго давления; эту формулу авторъ даетъ безъ вывода въ слѣдующемъ видѣ³⁾:

$$\Delta K = (t_{d_{max}} - t'_{d_{max}}) 38 + 20 \quad (9)$$

II. Второй способъ вычисленія значеній ΔK основывается на тоже уже упомянутомъ выше вліяніи давленія на тепловое расширеніе жидкостей. Изъ жидкостей, тепловое расширеніе которыхъ подъ различными давленіями изслѣдовалъ Amagat⁴⁾, вода показываетъ ту особенность, что она увеличиваетъ свое тепловое расширеніе при повышеніи наружнаго давленія, между тѣмъ какъ другія жидкости (эиръ, алкоголи, ацетонъ и др.) показываютъ наоборотъ меньшее тепловое расширеніе при увеличеніи давленія. Относительное положеніе изобаръ воды, соотвѣтствующихъ различнымъ постояннымъ давленіямъ, поэтому характерно отличается отъ положеній изобаръ алкоголей, ээира и др. Побѣгъ изобаръ воды для 1, 500 и 1000 атм. отъ 0° до 200° изображенъ на діаграммѣ⁵⁾ XI. Каждая изобора отнесена къ единицѣ при 0°. На этой діаграммѣ мы видимъ, оставляя пока побѣгъ изобаръ выше 100° безъ вниманія, что изобары воды образуютъ расходящійся изъ точки 0° пучекъ кривыхъ, которыя затѣмъ постепенно сближаются, при чемъ изобары болѣе высокихъ давленій проходятъ выше изобаръ меньшихъ давленій. У алкоголей, ээира, ацетона, бензола и сѣроуглерода, изслѣдованныхъ Amagat⁶⁾, изобары образуютъ пободный-же пучекъ, но располагаются въ обратномъ порядкѣ⁷⁾.

Соотвѣтственно этому явленію, водные растворы расширяются при нагреваніи сильнѣе, чѣмъ вода, какъ это напр. видно изъ таблицъ Gerlach'a⁸⁾ и

1) Zeitschr. f. physik. Chemie XI (1893), p. 679.

2) Annales de chim. et phys. (VI) 29 (1893), p. 505.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie XIII (1894), p. 179. Ниже я еще вернусь къ этой формулѣ.

4) E. H. Amagat; Annales de chim. et phys. (VI) 29 (1893), p. 505.

5) См. G. Tammann, Zeitschr. f. physik. Chemie XIII (1894), p. 181.

6) I. c.

7) Zeitschr. f. physik. Chemie XIII (1894), p. 176.

8) Specifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen. Freiberg 1859.

Табл.
Изобары воды, подчисленные по таблицѣ Amagat № 62 (Méthode des regards),

P атм.	0°	δ' 0.00	5°	δ' 0.00	10°	δ' 0.00	15°	δ' 0.00	20°	δ' 0.00	30°	δ' 0.00
1	1.00000	- 012	0.99988	026	1.00014	060	1.00074	090	1.00164	257	1.00421	336
δ = 99 атм.	—	—	190	—	292	—	386	—	440	—	524	—
100	1.000000	+0070	1.000070	0362	1.000432	0694	1.001126	0954	1.002080	2654	1.004734	3468
δ	—	—	152	—	285	—	399	—	475	—	589	—
200	1.000000	0222	1.000222	0495	717	0808	1525	1030	2555	2768	5323	3505
δ	—	—	224	—	267	—	372	—	480	—	574	—
300	1.000000	0446	446	0538	984	0913	1897	1138	3035	2862	5897	3592
δ	—	—	145	—	249	—	336	—	411	—	537	—
400	1.000000	0591	591	0642	1.001233	1000	2233	1213	3446	2988	6434	3650
δ	—	—	75	—	254	—	328	—	405	—	490	—
500	1.000000	0666	666	0821	1487	1074	2561	1290	3851	3073	6924	3729
δ	—	—	85	—	200	—	278	—	347	—	473	—
600	1.000000	0751	751	0936	1687	1152	2839	1359	4198	3199	7397	3745
δ	—	—	96	—	235	—	312	—	348	—	425	—
700	1.000000	0847	847	1075	1922	1229	3151	1395	4546	3276	7822	3802
δ	—	—	118	—	205	—	283	—	309	—	437	—
800	1.000000	0965	965	1162	2127	1307	3434	1421	4855	3404	8259	3808
δ	—	—	129	—	165	—	244	—	333	—	349	—
900	1.000000	1094	1.001094	1198	2292	1386	3678	1510	5188	3420	8608	3904
δ	—	—	171	—	302	—	318	—	335	—	566	—
1000	1.000000 ²⁾	1265	1265 ²⁾	1329	2594 ²⁾	1402	3996 ²⁾	1527	5523 ²⁾	3651	9174 ²⁾	4131
Ариом. среднее разностей δ =			138		246		326		388		496	

Примѣчаніе. При всѣхъ подслѣдующихъ подчисленіяхъ по этой таблицѣ я постоянно отбрасываю

Времер'a⁴⁾. Съ повышеніемъ концентраціи расширеніе водныхъ растворовъ увеличивается. Такимъ образомъ и кривыя расширенія водныхъ растворовъ различной концентраціи, отнесенныя къ 1 при 0°, образуютъ расходящійся отъ 0° пучекъ, при чемъ кривыя высшихъ концентрацій располагаются надъ кривыми меньшихъ концентрацій⁵⁾.

Растворы въ алкоголяхъ, эфирѣ, бензолѣ и сѣроуглеродѣ расширяются отъ теплоты слабѣе, чѣмъ ихъ растворители, какъ это видно изъ измѣреній G. Tamman'a и W. Hirschberg'a⁶⁾, далѣе Менделѣева⁷⁾, Шредера⁸⁾ и Folgheraiter'a⁹⁾.

1) Это значеніе получено мною интерполированіемъ; соответствующаго значенія въ таблицѣ Amagat не дано.

2) За неполностью соответствующихъ данныхъ въ таблицѣ Amagat № 62, для подчисленія этихъ изобаръ (0° до 40°) были взяты данныя изъ его таблицы № 63 (Méthode des contacts, I. c. p. 545).

3) Значенія изобаръ отъ 50° до 100° получены изъ данныхъ таблицы Amagat № 62, но отнесены къ объему при 0° и 1000 атм., взятому изъ таблицы Amagat № 63.

4) Zeitschr. f. physik. Chemie III (1888), p. 423.

5) Zeitschr. f. physik. Chemie XI (1893), p. 685 и XIII (1894), p. 176 и 543.

6) ib. XIII (1894), p. 543—549.

7) О соединеніи спирта съ водою; Санктпетербургъ 1865.

8) Журналъ Русск. Ф. Х. Общ. 18 (1886), стр. 18.

9) N. Cim. 27 (1881), p. 5—21.

№ LVIII.

Annales de chim. et phys. (VI) 29 (1893), p. 544. — Давленія отъ 1 до 1000 атм.

40°	δ' 0.00	50°	δ' 0.00	60°	δ' 0.00	70°	δ' 0.00	80°	δ' 0.00	90°	δ' 0.00	100°
1.00757	425	1.01182	496	1.01678	565	1.02243	631	1.02874	680	1.03554	745	1.04299
632	—	633	—	578	—	506	—	43	—	—	—	299
1.008202	4251	1.012453	4905	1.017358	5578	1.022936	623	(1.02917) ¹⁾	—	—	—	1.043289
626	—	668	—	620	—	527	—	434	—	—	—	234
8828	4293	13121	4857	17978	5485	23463	6141	1.029604	—	—	—	43523
661	—	651	—	666	—	560	—	458	—	—	—	220
9489	4283	13772	4872	18644	5379	24023	6039	30062	6607	1.036669	7074	43743
595	—	646	—	617	—	612	—	567	—	304	—	205
1.010084	4334	14418	4843	19261	5374	24635	5894	30529	6444	36973	6975	43948
569	—	568	—	621	—	584	—	488	—	343	—	221
10653	4333	14986	4896	19882	5337	25219	5798	31017	6299	37316	6853	44169
489	—	498	—	520	—	486	—	404	—	339	—	235
11142	4342	15484	4918	20402	5303	25705	5716	31421	6234	37655	6749	44404
482	—	532	—	470	—	509	—	435	—	369	—	233
11624	4392	16016	4856	20872	5342	26214	5642	31856	6168	38024	6613	44637
413	—	481	—	503	—	453	—	414	—	388	—	312
12067	4430	16497	4878	21375	5292	26667	5603	32270	6142	38412	6537	44949
445	—	443	—	441	—	400	—	414	—	334	—	246
12512	4428	16940	4876	21816	5251	27067	5647	32714	6032	38746	6449	45195
793	—	476	—	422	—	402	—	445	—	417	—	307
13305 ²⁾	4111	17416 ³⁾	4822	22238 ³⁾	5321	27469 ³⁾	5690	33159 ³⁾	6004	39163 ³⁾	6339	45502 ³⁾
573		560		546		504		457		356		251

валъ шестой десятичный знакъ, округляя объемы и разности пятью знаками.

Тепловое расширеніе этихъ растворовъ уменьшается съ повышеніемъ концентраціи; поэтому въ пучкѣ кривыхъ расширенія этихъ растворовъ различной концентраціи, отнесенныхъ къ 1 при 0°, мы видимъ расположеніе кривыхъ меньшихъ концентрацій надъ кривыми болѣе большихъ концентрацій¹⁾.

Тепловое расширеніе растворовъ происходитъ стало быть такъ, какъ тепловое расширеніе чистаго растворителя, находящагося подъ нѣкоторымъ давленіемъ, величина котораго зависитъ отъ концентраціи раствора.

Эта связь между кривыми теплового расширенія растворовъ различныхъ концентрацій, отнесенными къ 1 при 0° и 1 атм., и кривыми теплового расширенія растворителей подъ различными постоянными внѣшними давленіями, т. е. изобарами растворителей, отнесенными къ 1 при 0° и соответствующемъ постоянномъ давленіи, даютъ очевидно возможность вычисленія того внутренняго давленія, которое должно существовать въ растворѣ, имѣющемъ кривую теплового расширенія, совпадающую съ изобарой растворителя опредѣленнаго наружнаго давленія.

Съ цѣлью такихъ вычисленій для водныхъ растворовъ Г. Г. Тамманъ

1) Zeitschr. f. physik. Chemie XIII (1894), p. 543—549.

подчислилъ таблицу изобаръ воды по таблицѣ Amagat № 62 объемовъ воды ¹⁾, которую, не опубликованную еще Г. Г. Тамманомъ, я тщательно провѣрилъ и помѣщаю здѣсь (см. табл. № LVIII).

Эта таблица содержитъ, кромѣ значеній изобаръ для температуръ отъ 0° до 100° и давленій отъ 1 до 1000 атм. ²⁾; разности въ столбцахъ подъ δ' , взятая между значеніями одной и той-же изобары для послѣдовательно повышающихся температуръ, и разности въ столбцахъ противъ δ между значеніями изобаръ различныхъ давленій для одной и той-же температуры; для разностей δ даны внизу таблицы арифметическія среднія. Эти разности δ , какъ нетрудно видѣть, съ повышеніемъ давленія въ общемъ постепенно уменьшаются; онѣ превышаютъ сначала среднюю величину, атмосферъ до 400 или 500, а затѣмъ становятся меньше ея. Эти отклоненія отъ средней величины состоятъ въ далеко преобладающей части изъ нѣсколькихъ единицъ пятого десятичнаго знака, заходя только изрѣдка немного за единицу четвертаго знака; ихъ постепенное уменьшеніе нарушается однако колебаніями отъ погрѣшностей, колебаніями, которыя нерѣдко достигаютъ пяти единицъ пятого знака. Разности между изобарами въ 900 и 1000 атм. обнаруживаютъ особенно значительныя погрѣшности, такъ какъ отклоненія ихъ отъ арифметической средней въ половинѣ случаевъ становятся внезапно опять положительными.

Въ интервалахъ отъ 5° до 100° и отъ 1 атм. до 1000 атм. измѣненію объема на 0.041 соответствуетъ измѣненіе давленія отъ 8 до 1.5 атм., между-же 30° и 80° на 0.041 объема приходится отъ 3 до 1.5 атмосферъ.

Подчисленіе значеній ΔK по приведенной таблицѣ Г. Г. Тамманъ производитъ слѣдующимъ образомъ: Имѣя объемы изслѣдуемаго воднаго раствора при различныхъ температурахъ, отнесенные къ 1 при 0° и 1 атм., онъ отыскиваетъ въ этой таблицѣ изобаръ воды № LVIII равный объемъ при той-же температурѣ; соответствующее этому объему давленіе даетъ величину $\Delta K' = \Delta K + 1$ въ атмосферахъ. Въ виду указанной выше, сравнительно съ постепеннымъ измѣненіемъ разностей между различными изобарами, значительности колебаній этихъ разностей подъ вліяніемъ погрѣшностей, Г. Г. Тамманъ примѣняетъ для полученія изобаръ давленій, промежуточныхъ между данными въ таблицѣ № LVIII, всюду прямолинейную интерполяцію.

Сравненіе значеній ΔK , получаемыхъ обоими описанными путями, Г. Г. Тамманъ проводитъ на растворахъ хлористаго и сѣрнокислаго натра ³⁾. Съ одной стороны онъ подчисляетъ ΔK по формулѣ (9) пользуясь опредѣленіями

1) Annales de chim. et phys. (VI) 29 (1893), p. 544.

2) Такая-же таблица подчислена Г. Г. Тамманомъ и для предѣловъ давленія отъ 1000 до 3000 атм. по таблицѣ Amagat № 63 (l. c.); этой таблицы я здѣсь не привожу, такъ какъ я въ ней при своихъ вычисленіяхъ не нуждался.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie XIII (1894), p. 179—180.

Despretz¹⁾ и Rossetti²⁾ температуры максимальной плотности названных водных растворов, съ другой стороны онъ отыскиваетъ значенія ΔК по таблицѣ изобаръ воды № LVIII, пользуясь измѣреніями теплого расширения тѣхъ-же растворовъ между 0° и 30° Marignac'a³⁾; при этомъ авторъ для сравненія беретъ значенія ΔК, среднія между значеніями ихъ, найденными описаннымъ образомъ при 10, 15, 20 и 30°. Чтобы получить изъ данныхъ Despretz и Rossetti приращенія $t_{d_{max}}$ для концентрацій, примѣненныхъ Marignac'омъ, Г. Г. Тамманъ прибѣгаетъ къ прямолинейной интерполяціи. Гдѣ значенія $t_{d_{max}}$ были получены экстраполяціей, это отмѣчено въ приводимой ниже сравнительной таблицѣ⁴⁾ № LIX звѣздочками. Концентраціи растворовъ обозначены числомъ граммъ-молекулъ воды, въ которомъ растворена одна граммъ-молекула соли.

Табл. № LIX.

	NaCl + 12.5 aq.	NaCl + 25 aq.	NaCl + 50 aq.	NaCl + 100 aq.	NaCl + 200 aq.
$t_{d_{max}} - t'_{d_{max}}$ по Despretz,	70.0*	35.0*	17.5	7.7	3.7
отсюда знач. ΔК :	2680	1350	685	313	161
$t_{d_{max}} - t'_{d_{max}}$ по Rossetti,	67.0*	33.5*	16.7*	7.8	3.7
отсюда знач. ΔК :	2566	1290	655	316	161
ΔК изъ таблицы изобаръ воды № LVIII	} 2240	1270	666	337	183
	Na ₂ SO ₄ + 25 aq.	Na ₂ SO ₄ + 50 aq.	Na ₂ SO ₄ + 100 aq.	Na ₂ SO ₄ + 200 aq.	Na ₂ SO ₄ + 400 aq.
$t_{d_{max}} - t'_{d_{max}}$ по Despretz,	66.0*	33.0*	16.5	8.4	4.4
отсюда знач. ΔК :	2528	1274	647	339	187
ΔК изъ таблицы изобаръ воды № LVIII	} ⁵⁾ 2332	1398	759	401	218

Погрѣшности въ значеніяхъ ΔК, подчисленныхъ по формулѣ (9), зависятъ главнымъ образомъ отъ погрѣшностей въ опредѣленіи $t_{d_{max}}$, которыя у названныхъ авторовъ могутъ достигать 0.3°—0.5°⁶⁾, а это соответствуетъ колебаніямъ въ ΔК на 11—19 атм. Значенія для $t_{d_{max}}$, полученные экстраполяціей, содержатъ конечно гораздо большія погрѣшности; такъ значенія для ($t_{d_{max}} - t'_{d_{max}}$), под-

1) Annales de chim. et phys. 70 (1839), p. 56—81.

2) Poggendorffs Ann. Ergänzb. V. (1871), p. 258.

3) Archives des sciences phys. et nat., nouv. période 39 (1870) p. 273—303.

4) Zeitschr. f. physik. Chemie XIII (1894), p. 180.

5) Въ таблицѣ Г. Г. Таммана (Zeitschr. f. physik. Chemie XIII (1894), p. 180) въ этой строкѣ помѣщены по недосмотру значенія ΔК для растворовъ NaCl; я замѣнилъ ихъ значеніями для растворовъ Na₂SO₄ по даннымъ автора на стр. 179 приведенной статьи. Кромѣ того мною исправлены нѣкоторыя опечатки въ числовыхъ данныхъ.6) См. о колебаніяхъ въ опредѣленіяхъ $t_{d_{max}}$ воды въ настоящей статьѣ стр. 28.

численныя Г. Г. Тамманомъ изъ данныхъ Despretz и Rossetti для раствора $\text{NaCl} + 12.5 \text{ aq}$, различаются, какъ видно, между собой на цѣлыхъ 3^0 , соотвѣтственно 114 атм. въ ΔK . Amagat не даетъ указаній о степени точности своихъ опредѣлений отношенія между давленіемъ и приниженіемъ $t_{d_{\max}}$ воды.

Вліяніе погрѣшностей въ данныхъ Maignac'a Г. Г. Тамманъ обсуждаетъ слѣдующимъ образомъ ¹⁾: Объемы своихъ растворовъ между 0^0 и $+ 30^0$ Maignac даетъ съ пятью знаками; судя по побѣгу объемныхъ кривыхъ, нужно заключить, что погрѣшности въ 3 до 5 единицъ пятого знака въ данныхъ объемахъ встрѣчаются у него рѣдко; по большей части уклоненія его наблюденныхъ объемовъ отъ подчисленныхъ по интерполяціонному выраженію значительно меньше, около единицы пятого десятичнаго знака. Погрѣшности въ изобарахъ воды Amagat должны быть естественно больше погрѣшностей, сопровождающихъ наблюденія объемовъ подъ обыкновеннымъ атмосфернымъ давленіемъ. При 30^0 и въ интервалѣ давленій отъ 1 до 1000 атм. эти погрѣшности достигаютъ, нужно полагать, 5 единицъ пятого десятичнаго знака, что отвѣчаетъ ошибкѣ въ опредѣленіяхъ давленія, равной 10 атм.; между 1000 и 3000 атм. погрѣшность въ объемѣ возрастаетъ до единицы четвертаго знака, соотвѣтственно ошибкѣ въ давленіи въ 40 атм. Если присоединить сюда еще погрѣшность, вводимую прямолинейной интерполяціей объемовъ Maignac'a для температуръ Amagat и составляющую максимумъ 3 единицы пятого десятичнаго знака, то мы получимъ въ самомъ неблагоприятномъ случаѣ, если всѣ эти погрѣшности будутъ имѣть одинаковый знакъ, какъ предѣлъ отклоненій между объемными кривыми растворовъ и изобарами воды, 12 единицъ пятого десятичнаго знака для давленій отъ 1 до 1000 атм. и 20 единицъ того-же знака для давленій отъ 1000 до 3000 атм., а это влечетъ за собой смѣщеніе въ опредѣленіи давленій на 25 до 80 атмосферъ.

Если принять въ расчетъ всѣ описанныя погрѣшности, то нужно признать соотвѣтствіе значеній ΔK , подчисленныхъ обоими путями, удовлетворительнымъ.

Способъ подчисленія значеній ΔK при помощи изобаръ воды (табл. № LVIII) даетъ еще Г. Г. Тамману случай провѣрить, на сколько полно совпадаютъ изобары воды съ кривыми расширенія растворовъ. Для этой цѣли онъ пользуется упомянутыми уже выше данными теплого расширенія водныхъ растворовъ HCl , NaCl , H_2SO_4 , Na_2SO_4 и тростниковаго сахара Maignac'a. Отыскавъ равные объемамъ этихъ растворовъ при 10, 15, 20 и 30^0 объемы воды при тѣхъ-же температурахъ въ таблицѣ изобаръ воды № LVIII и взявъ соотвѣтствующее послѣднимъ давленіе какъ значеніе для ΔK , онъ сравниваетъ эти значенія ΔK между собой ²⁾. Привожу сначала составленную авторомъ для этой цѣли таблицу ²⁾ (см. табл. № LX); въ ней подъ t отмѣчены температуры, при которыхъ произ-

1) Zeitschr. f. physik. Chemie XIII (1894), p. 177—178.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie XIII (1894), p. 178—179.

водилось вычисленіе приведенныхъ рядомъ значеній ΔK ; подь δ даны уклоненія этихъ отдѣльныхъ значеній ΔK отъ ихъ ариѳметическаго средняго, даннаго внизу каждаго столбца; концентрація растворовъ обозначена граммъ-молекулами воды, содержащими одну граммъ-молекулу раствореннаго тѣла.

Табл. № LX.

t°	HCl + 12.5 aq.		HCl + 25 aq.		HCl + 50 aq.		HCl + 100 aq.		HCl + 200 aq.	
	ΔK	δ	ΔK	δ	ΔK	δ	ΔK	δ	ΔK	δ
10	1400	— 24	652	+ 12	350	+ 31	180	+ 1	86	+ 6
15	1416	— 8	652	+ 12	315	— 4	190	+ 11	81	+ 1
20	1440	+ 6	653	+ 13	317	— 2	180	+ 1	77	— 3
30	1442	+ 18	605	— 35	295	— 24	165	— 14	75	— 5
	1424		640		319		179		80	

t°	NaCl + 12.5 aq.		NaCl + 25 aq.		NaCl + 50 aq.		NaCl + 100 aq.		NaCl + 200 aq.	
	ΔK	δ	ΔK	δ	ΔK	δ	ΔK	δ	ΔK	δ
10	2100	— 140	1202	— 68	665	— 1	342	+ 5	183	0
15	2210	— 30	1234	— 36	655	— 11	330	— 7	182	— 1
20	2400	+ 160	1304	+ 34	674	+ 8	340	+ 3	184	+ 1
30	2248	+ 8	1342	+ 72	671	+ 5				
	2240		1270		666		337		183	

t°	H ₂ SO ₄ + 50 aq.		H ₂ SO ₄ + 100 aq.		H ₂ SO ₄ + 200 aq.		H ₂ SO ₄ + 400 aq.	
	ΔK	δ	ΔK	δ	ΔK	δ	ΔK	δ
10	1500	— 137	674	— 34	354	0	183	— 4
15	1578	— 59	685	— 23	330	— 24	188	+ 1
20	1686	+ 49	720	+ 12	352	— 2	188	+ 1
30	1784	+ 147	752	+ 44	380	+ 26	189	+ 2
	1637		708		354		187	

t°	Na ₂ SO ₄ + 25 aq.		Na ₂ SO ₄ + 50 aq.		Na ₂ SO ₄ + 100 aq.		Na ₂ SO ₄ + 200 aq.		Na ₂ SO ₄ + 400 aq.	
	ΔK	δ	ΔK	δ	ΔK	δ	ΔK	δ	ΔK	δ
10	2300	— 32	1400	+ 2	709	— 50	387	— 14	200	— 18
15	2280	— 52	1400	+ 2	752	— 7	391	— 10	210	— 8
20	2400	+ 68	1400	+ 2	766	+ 7	398	+ 3	230	+ 12
30	2280	— 52	1490	+ 92	766	+ 7	404	+ 5	216	+ 2
40	2400	+ 68	1300	+ 98	805	+ 46	425	+ 24	233	+ 15
	2332		1398		759		401		218	

Тростниковый сахаръ.

t°	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ + 25 aq.		C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ + 50 aq.		C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ + 100 aq.		C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ + 200 aq.		C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ + 400 aq.	
	ΔK	δ	ΔK	δ	ΔK	δ	ΔK	δ	ΔK	δ
10	1154	— 63	700	— 8	404	— 4	215	— 3	110	+ 4
15	1240	+ 23	700	— 8	415	+ 7	226	+ 8	106	+ 1
20	1224	+ 7	712	+ 4	410	+ 2	213	— 5	107	+ 2
30	1250	+ 33	720	+ 12	404	— 4	219	+ 1	97	— 8
	1217		708		408		218		105	

Теорія Г. Г. Таммана о совпаденіи термодинамическихъ поверхностей раствора и растворителя требуетъ, чтобы тепловое расширение водныхъ растворовъ происходило такъ-же, какъ чистой воды, находящейся подъ нѣкоторымъ зависящимъ отъ концентраціи раствора давленіемъ, т. е. нужно ожидать, что ΔK для каждаго раствора будетъ величиной постоянной, и стало бытъ, сравнивая объемы расширяющагося отъ теплоты раствора съ объемами изобаръ воды при любыхъ одинаковыхъ температурахъ, мы должны получать для ΔK въ предѣлахъ неизбѣжныхъ погрѣшностей одинаковыя значенія. Выше (стр. 94) эти погрѣшности въ объемахъ, данныхъ Marignac'омъ и Amagat, уже были разсмотрѣны и было показано, что онѣ должны вызвать уклоненія объемной кривой раствора отъ одной изобары воды къ сосѣдней высшаго или низшаго давленія на 25 до 80 атм. Какъ изъ вышеприведенной таблицы видно, уклоненія (δ) отдѣльныхъ значеній ΔK отъ его средняго значенія только рѣдко превышаютъ этотъ неизбѣжный предѣлъ погрѣшностей. Авторъ обращаетъ тутъ-же однако вниманіе на то, что колебанія отдѣльныхъ значеній ΔK около средняго не являются всюду неправильными въ ту и другую сторону, а въ 13 изъ 19 случаевъ наблюдается, хотя и небольшое, увеличеніе ΔK съ температурой. Г. Г. Тамманъ заключаетъ, что въ предѣлахъ неизбѣжныхъ погрѣшностей опытнаго матеріала положеніе его о совпаденіи объемной кривой раствора съ опредѣленной изобарой воды является близко исполненнымъ не только въ интервалѣ температуры отъ 0° до $+30^{\circ}$, но также, если принять во вниманіе удовлетворительное согласіе значеній ΔK , подчисленныхъ изъ приниженія $t_{d_{max}}$ растворовъ, съ этими средними ΔK , полученными при помощи таблицы изобаръ воды, и начиная съ температуръ приниженой максимальной плотности этихъ растворовъ, или въ интервалѣ отъ -30° до $+30^{\circ}$ 1).

Такимъ же образомъ авторъ показываетъ, что кривыя расширенія растворовъ въ алкогольѣ и эфирѣ между температурами 0° до 30° совпадаютъ въ предѣлахъ погрѣшностей опытнаго матеріала съ извѣстными по изслѣдованіямъ Amagat 2) изобарами этихъ растворителей. Тепловое расширение такихъ растворовъ между 0° и 30° было опредѣлено Г. Г. Тамманомъ совместно съ W. Hirschberg'омъ 3). Опять подчислены значенія ΔK для 10° , 20° и 30° отысканіемъ въ таблицахъ изобаръ названныхъ растворителей тѣхъ давленій, которымъ отвѣчаютъ объемы растворителя, равные отнесеннымъ къ 1 при 0° и 1 атм. объемамъ изслѣдуемаго раствора, взято среднее ΔK и установлена величина уклоненій отъ этого средняго. Для 28 разсмотрѣнныхъ растворовъ въ спиртѣ полученъ тотъ результатъ, что въ 6-ти случаяхъ значенія ΔK возрастаютъ, въ 10-ти уменьшаются съ возрастающей температурой и въ 12-ти случаяхъ неправильно коле-

1) Zeitschr. f. physikal. Chemie XIII (1894), p. 177—180.

2) l. c.

3) Zeitschr. f. physikal. Chemie XIII (1894), p. 543—549.

m	ΔK	$\frac{\Delta K}{m}$	$\frac{m_2}{m_1}$	$\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$	m	ΔK	$\frac{\Delta K}{m}$	$\frac{m_2}{m_1}$	$\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$
Растворы CH_3COOK .					Растворы винной кислоты, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{COOH})_2$.				
4.61	26	5.6	1.7	1.9	12.78	84	6.6	2.0	1.8
8.03	49	6.1	1.4	1.8	25.07	156	6.2		
11.26	89	7.9					6.4		
		6.5							
Растворы HgCl_2 .					Растворы салициловой кислоты, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$.				
12.00	9	0.8	2.1	2.5	5.90	30	5.0	2.7	2.6
25.09	23	0.9	1.4	1.7	15.90	77	4.8	2.1	1.9
35.30	39	1.1			33.30	149	4.5		
		0.9					4.8		

Для точной установки отношения между ΔK и концентрацией раствора необходимо во всякомъ случаѣ предварительно значительно увеличить экспериментальный материалъ.

Надо полагать, какъ это выражаетъ и гипотеза Г. Г. Таммана, что въ очень разбавленныхъ растворахъ пропорциональность между ΔK и концентрацией раствора будетъ соблюдена. На существованіе очень близкой пропорциональности между этими величинами для разбавленныхъ растворовъ указываетъ и то, что съ одной стороны приниженіе температуры максимальной плотности растворовъ близко пропорционально концентраціи растворовъ, какъ гласитъ правило Despretz¹⁾ и подтвердилъ это на опытѣ для разбавленныхъ растворовъ de Coppet²⁾, а съ другой стороны существуетъ, какъ это показано Amagat³⁾, очень близкая пропорциональность между приниженіемъ температуры максимальной плотности воды и давленіемъ, по крайней мѣрѣ въ предѣлахъ давленій до 145 атм. Въ виду всего этого данная авторомъ безъ вывода формула (9): $\Delta K = (t_{d_{\max.}} - t'_{d_{\max.}}) 38 + 20$, является очевидно невѣрной; въ ней членъ $+ 20$ долженъ нарушить пропорциональность между ΔK и приниженіемъ $t_{d_{\max.}}$ растворовъ или ихъ концентраціей и при томъ это прибавленіе 20 атм. должно особенно сильно отзываться какъ разъ на наиболѣе разбавленныхъ растворахъ, пока ΔK не велико, а съ увеличеніемъ значенія ΔK , т. е. при повышеніи концентраціи, все менѣе вліять въ смыслѣ нарушенія пропорциональности. Я поэтому при слѣдующихъ ниже собственныхъ подсчисленіяхъ этой формулой не пользовался, а подсчиталъ иную на основаніи данныхъ Amagat.

III. Перехожу наконецъ къ третьему способу подсчисленія значеній ΔK , который основывается на наблюденіяхъ надъ вліяніемъ внѣшняго давленія на со-

1) Annales de chim. et phys. 70 (1839), p. 49.

2) См. напр. Compt. rend. 128 (1899), p. 1559; 131 (1900), p. 178; 132 (1901), p. 1218; 134 (1902), p. 1208.

3) Annales de chim. et phys. (VI) 29 (1893), p. 570.

противленіе электрическому току въ растворахъ ¹⁾. Слѣдующія общія соображенія лежатъ въ основѣ этого способа подсчета.

Выше уже было изложено, что каждое свойство раствора есть функція внѣшняго и внутренняго давленія въ немъ (см. стр. 85 формулу (5)):

$$\Delta E = f(\Delta K + p),$$

и что измѣненія ΔE возможно вызывать двоякимъ образомъ: Во первыхъ мѣняя зависящее отъ концентраціи раствора ΔK при неизмѣнномъ внѣшнемъ давленіи, во вторыхъ измѣненіями внѣшняго давленія (p) при постоянной концентраціи раствора. Предполагается при этомъ, что, которое изъ этихъ двухъ измѣненій мы бы не производили, разъ измѣненія ΔK и p между собой равны, мы получаемъ одинаковыя значенія для ΔE .

Положимъ теперь, у насъ имѣется два раствора различной концентраціи (1 и 2) съ внутренними давленіями $K + \Delta K_1$ и $K + \Delta K_2$ и мы подвергаемъ ихъ такимъ внѣшнимъ давленіямъ p_1 и p_2 , что значенія ΔE для этихъ растворовъ становятся равными, тогда мы имѣемъ:

$$\Delta E_1 = \Delta E_2, \quad (10)$$

$$\text{или } f(\Delta K_1 + p_1) = f(\Delta K_2 + p_2), \quad (11)$$

откуда, предполагая функцію (11) однозначной, получаемъ:

$$\Delta K_1 + p_1 = \Delta K_2 + p_2, \quad (12)$$

$$\text{или } p_1 - p_2 = \Delta K_2 - \Delta K_1. \quad (13)$$

Равенство (11) должно сохранять силу и при дальнѣйшихъ равныхъ измѣненіяхъ p_1 и p_2 , т. е. при условіи, что $\Delta p_1 = \Delta p_2$, а это возможно, если

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial f(\Delta K_1 + p)}{\partial p} \right)_{p=p_1} &= \left(\frac{\partial f(\Delta K_2 + p)}{\partial p} \right)_{p=p_2} \\ \text{и } \left(\frac{\partial^2 f(\Delta K_1 + p)}{\partial p^2} \right)_{p=p_1} &= \left(\frac{\partial^2 f(\Delta K_2 + p)}{\partial p^2} \right)_{p=p_2} \text{ и т. д.} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

ΔK_1 и ΔK_2 мы непосредственно измѣрять не можемъ, но можемъ вычислить на основаніи предидущихъ уравненій разность ихъ, получивъ изъ наблюдений ΔE_1 какъ функцію отъ p_1 и ΔE_2 какъ функцію отъ p_2 .

Примѣняя эти общія разсужденія къ частному случаю опредѣленія значеній ΔK изъ дѣйствія внѣшняго давленія на сопротивленіе электрическому току въ растворахъ, Г. Г. Тамманъ пользуется соответствующими измѣреніями Fink'a ²⁾ въ растворахъ NaCl, HCl и ZnSO₄ различныхъ концентрацій при давленіяхъ въ 1, 109, 200, 300, 400 и 500 атм. Измѣренныя при этихъ давленіяхъ уменьшенія сопротивленій току, которыя Fink отнесъ къ сопротивленію при давленіи одной атмосферы и, выразивъ въ процентахъ, далъ въ своихъ таблицахъ подъ знакомъ q , могутъ быть хорошо переданы въ ихъ зависимости отъ давленія

1) Zeitschr. f. physik. Chemie XIV (1894), p. 433—442.

2) Wiedemanns Ann. 26 (1885), p. 481.

интерполяціоннымъ уравненіемъ вида: $q = \Delta E = a (p-1) - b (p-1)^2$, гдѣ a и b представляютъ нѣкоторые коэффициенты и p внѣшнее давленіе. Для какихъ-нибудь двухъ растворовъ одного и того-же тѣла различной концентраціи при одинаковой температурѣ мы имѣемъ стало быть:

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_1 &= a_1 (p_1-1) - b_1 (p_1-1)^2 \\ \text{и } \Delta E_2 &= a_2 (p_2-1) - b_2 (p_2-1)^2 \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Въ этомъ частномъ случаѣ мы получаемъ для уравненій (14) слѣдующее:

$$\left. \begin{aligned} a_1 - 2 b_1 (p_1-1) &= a_2 - 2 b_2 (p_2-1) \\ \text{и} \quad - 2 b_1 &= - 2 b_2 \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Изъ второго уравненія (16) видно, что b_1 должно быть равно b_2 ; пусть $b_1 = b_2 = b_m$. Первое уравненіе (16) даетъ намъ возможность найти p_1 при какомъ-нибудь частномъ значеніи для p_2 ; положимъ въ нашемъ случаѣ $p_2 = 1$ атм. Тогда первое уравненіе (16) обратится въ

$$\left. \begin{aligned} a_1 - 2 b_m (p_1-1) &= a_2, \\ \text{откуда } (p_1-1) &= \frac{a_1 - a_2}{2 b_m} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Это уравненіе (17) даетъ намъ значеніе для (p_1-1) , такъ какъ коэффициенты интерполяціоннаго уравненія a_1 , a_2 и b_m извѣстны.

Наконецъ на основаніи уравненія (13) мы имѣемъ:

$$(p_1-1) = \Delta K_2 - \Delta K_1 \quad (18)$$

Такимъ образомъ мы получаемъ, изслѣдуя одни только растворы, если растворитель, какъ въ данномъ случаѣ, совсѣмъ не обладаетъ соответствующимъ свойствомъ раствора, только разности между значеніями ΔK . Чтобы получить самыя значенія ΔK , возможно или, выразивъ разности ΔK въ зависимости отъ концентраціи, экстраполировать ΔK для весьма разбавленнаго раствора, или подсчитать ΔK для самого разбавленнаго изъ имѣющихся растворовъ инымъ путемъ, напр. изъ приниженія температуры максимальной плотности этого раствора. Прибавляя къ этому исходному значенію ΔK найденныя разности значеній ΔK , мы получимъ и самыя значенія ΔK для изслѣдуемыхъ растворовъ.

Возьмемъ наконецъ изъ статьи Г. Г. Таммана численный примѣръ. Изъ уже упомянутыхъ данныхъ Fink'a сопротивленія току при 0^0 для растворовъ NaCl различныхъ концентрацій подъ мѣняющимися внѣшними давленіями Г. Г. Тамманъ подсчиталъ слѣдующія интерполяціонныя уравненія¹⁾:

	a	b
1.	$q = 0.01587 (p-1) -$	$0.0_55977 (p-1)_2$
2.	0.01163	3717
3.	0.00854	3623
4.	0.00356	0618

$$b_m = 0.0_53334$$

1) Zeitschr. f. physik. Chemie XIV (1894), p. 438.

Какъ выше было показано, коэффициенты b должны быть равны между собой. Какъ въ приведенномъ примѣрѣ, такъ и во всѣхъ остальныхъ уравненіяхъ, подчисленныхъ Г. Г. Тамманомъ, равенства этого не оказывается, а числовые значенія b неправильно колеблются около нѣкоторой средней величины. Полнаго равенства числовыхъ значеній b нельзя и ожидать по причинѣ сильнаго вліянія погрѣшностей наблюденія на значенія b , какъ это будетъ ниже показано. Авторъ беретъ поэтому для дальнѣйшихъ вычисленій арифметическое среднее значеній b для каждой серіи своихъ интерполяціонныхъ уравненій, относящейся къ растворамъ одного и того-же тѣла различной концентраціи при одинаковой температурѣ, и обозначаетъ его черезъ b_m . На основаніи уравненій (17) и (18) авторъ получаетъ изъ этихъ числовыхъ интерполяціонныхъ уравненій:

$$\begin{array}{lll} \text{Изъ 1-аго и 2-аго уравненій:} & p-1 = \Delta K_2 - \Delta K_1 = 636 & \text{атм.} \\ \text{„ 1-аго и 3-аго „} & p-1 = \Delta K_3 - \Delta K_1 = 1099 & \text{„} \\ \text{„ 1-аго и 4-аго „} & p-1 = \Delta K_4 - \Delta K_1 = 1846 & \text{„} \end{array}$$

Этимъ путемъ Г. Г. Тамманъ получилъ для изслѣдованныхъ Fink'омъ растворовъ слѣдующую таблицу разностей между значеніями ΔK ¹⁾:

	NaCl		HCl		ZnSO ₄	
	t=0°	t=18°	t=0°	t=18°	t=0°	t=18°
$\Delta K_2 - \Delta K_1 =$	636	499	217	104	304	123
$\Delta K_3 - \Delta K_1 =$	1099	918	366	230	1046	1120
$\Delta K_4 - \Delta K_1 =$	1846	1183	736	978	1565	1483
$\Delta K_5 - \Delta K_1 =$			869	1154		

Чтобы наконецъ получить значенія ΔK_2 , ΔK_3 и т. д. авторъ отыскиваетъ значеніе ΔK_1 , т. е. для самаго разбавленнаго изъ разсматриваемыхъ растворовъ, на основаніи тепловаго расширенія этого раствора между 0° и 30° по таблицѣ изобаръ воды № LVIII.

Вычисленные такимъ образомъ изъ вліянія внѣшняго давления на сопротивление электрическому току значенія ΔK для растворовъ NaCl, HCl и ZnSO₄ при температурахъ 0° и 18°, равно и ихъ среднія значенія $\left(\frac{\Delta K_0 + \Delta K_{18}}{2}\right)$ авторъ сравниваетъ со значеніями ΔK , полученными для тѣхъ-же растворовъ при помощи таблицы № LVIII изобаръ воды на основаніи опредѣленій ихъ тепловаго расширенія отъ 0° до 30°. Привожу здѣсь сравнительную таблицу Г. Г. Таммана ²⁾ (m обозначаетъ граммы раствореннаго тѣла въ 100 граммахъ раствора):

1) Zeitschr. f. physik. Chemie XIV (1894), p. 441.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie XIV (1894), p. 441.

Табл. № LXII.

m	ΔK изъ вліяннн вѣшняго давленія на сопротивленіе элект. току.		ΔK изъ изо- баръ воды Amagat.	$\frac{\Delta K_0 + \Delta K_{18}}{2}$
	t = 0°	t = 18°		
NaCl.				
0.99	ΔK ₁ = —	—	114	—
4.99	ΔK ₂ = 750	613	543	681
9.90	ΔK ₃ = 1213	1032	1093	1122
14.82	ΔK ₄ = 1960	1297	1608	1628
HCl.				
0.98	ΔK ₁ = —	—	79	—
5.02	ΔK ₂ = 296	183	418	239
10.24	ΔK ₃ = 445	309	910	377
18.16	ΔK ₄ = 815	1057	2064	936
25.34	ΔK ₅ = 948	1233	2999 ¹⁾	1090
ZnSO ₄ .				
0.96	ΔK ₁ = —	—	70	—
9.67	ΔK ₂ = 374	193	696	283
23.50	ΔK ₃ = 1116	1190	1464	1153
29.64	ΔK ₄ = 1635	1553	1828	1594

Авторъ далѣе показываетъ, что погрѣшности въ опредѣленіяхъ q и p сильно вліяютъ на коэффициенты a и b, особенно-же на b. Если принять коэффициенты a и b въ среднемъ равными 1×10^{-2} и 5×10^{-6} , то ошибка въ q, составляющая у Fink'a $\pm 0.03\%$, обуславливаетъ измѣненія въ a при давленіяхъ отъ 100 до 500 атм. на ± 3 до $\pm 0.6\%$, а въ b въ тѣхъ-же предѣлахъ давленій на ± 60 до $\pm 2\%$. Ошибка въ p, составляющая $\pm 10\%$, вызываетъ въ a измѣненіе на $\mp 10\%$, въ b-же при давленіяхъ отъ 100 до 500 атм. измѣненія, лежація между 200% и 40%. Необходимо было слѣдовательно при названныхъ наблюденіяхъ обратить особенное вниманіе на точную установку давленія, а это у Fink'a, какъ онъ самъ говоритъ, не было въ надлежащей мѣрѣ исполнено²⁾.

Не трудно видѣть, что показанныя погрѣшности въ коэффициентахъ a и b, при подчисленіяхъ давленій (p—1) по уравненію (17), должны войти въ той-же величинѣ въ получаемаыя значенія для (p—1) или равныя имъ (см. ур. (18)) значенія разностей между ΔK.

1) Это значеніе получено прямолинейной экстраполяціей и вѣроятно на нѣсколько сотенъ атм. велико (l. c. p. 441, примѣч. 3).

2) Zeitschr. f. physikal. Chemie XIV (1894), p. 439—440.

Имѣя въ виду это сильное вліяніе погрѣшностей, Г. Г. Тамманъ признаеть согласіе значеній для ΔK , полученныхъ изъ изобаръ Amagat и вліянія внѣшняго давленія на сопротивленіе электрическому току въ растворахъ, стало быть двумя независимыми другъ отъ друга путями, удовлетворительнымъ. Это согласіе подтверждаетъ въ то-же время и положеніе автора о равномъ дѣйствіи внѣшняго и внутренняго давленія на растворы ¹⁾.

Примѣненія величины ΔK .

Съ цѣлью дальнѣйшей провѣрки своей теоріи и болѣе близкаго ознакомленія со свойствами самой величины ΔK , Г. Г. Тамманъ занимается далѣе въ рядѣ работъ разсмотрѣніемъ различныхъ случаевъ примѣненія этой величины ΔK къ вычисленію свойствъ растворовъ и выясненію причинъ и связи явленій, наблюдаемыхъ въ растворахъ. Главнѣйшія изъ относящихся сюда работъ автора изложены мною въ нижеслѣдующемъ.

I. Зависимость объемовъ растворовъ отъ давленія.

Однимъ изъ первыхъ явленій, служившихъ Г. Г. Тамману для провѣрки своей теоріи, было уменьшеніе сжимаемости растворовъ въ сравненіи съ сжимаемостію чистаго растворителя ²⁾. Такъ какъ сжимаемость жидкостей уменьшается съ увеличеніемъ давленія на нихъ, то это пониженіе сжимаемости растворовъ вытекаетъ какъ слѣдствіе изъ теоріи автора, по которой растворитель въ растворѣ является сжатымъ подъ вліяніемъ нѣкотораго внутренняго давленія ΔK .

Обозначивъ черезъ τ разность коэффициентовъ сжатія растворителя и $p\%$ -наго раствора, черезъ λ и γ уменьшенія коэффициентовъ сжатія растворителя и раствореннаго тѣла при повышеніи давленія на одну атмосферу, авторъ пишетъ:

$$\tau = \lambda \Delta K \left(1 - \frac{p}{100}\right) + \gamma \Delta K \frac{p}{100} \quad ^3)$$

Такъ какъ здѣсь λ и γ суть величины одного и того-же порядка, то эту формулу возможно сократить до простаго вида:

$$\tau = \lambda \Delta K. \quad (19)$$

Сравненіе вычисленія и наблюденія авторъ проводитъ слѣдующимъ образомъ: Изъ опредѣленій Röntgen'a и Schneider'a ⁴⁾ относительныхъ сжимаемостей водныхъ растворовъ при 18°, содержащихъ 0.7 граммъ-молекулъ соли въ 1000

1) Zeitschr. f. physik. Chemie XIV (1894), p. 441—442.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie XI (1893), p. 682.

3) Въ эту формулу должны бы, вмѣсто вѣсовъ растворителя и раствореннаго тѣла, войдти ихъ объемы; эта неправильность формулы дальнѣйшаго однако не измѣняетъ.

4) Wiedemanns Ann. 29 (1886), p. 165.

гр. воды, авторъ вычисляетъ абсолютныя приниженія (τ) сжимаемости растворовъ сравнительно съ водой при 18° , для которой коэффициентъ сжатія (μ) взятъ равнымъ 450×10^{-7} ; вычисливъ кромѣ того ΔK для разсматриваемыхъ растворовъ по формулѣ (8) изъ приниженія температуры ихъ максимальной плотности, авторъ вставляетъ эти величины въ формулу (19) и получаетъ такимъ образомъ значенія для λ , т. е. уменьшенія коэффициента сжатія воды при повышеніи давленія на одну атм. Этимъ путемъ авторъ получилъ слѣдующія числа:

	ΔK	$\tau \times 10^7$	$\lambda \times 10^7$
NaCl	553	35	0.063
Na ₂ SO ₄	1248	83	0.066
Na ₂ CO ₃	1271	86	0.064
KOH	581	49	0.084
K ₂ SO ₄	1151	83	0.072
K ₂ CO ₃	1157	85	0.073
		среднее	0.070

И такъ въ среднемъ $\lambda = 0.070 \times 10^{-7}$. Согласіе значеній λ , вычисленныхъ изъ различныхъ растворовъ, между собой удовлетворительно ¹⁾. Сильное уклоненіе у раствора KOH объясняется вѣроятнымъ содержаніемъ K₂CO₃ въ растворѣ KOH Röntgen'a и Schneider'a.

Съ другой стороны, изъ непосредственныхъ наблюденій Tait и Amagat надъ измѣненіемъ сжимаемости воды подѣ давленіемъ вытекаютъ для λ значенія 0.067×10^{-7} до 0.08×10^{-7} (Tait, для 500 до 1000 атм.) и 0.075×10^{-7} (Amagat, для 250 до 1250 атм.).

Дальнѣйшія вычисленія на основаніи наблюденій M. Schumann'a, Pagliani и Palazzo дали автору, по причинѣ ненадежности экспериментальнаго матеріала, результатъ неудовлетворительный ²⁾.

Въ виду того, что для выясненія причинъ измѣненій объема при раствореніи, разбавленіи растворовъ и химическихъ реакціяхъ въ растворахъ необходимо предварительное знаніе зависимости объемовъ растворовъ отъ внѣшняго и внутренняго давленія, Г. Г. Тамманъ занимается далѣе подробнѣе этимъ вопросомъ ³⁾ и, установивъ сначала въ общемъ видѣ вліяніе внѣшняго и внутренняго давленій на объемъ жидкости, вычисляетъ по полученнымъ формуламъ сжатія различныхъ водныхъ растворовъ. Избирая для этихъ вычисленій растворы,

1) Эти болѣе предварительныя вычисленія Г. Г. Таммана мною приведены здѣсь, чтобы главнымъ образомъ показать, на сколько вычисленныя по формулѣ (19) значенія λ согласны съ наблюденіями, а слѣдовательно и эта формула примѣнима для вычисленій τ , такъ какъ я ею уже пользовался въ первой части настоящей работы для вычисленія сжатія растворовъ въ моихъ дилатометрахъ (см. стр. 58).

2) См. ближе: Zeitschr. f. physik. Chemie XI (1893), p. 684.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie XVII (1895), p. 620.

влияніе давления на которые уже извѣстно изъ непосредственныхъ наблюдений, авторъ получаетъ вмѣстѣ съ тѣмъ вновь возможность провѣрить, на сколько его теорія о совпадении термодинамическихъ поверхностей растворовъ и растворителей отвѣчаетъ дѣйствительности.

Положенія, которыя лежатъ въ основѣ ниже изложенныхъ разсуждений автора, повторяю, слѣдующія: 1) Объемъ жидкости при постоянной температурѣ опредѣляется суммой внѣшнихъ и внутреннихъ давленій; если p обозначаетъ внѣшнее давленіе, то для растворителя это опредѣляющее его объемъ давленіе выразится въ видѣ $K + p$, а для раствора $K + \Delta K + p$; 2) ΔK , приростъ внутренняго давленія въ растворѣ, пропорціонально концентраціи раствора; 3) измѣненія внѣшняго давленія вызываютъ въ растворѣ и растворителѣ одинаковое по величинѣ измѣненіе внутренняго давленія, и 4) равнымъ измѣненіямъ внѣшняго и внутренняго давленія отвѣчаютъ, при равенствѣ первоначальнаго давленія ($K + \Delta K + p$), одинаковыя измѣненія объема жидкости.

Разсужденія Г. Г. Таммана въ нѣсколько измѣненномъ съ формальной стороны видѣ слѣдующія ¹⁾.

Измѣненіе (y) единицы объема какой-либо жидкости, находящейся подъ первоначальнымъ внѣшнимъ давленіемъ въ 1 атм., выразится при изотермическомъ повышеніи этого давленія до x атм. слѣдующимъ образомъ ²⁾ (v обозначаетъ объемъ):

$$y = \int_1^x \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_t dx; \quad (20)$$

а объемъ ея при давленіи x атм. (v_x), если объемъ при давленіи одной атм. обозначить черезъ v_1 , будетъ

$$v_x = v_1 (1 - y), \text{ или } v_x = v_1 \left(1 - \int_1^x \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_t dx \right). \quad (21)$$

Интегрировать будетъ возможно, если будетъ дано выраженіе для функціи $\left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_t$.

Р. Г. Тейт ³⁾ вывелъ на основаніи своихъ измѣреній надъ измѣненіями объемовъ воды при изотермическихъ измѣненіяхъ внѣшняго давленія до прибол. 500 атм. эмпирическую формулу вида

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_t = \frac{A}{B + x}, \quad (22)$$

гдѣ A и B представляютъ численныя величины, мѣняющіяся съ температурой.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie XVII (1895), p. 620 и далѣе.

2) Г. Г. Тамманъ исходитъ не отъ 1 атм., а отъ давленія въ 0 атм.; но такъ какъ при послѣдующихъ вычисленіяхъ приходится опять переходить къ 1 атм., то мнѣ казалось болѣе простымъ и удобнымъ исходить и при общихъ разсужденіяхъ отъ 1 атм.

3) The physics and chemistry of the voyage of Challenger. Part. IV (1888).

Эта формула позволяет, какъ убѣдился Г. Г. Тамманъ, съ хорошимъ приближеніемъ подчислять и изотермы Δ_{magat}^1), даже для давленій выше 2000 атмосферъ.

Введя это выраженіе для $\frac{\partial v}{\partial x}$ въ формулу (21) и интегрируя, мы получаемъ :

$$v_x = v_1 \left[1 - \left(A \log. \text{nat.} \frac{B+x}{B} - A \log. \text{nat.} \frac{B+1}{B} \right) \right], \text{ или}$$

$$v_x = v_1 \left(1 - A \log. \text{nat.} \frac{B+x}{B+1} \right). \quad (23)$$

Полагая теперь переменную x въ формулѣ (23), на основаніи нашихъ положеній объ эквивалентности внѣшняго и внутренняго давленія, въ общемъ видѣ равной $p + \Delta K$, мы получаемъ слѣдующія выраженія для объемовъ воды и ея растворовъ въ зависимости отъ величинъ внѣшнихъ и внутреннихъ давленій.

Если сначала $\Delta K = 0$, то мы имѣемъ для объема воды при внѣшнемъ давленіи p атм. :

$$v_p = v_1 \left(1 - A \log. \text{nat.} \frac{B+p}{B+1} \right). \quad (24)$$

Если далѣе въ равенствѣ $x = p + \Delta K$ положимъ $p = 1$ атм., то получаемъ для объема раствора при внѣшнемъ давленіи одной атм. выраженіе :

$$v_{\Delta K, p=1} = v_1 \left(1 - A \log. \text{nat.} \frac{B + \Delta K + 1}{B + 1} \right). \quad (25)$$

Наконецъ для объема раствора при внѣшнемъ давленіи p мы имѣемъ, введя вмѣсто x его значеніе $p + \Delta K$,

$$v_{\Delta K, p} = v_1 \left(1 - A \log. \text{nat.} \frac{B + \Delta K + p}{B + 1} \right). \quad (26)$$

Чтобы однако для цѣлей подчисленій имѣть выраженіе для отношенія обоихъ послѣднихъ объемовъ, дѣлимъ послѣднее уравненіе на предпослѣднее :

$$\frac{v_{\Delta K, p}}{v_{\Delta K, p=1}} = \frac{v_1 \left(1 - A \log. \text{nat.} \frac{B + \Delta K + p}{B + 1} \right)}{v_1 \left(1 - A \log. \text{nat.} \frac{B + \Delta K + 1}{B + 1} \right)};$$

сокративъ на v_1 , прибавивъ и вычтя въ числитель выраженіе $A \log. \text{nat.} \frac{B + \Delta K + 1}{B + 1}$ и взявъ $-A$ за скобки, имѣемъ :

$$\frac{v_{\Delta K, p}}{v_{\Delta K, p=1}} = \frac{1 - A \log. \text{nat.} \frac{B + \Delta K + 1}{B + 1} - A \left(\log. \text{nat.} \frac{B + \Delta K + p}{B + 1} - \log. \text{nat.} \frac{B + \Delta K + 1}{B + 1} \right)}{1 - A \log. \text{nat.} \frac{B + \Delta K + 1}{B + 1}};$$

1) Annales de chim. et phys. (VI) 29 (1893), p. 544.

дѣля и взявъ, вмѣсто разности логарифмовъ, логарифмъ частнаго:

$$\frac{v_{\Delta K, p}}{v_{\Delta K, p=1}} = 1 - \frac{A \log. \text{ nat. } \frac{B + \Delta K + p}{B + \Delta K + 1}}{1 - A \log. \text{ nat. } \frac{B + \Delta K + 1}{B + 1}}; \text{ откуда наконецъ:}$$

$$v_{\Delta K, p} = v_{\Delta K, p=1} \left(1 - \frac{A \log. \text{ nat. } \frac{B + \Delta K + p}{B + \Delta K + 1}}{1 - A \log. \text{ nat. } \frac{B + \Delta K + 1}{B + 1}} \right). \quad (27)$$

Эта формула (27) даетъ намъ отношеніе объемовъ водныхъ растворовъ при любыхъ внѣшнихъ давленіяхъ, пока является исполненнымъ положеніе о совпаденіи термодинамическихъ поверхностей воды и ея растворовъ, или пока ΔK не зависитъ ни отъ температуры, ни отъ давленія.

Небольшое преобразование формулы (27) даетъ намъ выраженіе для измѣненій объема растворовъ при измѣненіяхъ внѣшнихъ давленій; а именно, раскрывъ большія скобки, перенеся $v_{\Delta K, p=1}$ въ первую часть и обозначивъ $v_{\Delta K, p} - v_{\Delta K, p=1}$, т. е. измѣненіе объема при повышеніи давленія отъ 1 до p атм., черезъ Δv , мы получаемъ:

$$\Delta v = - v_{\Delta K, p=1} \frac{A \log. \text{ nat. } \frac{B + \Delta K + p}{B + \Delta K + 1}}{1 - A \log. \text{ nat. } \frac{B + \Delta K + 1}{B + 1}}. \quad (28)$$

Для сравненія результатовъ, даваемыхъ выведенными формулами (24) и (28), съ данными опыта Г. Г. Тамманъ поступаетъ слѣдующимъ образомъ¹⁾: 1) для уже упомянутаго эмпирическаго выраженія Tait'a, дающаго измѣненіе объемовъ воды въ зависимости отъ давленія: $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t = \frac{A}{B + p}$, онъ отыскиваетъ по изотермамъ Amagat²⁾ числовыя значенія для A и B при температурахъ въ 0, 5, 10, 20 и 30°, подчисляетъ затѣмъ, на основаніи выраженія (24), формулы для вычисленій изотермъ воды при указанныхъ пяти температурахъ и сравниваетъ полученные изъ этихъ формулъ объемы воды съ данными Amagat.

Введя въ формулу (24) для цѣлей подчисленій Brigg'овый логарифмъ, вмѣсто $\log. \text{ nat.}$, и значенія A и B , напр. для 0°: $A = 0.12754$, $B = 2447$, мы получаемъ для подчисленій при 0°, такъ какъ при этой температурѣ $v_1 = 1.00000$ ³⁾, формулу:

1) Zeitschr. f. physik. Chemie XVII (1895), p. 627.

2) Annales de chim. et phys. (VI) 29 (1893), p. 544.

3) Annales de chim. et phys. (VI) 29 (1893), p. 545, tableau № 63. Для 5° $v_1 = 0.99988$, 10° $v_1 = 1.00014$ и т. д., см. tableau № 62.

$$v_p = 1.00000 - 0.12754 \times 2.30258 \log. \frac{2447 + p}{2447 + 1}, \quad (29)$$

$$\text{или } v_p = 1.00000 - 0.29367 \log. \frac{2447 + p}{2448} \quad (30)$$

Подставляя въ формулу (30) для p послѣдовательно 1, 500, 1000, 1500 и т. д., мы получаемъ слѣдующія значенія для v_p , которыя сопоставляемъ съ данными объемовъ воды Amagat¹⁾:

$t = 0^0$	v_p	Amagat	разность $\times 10^5$
р. атм.	подчисл.		
1	1.00000	1.00000	
500	0.97634	0.97630	— 4
1000	0.95635	0.95600	— 35
1500	0.93908	0.93890	— 18
2000	0.92386	0.92370	— 16
2500	0.91028	0.91020	— 8
3000	0.89799	0.89830	+ 31

Таковы-же разности для другихъ температуръ²⁾, 5, 10, 20 и 30°.

1) л. с. р. 545.

2) Г. Г. Тамманъ исходитъ въ своихъ формулахъ, какъ уже было упомянуто, не отъ давленія одной атм., а отъ нуля атм. На коэффициенты А и В это не оказываетъ вліянія, такъ какъ они подчислены независимо отъ этого по таблицѣ Amagat № 62. Общій видъ формулы Г. Г. Таммана, соответствующей формулѣ (24), такой:

$$v_p = v_{p=0} - v_{p=0} A \log. \text{nat.} \frac{B + p}{B}; \quad (\alpha)$$

или введя модуль, имѣемъ:

$$v_p = v_{p=0} - v_{p=0} A \times 2.30258 \times \log. \frac{B + p}{B}. \quad (\beta)$$

Какъ эта формула (α), такъ и формула (24) должны конечно давать одни и тѣ-же значенія для v_p , начиная съ $p = 1$ атм. Г. Г. Тамманъ получилъ однако другія значенія, чѣмъ тѣ, которыя вытекаютъ изъ формулы (30), по той причинѣ, что въ его вычисленія вкралось нѣсколько ошибокъ. Такъ, въ формулѣ для 0^0 , гласящей у Г. Г. Таммана:

$$v_p = 1.00018 - 0.29387 \log. \frac{2447 + p}{2447}, \quad (\gamma)$$

не вѣрно число 1.00018, а поэтому и коэфф. 0.29387, содержащій еще и кромѣ того ошибку, какъ это видно изъ развернутой формулы:

$$v_p = 1.00018 - 1.00018 \times 0.12754 \times 2.30258 \log. \frac{2447 + p}{2447},$$

гдѣ $1.00018 \times 0.12754 \times 2.30258 = 0.29372$, а не 0.29387. Значеніе для $v_{p=0}$ авторъ получилъ, вставивъ въ свою формулу (β) для p одну атм.:

$$v_{p=0} = \frac{v_{p=1}}{1 - A \times 2.30258 \log. \frac{2447 + 1}{2447}} = \frac{1}{1 - 0.29367 \times 0.00018} = 1.00005;$$

Давъ полную сравнительную таблицу изотермъ воды, Г. Г. Тамманъ обращаетъ вниманіе на то, что при 0^0 и 5^0 подчисленные изотермы проходятъ при меньшихъ давленіяхъ выше полученныхъ изъ наблюденій изотермъ, а при большихъ ниже послѣднихъ, и что при 10, 20 и 30^0 наблюдается обратный этому побѣгъ подчисленныхъ изотермъ относительно наблюденныхъ. Указавъ далѣе на то, что 30 единицъ пятого знака въ объемахъ воды соотвѣтствуютъ въ среднемъ 10 атм. въ давленіи, и что величины полученныхъ разностей между наблюденіемъ и подчисленіемъ отвѣчаютъ погрѣшностямъ въ опредѣленіи давленія, обыкновенно меньшимъ 1% (за исключеніемъ двухъ случаевъ, гдѣ мы имѣемъ нѣсколько болѣе 2%), а погрѣшности въ установкѣ давленій у Amagat достигаютъ 1.5%, авторъ заключаетъ, что оказавшіяся уклоненія между наблюденіемъ и вычисленіемъ объясняются стало быть погрѣшностями въ наблюденіяхъ давленія, и что подчисленные по формуламъ объемы вѣроятно вѣрнѣе полученныхъ изъ наблюденій ¹⁾.

но при этомъ авторъ забылъ произвести въ знаменателѣ множеніе на 0.29367 и получилъ поэтому $v_{p=0} = 1.00018$. Та-же ошибка повторилась при подчисленіяхъ $v_{p=0}$ для 5, 10, 20 и 30^0 , гдѣ однако коэффициенты предъ логариемомъ вѣрны. Такъ какъ авторъ, при сравненіи полученныхъ имъ значеній для v_p съ данными Amagat, помножалъ послѣднія на значенія $v_{p=0}$, относя данныя Amagat слѣдовательно къ величинѣ $v_{p=0}$ для каждой температуры, то разности между подчисленными ошибочными результатами и представленными въ этомъ видѣ наблюденіями Amagat мало отличаются отъ разностей, получаемыхъ между правильно подчисленными значеніями v_p и неизмѣненными данными Amagat. Вотъ напр. сравнительная таблица Г. Г. Таммана для $t = 0^0$ съ ея разностями, при чемъ рядомъ подъ „правильныя разности“ даны еще разъ уже выше приведенныя разности между результатами подчисленій по формулѣ (30) и данными Amagat:

p	v_p			
	подчисл.	данныя Amagat $\times 1.00018$	разности $\times 10^5$	правильн. разн. $\times 10^5$
0	1.00018			
500	0.97645	0.97643	— 2	— 4
1000	0.95645	0.95617	— 28	— 35
1500	0.93916	0.93907	— 9	— 18
2000	0.92394	0.92387	— 7	— 16
2500	0.91034	0.91036	+ 2	— 8
3000	0.89805	0.89846	+ 41	+ 31

При остальныхъ температурахъ ($5, 10, 20, 30^0$) разности Г. Г. Таммана отличаются отъ „правильныхъ разностей“ еще менѣе, въ среднемъ на пять единицъ пятого знака, такъ какъ въ соотвѣствующихъ формулахъ коэффициенты предъ логариемомъ подчислены вѣрно.

По исправленіи названныхъ ошибокъ формула для 0^0 (γ) получаетъ видъ:

$$v_p = 1.00005 - 0.29368 \log. \frac{2447 + p}{2447},$$

и даетъ для v_p при $p = 500, 1000$ и т. д. 3000 атм. тѣ-же значенія, которыя получаются изъ формулы (30) и приведены уже выше.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie XVII (1895), p. 628. Показанное въ предыдущей сноскѣ измѣненіе разностей между подчисленіемъ и наблюденіемъ, maximum на 10 единицъ пятого знака, отвѣчаетъ слѣдовательно измѣненію погрѣшностей въ давленіи, равному 3 атм., а это соотвѣтствуетъ при давленіяхъ отъ 500 до 3000 атм. 0,6 до 1,0 % давленія. Поэтому оказавшіяся ошибки въ подчисленіяхъ общихъ заключеній автора не измѣняютъ.

2) Для повѣрки формулы (28) Г. Г. Тамманъ пользуется напр. наблюденіями Tait'a надъ сжимаемостію водныхъ растворовъ NaCl при 0 и + 12°, MgSO₄, (NH₄)₂ SO₄, KJ, BaCl₂ при + 12°¹⁾. Необходимыя для введенія въ формулу (28) значенія ΔК для названныхъ растворовъ онъ получаетъ изъ опредѣленій теплового расширенія этихъ растворовъ между 0° и 30°, произведенныхъ W. Lerche и R. Hasselblatt'омъ²⁾.

Если въ формулу для растворовъ (28) ввести для А и В ихъ значенія при 0° и положить $v_{\Delta K, p=1} = 1000$ куб. см., то получаемъ формулу для вычисленія Δv въ куб. см. при 0° слѣдующаго вида:

$$\Delta v = - \frac{293.67 \log. \frac{2447 + \Delta K + p}{2447 + \Delta K + 1}}{1 - 0.29367 \log. \frac{2447 + \Delta K + 1}{2447 + 1}};$$

по ней вычислены напр. нижеприведенныя сжатія растворовъ NaCl при 0°. Такая-же формула (съ другими численными величинами) получается для сжатія растворовъ при + 12°³⁾.

Приведенная ниже таблица позволяетъ судить о степени согласія результатовъ вычисленія съ наблюденіями Tait'a.

Табл. № LXIII.

Сжатіе 1000 куб. см. растворовъ NaCl при повышеніи давленія отъ 1 до p атм. и при 0°, въ куб. сантиметрахъ.

m ⁵⁾	ΔК	p = 152 атм.			p = 457 атм.		
		вычисл.	набл.	разность ⁴⁾	вычисл.	набл.	разн. ⁴⁾
0	0 атм.	— 7.64	— 7.65	+ 0.01	— 21.80	— 21.80	0.00
4.0	420	6.68	6.82	+ 0.14	19.22	18.93	— 0.29
9.6	922	5.83	6.02	+ 0.19	16.88	16.66	— 0.22
15.4	1371	5.25	5.38	+ 0.13	15.26	15.25	— 0.01
21.4	1819	4.78	4.88	+ 0.10	13.95	13.71	— 0.24

1) Report on some of the physical properties of water, 1888, p. 47 и Proc. Edinb. Roy. Soc. 1893.

2) Zeitschr. f. physikal. Chemie XVII (1895), p. 629—632. ΔК для растворовъ NaCl получены изъ наблюденій Marignac'a, см. Zeitschr. f. physikal. Chemie XIII (1894), p. 178.

3) См. Zeitschr. f. physikal. Chemie XVII (1895), p. 632 и 633. Обѣ данныя авторомъ формулы содержатъ ошибки: Въ первую вошло опять невѣрное число 0.29387 вмѣсто 0.29367 и въ обѣихъ выпущены обѣ + 1 въ знаменателѣ. На численные результаты для Δv эти недостатки формулъ вліяютъ весьма мало; они измѣняютъ единицы третьяго знака, а потому въ числахъ данныхъ авторомъ таблицъ (отчасти приведенныхъ ниже мною) незамѣтны.

4) При взятіи разностей знакъ минусъ у значеній Δv не принять во вниманіе.

5) Граммы соли въ 100 гр. воды.

Сжатіе 1000 куб. см. растворовъ NaCl, MgSO₄ KJ и (NH₄)₂ SO₄ при повышеніи давленія отъ 1 до 304.5 атм. при + 12⁰, въ куб. сантиметрахъ.

NaCl :	m ²)	ΔK ³⁾	вычисл.	набл.	разность ¹⁾
	3.9	409	— 12.44	— 11.88	— 0.56
	8.8	880	11.07	10.48	— 0.59
	13.4	1238	10.19	9.44	— 0.75
	17.6	1549	9.50	8.56	— 0.94
MgSO ₄ :	6.23	437	— 12.38	— 11.10	— 1.28
	10.51	657	11.70	10.20	— 1.50
	16.06	858	11.14	9.00	— 2.14
KJ :	4.50	218	— 13.16	— 12.54	— 0.62
	10.25	464	12.29	12.04	— 0.25
	17.01	692	11.58	11.52	— 0.06
(NH ₄) ₂ SO ₄ :	5.5	367	— 12.57	— 11.50	— 1.07
	10.17	611	11.82	10.84	— 0.98
	18.96	878	11.09	9.50	— 1.59

Какъ изъ этихъ примѣровъ видно, согласіе между вычисленными и наблюденными сжатіями недостаточно, за исключеніемъ развѣ только растворовъ NaCl при 0⁰, и главное, вычисленныя сжатія оказываются всюду больше наблюдаемыхъ, какъ будто послѣ соответствующаго требованію формулы сжатія происходитъ небольшое расширеніе раствора; ΔK является слѣдовательно не совсѣмъ независимымъ отъ давленія и сдѣланное положеніе о равенствѣ измѣненій внѣшняго и внутренняго давленій не строго исполненнымъ⁴⁾. Въ виду того, что при измѣненіяхъ внѣшняго давленія могутъ въ растворахъ происходить реакціи (какъ-то измѣненіе электролитической диссоціи, образованіе и распаденіе гидратовъ и полимолекулъ), которыя должны повлечь за собою измѣненія внутренняго давленія въ растворахъ, нельзя и а priori ожидать независимости ΔK отъ давленія. Тѣ-же реакціи, которыя происходятъ при измѣненіяхъ внѣшняго давленія, должны имѣть мѣсто, если будетъ измѣнено внутреннее давленіе въ растворѣ перемѣной его концентраціи, стало бытъ изъ зависимости величины ΔK отъ концентраціи можно будетъ сдѣлать заключенія о зависимости ΔK отъ давленія⁵⁾.

Хотя вводимая авторомъ поправка на измѣненіе внутренняго давленія въ растворѣ въ зависимости отъ внѣшняго давленія⁶⁾ и уменьшаетъ оказавшіяся

1) см. примѣчаніе 4 на стр. 110.

2) см. примѣчаніе 5 на стр. 110.

3) Для растворовъ NaCl, MgSO₄ и (NH₄)₂SO₄ приведены здѣсь значенія ΔK, среднія между 0⁰ и 30⁰; только для растворовъ KJ, у которыхъ ΔK сильно возрастаетъ съ температурой, даны значенія его при 10⁰.

4) Zeitschr. f. physik. Chemie XVII (1895), p. 625.

5) l. c.

6) ib. p. 626.

разности между наблюдениемъ и вычислениемъ, то однако и послѣ нея остается еще разность въ прежнемъ направленіи между вычислениемъ и наблюдениемъ въ 3% всего наблюдаемаго сжатія. Этотъ недостатокъ согласія вызывается, по словамъ автора, ненадежностію введенной поправки и отчасти погрѣшностями въ опредѣленіяхъ давленій¹⁾. Я ограничиваюсь поэтому упоминаніемъ объ этой поправкѣ, отсылая читателя какъ относительно ея, такъ и остальныхъ численныхъ таблицъ автора, характеръ которыхъ тотъ-же, какъ приведенныхъ здѣсь мною, къ оригиналу.

Какъ на практически важный результатъ произведенныхъ изслѣдованій надъ влияніемъ давленія на объемы растворовъ Г. Г. Тамманъ указываетъ на то, что мы этимъ получаемъ возможность вычислять въ предѣлахъ неизбѣжныхъ погрѣшностей (около 5%) трудно доступныя измѣренію сжатія растворовъ, исходя отъ гораздо легче доступнаго наблюденію теплового расширенія растворовъ²⁾. Для воды напр. Amagat даетъ таблицу коэффициентовъ сжатія, $\mu = \frac{1}{v} \frac{dv}{dp}$, среднихъ для каждой ста атмосферъ, въ предѣлахъ отъ 1 до 1000 атм. и отъ 0° до 198°³⁾. Зная для рассматриваемаго воднаго раствора при опредѣленной температурѣ значеніе ΔK изъ теплового расширенія этого раствора, мы можемъ слѣдовательно интерполировать по этой таблицѣ Amagat значеніе μ воды при давленіи, равномъ ΔK атм. нашего раствора, это μ и будетъ въ то-же время коэффициентомъ сжатія рассматриваемаго раствора.

II. Измѣненія объемовъ при нейтрализаціи въ растворахъ.

Химическая реакція нейтрализаціи въ растворахъ, реакція разбавленія растворовъ и самое образованіе ихъ сопровождаются, какъ извѣстно, измѣненіями объемовъ растворовъ. Съ точки зрѣнія теоріи Г. Г. Таммана⁴⁾ эти измѣненія объемовъ вызываются измѣненіями внутреннихъ давленій, которыя происходятъ при названныхъ реакціяхъ. При этомъ Г. Г. Тамманъ полагаетъ, что эти наблюдаемыя измѣненія объемовъ состоятъ главнымъ образомъ изъ сжатій или расширеній растворителя подъ влияніемъ перемѣнъ внутренняго давленія въ растворѣ и что измѣненія объема раствореннаго тѣла играютъ при этихъ явленіяхъ второстепенную, незначительную роль. Имѣя значенія ΔK для отдѣльныхъ растворовъ и ихъ смѣси, нетрудно стало быть подсчитать измѣненія объемовъ при реакціяхъ нейтрализаціи и разбавленія растворовъ, а сравненіе полученныхъ такимъ образомъ результатовъ съ наблюдаемыми на опытѣ измѣненіями объемовъ даетъ новый случай для провѣрки теоріи автора.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie XVII (1895), p. 634.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie XIII (1894), p. 186 и XVII (1895), p. 636.

3) Annales de chim. et phys. (VI) 29 (1893), p. 548, № 66.

4) Zeitschr. f. physikal. Chemie XVI (1895), p. 139.

Съ этой цѣлью Г. Г. Тамманъ разсматриваетъ ближе явленіе нейтрализаціи растворовъ NaOH и KOH посредствомъ раствора HCl и разсуждаетъ слѣдующимъ образомъ ¹⁾: Если мы, имѣя напр. при 20° по литру растворы кислоты (α) и основанія (β), уменьшимъ внутреннее давленіе въ нихъ до внутренняго давленія въ растворителѣ, то это вызоветъ расширенія этихъ растворовъ η_α и η_β . Смѣшивая затѣмъ оба раствора получаемъ растворъ соли. Если мы теперь дадимъ возрости внутреннему давленію до внутренняго давленія (значенія ΔK) образовавшагося раствора соли (γ), то произойдетъ нѣкоторое сжатіе ($-\eta_\gamma$). Алгебраическая сумма этихъ объемныхъ измѣненій ($\eta_\alpha + \eta_\beta - \eta_\gamma$) дастъ намъ измѣненіе объема, которое соотвѣтствуетъ измѣненію внутренняго давленія при нейтрализаціи.

Требуется слѣдовательно вычислить измѣненія объемовъ растворовъ при измѣненіяхъ ΔK въ нихъ. Если черезъ η обозначить расширеніе единицы объема раствора при уменьшеніи давленія въ немъ на ΔK , т. е. до давленія въ чистомъ растворителѣ, напр. водѣ, а черезъ $v_{\Delta K}$ объемъ разсматриваемаго раствора при первоначальномъ давленіи $K + \Delta K$, то на основаніи положенія объ эквивалентности дѣйствій внѣшняго и внутренняго давленія мы имѣемъ аналогично прежнимъ разсужденіямъ :

$$\eta = \frac{1}{v_{\Delta K}} \int_0^{\Delta K} \frac{\partial v}{\partial \Delta K} d\Delta K \quad (31)$$

подставляя здѣсь вмѣсто $\frac{\partial v}{\partial \Delta K}$ уже упомянутое эмпирическое выраженіе (22) Tait'a для зависимости объема воды отъ давленія, т. е.

$$\frac{\partial v}{\partial \Delta K} = \frac{A}{B + \Delta K},$$

мы получаемъ :

$$\eta = \frac{1}{v_{\Delta K}} \int_0^{\Delta K} \frac{A}{B + \Delta K} d\Delta K, \quad (32)$$

или интегрируя :

$$\eta = \frac{1}{v_{\Delta K}} A \log. \text{nat.} \frac{B + \Delta K}{B}. \quad (33)$$

Численныя значенія для A и B при 20° авторъ получаетъ изъ изотермы воды Amagat при этой температурѣ, а именно

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{20^\circ} = \frac{0.13165}{2783 + p};$$

1) ib. p. 141.

2) Здѣсь у автора имѣется недосмотръ; онъ вводитъ въ эту формулу вмѣсто $\frac{\partial v}{\partial \Delta K}$ коэффициентъ сжатія μ , говоря, что $\mu = \frac{1}{v} \frac{dv}{dp}$. Очевидно однако, что здѣсь подъ μ нужно понять сжатіе объема раствора $v_{\Delta K}$ подъ вліяніемъ давленія $p = \Delta K$, какъ это далѣе и вытекаетъ изъ численныхъ данныхъ автора (см. l. c. p. 140—141).

вводя поэтому въ формулу (33) $A = 0.13165$, $B = 2783$ и помножая на модуль, получаемъ для η формулу:

$$\eta = \frac{1}{v_{\Delta K}} 0.30313 \log. \frac{2783 + \Delta K}{2783}, \quad (34)$$

по которой Г. Г. Тамманъ и вычисляетъ значенія уже описанныхъ η_α , η_β и η_γ .

Къ приведенной ниже таблицѣ данныхъ и результатовъ вычисления нужно еще замѣтить слѣдующее: Значенія ΔK для водныхъ растворовъ HCl, NaOH, KOH, NaCl и KCl получены изъ кривыхъ теплого расширения этихъ растворовъ и изобаръ воды Amagat извѣстнымъ уже образомъ. Для $v_{\Delta K}$ взять изъ таблицы Amagat № 62 ¹⁾ отнесенный къ единицѣ при 0° и 1 атм. объемъ воды при 20° и давленіи, равномъ значенію ΔK соответствующаго раствора; n обозначаетъ граммъ-молекулы раствореннаго тѣла въ литрѣ раствора. Выведенная формула (34) получаетъ для вычисления приведенныхъ ниже въ таблицѣ измѣненій объемовъ въ куб. см.

$$\text{для } \eta_\alpha \text{ и } \eta_\beta \text{ видѣ: } \eta = \frac{1000}{v_{\Delta K}} \times 0.30313 \times \log. \frac{2783 + \Delta K}{2783}, \text{ и}$$

$$\text{для } \eta_\gamma: \eta_\gamma = \frac{2000}{v_{\Delta K}} \times 0.30313 \times \log. \frac{2783 + \Delta K}{2783}.$$

Значенія ΔK						
для растворовъ:		HCl	NaOH	KOH	NaCl	KCl
n						
0.25		—	—	—	143	112
0.5		163	424	365	286	225
1.0		322	800	646	—	—
Значенія $v_{\Delta K}$:						
0.25		—	—	—	0.995	0.996
0.5		0.994	0.983	0.985	0.989	0.991
1.0		0.987	0.968	0.974	—	—

Измѣненія объемовъ при смѣшиваніи при 20°:

n	n	η_α	η_β ²⁾	$-\eta_\gamma$ ²⁾	вычисл. ²⁾	набл. ³⁾
1 литра 0.5 NaOH съ 1 литромъ	0.5 HCl:	7.5	18.8	-13.1	+ 13.2	+ 10.0
1 " 1.0 " " 1 " "	1.0 " :	14.6	34.3	-25.9	+ 23.0	+ 19.6
1 " 0.5 KOH " 1 " "	0.5 " :	7.5	16.4	-10.3	+ 13.6	+ 10.2
1 " 1.0 " " 1 " "	1.0 " ;	14.6	28.1	-20.8	+ 21.9	+ 20.0

Какъ изъ таблицы видно, вычисленные расширения при нейтрализаціи растворовъ NaOH и KOH растворами HCl нѣсколько больше, чѣмъ наблюдаемыя;

1) Annales de chim. et phys. (VI) 29 (1893), p. 544.

2) Соответствующая таблица Г. Г. Таммана (Zeitschr. f. physik. Chemie XVI (1895), p. 142) содержитъ нѣсколько ошибочныхъ чиселъ, и разности между вычисленіемъ и наблюденіемъ у автора меньше, чѣмъ здѣсь, постѣ исправленія ошибокъ.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie XVI (1895), p. 91.

отсюда возможно бы было сдѣлать заключеніе, говоритъ авторъ, что видимый объемъ іоновъ воды въ растворѣ больше чѣмъ молекулъ воды, но такъ какъ значенія ΔK содержатъ погрѣшности до 5% (5% въ ΔK отвѣчаютъ такой-же погрѣшности въ значеніяхъ γ), то навѣрнаго заключенія сдѣлать пока нельзя. Произведенный подсчетъ подтверждаетъ однако положеніе, что измѣненія объема растворовъ при нейтрализаціи зависятъ главнымъ образомъ отъ измѣненій давления, которымъ подвергается при этомъ растворитель, а измѣненія видимаго объема раствореннаго тѣла въ этихъ случаяхъ есть величина второстепеннаго порядка ¹⁾.

Какъ на дальнѣйшую опору для этого своего положенія Г. Г. Тамманъ указываетъ ²⁾ на то обстоятельство, что измѣненія объема при нейтрализаціи въ водныхъ растворахъ характерно зависятъ отъ концентрации (т. е. внутренняго давления въ растворахъ) и температуры, а именно, зависимость эта такова-же, какъ она наблюдается у сжимаемости чистой воды: Сжимаемость воды во первыхъ уменьшается съ увеличеніемъ давления, далѣе она уменьшается и съ повышеніемъ температуры до $+ 50^{\circ}$, увеличиваясь однако при дальнѣйшемъ повышеніи температуры. То-же самое повторяется въ предѣлахъ неизбѣжныхъ погрѣшностей съ расширеніемъ водныхъ растворовъ при нейтрализаціи съ увеличеніемъ ΔK и температуры ³⁾. Если приписывать измѣненіе объема растворовъ при нейтрализаціи исключительно или главнымъ образомъ растворенному тѣлу, то нельзя объяснить наблюдаемаго у водныхъ растворовъ минимума этого измѣненія объема при 50° . У растворовъ въ другихъ растворителяхъ должно при повышеніи температуры происходить увеличеніе измѣненій объема при нейтрализаціи, такъ какъ сжимаемость другихъ жидкостей, кромѣ воды, увеличивается съ повышеніемъ температуры ⁴⁾.

III. Корреспонденція растворовъ.

Далѣе Г. Г. Тамманъ показываетъ, что отъ значеній величины ΔK въ различныхъ растворахъ зависитъ явленіе корреспонденціи растворовъ ⁵⁾.

С. Bender назвалъ корреспондирующими такіе не входящіе взаимно въ химическія реакціи растворы различныхъ веществъ, которые при смѣшиваніи въ равныхъ или различныхъ объемахъ не мѣняютъ своихъ физическихъ постоянныхъ, а входятъ съ неизмѣнными значеніями этихъ постоянныхъ въ смѣсь, такъ что физическія постоянныя такой смѣси могутъ быть вычислены по правилу смѣшенія изъ физическихъ постоянныхъ отдѣльныхъ, составляющихъ смѣсь растворовъ.

Arrhenius'омъ было затѣмъ выяснено, что водные растворы корреспондируютъ относительно электропроводности или, по его обозначенію, изогидричны, если

1) Zeitschr. f. physik. Chemie XVI (1895), p. 142.

2) ib., p. 142—144.

3) См. Zeitschr. f. physik. Chemie XVI (1895), p. 91 и 142—144.

4) ib. p. 144.

5) Zeitschr. f. physik. Chemie XIV (1894), p. 163.

они въ единицѣ объема содержатъ равныя количества одинаковаго іона, и что только въ такомъ случаѣ при смѣшиваніи растворовъ двухъ электролитовъ исключенъ всякій химическій обмѣнъ растворенныхъ тѣлъ.

Изъ измѣреній С. Bender'a электропроводности смѣшанныхъ растворовъ вытекаетъ согласно съ Arrhenius'омъ, что растворы, содержащіе одинаковыя количества общаго іона, изогидричны или корреспондируютъ въ отношеніи электропроводности, но въ то-же время изъ этихъ измѣреній видно, что изогидричные растворы не корреспондируютъ однако относительно тепловаго расширения и удѣльныхъ объемовъ, и что концентраціи растворовъ, корреспондирующихъ съ одной стороны относительно удѣльныхъ объемовъ, съ другой стороны относительно тепловаго расширения, одинаковы.

Между тѣмъ какъ стало быть условія изогидріи намъ извѣстны, мы пока не знаемъ условій корреспонденціи. Изъ того факта, что концентраціи изогидричныхъ растворовъ не равны концентраціямъ растворовъ, корреспондирующихъ относительно удѣльныхъ объемовъ и тепловаго расширения, Г. Г. Тамманъ заключаетъ, что причина общей корреспонденціи иная, чѣмъ причина изогидріи, и устанавливаетъ, что въ случаѣ, если при смѣшиваніи растворовъ химическія реакціи исключены и самое смѣшиваніе производится при постоянной температурѣ, отклоненія наблюдаемыхъ свойствъ смѣси отъ свойствъ, подчисленныхъ по правилу смѣшенія изъ смѣшиваемыхъ растворовъ, обусловливаются только измѣненіями внутренняго давленія въ образующейся смѣси.

Если вычисленіе внутренняго давленія въ смѣси двухъ или нѣсколькихъ растворовъ по правилу смѣшенія, аналогично закону Dalton'a о парціальномъ давленіи въ смѣсяхъ газовъ, допустимо (а это по мнѣнію автора на основаніи нашихъ настоящихъ, хотя и не многочисленныхъ свѣдѣній дѣйствительно допустимо), то достаточно знать значенія ΔK_1 для различныхъ концентрацій одного раствора, а также значенія ΔK_2 для втораго раствора, чтобы можно было отыскать концентраціи этихъ растворовъ, корреспондирующихъ относительно удѣльныхъ объемовъ и близко связанныхъ съ этимъ свойствъ. Корреспонденція эта наступитъ при тѣхъ концентраціяхъ разсматриваемыхъ растворовъ, при которыхъ значенія ΔK въ томъ и другомъ растворѣ будутъ равны, т. е. $\Delta K_1 - \Delta K_2 = 0$ будетъ составлять условіе корреспонденціи.

Что это положеніе подтверждается на опытѣ, авторъ показываетъ при помощи таблицы, въ которой онъ сопоставилъ для растворовъ NaCl, KCl, LiCl, NH₄Cl и BaCl₂ попарно концентраціи этихъ растворовъ, имѣющихъ равныя внутреннія давленія, у которыхъ слѣдовательно $\Delta K_1 = \Delta K_2$, съ полученными интерполированіемъ изъ опытныхъ данныхъ С. Bender'a концентраціями тѣхъ-же растворовъ, корреспондирующихъ относительно тепловаго расширения и удѣльныхъ объемовъ. Привожу ниже эту таблицу (см. № LXIV). Къ ней прибавленъ еще столбецъ, сравнивающий концентраціи названныхъ выше растворовъ, корреспондирующихъ по наблюденіямъ С. Bender'a относительно электропроводности, съ под-

численными по Arrhenius'у на основаніи измѣреній Kohlrausch'a концентраціями этихъ растворовъ, содержащихъ равное количество одинаковаго іона, и подтверждающій выше сказанное о различіи концентрацій корреспондирующихъ (относительно тепловаго расширения и удѣльныхъ объемовъ) и изогидричныхъ растворовъ.

Табл. № LXIV.

Равныя внутреннія давленія имѣютъ :		Корреспондируютъ относительно удѣльныхъ объемовъ :			Корреспондируютъ относительно тепловаго расширения :		Изогидричны :		
n ¹⁾ NaCl	nKCl	nNaCl	nKCl		nNaCl	nKCl	nNaCl	nKCl	
			Bender	Kremers				наблюд. Bender'a	вычисл. по Arrhenius'у
0.5	0.6	0.5	0.5		0.5	0.6	0.5	0.47	0.46
1.0	1.2	1.0	1.2	1.4	1.0	1.2	1.0	0.89	0.89
2.0	2.6	2.0	2.3	2.2	2.0	2.3			
3.0	3.8	3.0	>3	>3			3.0	2.27	2.17
4.0	5.7	4.0	>4	>4					
nNaCl	nLiCl	nNaCl	nLiCl		nNaCl	nLiCl	nNaCl	nLiCl	
1.0	2.3						1.0	1.0	1.1
2.0	5.2	2.0	3.3		2.0	3.5	3.0	3.6	3.9
4.0	9.5	4.0	>6		4.0	7.0			
nNaCl	nNH ₄ Cl	nNaCl	nNH ₄ Cl		nNaCl	NH ₄ Cl	nNaCl	nNH ₄ Cl	
2.0	3.5	2.0	4.0		2.0	—	1.0	0.75	0.90
3.0	6.4	3.0	>5		3.0	>5	3.0	2.25	2.18
nNaCl	$\frac{n}{2}$ BaCl ₂	nNaCl	$\frac{n}{2}$ BaCl ₂		nNaCl	$\frac{n}{2}$ BaCl ₂	nNaCl	$\frac{n}{2}$ BaCl ₂	
1.0	1.1	1.0	1.0		1.0	1.2	1.0	0.9	0.95
2.0	2.3	2.0	2.0		2.0	2.3	2.0	2.0	1.90
3.0	4.0	3.0	>3		3.0	>3.0	3.0	3.0	2.85
nKCl	$\frac{n}{2}$ BaCl ₂	nKCl	$\frac{n}{2}$ BaCl ₂		nKCl	$\frac{n}{2}$ BaCl ₂	nKCl	$\frac{n}{2}$ BaCl ₂	
1.0	0.9	1.0	1.0		1.2	1.0	1.0	1.36	1.33
2.0	1.7	2.0	1.8		2.0	2.0			
3.0	2.6	3.0	3.0		3.0	3.0			
4.0	3.8								

1) n всюду обозначаетъ число граммъ-молекулъ, заключающихся въ литрѣ раствора.

Какъ изъ таблицы № LXIV видно, концентраціи растворовъ, имѣющихъ равныя внутреннія давления, равны концентраціямъ растворовъ, корреспондирующихъ относительно тепловаго расширения и удѣльныхъ объемовъ. Только въ нѣкоторыхъ случаяхъ, такъ у комбинацій NaCl и NH_4Cl происходятъ отклоненія, которыя объясняются нестрогимъ исполненіемъ требованія, чтобы отсутствовали всякія химическія реакціи. Соотвѣтствующія наблюденія на неэлектролитахъ дали бы самый лучшій матеріалъ для дальнѣйшей провѣрки положенія, что при смѣшаніи растворовъ одинаковаго внутренняго давления не должно происходить измѣненій объема. Далѣе у комбинаціи NaCl и LiCl являются большія отклоненія, потому что ΔK растворовъ LiCl быстро возрастаетъ съ температурой, а поэтому значенія ΔK , полученныя изъ объемовъ, не лежащихъ въ близи температуры максимальной плотности этихъ растворовъ, будутъ нѣсколько малы; вслѣдствіе этого вычисленныя концентраціи растворовъ LiCl , имѣющихъ равное внутреннее давление съ растворами NaCl , нѣсколько велики¹⁾.

Наконецъ Г. Г. Тамманъ указываетъ на тотъ сравнительно рѣдкій случай, когда эквимолекулярные растворы двухъ различныхъ электролитовъ имѣютъ и равныя внутреннія давления; такіе растворы должны удовлетворять одновременно условіямъ изогидрии и корреспонденціи и строго корреспондировать относительно всѣхъ свойствъ. Соотвѣтствующій случай мы имѣемъ въ комбинаціи растворовъ Na_2CO_3 и Na_2SO_4 , а также K_2CO_3 и K_2SO_4 . Требованіе, чтобы при смѣшеніи этихъ взятыхъ въ эквимолекулярныхъ концентраціяхъ растворовъ не происходило бы измѣненій объема смѣси, является, какъ показываетъ авторъ на наблюденіяхъ В. Moritz'a, исполненнымъ²⁾.

IV. Теплоемкость растворовъ.

Наконецъ величина ΔK примѣняется Г. Г. Тамманомъ для вычисленія теплоемкости водныхъ растворовъ³⁾.

Изъ изслѣдованій Schüller'a, J. Thomsen'a и Marignac'a извѣстно, что теплоемкость водныхъ растворовъ нѣрѣдко меньше суммы теплоемкостей растворителя и раствореннаго тѣла, а для разбавленныхъ растворовъ электролитовъ она обыкновенно (за исключеніемъ уксуснокислыхъ, фосфорнокислыхъ солей и сѣрнокислаго алюминія) меньше даже теплоемкости воды въ растворѣ. Съ повышеніемъ концентраціи эта разность понемногу уменьшается, такъ что крѣпкіе растворы электролитовъ имѣютъ теплоемкость, превышающую теплоемкость содержащейся въ нихъ воды. Водные растворы алкоголя и нѣкоторыхъ другихъ веществъ показываютъ теплоемкость, вообще большую суммы теплоемкостей раствореннаго тѣла и растворителя. Эти явленія ясно говорятъ, что при процессѣ образованія раствора

1) Zeitschr. f. physik. Chemie XIV (1894), p. 171—172.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie XIV (1894), p. 172.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie XVIII (1895), p. 625.

происходитъ измѣненіе теплоемкости растворителя, который въ растворѣ обладаетъ иной теплоемкостью, чѣмъ въ свободномъ состояніи, а такое измѣненіе теплоемкости воды въ растворѣ нужно ожидать, зная, что послѣдняя находится въ растворѣ подѣ нѣкоторымъ давленіемъ, превышающимъ болѣе или менѣе значительно внутреннее давленіе въ чистой водѣ. Теплоемкость воднаго раствора слагается поэтому изъ теплоемкости раствореннаго тѣла, присущей ему въ томъ состояніи, въ которомъ оно находится въ растворѣ, и теплоемкости воды, находящейся подѣ постояннымъ внутреннимъ давленіемъ, превышающимъ на величину ΔK атм. внутреннее давленіе въ чистой водѣ. Теплоемкость раствора становится стало быть доступной подчисленію, если извѣстны теплоемкости слагающихъ растворъ тѣлъ въ томъ состояніи, въ которомъ они находятся въ растворѣ.

Что сначала касается теплоемкости раствореннаго тѣла, то авторъ дѣлаетъ, такъ какъ она для того состоянія, въ которомъ тѣло находится въ растворѣ, не опредѣлена, нижеслѣдующія допущенія.

Такъ какъ въ достаточно разбавленныхъ растворахъ молекулы раствореннаго тѣла не могутъ оказывать замѣтнаго вліянія другъ на друга, а присутствіе молекулъ растворителя не измѣнить суммы живыхъ силъ движеній молекулъ и атомовъ этого тѣла, наконецъ измѣненіе объема раствора вслѣдствіе измѣненія температуры на столько незначительно, что внѣшняя работа, совершаемая при этомъ раствореннымъ тѣломъ, составитъ величину, гораздо меньшую величины неизбѣжныхъ погрѣшностей при опредѣленіяхъ теплоемкости, то возможно принять для теплоемкости раствореннаго тѣла теплоемкость, присущую ему въ газообразномъ состояніи при постоянномъ объемѣ. Эта теплоемкость опредѣлена правда для немногихъ изъ тѣхъ тѣлъ, съ которыми приходится имѣть дѣло въ растворахъ; однако для солей галоидовъ и галоидоводородныхъ кислотъ, въ случаѣ ихъ полной диссоціаціи въ растворѣ, возможно воспользоваться сдѣланнымъ допущеніемъ, подчисляя ихъ теплоемкость слѣдующимъ образомъ: Такъ какъ іоны этихъ солей представляютъ молекулы, состоящія изъ одного только атома, то, обозначая теплоемкости при постоянномъ объемѣ и давленіи черезъ c_v и c_p , мы имѣемъ $c_p = c_v \times 1.667$ и, такъ какъ разность между молекулярными теплоемкостями при постоянномъ давленіи и объемѣ равна 1.98 кал., то мы имѣемъ далѣе: $M(c_p - c_v) = 1.98$; изъ обоихъ уравненій мы получаемъ для атомной теплоемкости элементарнаго іона при постоянномъ объемѣ: $M c_v = 2.97$ кал., или круглымъ числомъ 3 кал.

Затрудненіе подчислить теплоемкость какъ іоновъ, состоящихъ изъ нѣсколькихъ атомовъ, такъ и недиссоціированныхъ веществъ въ растворѣ авторъ обходитъ слѣдующимъ образомъ: На основаніи изслѣдованій Boltzmann'a, L. Meyer'a и Richarz'a, показавшихъ для нѣсколькихъ тѣлъ, молекулы которыхъ состоятъ изъ одного и двухъ атомовъ, что теплоемкость ихъ въ газообразномъ состояніи составляетъ половину ихъ теплоемкости въ твердомъ состояніи, авторъ принимаетъ, что теплоемкость вещества раствореннаго тѣла при постоянномъ объемѣ (c_v) нахо-

дится въ нѣкоторомъ опредѣленномъ отношеніи къ теплоемкости его въ твердомъ состояніи (c_f) и, взявъ среднее между возможными отношеніями 1 и 2, пишетъ :

$c_v = \frac{c_f}{1.5}$. Наибольшая возможная погрѣшность, вытекающая изъ неувѣренности этого предположенія, составила бы, при повышеніи молекулярной теплоемкости твердаго тѣла даже до 30 кал., только 7 кал., а при вычисленіи теплоемкости растворовъ, концентрація которыхъ ниже нормальнаго раствора, это вызвало бы погрѣшность не болѣе 0.5 % величины этой теплоемкости.

Для вычисленія теплоемкости растворителя, воды, при различныхъ давленіяхъ, авторъ исходитъ отъ извѣстнаго изъ термодинамики уравненія Clausius'a :

$$\left(\frac{dC_p}{dp}\right)_T = -T \left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p \quad (35)$$

въ механическихъ единицахъ, или выражая въ тепловыхъ единицахъ и атмосферахъ :

$$\left(\frac{dc_p}{dp}\right)_T = -\alpha T \left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p \quad (36)$$

$\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p$ возможно очевидно подчислить изъ изобаръ воды Amagat, а слѣдовательно и установить зависимость $\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p$ отъ давленія. Положивъ для упрощенія $\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p = f(p)$ и интегрируя уравненіе (35), получаемъ :

$$C_p = C_{p=0} - T \int_0^p f(p) dp. \quad (37)$$

Принимая, какъ и прежде, что дѣйствія внѣшняго и внутренняго давленія въ жидкостяхъ эквиваленты и ΔK независимо отъ температуры, авторъ вводитъ въ послѣднее уравненіе (37) ΔK вмѣсто p и получаетъ выраженіе для теплоемкости растворителя въ растворѣ въ зависимости отъ измѣненій внутренняго давленія въ послѣднемъ :

$$C_{\Delta K} = C_{\Delta K=0} - T \int_0^{\Delta K} f(\Delta K) d \Delta K. \quad (38)$$

Для того чтобы получить выраженія для $f(p) = \left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p$, авторъ представляетъ зависимость объемовъ воды отъ температуры для интерваловъ 5—15°, 20—40° и 50—70° при различныхъ внѣшнихъ давленіяхъ въ видѣ интерполяціонныхъ уравненій вида $v_t = A + at + bt^2$. Имѣя такимъ образомъ для интервала температуры 5—15° напр. серію слѣдующихъ уравненій :

p	5 ⁰ —15 ⁰ .	
1 атм.:	$v_t = v_{5^0} + a_1 (t-5) + b_1 (t-5)^2,$	$\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p = 2 b_1$
50 „	$v_t = v_{5^0} + a_2 (t-5) + b_2 (t-5)^2,$	„ = 2 b ₂
100 „	$v_t = v_{5^0} + a_3 (t-5) + b_3 (t-5)^2,$	„ = 2 b ₃
200 „	$v_t = v_{5^0} + a_4 (t-5) + b_4 (t-5)^2,$	„ = 2 b ₄
и т. д.	⋮	⋮
1000 атм.:	$v_t = v_{5^0} + a_{12} (t-5) + b_{12} (t-5)^2,$	„ = 2 b ₁₂

онъ получаетъ изъ нихъ для второй частной производной v по T отмѣченные въ таблицѣ значенія. Зависимость этихъ вторыхъ производныхъ отъ давленія выражается, какъ находитъ авторъ, въ предѣлахъ погрѣшностей b уравненіемъ прямой; поэтому имѣемъ:

$$\begin{aligned} \text{для } t = 5^0: \left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p &= A_1 + B_1 p, \\ \text{„ } t = 20^0: \left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p &= A_2 + B_2 p, \\ \text{„ } t = 50^0: \left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p &= A_3 + B_3 p. \end{aligned}$$

Введя эти выраженія для $\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p$ въ уравненіе (36), получаемъ выраженія вида:

$$\begin{aligned} \text{для } t = 5^0: \left(\frac{dc_p}{dp}\right)_T &= -A'_1 + B'_1 p, \\ \text{„ } t = 20^0: \left(\frac{dc_p}{dp}\right)_T &= -A'_2 + B'_2 p \text{ и} \\ \text{„ } t = 50^0: \left(\frac{dc_p}{dp}\right)_T &= -A'_3 + B'_3 p; \end{aligned}$$

и, интегрируя, имѣемъ отсюда:

$$\begin{aligned} \text{для } t = 5^0: c_p &= c_{p=0} - A'_1 p + \frac{B'_1}{2} p^2, \\ \text{для } t = 20^0: c_p &= c_{p=0} - A'_2 p + \frac{B'_2}{2} p^2 \text{ и} \\ \text{для } t = 50^0: c_p &= c_{p=0} - A'_3 p + \frac{B'_3}{2} p^2. \end{aligned}$$

Наконецъ для $t = 18^0$ авторъ пишетъ такое-же уравненіе, получивъ коэффициенты A'_4 и B'_4 прямолинейной интерполяціей изъ коэффициентовъ уравненій для $t = 5^0$ и $t = 20^0$:

$$\text{для } t = 18^0: c_p = c_{p=0} - A'_4 p + \frac{B'_4}{2} p^2. \quad (39)$$

Подставивъ здѣсь ΔK вмѣсто p , Г. Г. Тамманъ получаетъ уравненіе:

$$t = 18^0: c_{\Delta K} = c_{\Delta K=0} - A'_4 \Delta K + \frac{B'_4}{2} (\Delta K)^2, \quad (40)$$

которымъ и пользуется для вычисления теплоемкости воды въ рассматриваемыхъ имъ растворахъ ¹⁾.

Выработавъ описанный способъ вычисления теплоемкости вещества составляющихъ растворъ тѣлъ, Г. Г. Тамманъ проводитъ затѣмъ для водныхъ растворовъ 16-ти тѣлъ въ 56-ти концентраціяхъ вычисления теплоемкости и сравниваетъ результаты вычисления съ данными теплоемкости Thomsen'a и Marignac'a. Значенія ΔK для рассматриваемыхъ растворовъ взяты авторомъ изъ наблюдений теплового расширения этихъ растворовъ между 0° и 10° (Kremers'a, Marignac'a, Lerche, Hasselblatt'a и Forch'a). Выразивъ концентрацію рассматриваемыхъ растворовъ числомъ (n) граммъ-молекулъ воды на 1 граммъ-молекулу раствореннаго тѣла и подчисливъ указаннымъ выше образомъ $c_{\Delta K}$ для воды въ этихъ растворахъ при 18° , авторъ даетъ въ своихъ таблицахъ теплоемкость содержащейся въ растворѣ воды: $Q_{aq} = c_{\Delta K} \times 18 \times n$, затѣмъ теплоемкость содержащагося въ растворѣ раствореннаго тѣла (Q_g) и наконецъ $Q_{aq} + Q_g = Q_L$, вычисленную теплоемкость рассматриваемаго раствора. Привожу нѣсколько примѣровъ изъ таблицъ Г. Г. Таммана ²⁾.

Табл. № LXV.

	KCl					KBr		
n	200	100	50	30	15	100	50	25
ΔK	130	260	507	801	1304	278	610	1054
$c_{\Delta K}$	0.992	0.984	0.972	0.960	0.947	0.984	0.968	0.954
Q_{aq}	3571	1772	875.0	518.7	255.6	1770	871	429.4
Q_g	6	6	6	6	6	6	6	6
Q_L вычисл.	3577	1778	881.0	524.7	261.6	1776	877	435.4
набл. { Thomsen	3565	1775	881.0	522.6	262.4			
Q_L { Marignac		1777	880.0			1774	880	436.0
Разность	12	3	0	2	— 1	2	— 3	— 1

1) Примѣчаніе. Въ тѣхъ случаяхъ, когда ΔK измѣняется въ зависимости отъ температуры, и если эта зависимость извѣстна, возможно ввести поправку, какъ показываетъ авторъ, исходя отъ уравненія Clausius'a:

$$c = c_p - T \frac{d_p v}{dT} \cdot \frac{dp}{dT}, \text{ въ которомъ } p \text{ можетъ быть опять замѣнено черезъ } \Delta K.$$

Выразивъ, на основаніи данныхъ Amagat расширения воды при различныхъ внѣшнихъ давленіяхъ, $\left(\frac{dv}{dT}\right)$ въ видѣ интерполяціонныхъ уравненій, уже показаннымъ выше образомъ, какъ функцію отъ давленія p , авторъ получаетъ для введенія поправки выраженіе вида:

$$c = c_{\Delta K} - f(p) \cdot \frac{d\Delta K}{dT}.$$

Числовое значеніе члена $f(p) \frac{d\Delta K}{dT}$ оказалось однако, по словамъ автора, въ случаяхъ замѣтнаго измѣненія ΔK съ температурой, настолько незначительнымъ, лежащимъ въ предѣлахъ погрѣшностей c , что авторъ могъ пренебречь этой поправкой. (Zeitschr. f. physik. Chemie XVIII (1895), p. 634—636).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie XVIII (1895), p. 636—638.

HCl					
n	200	100	50	25	12.5
ΔK	86	180	350	652	1400
$\epsilon_{\Delta K}$	0.995	0.989	0.980	0.966	0.947
Q_{aq}	3580	1780	882	434.7	213.0
Q_g	6	6	6	6	6
Q_L вычисл.	3586	1786	888	440.7	219.0
набл. { Thomsen	3561	1770	873		201.6
Q_L { Marignac		1772	874	427.5	
Разность	25	16	15	13	18

H_2SO_4			Na_2SO_4			
n	200	100	50	200	100	50
ΔK	354	674	1500	387	709	1400
$\epsilon_{\Delta K}$	0.980	0.966	0.948	0.978	0.964	0.947
Q_{aq}	3527	1739	853	3521	1735	852
Q_g	21	21	21	22	22	22
Q_L вычисл.	3548	1760	874	3543	1757	874
набл. { Thomsen	3595	1797	900	3574	1787	
Q_L { Marignac	3604	1812	914	3583	1796	912
Разность	-47	-37	-26	-31	-30	-38

$(NH_4)_2SO_4$			$BaCl_2$			
n	200	100	50	200	100	50
ΔK	266	478	785	277	562	1114
$\epsilon_{\Delta K}$	0.984	0.973	0.961	0.984	0.970	0.952
Q_{aq}	3543	1752	865	3541	1746	857
Q_g	34	34	34	9	9	9
Q_L вычисл.	3577	1786	899	3550	1755	866
набл. { Thomsen	3579	1785	899			
Q_L { Marignac		1796	900	3551	1759	865
Разность	-2	1	0	-1	-4	+1

Авторъ заключаетъ, что для самыхъ разбавленныхъ растворовъ согласіе между вычисленіемъ и наблюденіемъ въ виду неизбежныхъ погрѣшностей весьма удовлетворительно, такъ какъ для нихъ число положительныхъ и отрицательныхъ уклоненій почти одинаково и величина послѣднихъ по большей части не превышаетъ погрѣшностей въ измѣреніяхъ теплоемкости, составляющихъ $\pm 0.2\%$. Съ увеличеніемъ концентрации, разности между вычисленіемъ и наблюденіемъ однако увеличиваются, превосходя погрѣшность въ наблюденіяхъ теплоемкости, при чемъ вычисленныя теплоемкости оказываются меньше найденныхъ, за исключеніемъ растворовъ четырехъ тѣлъ, у которыхъ наблюдается обратное. Хотя устраненіе этихъ уклоненій пока невозможно, то однако изъ проведеннаго вычисленія видно,

что принятіе въ расчетъ внутренняго давленія въ растворѣ въ его вліяніи на растворитель легко объясняетъ уменьшеніе теплоемкости растворовъ въ сравненіи съ суммой теплоемкостей слагающихъ растворъ частей, а также и то явленіе, что теплоемкость раствора является какъ бы меньшей даже теплоемкости воды, заключающейся въ растворѣ.

Въ связи съ вышеизложеннымъ авторъ такимъ-же образомъ далѣе показываетъ, что, при принятіи въ расчетъ внутренняго давленія въ растворахъ, объясняются и явленія измѣненія теплоемкости при нейтрализаціи и при разбавленіи растворовъ ¹⁾.

Зависимость ΔK отъ температуры ²⁾.

Выше уже было сказано (стр. 96), что если бы положеніе Г. Г. Таммана о совпаденіи термодинамическихъ поверхностей раствора и его растворителя было строго исполнено, кривыя расширенія растворовъ совпадали бы, въ предѣлахъ неизбѣжныхъ погрѣшностей, во всемъ своемъ побѣгѣ съ нѣкоторой определенной изобарой воды и стало быть, имѣя при послѣдовательно повышающихся температурахъ рядъ отнесенныхъ къ 1 при 0° и 1 атм. объемовъ расширяющагося отъ теплоты раствора и отыскивая въ таблицѣ № LVIII равные этимъ объемамъ объемы воды, мы находили бы при всѣхъ этихъ температурахъ одинаковое значеніе для ΔK въ растворѣ, отвѣчающее давленію одной и той-же изобары воды.

При производствѣ такихъ вычисленій ΔK въ достаточно большомъ интервалѣ температуры, оказывается однако, что для ΔK получаются значенія, мѣняющіяся смотря по температурѣ, при которой мы будемъ сравнивать объемы расширяющагося раствора и изобары воды; для однихъ растворовъ мы получаемъ, производя это сравненіе при высшихъ температурахъ, меньшія значенія для ΔK , чѣмъ вычисляя при низшихъ температурахъ, для другихъ растворовъ наоборотъ. Въ таблицѣ № LX мы уже имѣли случай замѣтить это явленіе и на него было указано; но тамъ въ маломъ интервалѣ температуры 0° — 30° эти небольшія измѣненія до нѣкоторой степени скрадываются погрѣшностями; я привожу поэтому для интервала температуры 0° — 80° два слѣдующіе примѣра. Въ приводимой ниже таблицѣ № LXVI даны для отмѣченныхъ подъ t температуръ отнесенные къ 1 при 0° и 1 атм. объемы растворовъ $MgSO_4$ и $NaNO_3$ и противъ каждаго объема то значеніе ΔK , которое получается, если, отыскавъ при соотвѣтствующей температурѣ въ таблицѣ № LVIII равный объемъ воды, взять отвѣчающее послѣднему давленіе:

1) Zeitschr. f. physik. Chemie XVIII (1895), p. 640—644.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie XIII (1894), p. 181 und XVIII (1895), p. 634.

Табл. № LXVI.

t	Растворъ $MgSO_4$ ¹⁾		Растворъ $NaNO_3$ ²⁾	
	v	ΔK	v	ΔK
0°	1.00000	—	1.00000	—
10	1.00175	626	1.00150	505
20	1.00412	577	1.00379	485
30	1.00723	566	1.00690	496
40	1.01095	561	1.01080	530
50	1.01503	508	1.01546	596
60	1.01980	487	1.02066	655
70	1.02506	473	1.02652	769
80	1.03074	443	1.03298	961

Расположеніе кривыхъ расширения растворовъ относительно побѣга изобаръ воды для данныхъ въ приведенномъ примѣрѣ двухъ различныхъ случаевъ изображено схематически на діаграммѣ XII ³⁾; въ ней непрерывными линиями отмѣчены четыре изобары воды въ α , β , γ и δ атм. между 0 и 100°, стало быть $\delta > \gamma > \beta > \alpha$, потому что вода при увеличеніи давленія расширяется сильнѣе; прерывистыя линіи OAC и OAB изображаютъ побѣгъ кривыхъ теплового расширения двухъ растворовъ. Если, положимъ, давленіе ΔK съ повышеніемъ температуры станетъ уменьшаться, то очевидно должно произойти соотвѣтствующее увеличеніе объема раствора, а слѣдовательно кривая раствора уклонится отъ изобары въ β атм., съ которой она пока совпадала, къ изобарамъ высшихъ давленій, отвѣчающимъ большимъ объемамъ, какъ это изображаетъ кривая AC. Наоборотъ, если ΔK съ повышеніемъ температуры увеличится, то вслѣдствіе уменьшенія объема раствора кривая расширения его отойдетъ къ изобарѣ воды низшаго давленія, отвѣчающей меньшимъ объемамъ, что соотвѣтствуетъ побѣгу кривой AB. Подчисляя стало быть по таблицѣ изобаръ воды № LVIII ΔK въ растворахъ, мы будемъ получать въ этихъ случаяхъ увеличеніе ΔK тамъ, гдѣ оно въ дѣйствительности уменьшается и наоборотъ. Такимъ образомъ обнаруживающееся при такихъ вычисленияхъ измѣненіе значеній ΔK съ температурой указываетъ только вообще на фактъ измѣненія ΔK съ температурой, не давая дѣйствительныхъ значеній ΔK . Тамъ, гдѣ ΔK особенно сильно увеличивается съ повышеніемъ температуры, могутъ, при подчисленияхъ его значенія такимъ путемъ, получиться при высшихъ температурахъ даже значенія, меньшія одной атмосферы ⁴⁾.

Положимъ, что соотвѣтственно схематическому изображенію діаграммы XII,

1) Lannoy, Zeitschr. f. physik. Chemie XVIII (1895), p. 471 № 35.

2) Lannoy, ib. p. 465 № 21.

3) Взята изъ Zeitschr. f. physik. Chemie XVIII (1895), p. 633.

4) Такой случай мы встрѣтимъ ниже у растворовъ LiCl (см. табл. № LXXI).

кривая расширения некоторого раствора совпадает при всех температурах ниже температуры t_1 , соответствующей точкѣ А, съ изобарой воды β атм., т. е. нашъ растворъ расширяется отъ 0^0 до t_1^0 какъ вода при постоянномъ внѣшнемъ давленіи въ β атм.; затѣмъ съ дальнѣйшимъ повышеніемъ температуры уменьшеніе ΔK становится замѣтнымъ и объемы раствора начинаютъ отличаться отъ соответствующихъ по температурѣ объемовъ изобары воды для β атм., оказываясь больше послѣднихъ; при температурѣ t_2 , соответствующей точкѣ С, это относительное увеличеніе объема раствора достигло, положимъ, такой величины (ρ), что здѣсь объемъ раствора оказывается равнымъ объему изобары воды для γ атм.; расширение раствора происходило слѣдовательно отъ t_1 до t_2 по кривой АС. Работая съ единицей объема чистой воды, взятой при внѣшнемъ давленіи въ β атм., мы могли бы заставить ее принять объемъ, соответствующій точкѣ С, тѣмъ путемъ, что, нагревая ее, мы бы дали ей расшириться подѣ этимъ постояннымъ давленіемъ въ β атм. до температуры t_2 , при этомъ она, расширяясь по изобарѣ ОА β , приобрѣла бы объемъ, соответствующій точкѣ на этой изобарѣ ОА β , лежащей подѣ С на ординатѣ t_2 , какъ это отмѣчено въ діаграммѣ XII; затѣмъ мы уменьшили бы при этой температурѣ t_2 внѣшнее давленіе β атм. на столько, чтобы вода, расширившись на ρ , приняла объемъ, определяемый точкой С на изобарѣ ОС γ .

Сравнивая такимъ образомъ побѣгъ кривой теплового расширения раствора съ побѣгомъ изобаръ воды, мы получаемъ стало быть возможность установить, на сколько измѣнился въ некоторомъ интервалѣ температуры $t_2 - t_1$ объемъ раствора отъ измѣненія величины ΔK въ немъ. Чтобы получить отсюда то давленіе, которое обуславливаетъ это измѣненіе объема $\pm \rho$ (см. діагр. XII), слѣдуетъ разделить $\pm \rho$ на коэффициентъ сжатія разсматриваемаго раствора μ_m , средній для интервала температуры $t_2 - t_1$ и интервала измѣненія давленія. Отмѣчая значенія ΔK при температурахъ t_1 и t_2 черезъ ΔK_{t_1} и ΔK_{t_2} , мы слѣдовательно имѣемъ для вычисленія измѣненія ΔK въ определенномъ интервалѣ температуры формулу ¹⁾:

$$\Delta K_{t_1} - \Delta K_{t_2} = \pm \frac{\rho}{\mu_m} \quad (41)$$

$$\text{или } \frac{d\Delta K}{dt} = \pm \frac{1}{\mu} \cdot \frac{d\rho}{dt} \quad (42)$$

Сравненіе побѣга изобаръ воды съ побѣгомъ кривыхъ теплового расширения водныхъ растворовъ приводитъ еще къ другому явленію, свидѣтельствующему, какъ показываетъ Г. Г. Тамманъ ²⁾, объ измѣненіи величины ΔK съ температурой.

1) См. Zeitschr. f. physik. Chemie XIII (1894), p. 182.

2) ib. XIII (1894), p. 182 и XVI (1895), p. 659.

Побѣгъ изобаръ воды во всемъ интервалѣ температуры, въ которомъ прослѣдилъ его Amagat, представленъ на отчасти разсмотрѣнной нами уже выше (см. стр. 89) диаграммѣ XI. Расходящійся изъ точки 0° пучекъ изобаръ приходитъ къ пересѣченію между температурами 120 — 130° 1). Между тѣмъ какъ въ интервалѣ отъ 0° до приблизительно 125° изобары болѣе высокихъ давленій проходятъ выше изобаръ меньшихъ давленій, порядокъ расположенія этихъ изобаръ выше 125° обратный и соответствуетъ здѣсь расположенію изобаръ другихъ жидкостей (какъ-то алкоголя, эфира, ацетона и др.), наблюдаемому уже начиная отъ 0° . Объемы воды, взятые равными при 0° и различныхъ давленіяхъ, становятся снова равными около 125° , при всѣхъ другихъ температурахъ отличааясь другъ отъ друга.

Если растворъ расширяется отъ теплоты какъ чистая вода, находящаяся подъ вліяніемъ нѣкотораго постояннаго, но зависящаго отъ концентраціи раствора давленія ΔK , то нужно ожидать, что кривыя расширенія растворовъ различной концентраціи будутъ пересѣкаться между собой (а также и съ изобарами воды) тоже около 125° . Изслѣдованія показали однако, что это явленіе встрѣчается только у нѣкоторыхъ растворовъ; такъ напр. кривыя теплового расширенія растворовъ Na_2CO_3 , какъ показалъ Bremer и это уже было приведено на стр. 38, пересѣкаются около 124° , а кривыя растворовъ KCl пересѣкаются по наблюденіямъ К. Zernick и Г. Тамманъ 2) между 121 и 127° . Если-же ΔK мѣняется съ температурой, то температура пересѣченія кривыхъ теплового расширенія растворовъ должна смѣщаться, понижаться, если ΔK возрастаетъ, и повышаться, если оно уменьшается съ повышеніемъ температуры 3). И дѣйствительно, болѣшая часть изслѣдованныхъ въ этомъ отношеніи растворовъ показываетъ большее или меньшее перемѣщеніе этой температуры; такъ по Bremer'у кривыя растворовъ CaCl_2 пересѣкаются около 92° , а MgCl_2 около 56° (см. стр. 38); велико также смѣщеніе этой температуры у растворовъ LiCl , кривыя расширенія которыхъ пересѣкаются по Gerlach'у 4) между 70 и 80° . У всѣхъ этихъ растворовъ ΔK съ температурой возрастаетъ, въ чемъ не трудно убѣдиться, подчислая для нихъ ΔK по даннымъ Gerlach'a 4) ихъ теплового расширенія. Въ противоположность этому Zernick и Tamman 2) нашли для растворовъ H_2SO_4 , у которыхъ ΔK съ повышеніемъ температуры уменьшается, какъ это можно видѣть изъ таблицы № LX, температуру пересѣченія кривыхъ теплового расширенія равной 151° .

Въ связи съ вышеизложеннымъ Г. Г. Тамманъ указываетъ еще на явленіе

1) Продолженіе изобары для 1 атм. выше 100° въ этой диаграммѣ Г. Г. Таммана конечно не реализовано и произведено авторомъ приблизительно, сообразуясь съ побѣгомъ изобаръ Amagat для 50 и 100 атм. (см. Amagat, Annales de chim. et phys. (VI) 29 (1893), p. 544, tableau № 62).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie XVI (1895), p. 669.

3) ib. XIII (1894), p. 182.

4) Specificische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen. Freiberg 1859.

приравниванія коэффициентовъ тепловаго расширенія водныхъ растворовъ различной концентрации при опредѣленной температурѣ, явленіе, которое, вытекая какъ слѣдствіе изъ его теоріи, позволяетъ въ то-же время судить объ измѣненіи ΔK съ температурой¹⁾. На этомъ явленіи я остановлюсь ниже въ связи съ результатами моихъ собственныхъ вычисленій.

Касательно вопроса, на сколько наблюдаемая съ перемѣной температуры измѣненія внутренняго давленія въ растворахъ относятся къ величинѣ K , на сколько къ ΔK , Г. Г. Тамманъ совсѣмъ не высказываетъ, а разсматриваетъ, согласно съ его вышеизложеннымъ (см. стр. 88) опредѣленіемъ величины ΔK , эти измѣненія какъ присущія этой величинѣ ΔK , разности между внутренними давленіями въ растворѣ и растворителѣ.

Такъ какъ жидкости обыкновенно расширяются съ повышеніемъ температуры, то стало быть K при этомъ уменьшается, и возможно, примѣняя формулу van der Waals'a: $K = \frac{a}{v^2}$ (см. стр. 82), составить себѣ понятіе о величинѣ этого уменьшенія. Дифференцируя это выраженіе по K и v и раздѣливъ затѣмъ на первоначальное выраженіе, мы имѣемъ:

$$\frac{dv}{v} = - \frac{dK}{2K}.$$

Такъ какъ объемъ воды увеличивается при нагрѣваніи отъ 0 до 80° на 2.88%, то слѣдовательно K должно уменьшиться на 5.96%. Принимая K воды равнымъ 10000 атм., мы получаемъ слѣдовательно, что при поднятіи температуры отъ 0 до 80° K уменьшается на 596 атмосферъ. ΔK можетъ при повышеніи температуры, какъ мы видѣли, уменьшаться и увеличиваться и кромѣ того эти измѣненія ΔK , какъ мы увидимъ ниже, разъ въ шесть, по большей-же части еще гораздо меньше измѣненія K . Пока поэтому слагающія величину ΔK внутрення давленія ближе не извѣстны, можно въ первомъ приближеніи приписывать наблюдаемая измѣненія внутренняго давленія въ растворахъ съ температурой величинѣ ΔK и принимать, что K измѣняется при этомъ въ растворѣ и растворителѣ одинаково, какъ это и дѣлаетъ Г. Г. Тамманъ.

Упоминаю наконецъ, что, кромѣ зависимости отъ температуры, величина ΔK проявляетъ нѣкоторую зависимость и отъ давленія, какъ мы это уже видѣли, занимаясь зависимостью объемовъ растворовъ отъ давленія (см. стр. 111). Для установки этой зависимости необходимо предварительно расширить относящійся сюда опытный матеріалъ, раскрывающій зависимость величины ΔK отъ концентрации²⁾. Г. Г. Тамманъ заключаетъ поэтому, что положеніе его о совпаденіи

1) Zeitschr. f. physik. Chemie XIII (1894), p. 182.

2) См. здѣсь стр. 111 и Zeitschr. f. physik. Chemie XVII (1895), p. 625—626, 636 и 730.

термодинамическихъ поверхностейъ раствора и растворителя оказывается вообще не строго исполненнымъ. Для низкихъ температуръ и малыхъ внутреннихъ давленій (разбавленныхъ растворовъ) термодинамическія поверхности раствора и растворителя очень близко совпадаютъ, но при повышеніи температуры и концентрации растворовъ наблюдаются ббльшія или меньшія уклоненія термодинамической поверхности раствора отъ этой поверхности воды¹⁾.

Вычисленіе измѣненій ΔK съ температурой.

О величинѣ измѣненія ΔK съ температурой пока ничего неизвѣстно. Г. Г. Тамманъ далъ, какъ мы выше видѣли, путь для вычисленія этого измѣненія, но не произвелъ таковыхъ исчисленій въ виду значительныхъ погрѣшностей въ существующихъ измѣреніяхъ теплого расширенія растворовъ при температурахъ выше 30° . Добывъ новый, данный въ первой части настоящей работы матеріалъ по тепловому расширенію растворовъ, я предпринялъ установить величину этихъ измѣненій ΔK для изслѣдованныхъ мною растворовъ.

Для этой цѣли необходимо было, какъ это видно изъ формулы (41), опредѣлить сначала значенія ρ и μ_m для разсматриваемыхъ растворовъ. Для опредѣленія ρ , т. е. уклоненія при нѣкоторой температурѣ t_2 кривой расширенія раствора отъ той изобары воды, съ которой при опредѣленной низшей температурѣ t_1 наблюдается совпаденіе, требовалось прежде всего установить, съ изобарой воды какого давленія совпадаетъ кривая расширенія каждаго разсматриваемаго раствора при 0° , или по крайней мѣрѣ при температурѣ, возможно близкой къ 0° , гдѣ ΔK этихъ растворовъ еще не измѣнилось замѣтно подъ вліяніемъ повышенія температуры и получаемое значеніе его могло быть принято относящимся къ 0° . При температурѣ, наиболее близкой къ 0° , возможно опредѣлить значенія ΔK , какъ выше было изложено, изъ приниженія температуры максимальной плотности растворовъ. Тамъ, гдѣ не имѣлось наблюденій этого приниженія, приходилось довольствоваться значеніями ΔK , получаемыми изъ наблюденій теплого расширенія растворовъ между 0° и 30° , отыскивая при 10° въ таблицѣ изобаръ воды № LVIII объемъ воды, равный объему разсматриваемаго раствора при этой температурѣ въ 10° , и взявъ соотвѣтствующее давленіе. Для растворовъ двухъ тѣлъ (CH_3COONa и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) не имѣлось и данныхъ теплого расширенія отъ 0 до 30° ; здѣсь я могъ поэтому исходить только отъ 30 или 40° , пользуясь собственными опредѣленіями теплого расширенія этихъ растворовъ между 30 и 80° и устанавливая давленіе той изобары воды, объему которой при 30 или 40° оказывался равнымъ объемъ раствора при тѣхъ-же температурахъ.

Для опредѣленія коэффициента сжатія растворовъ (μ_m), средняго для раз-

1) ib. p. 624—625.

смаатриваемаго интервала температуръ и давлениа, мы будемъ далѣе нуждаться въ знаніи значеній ΔK , получающихся на основаніи тепловаго расширенія растворовъ. Я долженъ поэтому остановиться сначала на этихъ подготовительныхъ вычисленіяхъ и разсмотрѣть получаемыя при этомъ результаты.

Привожу сначала сводъ тѣхъ значеній $\Delta K' = \Delta K + 1$, которыя мы получаемъ, отыскивая въ таблицѣ изобаръ воды № LVIII при различныхъ опредѣленныхъ температурахъ объема воды, равные объемамъ изслѣдуемыхъ растворовъ при тѣхъ-же температурахъ, и взявъ въ названной таблицѣ соотвѣтствующее давленіе.

Сводъ значеній $\Delta K'$.

№ въ первой строкѣ таблицъ даетъ номеръ раствора.

p_1 обозначаетъ граммы вещества въ 1000 гр. воды.

n обозначаетъ число граммъ-молекулъ вещества въ 1000 гр. воды.

Значенія $\Delta K'$, заключенныя въ [], получены по таблицѣ № LXXIV.

Звѣздочкой * обозначены значенія $\Delta K'$, вычисленныя по объему раствора, полученному экстраполяціей.

Табл. № LXVII.

Растворы KCl

Значенія $\Delta K'$ въ атм., полученныя изъ тепловаго расширенія растворовъ.

№	1	3	4	5	6	7	8
p_1	0.738	2.974	7.842	15.124	37.734	73.602	157.535
n	0.0099	0.0399	0.1051	0.2027	0.5058	0.9866	2.1117
30°	—	—	—	—	277	498	914
40°	23 [7]	42 [29]	76 [71]	135	285	502	919
50°	23 [5]	39 [24]	80 [75]	142	291	512	931
60°	27 [5]	45 [30]	91 [89]	150	308	519	936
70°	26 [6]	48 [33]	92 [90]	162	341	551	962
80°	24 [6]	—	100[100]	163	351	607	975

Табл. № LXVIII.

Растворы K_2SO_4

Значенія $\Delta K'$ въ атм., полученныя изъ тепловаго расширенія растворовъ.

№	9	10	11	12
p_1	2.095	7.107	17.764	35.756
n	0.0120	0.0408	0.1019	0.2051
30°	—	—	161*	289
40°	40 [26]	84 [81]	173	302
50°	36 [20]	86 [82]	176	311
60°	42 [25]	102	194	331
70°	38 [21]	113	212	369
80°	40 [26]	119*	235*	406

Табл. № LXIX.

Растворы $MgSO_4$ Значения $\Delta K'$ в атм., полученные из теплового расширения растворов.

№	13	14	15	16	17	18
p_1	1.250	5.061	10.049	59.709	123.998	147.388
n	0.0104	0.0420	0.0843	0.4958	1.0297	1.224
30°	—	—	81*[81]	387	686	764
40°	28 [12]	56 [47]	95 [94]	390	669	746
50°	26 [9]	61 [51]	94 [92]	392	643	698
60°	32 [12]	68 [58]	102	377	592	649
70°	28 [8]	67 [58]	104	385	—	602
80°	—	70* [63]	—	375	—	555*

Табл. № LXX.

Растворы CH_3COONa Значения $\Delta K'$ в атм., полученные из теплового расширения растворов.

№	19	20	21	22	23	24
p_1	0.705	3.057	7.529	35.986	76.215	163.998
n	0.0086	0.0372	0.0918	0.4386	0.9289	1.9987
30°	—	—	—	256	498	968
40°	23 [7]	45 [33]	75 [69]	268	514	982
50°	23 [5]	48 [36]	76 [71]	275	534	(1080) ¹⁾
60°	20 [10]	57 [45]	86 [82]	299	558	(1180) ¹⁾
70°	28 [8]	67 [58]	92 [90]	—	617	(1300) ¹⁾
80°	24 [7]	68* [60]	91 [89]	—	707*	—

Табл. № LXXI.

Растворы $LiCl$ Значения $\Delta K'$ в атм., полученные из теплового расширения растворов.

№	25	26	27	28	29	30
p_1	0.530	2.123	5.358	24.245	52.028	108.312
n	0.0125	0.0500	0.1261	0.5707	1.2248	2.5497
30°	—	—	—	134*	244*	383*
40°	21 [9]	29 [14]	43 [31]	130	221	320
50°	18 [—1]	28 [11]	42 [28]	110	176	241
60°	25 [3]	35 [16]	40 [23]	91 [89]	131	144
70°	18 [—4]	30 [11]	28 [8]	53 [41]	44	<1
80°	15 [—5]	24 [7]	6 [—16]	<1	<1	<1

1) По приблизительному подсчету, такъ какъ таблицы Amagat для температуръ выше 40° простираются только до 1000 атм.

Табл. № LXXII.

Растворы тростникового сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ Значения $\Delta K'$ въ атм., полученные изъ теплого расширения растворовъ.

№	31	32	33	34	35
p_1	3.41	14.09	33.73	70.38	395.7
n	0.0100	0.0412	0.0986	0.206	1.157
30°	—	—	—	171*	752*
40°	28 [12]	54 [45]	103	187	784
50°	26 [9]	56 [46]	109	193	794
60°	32 [12]	62 [52]	124	212	814
70°	34 [16]	73 [65]	138	237	875
80°	40 [26]	70 [63]	146	259	939

Табл. № LXXIII.

Растворы мочевины $CO(NH_2)_2$ Значения $\Delta K'$ въ атм., полученные изъ теплого расширения растворовъ.

№	40	39	38	37	36
p_1	—	5.7	10.954	60.0	125.1
n	0.01	0.095	0.182	1.00	2.08
30°	—	—	—	410*	814*
40°	23 [7]	65 [58]	108	447	900
50°	23 [5]	70 [63]	116	484	985
60°	33 [14]	91 [89]	140	548	(1110) ¹⁾
70°	38 [21]	102	166	643	(1300) ¹⁾
80°	35 [21]	118	195	802	—

Для полученія сужденія о степени точности полученныхъ значений $\Delta K'$ (значенія въ угловатыхъ скобкахъ оставляемъ пока въ сторонѣ), можно воспользоваться арифметическимъ среднимъ разностей δ въ таблицѣ изобаръ № LVIII; изъ нихъ вытекаетъ, что въ интервалѣ давленія отъ 1 до 1000 атм. одной атмосферѣ въ давленіи соотвѣтствуютъ нижеслѣдующія выраженныя въ единицахъ пятого десятичнаго знака разности въ объемахъ воды:

При	5°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
	0.14	0.25	0.39	0.50	0.57	0.56	0.55	0.50	0.46.

Отъ 30° до 80° эти числа, какъ видно, близки другъ къ другу; взявъ поэтому здѣсь среднее, мы получаемъ, что одной атмосферѣ отвѣчаютъ въ этомъ интервалѣ температуры 0.52 единицы пятого знака въ объемѣ воды. Въ работѣ „О тепловомъ расширеніи воды между 30° и 80° “ я показалъ, что изобара воды Amagat для 1 атм., хорошо совпадая до 30° съ новѣйшими опредѣленіями ея

1) По приблизительному подсчету, такъ какъ таблицы Amagat для температуръ выше 40° простираются только до 1000 атм.

Thiesen-Scheel-Diesselhorst'a ¹⁾ (разности составляютъ въ среднемъ 0.2 единицы пятого знака), уклоняется отъ послѣдней при 40° на 11 единицъ пятого знака, а отъ 40 до 80° уклоненія отъ моей изобары воды для 1 атм. составляютъ 13 до 8 единицъ ²⁾. Эти погрѣшности въ объемахъ воды въ интервалѣ температуры 40—80° отвѣчаютъ стало быть погрѣшностямъ въ получаемыхъ по нимъ ΔK , равнымъ 25 до 15 атм. Погрѣшностей въ своихъ изобарахъ воды при высшихъ давленіяхъ Amagat не сообщаетъ; принимая, что онѣ составляютъ 5 единицъ пятого знака при 30°, и, увеличиваясь постепенно съ температурой, едва ли превышаютъ 3 единицы четвертаго десятичнаго знака ³⁾ при 80°, мы бы получили соотвѣтственно этому погрѣшность въ ΔK отъ 10 до 60 атм. въ круглыхъ числахъ. При этомъ расчетѣ не приняты однако во вниманіе погрѣшности въ объемахъ растворовъ; послѣднія составляютъ (см. стр. 60) maximum 3 единицы пятого десятичнаго знака, а это возвысило бы, въ неблагопріятномъ случаѣ одинакового знака у всѣхъ погрѣшностей, приведенные предѣлы погрѣшностей въ ΔK до 15—64 атм. Въ общемъ стало быть можно заключить, что приведенныя выше значенія ΔK могутъ уклоняться отъ истинныхъ, вслѣдствіе изложенной ошибочности въ объемахъ воды и растворовъ, на 10 до 64 атм.

Было бы излишнимъ входить ближе въ разсмотрѣніе возможныхъ погрѣшностей въ $\Delta K'$, потому что, какъ показываютъ вышеприведенныя таблицы № LXVII—LXXIII, ΔK для приведенныхъ растворовъ оказываются непостоянными, а увеличиваются съ повышеніемъ температуры у растворовъ KCl, K₂SO₄, CH₃COONa, сахара, мочевины и низшихъ концентрацій MgSO₄, наоборотъ уменьшаются у растворовъ LiCl и высшихъ концентрацій MgSO₄. Только у очень разбавленныхъ растворовъ (n около 0.01) ΔK является близко постояннымъ, показывая лишь колебанія въ ту и другую сторону около нѣкоторой средней величины. Эта обнаруживающаяся зависимость ΔK отъ температуры обуславливаетъ, какъ мы выше уже видѣли, еще иныя уклоненія отъ ихъ истинныхъ значеній (см. стр. 125) и тѣмъ большія, чѣмъ выше температура и больше концентрація раствора.

Вычисленіе ΔK изъ приниженія температуры максимальной плотности растворовъ.

Получить значенія ΔK при 0° возможно для растворовъ KCl, LiCl и тростниковаго сахара, для которыхъ имѣются точныя опредѣленія температуры

1) Труды Общества Естествоиспыт. при Имп. Юрьевскомъ университетѣ XI (1902), стр. 12.

2) 1. с. р. 23.

3) Этой величины достигаютъ при 70—80° погрѣшности въ опредѣленіяхъ теплого расширенія воды при 1 атм. такихъ старшихъ наблюдателей какъ Корр, Gerlach, Jolly; см. „Труды Общ. Естествоиспыт. при Юрьевскомъ универс. XI (1902), стр. 23, въ моей статьѣ „О тепловомъ расширеніи воды“.

максимальной плотности de Corpet, и для растворов K_2SO_4 по определениям Despretz; для других исследованных мною растворов таких определений нет. Так как концентрации растворов, для которых названные авторы дают температуру максимальной плотности ($t_{d_{max}}$), отличаются от концентраций моих растворов, то приходилось очевидно, вычислив значения ΔK для растворов, данных de Corpet и Despretz, интерполировать прямолинейно, основываясь на пропорциональности между ΔK и концентрацией, значения ΔK для моих растворов. Выше (см. стр. 98) я уже указывал на несомненную неверность формулы Г. Г. Таммана (9):

$$\Delta K = (t_{d_{max}} - t'_{d_{max}}) 38 + 20,$$

в том отношении, что она нарушает требование пропорциональности между ΔK и концентрацией; я поэтому пользовался для этих вычислений ΔK следующей формулой, вытекающей из данных Amagat¹⁾, который вывел, на основании своих измерений понижения температуры максимальной плотности воды под влиянием давления, среднее понижение при увеличении давления на 1 атм. равным 0.0235° ; стало быть

$$\frac{\Delta t_{d_{max}}}{\Delta p} = 0.0235^\circ,$$

откуда, полагая $\Delta t_{d_{max}} = 1$, получаем давление, требуемое для понижения температуры максимальной плотности воды на 1° :

$$\Delta p = \frac{1}{0.0235} = 42.55 \text{ атм.};$$

поэтому выражение для ΔK получить следующий вид:

$$\Delta K = 42.5 (t_{d_{max}} - t'_{d_{max}}). \quad (43)$$

Очевидно, что это выражение дает значения для ΔK , пропорциональные концентрации растворов на столько-же, на сколько пропорционально ей понижение температуры максимальной плотности растворов.

Для сравнения численных результатов, даваемых формулой Г. Г. Таммана (9) и формулой (43), и степени пропорциональности между концентрацией и значениями ΔK , получаемыми по объемным формулам, привожу нижеследующие вычисления, которые могут служить в то-же время примером относящихся сюда исчислений.

По данным de Corpet²⁾ мы имеем для растворов KCl, содержащих n грамм-молекул соли в 1000 граммах воды, следующие понижения температуры максимальной плотности ($t_{d_{max}} - t'_{d_{max}}$) и следовательно значения ΔK при 0° :

1) Annales de chim. et phys. (VI) 29 (1893), p. 570. Наблюдения простираются до $t_{d_{max}} = + 0.6$ при 144.9 атм.

2) Comptes rend. 128 (1899), p. 1559.

n	($t_{d_{max.}} - t_{d_{max.}'}^{\circ}$)	1) $\Delta K = 38 (t_{d_{max.}} - t_{d_{max.}'}^{\circ}) + 20$	2) $\Delta K = 42.5 (t_{d_{max.}} - t_{d_{max.}'}^{\circ})$
0.0095	0.13 ⁰	25 атм.	5 атм.
0.0302	0.35 ⁰	33 "	15 "
0.1024	1.21 ⁰	66 "	51 "
0.1997	2.35 ⁰	109 "	100 "
0.2965	3.42 ⁰	150 "	145 "
0.4113	4.69 ⁰	198 "	199 "

Изъ этихъ значений ΔK были получены прямолинейной интерполяцией ΔK для изслѣдованныхъ мною растворовъ KCl № 1, 3, 4 и 5 при 0⁰:

№	n	1) ΔK	2) ΔK
1.	0.0099	25 атм.	5 атм.
3.	0.0399	37 "	20 "
4.	0.1051	67 "	52 "
5.	0.2027	110 "	101 "

Такимъ-же образомъ были получены изъ данныхъ de Corpet ¹⁾ значения ΔK при 0⁰ для моихъ растворовъ сахара:

№	n	1) ΔK	2) ΔK
31	0.0100	25 атм.	6 атм.
32	0.0412	46 "	28 "
33	0.0986	80 "	67 "
34	0.206	147 "	142 "

Сопоставляя теперь отношенія между концентраціями отдѣльныхъ растворовъ ($\frac{n_2}{n_1}$) съ отношеніями между значениями ихъ ΔK (обозначены черезъ $\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$), мы получаемъ двѣ слѣдующія таблицы:

Растворы KCl.				Растворы трост. сахара.			
№/№	$\frac{n_2}{n_1}$	1) $\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$	2) $\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$	№/№	$\frac{n_2}{n_1}$	1) $\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$	2) $\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$
3/1	4.03	1.48	4.00	32/31	4.12	1.84	4.67
4/3	2.63	1.81	2.60	33/32	2.39	1.74	2.39
5/4	1.93	1.64	1.94	34/33	2.09	1.84	2.12

Эти таблицы вполне подтверждаютъ сказанное уже на стр. 98 о невѣрности формулы Г. Г. Таммана (9), нарушающей пропорціональность между концентраціей и ΔK , показывая одновременно существованіе этой пропорціональности между концентраціей и ΔK , полученному по формулѣ (43).

Весьма тщательныя измѣренія de Corpet содержатъ погрѣшности, рѣдко превышающія, какъ это видно изъ его таблицъ, 0.02⁰, колеблющіяся же обыкновенно около 0.01⁰; а погрѣшность въ приниженіи $t_{d_{max.}}$ въ 0.023 соответствуетъ 1 атм. въ ΔK . Наконецъ погрѣшности вслѣдствіе прямолинейной интерполяціи значений ΔK для концентрацій моихъ растворовъ превышаютъ рѣдко 0.5 атм.,

1) Annales de chim. et phys. (VII) 3 (1894), p. 268.

потому что отклонения моихъ концентрацій отъ концентрацій de Corpet были велики. Полученныя такимъ образомъ значенія ΔK при 0° сопровождаются стало быть погрѣшностями едва-ли превышающими 2 атмосферы. Менѣ точны старшія наблюденія Despretz, больше и предѣлы интерполяціи, поэтому здѣсь нужно допустить возможность нѣскольکو бѣльшихъ погрѣшностей въ полученныхъ значеніяхъ ΔK .

Вычисленіе ΔK при 10° изъ тепловаго расширенія растворовъ.

Для тѣхъ изъ моихъ растворовъ, для которыхъ значенія ΔK при 0° не могли быть опредѣлены, но для которыхъ имѣлись наблюденія тепловаго расширенія между 0 и 30° другихъ авторовъ, можно было найти значенія ΔK при температурѣ въ 10° . Отыскавъ поэтому ΔK уже извѣстнымъ образомъ для тѣхъ концентрацій соответствующихъ растворовъ, которыя были даны другими авторами, я долженъ былъ, основываясь опять на пропорціональности между ΔK и концентраціей, прямолинейно интерполировать изъ полученныхъ значеній ΔK значенія ΔK для концентрацій моихъ растворовъ. Но здѣсь спрашивалось, на сколько исполнена для разсматриваемыхъ растворовъ пропорціональность между ΔK , полученными на основаніи тепловаго расширенія, и концентраціей.

Если взять для изслѣдованныхъ мною растворовъ изъ таблицъ № LXVII до LXXIII отношенія между концентраціями отдѣльныхъ растворовъ $\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$ и сравнить съ отношеніями значеній ΔK соответствующихъ растворовъ, то оказывается, какъ это видно изъ приводимой ниже таблицы № LXXV, въ которой послѣднія отношенія даны въ столбцѣ подъ $\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$ Ат., что и здѣсь пропорціональность между концентраціей и ΔK является неисполненной у самыхъ разбавленныхъ растворовъ, между тѣмъ какъ болѣе концентрированные растворы уже ближе отвѣчаютъ этой пропорціональности. Здѣсь это явленіе легко понятно, если принять во вниманіе, что погрѣшности въ ΔK должны сильно исказить малыя значенія ΔK и быть менѣ замѣтными въ большихъ. Какъ выше было только что показано (см. стр. 133) изобара воды Amagat для 1 атм. уклоняется отъ моей между 40 и 80° въ среднемъ на 10 единицъ пятаго десятичнаго знака; это должно вызвать измѣненіе въ ΔK на, круглымъ числомъ, 20 атм. Если поэтому замѣнить въ таблицѣ изобаръ № LVIII въ интервалѣ температуръ 40 до 80° изобару воды Amagat для одной атмосферы моей изобарой для того-же давленія¹⁾, которая еще и при 40° лучше совпадаетъ съ изобарой Thiesen-Scheel-Diesselhorst'a, отклоняясь здѣсь отъ послѣдней только

1) См. стр. 34, табл. № IV.

на 1.6 единицъ пятого знака¹⁾, чѣмъ изобара Amagat, т. е. вычислять ΔK по слѣдующей таблицѣ № LXXIV, то получаются меньшія значенія для ΔK , которыя

Табл. № LXXIV.

Объемы воды при

Давленіе въ атм.	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
1	1.00014	1.00164	1.00421	1.00768	1.01194	1.01691	1.02254	1.02882
Разность для 99 атм.	29	44	52	52	51	45	40	35
100	43	208	473	820	1245	1736	2294	2917

даны въ сводѣ значеній $\Delta K'$ (табл. № LXVII до LXVIII) заключенными въ угловатыя скобки []. Соответствующія имъ значенія ΔK оказываются и для болѣе разбавленныхъ растворовъ, въ противоположность значеніямъ ΔK изъ неизмѣненной таблицы изобаръ Amagat № LVIII, близко пропорціональными концентраціи, какъ это видно изъ слѣдующей таблицы № LXXV, въ которой въ столбцѣ подѣ $\left[\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1} \right]$ даны отношенія меньшихъ значеній ΔK изъ таблицы № LXXIV, а въ столбцѣ, обозначенномъ $\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$ Ам., отношенія значеній ΔK , полученныхъ по неизмѣненной таблицѣ изобаръ Amagat № LVIII. Остальныя обозначенія понятны изъ предыдущаго. ΔK взяты за немногими исключеніями, которыя указываются, при 40°.

Табл. № LXXV.

Растворы MgSO ₄				Растворы CH ₃ COONa			
№/№	$\frac{n_2}{n_1}$	$\left[\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1} \right]$	$\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$ Ам.	№/№	$\frac{n_2}{n_1}$	$\left[\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1} \right]$	$\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$ Ам.
14/13	4.04	4.18	2.04	20/19	4.33	5.33	2.00
15/14	2.01	2.02	1.71	21/20	2.47	2.12	1.68
16/15	5.88	—	4.82 при 30°	22/21	4.78	—	3.61
17/16	2.08	—	1.77 при 30°	23/22	2.12	—	1.92
18/17	1.19	—	1.11 при 30°	24/25	2.15	—	1.91

Растворы K ₂ SO ₄				Растворы CO(NH ₂) ₂			
№/№	$\frac{n_2}{n_1}$	$\left[\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1} \right]$	$\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$ Ам.	№/№	$\frac{n_2}{n_1}$	$\left[\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1} \right]$	$\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$ Ам.
10/9	3.40	3.20	2.13	39/40	9.50	9.50	2.91
11/10	2.50	2.15	2.07	38/39	1.92	1.88	1.67
12/11	2.01	—	1.75	37/38	5.49	—	4.17
				36/37	2.08	—	2.01

1) Труды Общества Естествоиспыт. при Имп. Юрьевскомъ университетѣ XI (1902), стр. 24.

Растворы KCl				Растворы трост. сахара			
№/№	$\frac{n_2}{n_1}$	$\left[\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}\right]$	$\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$ Ам.	№/№	$\frac{n_2}{n_1}$	$\left[\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}\right]$	$\frac{\Delta K_2}{\Delta K_1}$ Ам.
3/1	4.03	4.67	1.87	32/31	4.12	4.00	1.96
4/3	2.63	2.50	1.83	33/32	2.39	2.32	1.92
5/4	1.93	1.91	1.79	34/33	2.09	—	1.82
6/5	2.49	—	2.12	35/34	5.61	—	4.21

Что эти меньшія значенія для ΔK , получающіяся при помощи таблицы № LXXIV ближе къ истинѣ, показываетъ еще и то обстоятельство, что они оказываются близкими къ значеніямъ ΔK , полученнымъ по формулѣ (43) изъ приближенія $t_{d_{max}}$, сильно отличаясь въ то же время отъ значеній, полученныхъ изъ приближенія $t_{d_{max}}$ по формулѣ Г. Г. Таммана (9) и по неизмѣненной таблицѣ изобарь Amagat № LVIII, какъ это можно видѣть изъ слѣдующаго сопоставленія:

Табл. № LXXVI.

Растворы KCl	I 0°	II 40° 50°	III 0°	IV 40° 50°	Растворы K ₂ SO ₄	I 0°	II 40° 50°	III 0°	IV 40° 50°
№ 1 $\Delta K =$	5	6 4	24	22 22	№ 9 $\Delta K =$	16	25 19	34	39 35
№ 3 „	20	28 23	36	41 38	№ 10 „	52	80 81	66	83 85
№ 4 „	52	70 74	66	75 79	№ 11 „	126	— —	131	160 172
№ 5 „	101	— —	109	134 141	№ 12 „	257	— —	250	288 301
Растворы LiCl					Растворы C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁				
№ 25 $\Delta K =$	3	8 2 ^{60°}	21	20 17	№ 31 $\Delta K =$	6	11 8	24	27 25
№ 26 „	12	13 10 ^{50°}	29	28 27	№ 32 „	28	44 45	45	53 55
№ 27 „	31	30 27	46	42 41	№ 33 „	67	— —	79	102 108
№ 28 „	146	— —	150	129 110	№ 34 „	142	— —	146	170 186
№ 29 „	323	— —	308	243 220					

Столбецъ I содержитъ значенія ΔK по форм. (43): $\Delta K = 42.5 (t_{d_{max}} - t'_{d_{max}})$.

„ II „ „ „ „ табл. изобарь № LXXIV.

„ III „ „ „ „ форм. (9): $\Delta K = 38 (t_{d_{max}} - t'_{d_{max}}) + 20$.

„ IV „ „ „ „ неизмѣненной табл. изобарь Amagat № LVIII.

Въ этой таблицѣ № LXXVI даны правда значенія ΔK , относящіяся отчасти къ различнымъ температурамъ, но сравненіе ихъ все-же возможно, потому что измѣненія ΔK съ температурой при низкихъ температурахъ (градусовъ до 40) и разбавленныхъ растворахъ очень не велики въ сравненіи съ измѣненіями значеній ΔK , происходящими отъ изложеннаго различія въ подчисленіи ихъ. Что согласіе между значеніями ΔK въ I и II столбцахъ съ повышеніемъ ΔK нѣсколько уменьшается, вытекаетъ изъ того обстоятельства, что погрѣшности изобары въ 100 атм. тѣмъ замѣтнѣе, чѣмъ ближе значеніе ΔK къ 100 атм.

На основаніи изложеннаго я пользовался при всѣхъ послѣдующихъ подчисленіяхъ значеній ΔK , если это ΔK не превышало 100 атм., исключительно таблицей № LXXIV съ исправленной изобарой для 1 атм.

Ясно однако, что подчисленные такимъ образомъ ΔK для 10^0 менѣе точны, чѣмъ ΔK изъ приниженія $t_{d_{max}}$ растворовъ, потому что погрѣшности въ объемахъ растворовъ, данныхъ различными авторами, составляютъ при этой температурѣ одну или нѣсколько единицъ пятого знака; а погрѣшность въ 1 пятого знака въ объемѣ обуславливаетъ въ ΔK погрѣшности отъ 3 до 6 атмосферъ при 10^0 и въ интервалѣ давленія отъ 1 до 900 атм. (см. табл. № LVIII). Кромѣ того объемъ раствора ниже 10^0 можетъ соответствовать и иной изобарѣ, замѣтно различной отъ найденной при 10^0 , а стало быть и полученное ΔK обладаетъ еще погрѣшностію. Вѣдь строго говоря мы будемъ получать, разъ ΔK измѣняется съ температурой, при всѣхъ температурахъ выше 0^0 тѣ изобары, съ которыми при каждой данной температурѣ происходятъ пересѣченія объемной кривой; поэтому и въ интервалахъ отъ 0^0 градусовъ до 10, 20 или 30 эта объемная кривая не будетъ вообще совпадать съ какой-нибудь определенной изобарой, отклоняясь отъ нея затѣмъ при выше лежащихъ температурахъ, какъ это принимаетъ въ первомъ приближеніи Г. Г. Тамманъ и соответствуетъ изображенію въ діаграммѣ XII. Уклоненія отъ предполагаемаго совпаденія будутъ конечно тѣмъ меньше, чѣмъ меньше измѣненіе ΔK съ температурой и ниже температура, но во всякомъ случаѣ, опредѣляя величину ΔK изъ тепловаго расширенія растворовъ, нужно имѣть въ виду и при температурахъ въ 10, 20 и особенно 30^0 эту погрѣшность. Сказанное иллюстрируется діаграммой XIII, въ которой въ преувеличенномъ видѣ дана часть четырехъ изобаръ воды (α , β , γ , δ) и побѣгъ ORPSQ, объемной кривой раствора. Въ точкѣ P, соответствующей напр. 10^0 , объемная кривая пересѣкаетъ изобару β , слѣдовательно мы получаемъ здѣсь для ΔK значеніе = β атм.; на самомъ-же дѣлѣ, какъ это ясно изъ изложеннаго на стр. 125 и видно на рисункѣ, ΔK должно имѣть здѣсь и также въ точкѣ S значенія, меньшія α атм. Возможенъ конечно нечастый случай компенсаціи всѣхъ этихъ погрѣшностей.

Коэффициенты сжатія растворовъ.

Существующія въ литературѣ опредѣленія коэффициентовъ сжатія растворовъ¹⁾ не соответствовали отчасти тѣмъ растворамъ и концентраціямъ, которые

1) Wertheim; Annales de chimie et phys. (3) 23 (1848), p. 473. — Grassi; ib. (3) 31 (1851), p. 437. — Amary et Descamps; Compt. rend. 68 (1869), p. 1564. — Tait; Jahresberichte über die Fortschritte d. Chemie für 1885, p. 108 und für 1889, p. 164. — Pagliani e Palazzo; ib. für 1885, p. 107. — Pagliani; Beiblätter zu Wiedemanns Ann. 9. (1885), p. 240. — Röntgen und Schneider; Wiedemanns Ann. 29 (1886), p. 165 und 31 (1887), p. 1000. — Braun; Sitzungsber. d. Münchener Acad., math.-phys. Classe, 1886, p. 209. —

я наблюдалъ, отчасти интервалу моихъ температуръ и давленій. Я былъ поэтому принужденъ подчислять эти коэффициенты по найденнымъ для моихъ растворовъ ΔK . Разсматривая растворъ какъ чистую воду подъ нѣкоторымъ давленіемъ, соответствующимъ величинѣ ΔK раствора, мы имѣемъ, какъ это уже излагалось на стр. 112, въ значеніяхъ μ для воды подъ даннымъ давленіемъ въ то-же время и значенія μ для разсматриваемаго раствора. Я воспользовался таблицей Amagat ¹⁾, дающей для воды значенія $\mu = \frac{1}{v} \frac{\Delta v}{\Delta p}$, среднія для каждаго ста атмосферъ, въ предѣлахъ отъ 1 до 1000 атм. и отъ 0° до 198°.

Какъ выше уже было изложено, для подчисленій необходимо было имѣть значенія μ , среднія для разсматриваемаго интервала температуры и давленія. Интервалъ температуры былъ непосредственно извѣстенъ; не такъ интервалъ давленія. Величины $\Delta K'$ въ таблицахъ № LXXVII до LXXXIII не даютъ вѣдь дѣйствительнаго давленія, а уклоняются отъ него, особенно при высшихъ температурахъ, отчасти на 100 и болѣе атмосферъ. Установивъ поэтому истинную величину ΔK при низшей исходной температурѣ, я подчислялъ предварительно при помощи неправильнаго, соответствующаго видимому по таблицамъ № LXXVII до LXXXIII измѣненію этого ΔK , приблизительное значеніе μ ; это послѣднее служило затѣмъ для установки предѣловъ дѣйствительнаго измѣненія ΔK съ температурой, а тѣмъ и интервала давленія, въ которомъ приходилось взять значеніе μ . Этотъ способъ подчисленія вполнѣ достаточенъ для настоящей цѣли, такъ какъ измѣненія μ вообще не велики и мало отзываются на среднихъ μ для разсматриваемаго интервала температуры.

Для каждаго раствора были такимъ образомъ составлены таблицы значеній μ . Какъ примѣръ описаннаго способа привожу отысканіе значеній μ для растворовъ LiCl:

№ раствора	25	26	27	28	29	30
Видимое измѣненіе $\Delta K'$ съ темп. по табл. № LXXI въ атм.	9 до — 5	14 до 7	31 до — 16	134 до — 38	244 до <1	383 до <1
Приблиз. предѣлъ дѣйствит. измѣненія $\Delta K'$ съ темп. въ атм.	4 до 4	13 до 13	32 до 35	147 до 161	324 до 364	497 до 590
Интервалъ давленія, въ которомъ должно взять μ по табл. Amagat ²⁾	1 ————— до 100 100 до 200 300 до 400 500 до 600					

Schumann; Wiedemanns Ann. 31 (1887), p. 36. — Drecker; ib. 34 (1888), p. 967. — Dietrich; ib. 50 (1893), p. 47. — Gilbault; Zeitschr. f. physikal. Chemie 24 (1897), p. 385.

1) Annales de chimie et phys. (VI) 29 (1893), p. 548; Tableau № 66. Два нехватющихъ въ этой таблицѣ Amagat значенія μ были подставлены мною на основаніи разностей этой таблицы: для 1—100 атм., = 0.0,472 и для 100—200 атм. = 0.0,453.

2) Annales de chim. et phys. (VI) 29 (1893), p. 548.

Выписавъ поэтому изъ таблицы Amagat № 66 ¹⁾ значенія μ воды для означенныхъ интерваловъ давленія и интервала температуры 0—80°, мы имѣемъ стало быть въ этихъ μ вмѣстѣ съ тѣмъ и коэффициенты сжатія приведенныхъ растворовъ LiCl:

	№ 25—27	№ 28	№ 29	№ 30
0°	0.0 ₄ 511	0.0 ₄ 492	0.0 ₄ 466	0.0 ₄ 438
10	483	461	441	418
30	460	436	413	392
40	449	429	407	385
50	449	425	402	390
60	455	427	406	388
70	462	439	406	391
80	(472)	(453)	422	399

При дальнѣйшихъ вычисленіяхъ я бралъ по такимъ таблицамъ значенія μ , среднія между значеніями ихъ для крайнихъ температуръ разсматриваемаго интервала; эти μ обозначены далѣе черезъ μ_m .

Вычисленіе и сводъ значеній $\Delta\Delta K$ и $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$.

Для вычисленій представимъ формулу (41) (стр. 126) въ слѣдующемъ видѣ:

$$\mp \frac{\Delta\Delta K}{\Delta t} = \pm \frac{1}{\mu_m} \cdot \frac{\rho}{\Delta t}.$$

Вычисленіе велось мною слѣдующимъ образомъ: Отыскавъ описаннымъ выше образомъ для разсматриваемаго раствора значеніе $\Delta K'$ для 0°, 10° или, въ случаѣ неимѣнія данныхъ, для 30 или 40°, я интерполировалъ по таблицѣ № LVIII объемы воды при температурахъ 30, 40, 50 и т. д. 80° для этого давленія $\Delta K'$, вычиталъ послѣдніе изъ объемовъ разсматриваемаго раствора при соответствующихъ температурахъ и получалъ такимъ образомъ значенія для ρ , т. е. уклоненія объемовъ кривой расширенія раствора отъ объемовъ той изобары воды, съ которой при 0°, 10°, 30 или 40° кривая расширенія раствора показывала одинаковые объемы, совпадала. Эти значенія ρ давали дѣленіемъ на μ_m приросты давленія въ растворѣ ($\Delta\Delta K$) для интервала температуръ, считая отъ исходной температуры (0°, 10° и т. д.) до температуры, при которой было получено ρ . Для примѣра привожу ходъ такого вычисленія для раствора KCl № 4. Для этого раствора значеніе $\Delta K'$ при 0° было найдено равнымъ 53 атм.

1) Annales de chim. et phys. (VI) 29 (1893), p. 548.

Температуры:	40°	50°	60°	70°	80°
Наблюдённые объёмы раствора:	1.00805	1.01232	1.01731	1.02290	1.02917
Изобара воды для $\Delta K' =$ 53 атм.:	795	1221	1715	2275	2900
Разности объёмов $\rho = +$	10	11	16	15	17
Значения μ_m^{σ} :	0°—40° 0.0480	0°—50° 480	0°—60° 483	0°—70° 486	0°—80° 491
$-\frac{\rho}{\mu_m} = + \Delta \Delta K$:	-2.08	-2.29	-3.31	-3.09	-3.46 атм.
$\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t}$:	-0.052	-0.046	-0.055	-0.044	-0.043 атм.

Ниже слѣдуетъ сводъ вычисленныхъ показаннымъ образомъ для изслѣдованныхъ мною растворовъ измѣненій ΔK съ повышеніемъ температуры на нѣкоторое опредѣленное число градусовъ ($\Delta \Delta K$, обозначенныхъ въ таблицахъ черезъ π) и измѣненій ΔK съ повышеніемъ температуры на 1° ($\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t}$, обозначенныхъ черезъ σ). Въ столбцѣ подъ № данъ номеръ раствора, а подъ n концентрація его въ граммъ-молекулахъ на 1000 гр. воды. Далѣе даны значеніе $\Delta K'$ въ атм. и температура (ϑ^0), при которыхъ изобара воды совпадаетъ съ объемной кривой раствора. Интервалъ температуры разумѣется отъ значенія ея подъ ϑ^0 до 30°, 40° и т. д. въ соответствующихъ столбцахъ. Римскія цифры въ скобкахъ, стоящія въ послѣднемъ столбцѣ, указываютъ на примѣчанія внизу каждой таблицы.

Табл. № LXXVII.

Растворы KCl

№	n	$\Delta K'$	ϑ^0		30°	40°	50°	60°	70°	80°	Среднее σ	Какъ получено ΔK . — Наблюдатель.
3	0.0399	21	0°	π	—	-1.04	-0.42	-0.83	-1.03	—	—	Изъ td_{max} . (II) L. C. de Coppet 1)
				σ	—	-0.026	-0.008	-0.014	-0.015	—	-0.016	
4	0.1051	53	0°	π	—	-2.08	-2.29	-3.31	-3.09	-3.46	—	Изъ td_{max} . (II) L. C. de Coppet 1).
				σ	—	-0.052	-0.046	-0.055	-0.044	-0.043	-0.048	
		71	40°	π	—	—	-0.44	-1.77	-1.76	-2.17	—	Изъ теплов. расширенія. Г. Ландезень.
				σ	—	—	-0.044	-0.088	-0.059	-0.054	-0.061	
5	0.2027	102	0°	π	—	-4.56	-5.68	-6.53	-6.88	-5.51	—	Изъ td_{max} . (II) L. C. de Coppet 1).
				σ	—	-0.11	-0.11	-0.11	-0.10	-0.07	-0.10	
		135	40°	π	—	—	-0.93	-2.1	-3.4	-2.7	—	Изъ теплов. расширенія. Ландезень.
				σ	—	—	-0.093	-0.10	-0.11	-0.068	-0.093	

1) Compt. rend. 128 (1899), p. 1559.

№	n	ΔK'	θ°		30°	40°	50°	60°	70°	80°	Среднее σ	Какъ получено ΔK. — Наблю- датель.
6	0.5058	266	10°	π	-1.4	-3.0	-3.7	-6.2	-10.0	-9.9	—	Изъ теплов. расширення J. Drecker. (I).
				σ	-0.070	-0.10	-0.092	-0.12	-0.17	-0.14	-0.11	
		277	30°	π	—	-1.2	-2.1	-4.8	-9.0	-9.1	—	Изъ теплов. расширення. Г. Ландезень.
				σ	—	-0.12	-0.10	-0.16	-0.22	-0.18	-0.16	
7	0.9866	498	30°	π	—	-0.49	-1.74	-2.75	-6.71	-11.05	—	такъ-же
				σ	—	-0.049	-0.087	-0.091	-0.17	-0.22	-0.12	
8	2.1117	914	30°	π	—	-1.12	-2.25	-2.78	-5.55	-7.54	—	такъ-же
				σ	—	-0.11	-0.11	-0.093	-0.14	-0.15	-0.12	

Примѣчанія.

μ взято для растворовъ № 1, 3 и 4 въ интервалѣ 1 до 100 атм., для № 5 между 100 и 200 атм., для № 6 между 200 и 300 атм., для № 7 между 400 и 500 и для № 8 между 900 и 1000 атм.

Для раствора № 1 ΔΔK всюду = 0.

При подсчисленіи объемовъ воды, изъ значенія ΔK' всегда вычиталась, если оно было ниже или равно 100 атм., предварительно 1 атм.; интерполяція производилась затѣмъ для ΔK' — 1 и полученная разность объема прибавлялась къ объему воды при 1 атм. Для давленій выше 100 атм. этого вычитанія 1 атмосферы очевидно не требовалось.

(I) J. Drecker (Wiedemanns Ann. 34 (1888) p. 952) даетъ въ своей статьѣ числовыя величины коэффициентовъ a и b для выраженія вида $v_t = v_0 (1 + at + bt^2)$, вполне передающаго наблюденные имъ объемы растворовъ KCl и CaCl₂ между 0° или 22° или 25°. По этой формулѣ были поэтому сначала подсчислены объемы растворовъ Drecker'a при 10°, содержащихъ 2.49% и 4.40% KCl, а затѣмъ соответствующія ΔK' и наконецъ прямолинейной интерполяціей получено было ΔK' для концентраціи моего раствора № 6 равнымъ 266 атм.

Для растворовъ № 7 и 8 ΔK' при 10° было получено равнымъ 519 и 1092 атм.; но нужно замѣтить, что наблюденія и формулы Drecker'a для относящихся сюда растворовъ даны въ предѣлахъ отъ 15° до 23°, а слѣдовательно подсчисленіе объема при 10° представляетъ уже экстраполяцію, чѣмъ можно объяснить полученные слишкомъ высокія значенія для ΔK' этихъ двухъ послѣднихъ растворовъ. Замѣчу еще, что у Drecker'a здѣсь (стр. 954) есть опечатка: коэфф. a для раствора съ 13.02% KCl данъ = 0.0₃1260, слѣдуетъ-же 0.0₃2160.

(II). Растворы de Corpet, служившіе для подсчисленія ΔK':

n	D	ΔK = 42.5 D.	
0.0095	0.13°	5 атм.	n = числу граммъ-молекулъ KCl
0.0302	0.35	15 „	въ 1000 гр. воды. D = прини-
0.1024	1.21	51 „	женію температ. максим. плот-
0.1997	2.35	100 „	ности, т. е. = (td _{max.} — td _{max.}).
0.2965	3.42	145 „	

Табл. № LXXVIII.

Растворы K_2SO_4

№	n	$\Delta K'$	ϑ°		30°	40°	50°	60°	70°	80°	Среднее σ	Какъ получено $\Delta K'$. — Наблю- датель.
9	0.0120	17	0°	π	—	-1.04	-0.42	-0.83	-0.41	-0.61	—	Изъ td_{max} . (I) M. C. Des- pretz ¹⁾ .
				σ	—	-0.026	-0.008	-0.014	-0.006	-0.008	-0.012	
10	0.0408	53	0°	π	—	-3.12	-3.33	-4.76	-5.35	-5.09	—	Такъ-же (I) M. C. Des- pretz ¹⁾ .
				σ	—	-0.078	-0.067	-0.079	-0.076	-0.064	-0.073	
		81	40°	π	—	—	-0.22	-2.21	-3.30	-3.26	—	Изъ теплов. расширенія. Г. Ландезень.
				σ	—	—	-0.022	-0.11	-0.11	-0.081	-0.081	
11	0.1019	127	0°	π	-4.31	-6.30	-7.20	-9.15	-9.68	-9.96	—	Изъ td_{max} . (I) M. C. Des- pretz ¹⁾ .
				σ	-0.14	-0.16	-0.14	-0.15	-0.14	-0.12	-0.14	
		162	10°	π	-0.2	-1.6	-2.0	-4.5	-5.8	-7.0	—	Изъ теплов. расширен. (II). C. Forch ²⁾ .
				σ	(-0.010)	-0.053	-0.050	-0.090	-0.097	-0.10	-0.060	
		161	30°	π	—	-1.6	-2.3	-4.6	-6.2	-7.4	—	Изъ теплов. расширенія. Г. Ландезень.
				σ	—	-0.16	-0.11	-0.15	-0.15	-0.15	-0.14	
12	0.2051	258	0°	π	-3.99	-6.49	-7.59	-10.29	-14.38	-15.06	—	Изъ td_{max} . (I) M. C. Des- pretz ¹⁾ .
				σ	-0.13	-0.16	-0.15	-0.17	-0.20	-0.19	-0.17	
		280	10°	π	-1.1	-3.2	-4.6	-7.4	-12.1	-13.3	—	Изъ теплов. расширен. (II). C. Forch ²⁾ .
				σ	-0.055	-0.11	-0.11	-0.15	-0.20	-0.19	-0.14	
		289	30°	π	—	-1.9	-3.3	-6.2	-11.3	-12.8	—	Изъ теплов. расширенія. Г. Ландезень.
				σ	—	-0.19	-0.16	-0.21	-0.28	-0.26	-0.22	

Примѣчанія.

μ взято для растворовъ № 9 и 10 въ интервалъ между 1 и 100 атм., для раствора № 11 между 100 и 200 атм. и для № 12 между 200 и 300 атм.

Значенія $\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t}$, заключенныя въ скобки, выпускались при составленіи арием. средняго.

(I) Растворы Despretz, служившіе для подсчета $\Delta K'$ (p_1 = граммъ соли въ 1000 гр. воды):

1) Annales de chimie et phys. 70 (1839) p. 78.

2) Wiedemanns Ann. 55 (1895), p. 100.

p_1	D	$\Delta K = 42.5 D$	$\Delta K'$ для № 9 получено, какъ видно
6.189	1.08°	46 атм.	изъ этой таблицы, экстраполяцией;
12.378	2.09	89 "	для этой цѣли была взята $\frac{1}{3}$
24.755	4.11	175 "	концентраціи перваго раствора
37.134	6.28	267 "	Despretz.

p_1	D	ΔK
2.063	0.38°	16 атм.

(II) $\Delta K'$ для раствора № 12 получено изъ данныхъ Forch'a небольшой экстраполяцией: Самый разбавленный растворъ Forch'a содержитъ 0.240 гр-мол., а этотъ 0.1979 гр-мол. въ 1000 гр. раствора. Экстраполяція для № 11 однако значительна, мой растворъ отвѣчаетъ содержанию 0.1001 гр-мол. въ 1000 гр. раствора.

Табл. № LXXIX.

Растворы $MgSO_4$

№	n	$\Delta K'$	θ^o		30°	40°	50°	60°	70°	80°	Среднее σ	Какъ получено ΔK . — Наблю-датель.
14	0.0420	47	40°	π	—	—	-0.44	-1.11	-0.88	-1.30	—	Изъ теплов. расширения. Г. Ландезень.
				σ	—	—	-0.044	-0.055	-0.029	-0.032	-0.040	
15	0.0843	72	10°	π	-1.06	-2.57	-2.14	-2.98	-2.75	—	—	Изъ теплов. расширения(I). S. de Lannoy ¹⁾ .
				σ	-0.053	-0.086	-0.054	-0.060	-0.046	—	-0.060	
		81	30°	π	—	-1.54	-1.32	-2.19	-2.17	—	—	Изъ теплов. расширения. Г. Ландезень.
				σ	—	-0.15	-0.066	-0.073	-0.054	—	-0.086	
16	0.4958	431	10°	π	+5.26	+5.76	+7.97	+8.01	+6.76	+4.53	—	Изъ теплов. расширен. (II) S. de Lannoy ¹⁾ .
				σ	+0.26	+0.19	+0.20	+0.16	+0.11	+0.065	—	
		420	10°	π	+3.83	+4.08	+6.28	+6.31	+5.07	+3.34	—	Изъ теплов. расшир. (III). W. Lerche ²⁾ .
				σ	+0.19	+0.14	+0.16	+0.13	+0.084	+0.048	—	
		387	30°	π	—	-0.49 ?	+1.74	+1.50	+0.25 ?	+1.72	—	Изъ теплов. расширения. Г. Ландезень.
				σ	—	-0.049	+0.081	+0.050	+0.006	+0.034	—	
17	1.0297	710	10°	π	+2.59	+4.92	+9.37	+14.62	—	—	—	Изъ теплов. расширен. (II). S. de Lannoy ¹⁾ .
				σ	+0.13	+0.16	+0.23	+0.29	—	—	—	
		729	10°	π	+4.92	+7.25	+11.72	+17.23	—	—	—	Изъ теплов. расширен.(III). W. Lerche ²⁾ .
				σ	+0.25	+0.24	+0.29	+0.34	—	—	—	

1) Zeitschr. für physik. Chemie 18 (1895), p. 443.

2) См. въ статьѣ G. Tammann'a, Zeitschr. für physik. Chemie 17 (1895), p. 631.

№	n	$\Delta K'$	ϑ°		30°	40°	50°	60°	70°	80°	Среднее σ	Какъ получено ΔK . — Наблю- датель.
18	1.224	818	10'	π	+5.70	+8.55	+14.84	+21.41	+26.68	+28.61	—	Изъ теплов. расширен. (II). S. de Lannoу ¹⁾ .
				σ	+0.28	+0.28	+0.37	+0.43	+0.44	+0.41	—	
	777	10'	π	+1.55	+3.63	+9.89	+16.19	+22.02	+23.97	—	Изъ теплов. расширен. (III). W. Lerche ²⁾ .	
			σ	+0.077	+0.12	+0.25	+0.32	+0.37	+0.34	—		
	764	30°	π	—	+2.13	+8.58	+15.05	+21.12	+23.40	—	Изъ теплов. расширенія. Г. Ладезень.	
			σ	—	+0.21	+0.43	+0.50	+0.53	+0.47	—		

Примѣчанія.

μ взято для растворовъ № 14 и 15 въ интервалѣ между 1 и 100 атм., для № 16 между 400 и 500 атм. и для № 17 и 18 между 700 и 800 атм.

(I) Значеніе $\Delta K' = 72$ атм. получено значительной экстраполяціей, такъ какъ самый разбавленный растворъ Lannoу [см. (II)] близко вдвое концентрированнѣе раствора № 15.

(II) Растворы Lannoу, которыми я пользовался, привожу вмѣстѣ со значеніями $\Delta K'$ для нихъ и концентраціями моихъ растворовъ. p_2 обозначаетъ граммы соли, растворенной въ 100 гр. раствора.

Lannoу		Мои растворы	
p_2 ($MgSO_4$)	$\Delta K'$ при 10^0	№	p_2 ($MgSO_4$)
1.855 гр.	143 атм.	13	0.1248 гр.
4.845 „	392 „	14	0.5036 „
9.621 „	626 „	15	1.0047 „
14.386 „	910 „	16	5.6345 „
		17	11.0319 „
		18	12.8455 „

(III) $\Delta K'$ для растворовъ $MgSO_4$ W. Lerche взяты изъ указанной статьи G. Tammann'a стр. 631. Здѣсь m обозначаетъ граммы соли, растворенной въ 100 гр. воды. Рядомъ даны выраженные также концентраціи моихъ растворовъ.

m	$\Delta K'$ при 10^0	№	m
2.95	243 атм.	15	1.0049
6.03	423 „	16	5.9709
12.09	723 „	17	12.3998
24.32	973 „	18	14.7388

1) Zeitschr. für physik. Chemie 18 (1895), p. 443.

2) См. въ статьѣ G. Tammann'a, Zeitschr. für physik. Chemie 17 (1895), p. 631.

Табл. № LXXX.
Растворы CH_3COONa

№	n	ΔK	ϑ°		40°	50°	60°	70°	80°	Среднее σ
20	0.0372	33	40°	σ	—	—0.044	—0.066	—0.073	—0.054	—0.059
21	0.0918	69	40°	σ	—	—0.022	—0.066	—0.066	—0.038	—0.048
22	0.4386	256	30°	σ	—0.19	—0.15	—0.22	—	—	—
23	0.9289	498	30°	σ	—0.20	—0.22	—0.26	—0.36	—0.43	—
24	1.9987	968	30°	σ	—0.31	—0.76	—0.80	—0.85	—	—

Примѣчанія.

μ были взяты для № 19, 20 и 21 въ интервалѣ между 1 и 100 атм., для № 22 между 200 и 300 атм., для № 23 между 400 и 500 атм. и для № 24 между 900 и 1000 атм. Эти интервалы давленія навѣрное высоки, но пока не опредѣлено $\Delta K'$ при 0° или 10° нельзя установить точнѣе величину $\Delta K'$ въ этихъ растворахъ. Растворъ № 19 выпущенъ въ таблицѣ, такъ какъ здѣсь ρ находится въ предѣлахъ погрѣшностей объемовъ и получилось колеблющимся между 0, — 1 и + 1.

Все $\Delta K'$ взяты при 40° и 30° изъ Табл. № LXX.

Табл. № LXXXI.
Растворы LiCl

№	n	$\Delta K'$	ϑ°		30°	40°	50°	60°	70°	80°	Какъ получено $\Delta K'$. — Наблю- датель.
25	0.0125	4	0°	π	—	0	+0.4	0	+0.6	+0.6	Изъ $t_{d_{\max}}$ (I) L. C. de Cor- pet 1).
				σ	—	0	+0.008	0	+0.009	+0.007	
26	0.0500	13	0°	π	—	—0.2	+0.2	—0.4	+0.2	+0.4	Изъ $t_{d_{\max}}$ (I) L. C. de Cor- pet 1).
				σ	—	—0.005	+0.004	—0.007	+0.003	+0.005	
27	0.1261	32	0°	π	—	0	+0.42	+0.83	+1.85	+3.46	Изъ $t_{d_{\max}}$ (I) L. C. de Cor- pet 1).
				σ	—	0	+0.0084	+0.014	+0.026	+0.043	
		31	40°	π	—	—	+0.22	+0.88	+1.98	+3.69	Изъ теплов. расширенія. Г. Ландезень.
				σ	—	—	+0.022	+0.044	—0.066	+0.092	

1) Compt. rend. 128 (1899), p. 1559.

№	n	$\Delta K'$	θ°		30°	40°	50°	60°	70°	80°	Какъ получено $\Delta K'$. — Наблюдатель.
28	0.5707	147	0°	π	+1.72	+2.39	+5.46	+7.41	+10.32	+14.62	Изъ $t_{d_{max}}$. (I) L. C. de Sorpet ¹⁾ .
				σ	+0.057	+0.060	+0.11	+0.12	+0.15	+0.18	
		134	30°	π	—	+0.69	+3.7	+6.0	+9.6	+14.4	Изъ теплов. расширения. Г. Ландезень.
				σ	—	+0.07	+0.18	+0.20	+0.24	+0.29	
29	1.2248	324	0°	π	+10.48	+15.14	+22.35	+28.44	+34.86	+42.34	Изъ $t_{d_{max}}$. (I) L. C. de Sorpet ¹⁾ .
				σ	+0.35	+0.38	+0.45	+0.47	+0.50	+0.53	
		294	10°	π	+6.8	+11.3	+18.3	+24.8	+31.7	+39.7	Изъ теплов. расширения. (II) P. Kremers ²⁾ .
				σ	+0.34	+0.38	+0.46	+0.50	+0.53	+0.57	
		244	30°	π	—	+3.6	+11.1	+17.6	+25.9	+35.7	Изъ теплов. расширения. Г. Ландезень.
				σ	—	+0.36	+0.55	+0.59	+0.65	+0.71	
30	2.5497	497	10°	π	+13.8	+25.4	+39.1	+55.3	+71.5	+87.5	Изъ теплов. расширения. (II) P. Kremers ²⁾ .
				σ	+0.69	+0.84	+0.98	+1.11	+1.19	+1.25	
		383	30°	π	—	+9.5	+23.5	+39.2	+56.8	+78.5	Изъ теплов. расширения. Г. Ландезень.
				σ	—	+0.95	+1.17	+1.31	+1.42	+1.57	

Примѣчанія.

Интервалы давленія, въ которыхъ взяты μ указаны уже на стр. 140.

(I) Растворы de Sorpet, служившіе для подсчета $\Delta K'$ даны въ слѣдующей таблицѣ; n = числу граммъ-молекулъ LiCl въ 1000 гр. воды.

n	D	$\Delta K = 42.5 D$
0.0988	0.56°	24 атм.
0.2320	1.37	58 "
0.4995	3.00	127 "
1.0212	6.31	268 "
1.3028	8.10	344 "

Экстраполяціей были еще получены слѣдующія значенія, служившія для получения $\Delta K'$ для растворовъ № 25 и 26:

n	D	$\Delta K = 42.5 D$
0.0494	0.27°	11.5 атм.
0.0247	0.13	6 "
0.0123	0.06	3 "

(II) Kremers даетъ объемы растворовъ LiCl при 0°, 10° и т. д., отнесенные къ 1 при 19.5°; они были поэтому сначала отнесены къ 1 при 0°. Привожу здѣсь только

1) Compt. rend. 128 (1899), p. 1559.

2) Poggendorffs Ann. 100 (1857), p. 394.

объемы и $\Delta K'$ при 10° для растворов, служившихъ подчисленію $\Delta K'$ моихъ растворовъ № 29 и 30. m обозначаетъ граммы LiCl въ 100 гр. воды.

m	объемъ при 10°	$\Delta K'$		
4.4	1.00089	263 атм.	№ 29	m = 5.203
9.0	1.00134	444 „	№ 30	m = 10.831
13.5	1.00164	575 „		

Табл. № LXXXII.

Растворы тростниковаго сахара

№	n	$\Delta K'$	θ°		30°	40°	50°	60°	70°	80°	Среднее σ	Какъ получено $\Delta K'$. — Наблю-датель.
31	0.0100	7	0°	π	—	—0.62	—0.21	—0.41	—0.82	—1.42	—	Изъ $t_{d_{max}}$. (II) L. C. de Corpet ¹⁾ .
				σ	—	—0.015	—0.004	—0.007	—0.012	—0.018	—0.011	
32	0.0412	29	0°	π	—	—1.67	—1.87	—2.07	—3.08	—2.44	—	Изъ $t_{d_{max}}$. (II) L. C. de Corpet ¹⁾ .
				σ	—	—0.042	—0.038	—0.034	—0.044	—0.030	—0.038	
		45	40°	π	—	—	0	—0.66	—1.76	—1.52	—	Изъ теплов. расширенія. Г. Ландезень.
				σ	—	—	0	—0.033	—0.059	—0.038	—0.043	
33	0.0986	68	0°	π	—	—3.95	—4.79	—6.00	—6.79	—6.31	—	Изъ $t_{d_{max}}$. (II) L. C. de Corpet ¹⁾ .
				σ	—	—0.099	—0.096	—0.10	—0.097	—0.079	—0.094	
		103	40°	π	—	—	—0.89	—2.6	—4.2	—4.1	—	Изъ теплов. расширенія. Ландезень.
				σ	—	—	—0.09	—0.13	—0.14	—0.10	—0.11	
34	0.206	143	0°	π	—3.45	—6.09	—7.20	—9.59	—10.97	—11.02	—	Изъ $t_{d_{max}}$. (II) L. C. de Corpet ¹⁾ .
				σ	—0.11	—0.15	—0.14	—0.16	—0.16	—0.14	—0.15	
		179	10°	π	+1.1?	—1.1	—2.0	—4.7	—6.9	—7.9	—	Изъ теплов. расшир. (I). M. C. Marignac ²⁾ .
				σ	(+0.05?)	—0.037	—0.050	—0.094	—0.11	—0.11	—0.080	
		171	30°	π	—	—2.3	—3.9	—6.0	—8.2	—8.8	—	Изъ теплов. расширенія. Г. Ландезень.
				σ	—	—0.23	—0.20	—0.20	—0.20	—0.18	—0.21	
35	1.157	749	10°	π	—0.26	—3.89	—5.73	—8.09	—13.99	—21.13	—	Изъ теплов. расшир. (I). M. C. Marignac ²⁾ .
				σ	(—0.013)	—0.13	—0.14	—0.16	—0.23	—0.30	—	
		752	30°	π	—	—3.7	—5.4	—8.1	—13.9	—21.5	—	Изъ теплов. расширенія. Г. Ландезень.
				σ	—	—0.37	—0.27	—0.27	—0.35	—0.43	—0.34	

1) Annales de chimie et phys. (VII) 3 (1894), p. 268.

2) Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle période, 39 (1870) p. 273.

Примѣчанія.

μ были взяты для растворовъ № 31, 32 и 33 между 1 и 100 атм., для № 34 между 100 и 200 атм. и для № 35 между 700 и 800 атм.

(I) Для прямолинейной интерполяции ΔК' растворовъ № 34 и 35 взяты были среднія значенія ΔК' между 10° и 30° по даннымъ Marignac'a изъ работы G. Tammann'a (Zeitschr. f. physikal. Chemie 13 (1894), p. 179). Marignac даетъ число граммъ-молекулъ воды, въ которыхъ растворена 1 граммъ-молекула сахара. Значенія эти и выраженные такимъ-же образомъ концентраціи растворовъ № 34 и 35 слѣдующія:

		ΔК' среднее	
1 гр.-мол. C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	въ 25 гр.-мол. воды	1217 атм.	
" "	50	708	"
" "	100	408	"
" "	200	218	"
" "	400	105	"
" "	269.7 : растворъ № 34		
" "	48.0 : " " 35		

(II) Растворы de Sorpet, служившіе для подчисленій, даны ниже съ принижениемъ температуры максим. плотности (D) и исчисленными ΔК; p₁ = граммъ сахара въ 1000 грм. воды:

p ₁	D	ΔК = 42.5 D
3.44	0.14°	6 атм.
6.81	0.27	11.5 "
13.66	0.65	27.6 "
20.56	0.96	40.8 "
27.36	1.26	53.5 "
34.20	1.60	68.0 "
61.82	2.95	125.4 "
75.16	3.57	151.7 "

Табл. № LXXXIII.
Растворы CO(NH₂)₂

№	n	ΔК'	φ°		40°	50°	60°	70°	80°	Среднее σ
40	0.01	6	40°	σ	—	0	—0.044	—0.044	—0.027	—
39	0.095	58	40°	σ	—	—0.067	—0.15	—0.13	—0.12	—0.12
38	0.182	108	40°	σ	—	—0.12	—0.23	—0.24	—0.22	—0.20
37	1.00	410	30°	σ	—0.52	—0.52	—0.67	—0.76	—0.84	—
36	2.08	814	30°	σ	—1.02	—1.06	—1.16	—1.30	—	—

Примѣчанія.

μ взяты для растворовъ № 40 и 39 между 1 и 100 атм., для № 38 между 100

и 200 атм., для № 37 между 400 и 500 атм. и для № 36 между 700 и 800 атм. Интервалы давлений навѣрное высоки, см. объ этомъ въ примѣчаніи къ табл. № LXXX.

$\Delta K'$ взяты изъ таблицы № LXXXIII, при чемъ значеніе 6 атм. для № 40 есть среднее значеній при 40° и 50°.

Для сравненія значеній $\frac{\Delta K}{\Delta t}$, получаемыхъ при различныхъ подчисленіяхъ ихъ, въ приведенныхъ таблицахъ № LXXVII до LXXXIII даны для большой части растворовъ эти значенія, получающіяся какъ исходя отъ изобары воды при 0°, такъ и при 10, 30 или 40°. Оказывается, что эти значенія въ нѣкоторыхъ случаяхъ показываютъ очень значительныя отклоненія другъ отъ друга, такъ напр. у растворовъ № 11 (0° и 10°), 12 (0° и 30°), 27 (0° и 40°), 28 (0° и 30°), 34 (0°, 10° и 30°), 35 (10° и 30°); у другихъ растворовъ замѣчается хорошее согласіе тѣхъ и другихъ значеній, таковы напр. № 5, 11 (0° и 30°), 29 (0° и 10°), 33; наконецъ удовлетворительно согласіе у такихъ растворовъ какъ № 4, 6, 10, 12 (0° и 10°), 16 (исключая 30°), 30, 32. Всего менѣе достовѣрны значенія для растворовъ мочевины и уксуснокислаго натра, для которыхъ за неимѣніемъ дальнѣйшаго матеріала пришлось подчислить ΔK , исходя только отъ 30° или 40°. Въ дальнѣйшемъ я буду заниматься только значеніями, исчисленными, исходя отъ 0°, какъ наиболѣе близкими къ истинѣ, а гдѣ такихъ нѣтъ, значеніями, полученными, исходя отъ 10°.

Погрѣшности въ полученныхъ значеніяхъ ΔK зависятъ главнымъ образомъ отъ погрѣшностей въ ρ , слѣдовательно въ изобарахъ Amagat и объемахъ растворовъ. Величина погрѣшностей въ объемахъ моихъ растворовъ уже выше установлена и равняется ± 1 пятого десятичнаго знака. Что касается дальѣ возможной постоянной погрѣшности во взятыхъ для сравненія съ кривыми растворовъ изобарахъ воды, происшедшей отъ ошибочнаго опредѣленія величины $\Delta K'$ при 0°, 10° и 30° или 40°, то $\Delta K'$ при 0° сопровождается, какъ мы уже видѣли, погрѣшностью maximum въ 2 атм., а изъ таблицы изобаръ № LVIII вытекаетъ, что единица пятого знака въ объемѣ соотвѣтствуетъ въ интервалѣ давленій отъ 1 до 900 атм. и температуръ отъ 30° до 80° 1.5 до 3 атм.; стало бытъ возможная постоянная погрѣшность въ изобарахъ воды отъ ошибочности $\Delta K'$ при 0° едва ли превышаетъ единицу пятого знака. Соотвѣтственно большей, уже разсмотрѣнной ошибочности $\Delta K'$ при 10°, и постоянную погрѣшность въ изобарахъ воды нужно считать раза въ 3 большей. Ясно затѣмъ, что, исходя отъ температуръ выше 0°, особенно отъ 30 или 40°, мы получаемъ кромѣ того меньшія значенія ρ , а слѣдовательно относительная величина погрѣшностей въ объемахъ будетъ больше и сильнѣе измѣнить значеніе $\frac{\rho}{\mu}$ или ΔK , чѣмъ та-же погрѣшность при большемъ значеніи ρ .

Что наконецъ касается обсужденія вопроса, какое вліяніе имѣютъ на значенія ρ возможныя уклоненія изобаръ Amagat отъ ихъ истиннаго побѣга, то уклоненія

его изобары для одной атмосферы въ интервалѣ температуръ отъ 40 до 80° составляютъ, какъ выше (стр. 136) уже было сказано, въ среднемъ 10 единицъ пятого десятичнаго знака. Эти погрѣшности были устранены замѣной изобары Amagat для одной атм. моей изобарой для того-же давленія (см. стр. 137), такъ что здѣсь въ самомъ неблагопріятномъ случаѣ, если объемы раствора и воды содержатъ максимальную погрѣшность въ 3 единицы пятого десятичнаго знака съ противоположными знаками, въ ρ появилась бы погрѣшность въ шесть единицъ пятого знака, что при среднемъ (въ этомъ интервалѣ температуръ 40—80° и давленія 1—100 атм.), значеніи μ_m , равномъ 0.0470, вызвало бы погрѣшность въ ΔK въ 1.3 атм. Изъ приведенныхъ таблицъ № LXXVII до LXXXIII видно, что значенія ΔK при $\Delta K'$, меньшихъ 100 атм., въ половинѣ случаевъ превосходятъ раза въ 2 до 5 разъ эту погрѣшность. Погрѣшности изобаръ Amagat высшихъ давленій (до 1000 атм.) могутъ колебаться, какъ уже выше (стр. 133) было намѣчено, отъ 5 до 30 единицъ пятого знака для температуръ отъ 30 до 80°. Взявъ для этихъ предѣловъ температуръ и давленій среднее значеніе μ_m равнымъ 0.0420 (крайніе предѣлы 0.0490 и 0.0356), мы получаемъ для границъ погрѣшностей въ ΔK 1 до 7 атм. Таблицы № LXXVII до LXXXIII показываютъ, что значенія ΔK во много преобладающей части случаевъ превышаютъ эти предѣлы возможныхъ погрѣшностей въ два, три, четыре и пять разъ, въ нѣсколькихъ случаяхъ еще гораздо больше, до 12 разъ. Принимая еще во вниманіе значительныя уклоненія объемовъ одного раствора въ положительную, другого въ отрицательную сторону отъ одной и той-же изобары (напр. № 7 и 30, № 28 и 34), нужно заключить, что зависимость ΔK отъ температуры является несомнѣнной, но для точной установки величинъ $\frac{\Delta K}{\Delta t}$ необходимо провѣрить предварительно изобары воды Amagat.

Обзоръ полученныхъ значеній $\frac{\Delta K}{\Delta t}$.

Въ общемъ во первыхъ оказывается, что въ растворахъ KCl, K₂SO₄, CH₃COONa, тростниковаго сахара и мочевины ΔK при повышеніи температуры уменьшается; наоборотъ въ растворахъ LiCl и MgSO₄ оно съ температурой увеличивается; при этомъ однако въ разбавленныхъ растворахъ MgSO₄ наблюдается уменьшеніе ΔK съ повышеніемъ температуры, а переходъ къ обратному явленію наступаетъ при концентраціяхъ низшихъ $n = 0.5$, но высшихъ $n = 0.1$.

Что касается растворовъ каждаго вещества отдѣльно, то, рассматривая ряды, исходящіе отъ 0°, мы видимъ, что у растворовъ KCl коэффициентъ $-\frac{\Delta K}{\Delta t}$, т. е. уменьшеніе ΔK при поднятіи температуры на 1°, является величиной постоянной. Колебанія около средняго значенія $\frac{\Delta K}{\Delta t}$, даннаго въ таблицѣ, происходятъ въ ту и другую сторону неправильно и вызваны погрѣшностями въ ρ . То-же

самое должно сказать о растворах K_2SO_4 , гдѣ постоянно $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ выражается отчасти еще яснѣе. Въ растворахъ тростниковаго сахара этотъ коэффициентъ показываетъ также хорошее постоянство за исключеніемъ раствора № 35, исходной температурой котораго служить 10^0 .

Отдѣльно стоятъ растворы $LiCl$ и $MgSO_4$. У растворовъ $LiCl$, гдѣ $\Delta\Delta K$ всюду, исключая № 25 и 26, положительно, коэфф. $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ уже величина не постоянная, а зависитъ въ свою очередь отъ температуры и при томъ увеличивается съ температурой. Растворы $MgSO_4$ имѣютъ при самыхъ малыхъ концентраціяхъ отрицательное $\Delta\Delta K$, при чемъ $-\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ является близко постояннымъ; растворъ № 16 ($n = 0.4958$) имѣетъ напротивъ положительное $\Delta\Delta K$ и абсолютная величина $+\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ здѣсь уменьшается съ повышеніемъ температуры, между тѣмъ какъ у растворовъ № 17 и 18 она увеличивается съ температурой. Изъ этихъ особенныхъ, не повторяющихся ни у одного изъ другихъ растворовъ явленій вытекаетъ, что существуетъ 1) растворъ $MgSO_4$ такой концентраціи (между $n = 0.08$ и $n = 0.49$), для котораго $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t} = 0$, или ΔK не зависитъ отъ температуры, и 2) другой растворъ концентраціи между $n = 0.49$ и $n = 1.03$, для котораго $+\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ есть величина постоянная. Насколько это вѣрно и насколько здѣсь играютъ роль быть можетъ особенныя погрѣшности, необходимо бы было еще провѣрить, особенно въ виду того, что $\Delta\Delta K$ растворовъ $MgSO_4$ исчислены исходя отъ 10^0 , а $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$, вычисленные такимъ образомъ по даннымъ тепловаго расширенія различныхъ авторовъ, значительно уклоняются другъ отъ друга, какъ это видно на растворахъ № 16, 17 и 18. Неприведенныя здѣсь значенія ΔK , полученныя мною изъ данныхъ тепловаго расширенія растворовъ $MgSO_4$ Lannoу¹⁾ по таблицѣ изобаръ № LVIII показываютъ однако ту же особенность. Какъ было уже сказано выше, подчисленные по этой таблицѣ ΔK увеличиваются съ температурой, если они въ дѣйствительности имѣютъ отрицательное $\Delta\Delta K$, и наоборотъ, такъ что по этимъ видимымъ измѣненіямъ ΔK можно судить о знакѣ $\Delta\Delta K$. Только самый разбавленный изъ растворовъ Lannoу, содержащій 3.796 гр. $MgSO_4 + 7 H_2O$ въ 100 гр. раствора или 1.890 гр. $MgSO_4$ въ 100 гр. воды, имѣетъ возрастающее съ температурой видимое ΔK , у остальныхъ это ΔK уменьшается съ повышеніемъ температуры. Упомянутый растворъ почти вдвое крѣпче моего раствора № 15; отсюда надо заключить, что еще и растворъ съ $n = 0.16$

1) Zeitschrift für physik. Chemie 18 (1895) p. 470.

имѣетъ отрицательное $\Delta\Delta K$. Эта особенность переменны знака у $\Delta\Delta K$ съ повыше-
 ніемъ концентраціи повторяется еще у растворовъ KBr (Лаппоу)¹⁾, видимое
 ΔK которыхъ сначала также возрастаетъ съ температурой, а при концентраціи
 30 гр. въ 100 гр. раствора уменьшается съ повыше-ніемъ температуры. Далѣе
 еще растворы NH_4NO_3 (Лаппоу)²⁾ имѣютъ вѣроятно ту-же особенность, только
 съ тѣмъ различіемъ, что въ болѣе разбавленныхъ растворахъ видимое ΔK будетъ
 уменьшаться съ повыше-ніемъ температуры, а въ болѣе крѣпкихъ наоборотъ
 увеличиваться; данныя Лаппоу однако не вполне достаточны, чтобы вывести на-
 вѣрное это заключеніе.

Что касается наконецъ растворовъ CH_3COONa и $CO(NH_2)_2$, то мало на-
 дежныя отрицательныя значенія ихъ $\Delta\Delta K$ у разбавленныхъ растворовъ являются
 близко постоянными, у болѣе крѣпкихъ растворовъ абсолютная величина значенія
 $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ увеличивается съ повыше-ніемъ температуры.

Въ діаграммѣ XIV даны кривыя, изображающія зависимость $\Delta\Delta K$ отъ тем-
 пературы для болѣе типичныхъ случаевъ. Кривыя для растворовъ $LiCl$ прибли-
 жаются по мѣрѣ уменьшенія концентраціи къ прямой линіи. Кривая для наиболѣе
 крѣпкаго раствора $MgSO_4$ № 18 показываетъ побѣгъ похожій на кривыя $LiCl$,
 но для раствора № 16 она, имѣя еще положительное $\Delta\Delta K$, обращена уже вогну-
 той стороной къ оси абсциссъ и имѣетъ максимумъ между 50^0 и 60^0 ; для слѣ-
 дующаго болѣе слабого раствора № 15 зависимость $\Delta\Delta K$ отъ температуры уже
 выражается прямой, лежащей ниже оси абсциссъ; эта прямая, исходя отъ точки
 10^0 , близко совпадаетъ съ линіей ($KCl, 4$) и поэтому выпущена въ діаграммѣ.
 Зависимости $\Delta\Delta K$ отъ температуры для KCl и K_2SO_4 выражены прямыми, прохо-
 дящими ниже оси абсциссъ. Наконецъ для растворовъ сахара № 33 и 34 по-
 лучаются прямая, очень близко совпадающія съ ($KCl, 5$) и ($K_2SO_4, 11$), и поэтому
 опять не отмѣчены въ діаграммѣ; при высшихъ концентраціяхъ растворовъ
 сахара эти прямая переходятъ вѣроятно постепенно въ кривыя проходящія ниже
 оси абсциссъ и выпуклыя къ послѣдней, на что указываетъ данная въ діаграммѣ
 кривая для раствора № 35 (сахаръ, 35). Отчетливо вытекаетъ изъ сказаннаго
 и немалое вліяніе концентраціи на измѣненія $\Delta\Delta K$ съ температурой.

Кривыя растворовъ $LiCl$ № 28, 29 и 30 могутъ быть переданы слѣдую-
 щими выраженіями, гдѣ t обозначаетъ температуру:

$$\text{№ 28: } \Delta\Delta K = 0.01 t + 0.002 t^2.$$

Это выраженіе даетъ слѣдующія значенія

	0^0-30^0	0^0-40^0	0^0-50^0	0^0-60^0	0^0-70^0	0^0-80^0
для $\Delta\Delta K =$	2.1	3.6	5.5	7.8	10.5	13.6
$\Delta\Delta K$ изъ табл. LXXXI =	1.72	2.39	5.46	7.41	10.32	14.62

1) l. c. pag. 460.

2) l. c. pag. 457.

$$\text{№ 29: } \Delta\Delta K = 0.255 t + 0.0035 t^2.$$

	0°—30°	0°—40°	0°—50°	0°—60°	0°—70°	0°—80°
$\Delta\Delta K$ изъ этой формулы =	10.8	15.8	21.5	27.9	35.0	42.8
$\Delta\Delta K$ изъ табл. LXXXI =	10.48	15.14	22.35	28.44	34.86	42.34

$$\text{№ 30: } \Delta\Delta K = 0.425 (t-10) + 0.0125 (t-10)^2.$$

	10°—30°	10°—40°	10°—50°	10°—60°	10°—70°	10°—80°
$\Delta\Delta K$ изъ этой формулы =	13.5	24.0	37.0	52.5	70.5	91.0
$\Delta\Delta K$ изъ табл. LXXXI =	13.8	25.4	39.1	55.3	71.5	87.5

Исправленные значения $\Delta K'$.

Пользуясь полученными значениями $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ и приведенными только что уравнениями для $\Delta\Delta K$, теперь возможно вычислить для температуръ отъ 0 до 80° значения $\Delta K'$, болѣе близкія къ истинѣ, чѣмъ тѣ, которыя были приведены въ таблицахъ № LXVII до LXXIII. Въ слѣдующихъ таблицахъ № LXXXIV до LXXXVII даны эти значения, исходя отъ значения $\Delta K'$ при 0° и въ нѣкоторыхъ случаяхъ при 10°, для растворовъ KCl, K₂SO₄, LiCl и C₁₂H₂₂O₁₁. Значения буквъ тѣ-же, что и въ таблицахъ № LXVII до LXXIII.

Табл. № LXXXIV.

Растворы KCl
Значения $\Delta K'$ въ атм.

№	1	3	4	5	6
p_1	0.738	2.974	7.842	15.124	37.734
n	0.0099	0.0399	0.1051	0.2027	0.5058
0°	6	21	53	102	—
10°	6	20.8	52.5	101	266
30°	6	20.5	51.6	99	263.8
40°	6	20.4	51.1	98	262.7
60°	6	20.0	50.1	96	260.5
80°	6	19.7	49.2	94	258.3

Табл. № LXXXV.

Растворы K₂SO₄
Значения $\Delta K'$ въ атм.

№	9	10	11	12
p_1	2.095	7.107	17.764	35.756
n	0.0120	0.0408	0.1019	0.2051
0°	17	53	127	258
10°	16.9	52.3	125.6	256.3
30°	16.6	50.8	122.8	252.9
40°	16.5	50.1	121.4	251.2
60°	16.3	48.6	118.6	247.8
80°	16.0	47.2	115.8	244.4

Табл. № LXXXVI.

Растворы LiCl

Значенія $\Delta K'$ въ атм.

№	25	26	27	28	29	30
p_1	0.530	2.123	5.358	24.245	52.028	108.312
n	0.0125	0.0500	0.1261	0.5707	1.2248	2.5497
0°	4	13	32	147	324	—
10°	4	13	возра-	147.3	326.9	497
30°	4	13	стаетъ	149.1	334.8	510.5
40°	4	13	понемногу	150.6	339.8	521.0
60°	4	13	до	154.8	351.9	549.5
80°	4	13	35.4	160.6	366.8	588.0

Табл. № LXXXVII.

Растворы тростниковаго сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ Значенія $\Delta K'$ въ атм.

№	31	32	33	34	35
p_1	3.41	14.09	33.73	70.38	395.7
n	0.0100	0.0412	0.0986	0.206	1.157
0°	7	29	68	143	—
10°	6.9	28.6	67.1	141.5	749
30°	6.7	27.9	65.2	138.5	745.2
40°	6.6	27.5	64.2	137.0	743.3
60°	6.3	26.7	62.4	134.0	739.5
80°	6.1	26.0	60.5	131.0	735.7

Зависимость коэфф. $\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t}$ отъ концентраціи.

Изъ таблицъ № LXXXVII до LXXXIII вытекаетъ непосредственно, что абсолютныя величины $\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t}$ всюду увеличиваются съ концентраціей. Для рѣшенія-же вопроса, какого рода эта зависимость между температурнымъ коэффиціентомъ величины ΔK и концентраціей раствора, мой матеріалъ недостаточенъ, тѣмъ болѣе, что приходится ограничиться только самыми достовѣрными значеніями $\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t}$. Для растворовъ KCl, K_2SO_4 и $C_{12}H_{22}O_{11}$, у которыхъ $\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t}$ независимо отъ температуры, нетрудно однако видѣть, что абсолютная величина $\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t}$ близко пропорціональна концентраціи этихъ растворовъ. Если, обозначивъ для краткости ариѳм. среднее $\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t}$ для рядовъ, исходящихъ отъ 0° , черезъ q , взять частныя q/n , то они оказываются близко постоянными для каждаго раствора:

Растворы KCl			Растворы K ₂ SO ₄			
№ 3	4	5	№ 9	10	11	12
$\frac{q}{n} = 0.40$	0.46	0.49.	$\frac{q}{n} = 1.0$	1.8	1.4	0.83.

Растворы C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ .			
№ 31	32	33	34
$\frac{q}{n} = 1.1$	0.92	0.94	0.73

Температуры равенства коэффициентов теплового расширения воды и растворовъ и величина $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$.

Amagat, подчисливъ на основаніи своихъ измѣреній коэффициенты теплового расширения воды подъ различными давленіями, указываетъ на то явленіе, что эти коэффициенты въ интервалѣ температуры 0° до 50 или 60° увеличиваются съ повышеніемъ наружнаго давленія; по мѣрѣ приближенія къ 50°—60° это увеличеніе коэффициентовъ съ давленіемъ постепенно ослабѣваетъ и при температурахъ выше 50°—60° коэффициенты теплового расширения воды уже наоборотъ уменьшаются при увеличеніи давленія. Авторъ полагаетъ, что температура перехода отъ увеличенія коэффициента расширения подъ вліяніемъ повышенія наружнаго давленія къ уменьшенію не будетъ одинаковой для всѣхъ давленій и что эта перемѣна будетъ происходить при температурахъ тѣмъ болѣе низкихъ, чѣмъ выше давленіе¹⁾.

Изъ выше изложеннаго побѣга изобаръ воды, представляющихъ расходящійся отъ точки 0° пучекъ кривыхъ, которыя при 125° снова пересекаются между собой²⁾, слѣдуетъ, что касательныя къ этимъ кривымъ должны стать при нѣкоторой температурѣ между 0° и 125° параллельными другъ къ другу, или что коэффициенты теплового расширения воды подъ различными давленіями становятся при этой температурѣ равными между собой, имѣя при всѣхъ другихъ температурахъ въ этомъ интервалѣ величины отличныя другъ отъ друга. Мы встрѣчаемъ стало быть у изобаръ воды то-же явленіе, которое мы уже видѣли выше у водныхъ растворовъ.

На параллелизмъ этихъ явленій, свидѣтельствующій опять таки о томъ, что растворы показываютъ тѣ-же явленія какъ ихъ чистый растворитель подъ увеличеннымъ давленіемъ, обратилъ вниманіе Г. Г. Тамманъ. Найдя, что темпе-

1) Annales de chim. et phys. (VI) 29 (1893), p. 553.

2) См. стр. 127 и діагр. XI.

ратура равенства коэффициентовъ теплого расширения для всѣхъ изобаръ воды отъ 1 атм. до 1000 атм. одинакова и равна 55° , Г. Г. Тамманъ говоритъ, что водные растворы, у которыхъ ΔK не зависитъ отъ температуры, должны имѣть ту-же температуру равенства коэфф. расширения и что, если ΔK растворовъ увеличивается съ температурой, температура равенства коэффициентовъ теплого расширения этихъ растворовъ должна принижаться, а также и наоборотъ¹⁾.

Для изслѣдованныхъ мною растворовъ я уже выше²⁾ установилъ температуры максимума Δv или равенства коэффициентовъ теплого расширения. Чтобы возможно точно установить эту температуру также для изобаръ воды, я поступилъ совершенно такимъ-же образомъ, какъ это уже описано мною у растворовъ, построилъ въ прежнемъ масштабѣ кривыя для Δv , полученныхъ вычитаніемъ данныхъ Amagat объемовъ воды подъ давленіемъ 1 атм. изъ его объемовъ воды подъ давленіемъ 100, 300, 500, 700 и 900 атм.; на этихъ кривыхъ были затѣмъ отчитаны температуры максимума Δv . Въ діаграммѣ X, гдѣ даны кривыя Δv растворовъ, изображено также положеніе этихъ кривыхъ Δv для воды линиями, отмѣченными поперечными черточками.

Въ таблицѣ № LXXXVIII сопоставлены полученные указаннымъ образомъ и выраженные въ единицахъ пятого десятичнаго знака значенія Δv для температуръ отъ 30° до 80° . Последній столбецъ этой таблицы содержитъ отчитанныя по кривымъ температуры максимума Δv , которыя, какъ видно, колеблются неправильно въ ту и другую сторону около средняго значенія 50.3° . Этотъ результатъ подтверждаетъ положеніе Г. Г. Таммана, что температура равенства коэффициентовъ теплого расширения воды подъ различными давленіями для всѣхъ изобаръ ея (отъ 1 до 1000 атм.) одинакова; но полученное мною числовое значеніе этой температуры, равное 50° , значительно ниже значенія, даннаго Г. Г. Тамманомъ (55°).

Табл. № LXXXVIII.

Значенія Δv изобаръ воды и температуръ максимума Δv .

Обознач. изобары въ атм.	30°	40°	50°	60°	70°	80°	Макси- мумъ Δv при:
100	52	63	63	58	51	43	50.5°
300	179	212	195	186	159	132	48.5°
500	271	308	317	310	279	282	50.0°
700	361	405	420	409	378	312	50.5°
900	440	494	512	504	464	397	52.0°

Средняя температура максимума $\Delta v = t_{\max.} = 50.3^{\circ}$ Сравнивая $t_{\max.}$ для изобаръ воды съ $t_{\max.}$ для изслѣдованныхъ мною

1) Zeitschrift für physikal. Chemie XIII (1894), p. 182—183.

2) См. табл. № LVII и стр. 76 и 77.

растворовъ (табл. № LVII), мы видимъ во первыхъ, что, согласно съ положеніемъ Г. Г. Таммана, t_{\max} для растворовъ KCl , K_2SO_4 , CH_3COONa , $C_{12}H_{22}O_{11}$ и $CO(NH_2)_2$, для которыхъ $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t} < 0$, лежатъ выше 50° , наоборотъ для растворовъ $MgSO_4$ и $LiCl$ эта температура лежитъ ниже 50° и ихъ $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t} > 0$. Далѣе, мы видѣли, что абсолютная величина $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ всюду увеличивается съ концентраціей раствора; поэтому нужно ожидать, что уклоненіе температуры t_{\max} растворовъ отъ 50° будетъ увеличиваться съ концентраціей растворовъ. Этому отвѣчаютъ растворы $MgSO_4$ и $LiCl$ съ положительнымъ $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$, у которыхъ t_{\max} съ повышеніемъ концентрации все болѣе принижается, и растворъ CH_3COONa съ отрицательнымъ $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$, у котораго эта температура повышается съ концентраціей; но у растворовъ KCl , K_2SO_4 и $C_{12}H_{22}O_{11}$, $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ которыхъ тоже отрицательное, погрѣшности не только скрываютъ это, вѣроятно небольшое, повышеніе температуры максимума Δv , но даже вызываютъ уменьшеніе этой температуры съ повышеніемъ концентрации. Слѣдуетъ однако указать на то, что максимальныя уклоненія температуры максимума Δv изобаръ воды отъ арифметической средней, какъ нетрудно видѣть изъ табл. LXXXVIII составляютъ -1.8° и $+1.7^\circ$ и что такъ-же велики наибольшія видимыя приниженія этой температуры съ повышеніемъ концентрации у растворовъ KCl и K_2SO_4 ; только у раствора $C_{12}H_{22}O_{11}$ это приниженіе раза въ три больше. Для растворовъ $LiCl$, CH_3COONa и $MgSO_4$ характеръ уклоненій не подлежитъ сомнѣнію. Такимъ образомъ заключеніе, сдѣланное на стр. 77, что температура равенства коэффициентовъ тепловаго расширенія растворовъ и воды принижается съ повышеніемъ концентрации раствора, правильно только для растворовъ съ $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t} > 0$. Растворы CH_3COONa , представлявшіе тамъ (стр. 78) исключеніе, оказываются теперь отвѣчающими требованію теоріи.

Въ виду этой ошибочности полученныхъ графическимъ путемъ температуръ равенства для коэффициентовъ тепловаго расширенія растворовъ и воды, дальнѣйшихъ выводовъ относительно связи между этой температурой и величиной $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ сдѣлать невозможно. Сюда присоединяется еще и то обстоятельство, что какъ разъ для тѣхъ растворовъ, для которыхъ найденная температура этого равенства коэффициентовъ расширенія заслуживаетъ наибольшаго довѣрія, т. е. гдѣ t_{\max} наиболѣе ясно выражено, случайно величины $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ шатки, какъ напр. для № 8, 24, 35; для растворовъ $LiCl$ наоборотъ, $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ заслуживаютъ болѣе довѣрія, но значенія t_{\max} (см. табл. № LVII) весьма ненадежны.

Для отысканія соотношенія между температурами пересѣченія объемныхъ кривыхъ растворовъ LiCl различной концентраціи съ изобарами воды¹⁾ и величинами $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$, добытый мною матеріалъ недостаточенъ. Отмѣчу здѣсь еще только слѣдующее: По постулату Г. Г. Таммана кривыя растворовъ, ΔK которыхъ увеличивается съ температурой, должны пересѣкать изобару воды давленія 1 атм. при температурахъ ниже 125°²⁾; мною найдено, что эти температуры пересѣченія для кривыхъ LiCl лежатъ между 70 и 80°³⁾, что согласно съ этимъ требованіемъ а также результатомъ наблюденій Gerlach'a⁴⁾; кромѣ того оказалось, что эти температуры пересѣченія понижаются съ возрастающей концентраціей⁵⁾, а это теперь нужно ожидать, потому что абсолютныя величины $+\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ растворовъ LiCl возрастаютъ съ концентраціей.

Приведенныя уже выше⁶⁾ данныя Bremer'a для температуръ пересѣченія кривыхъ расширенія растворовъ CaCl₂, Na₂CO₃, и MgCl₂ между собой не могутъ быть слѣдовательно равными для растворовъ различной концентраціи⁷⁾, а должны бы, если абсолютная величина $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t}$ и у нихъ возрастаетъ съ концентраціей, для растворовъ CaCl₂ и MgCl₂, которыхъ $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t} > 0$, уменьшаться, а для растворовъ Na₂CO₃ съ $\frac{\Delta\Delta K}{\Delta t} < 0$ возрастать съ увеличеніемъ концентраціи раствора. Очень сильныя колебанія чиселъ Bremer'a не допускаютъ однако никакого заключенія.

Главные результаты настоящей работы слѣдующіе:

1) Подчислено интерполяціонное выраженіе четвертой степени для теплого расширенія воды отъ 30 до 80° и даны объемы воды для каждаго градуса въ этихъ предѣлахъ температуры (табл. № IV).

2) Определено dilatометрическимъ путемъ тепловое расширеніе сорока водныхъ растворовъ KCl, K₂SO₄, MgSO₄, CH₃COONa, LiCl, тростниковаго сахара и мочевины между 30 и 80° (табл. № IX—XLVIII) и графическимъ путемъ получены на основаніи этихъ опредѣленій объемы растворовъ для каждаго второго градуса (табл. № XLIX—LV).

1) См. стр. 78.

2) Zeitschr. f. physikal. Chemie XIII (1894), p. 182 и XVI (1895), p. 659.

3) См. точнѣе стр. 78.

4) Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen. Freiberg 1859.

5) См. стр. 78.

6) См. стр. 38.

7) Сравни сказанное о взаимномъ пересѣченіи кривыхъ растворовъ LiCl на стр. 78.

3) Вычислены для изслѣдованныхъ растворовъ измѣненія ΔK при повышеніи температуры, или коэфф. $\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t}$ (табл. LXXVII—LXXXIII) и найдено, что у растворовъ KCl, K_2SO_4 , сахара, CH_3COONa и мочевины ΔK съ повышеніемъ температуры уменьшается и при томъ у растворовъ первыхъ трехъ тѣлъ пропорціонально повышенію температуры, а у двухъ послѣднихъ уменьшеніе ΔK происходитъ быстрѣе увеличенія температуры; у растворовъ LiCl ΔK увеличивается съ повышеніемъ температуры и при томъ быстрѣе, чѣмъ возрастаетъ температура. Наконецъ $MgSO_4$ показываетъ при повышеніи температуры въ растворахъ малыхъ концентрацій уменьшающееся ΔK , а въ растворахъ бѣльшихъ концентрацій возрастающее ΔK .

4) При помощи полученныхъ температурныхъ коэффиціентовъ величины ΔK и значеній послѣдняго при 0° замѣнены ложныя значенія ΔK , получаемыя изъ изобаръ воды, исправленными значеніями ΔK для растворовъ KCl, K_2SO_4 , LiCl и сахара (табл. № LXXXIV до LXXXVII).

5) Абсолютная величина коэффиціента $\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t}$ найдена для растворовъ KCl, K_2SO_4 и сахара близко пропорціональной концентраціи растворовъ.

6) Температура, при которой коэффиціенты теплового расширенія воды подъ различными давленіями приравниваются, установлена графическимъ путемъ равной 50° .

7) Слѣдствію, вытекающему изъ зависимости коэффиціентовъ $\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t}$ отъ концентраціи растворовъ и состоящему въ томъ, что температура приравниванія коэффиціентовъ теплового расширенія растворовъ и воды должна съ повышеніемъ концентраціи растворовъ принижаться, если $\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t} > 0$, и наоборотъ повышаться, если $\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t} < 0$, отвѣчаютъ растворы LiCl, $MgSO_4$ и CH_3COONa ; противорѣчатъ этому, вѣроятно вслѣдствіе погрѣшностей, растворы KCl, K_2SO_4 и сахара.

Въ заключеніе высказываю искреннюю благодарность профессору Г. Г. Тамману, по предложенію и совѣту котораго мною была предпринята настоящая работа.

Дерптъ-Юрьевъ, химическая лабораторія
университета, октябрь 1905 года.

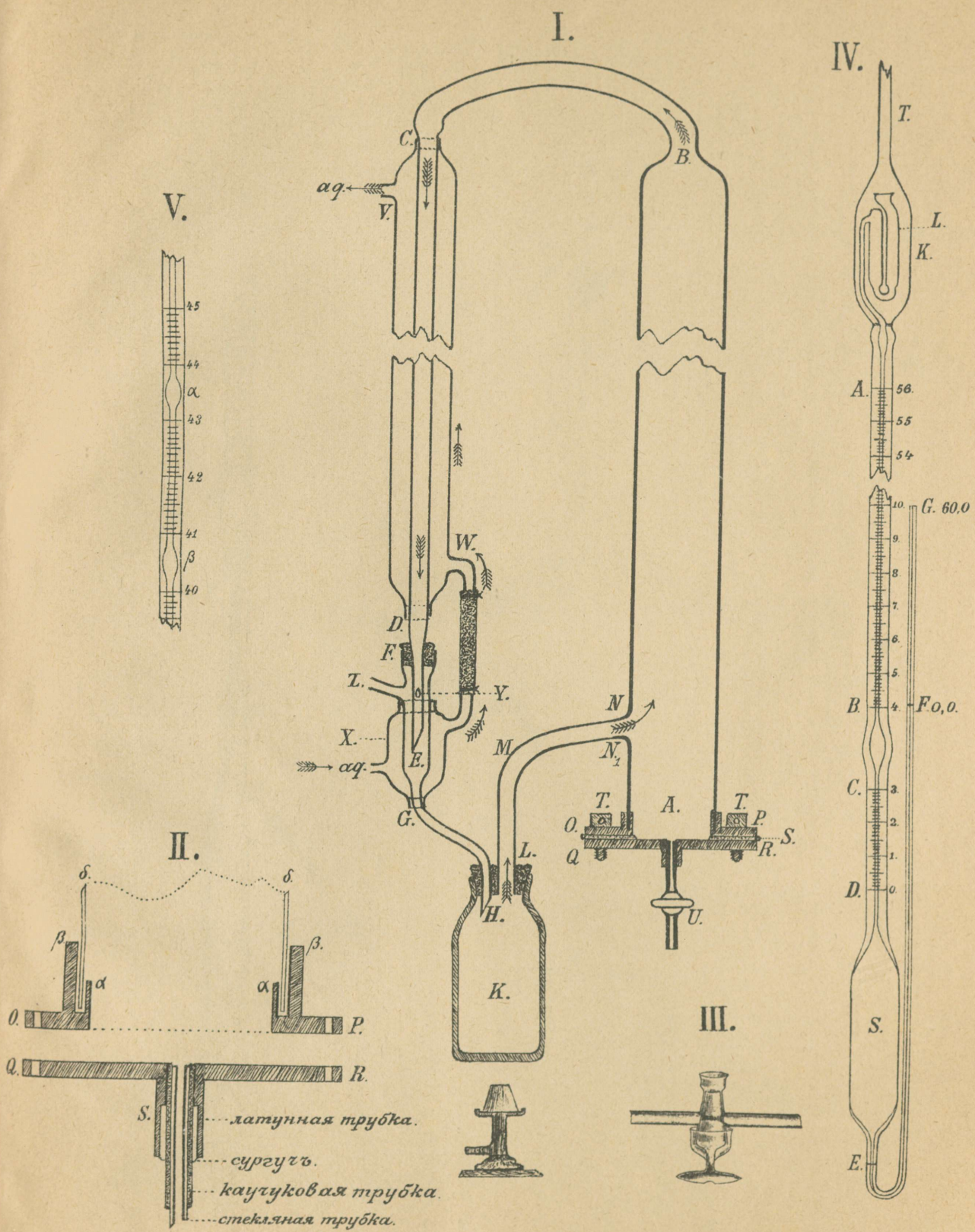
П о п р а в к а.

На стр. 33 въ формулѣ для расширения воды выпущенъ по недосмотру множитель 10^{-5} ; въ исправленномъ видѣ формула гласить:

$$v_t = 1 - (5.3255t - 0.761532t^2 + 0.02437217t^3 - 0.04164322t^4) 10^{-5}.$$

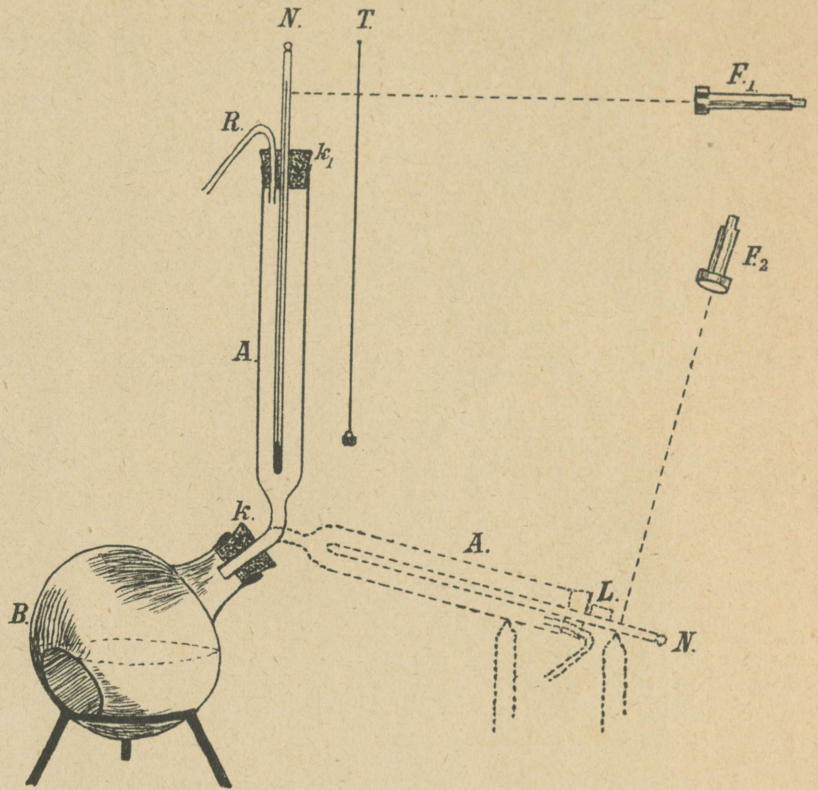
Замѣченныя опечатки.

Стр.	Стр о к а		Напечатано:	Должно быть:
	сверху.	снизу.		
25	—	11	N_2CO_3	Na_2CO_3
26	5	—	1901	1900
48	—	5	16^0	63^0
55	—	11	+ 0.3	— 0.3
59	4	—	оказывает	оказываетъ

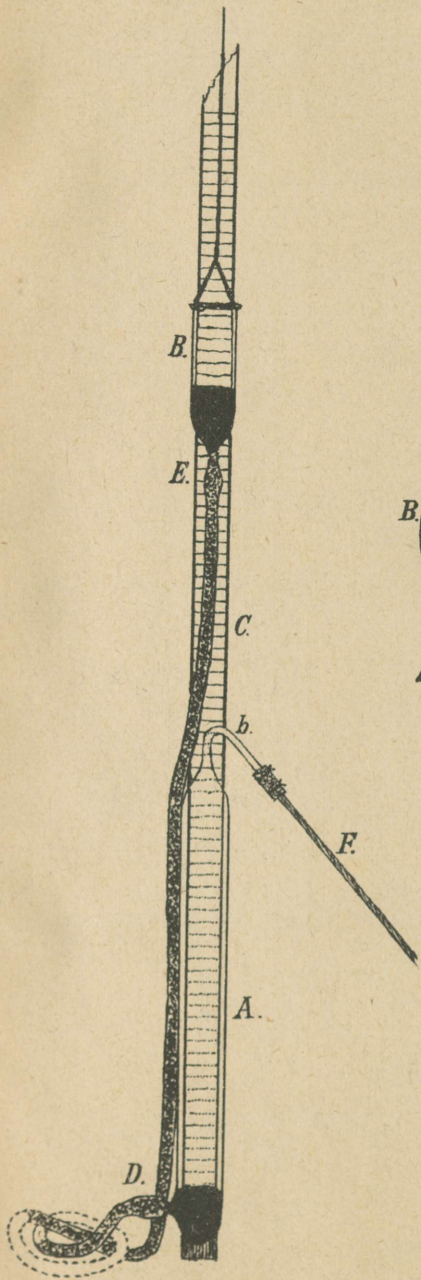


S. латунная трубка.
 сургучъ.
 каучуковая трубка.
 стеклянная трубка.

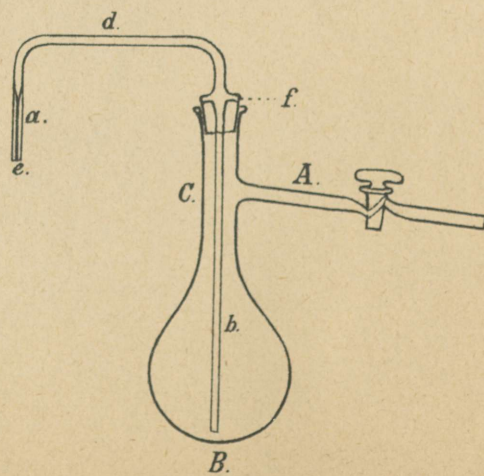
VII.



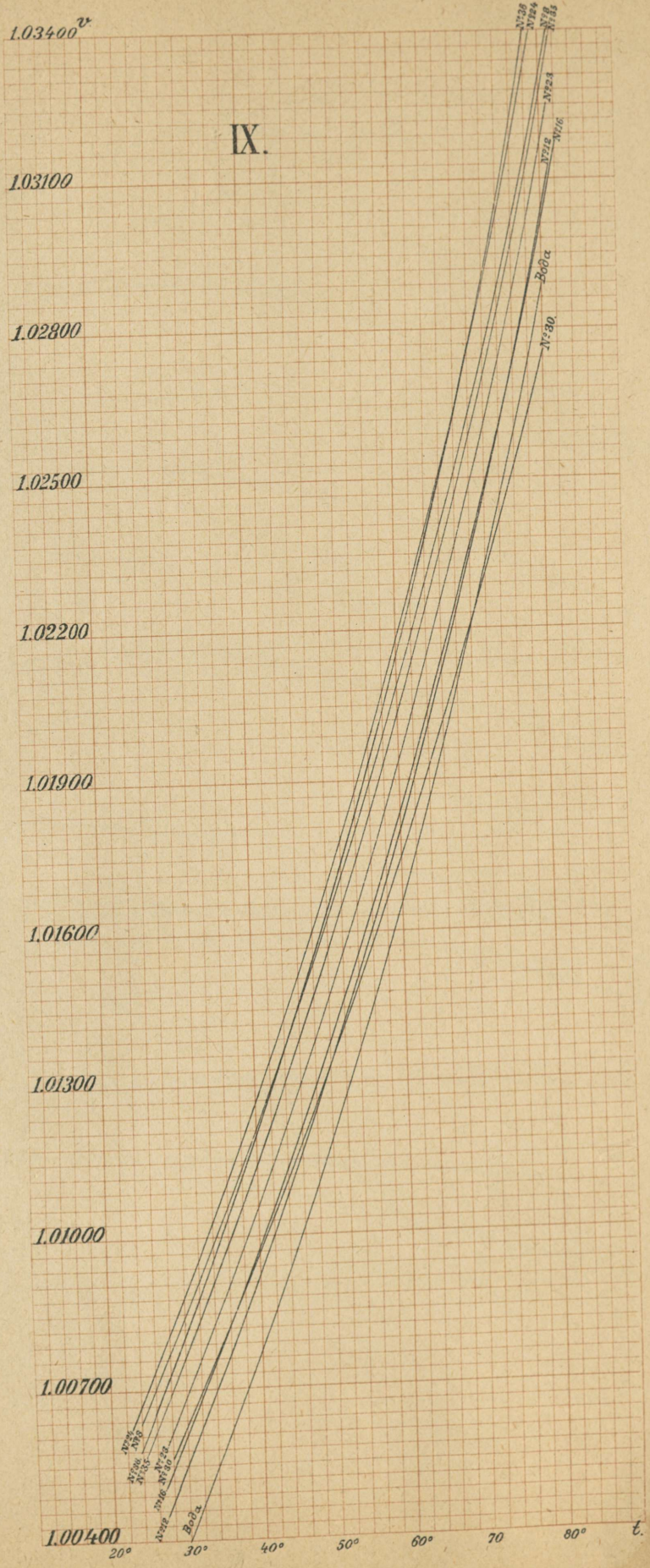
VI.

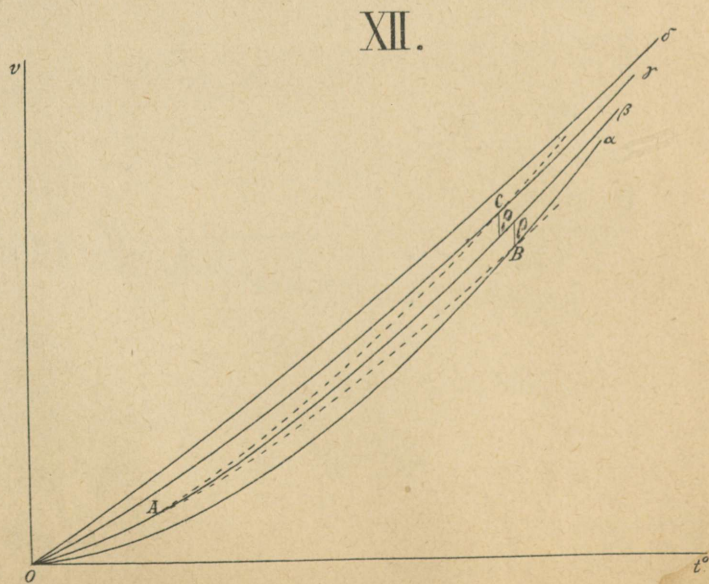
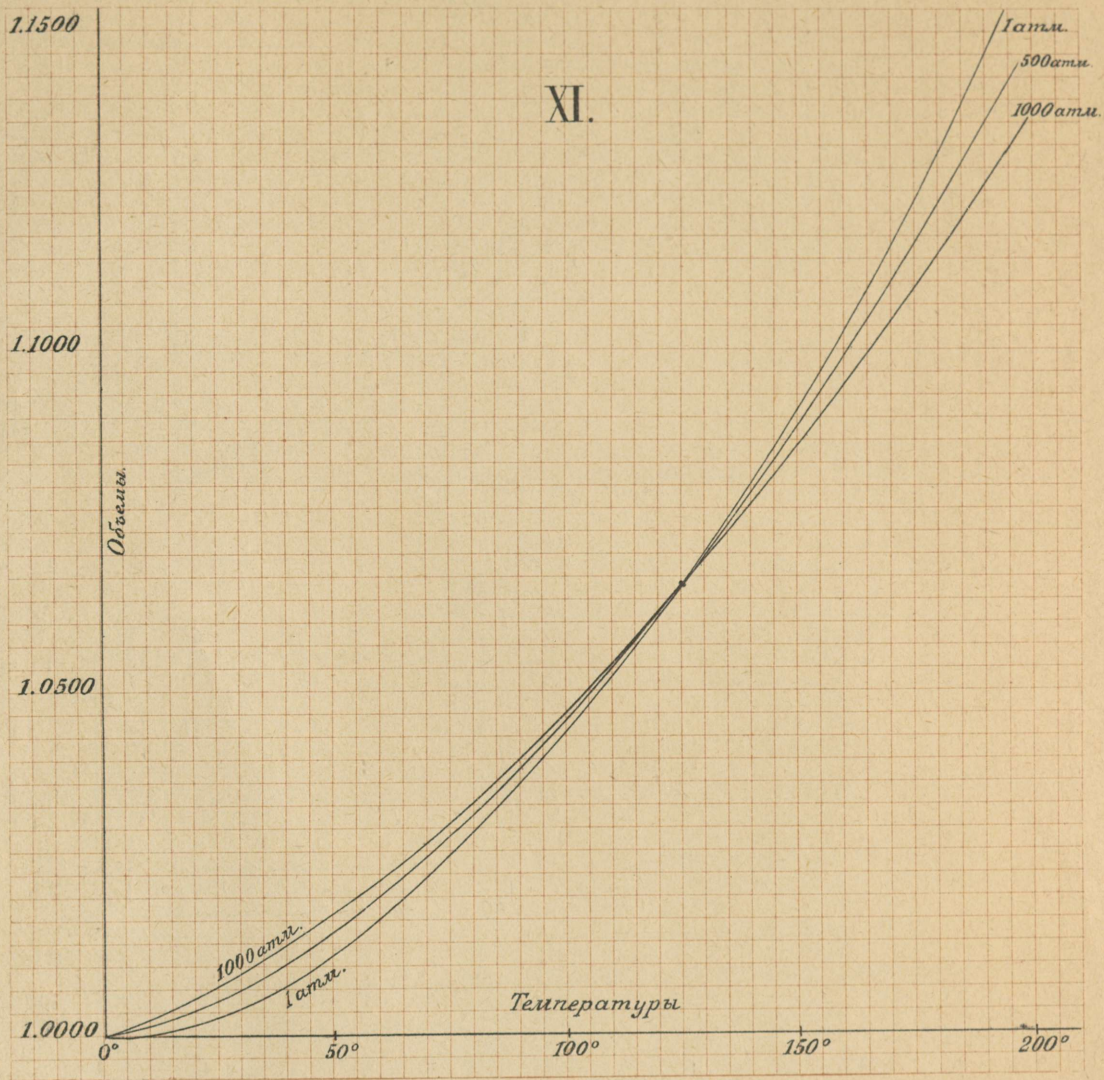


VIII.

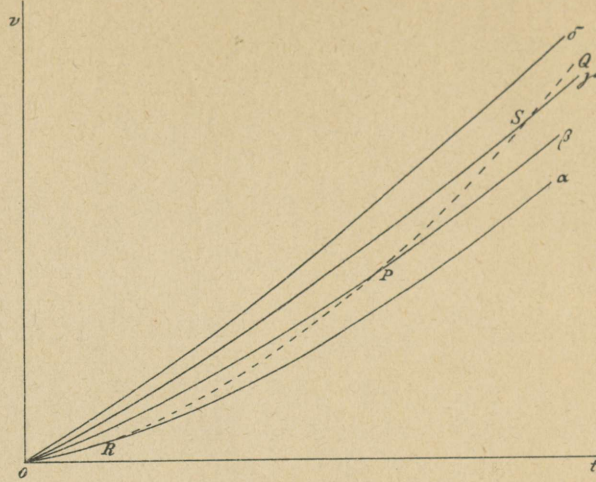


№ 8 n = 2.1117 гр.-мол. KCl.
 „ 12 „ = 0.2051 „ „ K₂SO₄
 „ 16 „ = 0.4958 „ „ MgSO₄
 „ 23 „ = 0.9289 „ „ CH₃COON_α
 „ 24 „ = 1.9987 „ „ CH₃COON_α
 „ 30 „ = 2.5497 „ „ LiCl
 „ 35 „ = 1.157 „ „ C₁₂H₂₂O₁₁
 „ 35 „ = 2.08 „ „ CO(NH₂)₂





XIII.



XIV.

