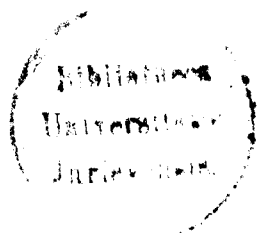


229262.
D. 282.

Ф. ДРЕЙЕРЪ.


О ТЕМПЕРАТУРЪ
МАКСИМАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ
ВОДНЫХЪ РАСТВОРОВЪ.



С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
1913.



D 247675

О Г Л А В Л Е Н И Е.

	<i>Стр.</i>
Предисловіе	1
А. Историческая часть.	
I. Введение.	
§ 1. История открытія аномальнаго расширенія воды	5
§ 2. Аномаліи въ другихъ свойствахъ воды и водныхъ растворахъ вблизи температуры наибольшей плотности	10
§ 3. Аномаліи расширенія у другихъ жидкостей	16
II. Обзоръ литературы по температурѣ максимальной плотности воды и водныхъ растворовъ.	
§ 4. Опредѣленія температуры наибольшей плотности воды при атмосферномъ давленіи и методы ея измѣренія	17
§ 5. Опредѣленія температуры наибольшей плотности водныхъ растворовъ и воды, находящейся подъ давленіемъ	37
III. Причины аномаліи расширенія воды и водныхъ растворовъ.	
§ 6. Полимеризація воды и измѣненіе ея съ температурой	61
§ 7. Вычисленіе концентраціи простыхъ и полимерныхъ молекулъ	68
IV. Внутреннее давленіе водныхъ растворовъ.	
§ 8. Внутреннее давленіе воды	73
§ 9. Внутреннее давленіе водныхъ растворовъ и теорія Г. Г. Таммана	85
В. Экспериментальная часть.	
V. Введение.	
§ 10. Сравнительная оцѣнка методовъ опредѣленія температуры максимальной плотности водныхъ растворовъ	111
VI. Методъ изслѣдованія.	
§ 11. Описаніе приборовъ	117
§ 12. Ходъ опытовъ и вычисленій	128
§ 13. Оцѣнка ошибокъ опыта	133

VII. Исследованные растворы.

§ 14. Исходные материалы для приготовления растворов.	134
§ 15. Определение концентрации растворов.	139

VIII. Результаты опытов.

§ 16. Растворы неорганических кислот и солей.	143
§ 17. Растворы органических веществ.	161

IX. Температура максимальной плотности и внутреннее давление водных растворов.

§ 18. Сводка определений t_m воды под повышенным давлением.	181
§ 19. Экспериментальное определение методом Де-Конпа t_m воды при давлениях до 150 атмосфер.	186
§ 20. Сравнение ΔK , вычисленных по тепловому расширению и по t_m водных растворов.	193
X. Заключение	195

C. Приложения.

I и II. Экспериментальный материал по температурам максимальной плотности водных растворов: солей серной, азотной и соляной кислот	I
органических летучих веществ	XIX
III. Обзор числовых данных по t_m водных растворов некоторых хлоридов и растворов метилового спирта	XXVI
IV. Криоскопические данные, по которым построены кривые замедления для растворов изученных кислот и солей	XXVIII
V. Криоскопия водных растворов исследованных органических веществ	XXXVI

Предисловіе.

Геніальная концепція Вантъ-Гоффа, давшая основы для стройной теоріи разбавленных растворовъ, заключалась, какъ извѣстно, въ томъ, что растворенное вещество ведетъ себя такъ, какъ если бы оно было въ газовомъ состояніи и находилось въ пустотѣ. Простота газовыхъ законовъ способствовала многостороннему изученію растворовъ выдающимися изслѣдователями конца прошлаго вѣка и дала возможность легкаго примѣненія къ нимъ термодинамики.

Въ осмотической теоріи молекулы растворителя совершенно исчезали и замѣнялись нѣкоторой неизмѣняемой фиктивной непрерывной средой, аналогичной пустотѣ. Соответственно съ этими основными своими чертами осмотическая теорія совершенно охватывала лишь такія явленія, которыя зависятъ отъ числа независимыхъ молекулъ, находящихся въ неупорядоченномъ тепловомъ движеніи, и совершенно ничего не могла сказать о томъ, каковы же эти молекулы и какъ они могутъ дѣйствовать другъ на друга, т. е. не могла истолковать ни теплоемкости, ни сжатія, ни расширенія растворовъ. Между тѣмъ очевидно, что и свойства растворителя, особенно въ крѣпкихъ растворахъ, должны варіировать, хотя бы по тому, что въ растворѣ становится меньшей возможность явленія определенныхъ конфигурацій и среднее разстояніе между молекулами растворителя становится бѣльшимъ. Кромѣ того является возможность возникновенія нѣкоторыхъ определенныхъ конфигурацій между молекулами растворителя и раствореннаго тѣла и, наконецъ, съ повышеніемъ концентрации сильно растетъ вѣроятность возникновенія числа (A_n) нѣкоторыхъ определенныхъ конфигурацій изъ n молекулъ раствореннаго тѣла, регулируемая уравненіемъ вида $(A_n) = \text{konst. } (A)^n$, гдѣ (A) число молекулъ A въ данномъ объемѣ.

Указанная неполнота осмотической теории вызвала в настоящее время два течения: одни авторы, пытаясь удержать фикцию непрерывной среды, аналогичной вакууму, вводят в уравнения члены, аналогичные поправочным членам газового уравнения, введенным Ванъ-деръ-Ваальсомъ; другие авторы, отбрасывая эту среду, сразу говорят о возможности определенных конфигураций между молекулами растворителя и растворенного тѣла и усматриваютъ доказательство ихъ существованія въ самомъ актѣ растворенія. „Сжатіе“, говоритъ Менделѣевъ, „отвѣчающее образованію раствора... будетъ величина... близко зависящая отъ того стремленія, съ которымъ соль и вода вступаютъ въ взаимное соединеніе, образуя растворъ“. Еще дальше пошелъ въ этомъ направленіи Тамманъ, высказавшій на основаніи сравненія свойствъ раствора съ свойствами находящагося подъ нѣкоторымъ увеличеннымъ давленіемъ чистаго растворителя теорію, позволяющую вычислить для растворовъ характеризующую ихъ величину ΔK , являющуюся въ механической мѣрѣ величиной сродства между различными родами молекулъ раствора. Тамманъ показалъ на рядѣ примѣровъ, что зная ΔK , „приростъ внутренняго давленія“ даннаго воднаго раствора, можно достаточно точно вычислить его тепловое расширеніе, теплоемкость, сжимаемость, пониженіе температуры максимальной плотности. Несмотря на то, что о зависимости этой величины ΔK отъ внѣшнихъ условій (концентраціи, температуры, давленія) мы въ настоящее время имѣемъ далеко неполныя свѣдѣнія, мы все же можемъ съ увѣренностью сказать, что не только въ болѣе концентрированныхъ, но и въ разбавленныхъ растворахъ величина ΔK , учитывающая химизмъ раствора, играетъ большое значеніе. Она должна сказаться весьма существенно не только на объемныхъ отношеніяхъ, но и на всѣхъ другихъ, въ томъ числѣ и осмотическихъ свойствахъ раствора. О взаимоотношеніи между ΔK и осмотическимъ давленіемъ разбавленныхъ растворовъ мы имѣемъ весьма скудныя свѣдѣнія; въ настоящей работѣ сдѣлана попытка установить эти взаимоотношенія для ряда разбавленныхъ водныхъ растворовъ электролитовъ и для нѣкоторыхъ

растворовъ неэлектролитовъ. Установленъ почти полный параллелизмъ между концентраціоннымъ ходомъ осмотическаго давленія и ΔK водныхъ растворовъ.

Изъ методовъ опредѣленія величины ΔK наиболѣе удобнымъ и точнымъ является изученіе пониженія температуры максимальной плотности растворовъ. Въ виду выдающагося интереса, которое само по себѣ всегда вызывало явленіе максимальной плотности и въ виду отсутствія обзора матеріала, имѣющагося по этому вопросу въ литературѣ, настоящая работа прежде всего даетъ историко-критическій разборъ причинъ, приводимыхъ въ объясненіе этой аномаліи.

Количественная связь между пониженіемъ температуры максимальной плотности и величиной ΔK въ настоящее время еще не установлена съ желательной точностью. Поэтому поставлено нѣсколько опытовъ опредѣленія пониженія t_m воды отъ давленія. Эти опыты дали удовлетворительные результаты для воды; но такъ какъ они требовали чрезвычайно много времени, то дальнѣйшее ихъ продолженіе съ водными растворами не представлялось цѣлесообразнымъ.

Настоящая работа является продолженіемъ экспериментовъ, предпринятыхъ въ 1905 г. нынѣ покойнымъ $\Theta. \Phi.$ Ротарскимъ при моемъ участіи и имѣвшихъ цѣлью опредѣлить измѣненіе t_m воды, насыщенной подъ давленіемъ газами. Эти опыты, невзирая на всѣ усилія, не привели къ сравнимымъ результатамъ, что и побудило $\Theta. \Phi.$ Ротарскаго отказаться отъ дальнѣйшихъ экспериментовъ въ этой области. Собраннымъ имъ литературнымъ матеріаломъ (главнымъ образомъ выписками изъ литературы XVII и XVIII вѣковъ) я отчасти воспользовался въ исторической части настоящей работы. Далѣе мною использованы многія цѣнныя указанія и литературныя справки изъ работы Г. Таммана: *Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen*, Hamburg und Leipzig 1907 и Г. Ландезена: *О тепловомъ расширеніи воды между 30° и 80°*, Юрьевъ 1902; *Изслѣдованія тепловаго расширенія водныхъ растворовъ*. Юрьевъ (Дерптъ), 1905. Отчасти приведенъ въ настоящей работѣ цыфровой матеріалъ изъ рукописной работы студ.

З. Козаржевскаго: Experimentelle Bestimmung der Abhängigkeit des specifischen Volumens einiger Salzlösungen verschiedener Konzentration von der Temperatur in der Nähe des Maximums der Dichtigkeit, любезно предоставленной мнѣ во временное пользование проф. Г. А. Ландезеномъ.

Не могу обойти молчаніемъ предупредительнаго отношенія извѣстнаго специалиста по вопросу объ опредѣленіи температуры максимальной плотности, нынѣ покойнаго доктора Л. К. Де-Коппэ, не только разрѣшившаго мнѣ работу въ данной области, но давшаго мнѣ возможность неоднократно пользоваться его авторитетными совѣтами.

Экспериментальная часть настоящей работы произведена въ лабораторіи физической химіи С.-Петербургскаго Политехническаго Института Императора Петра Великаго въ промежутокъ времени отъ 1907 по 1912 годъ. Извлеченія изъ добытаго экспериментальнаго матеріала отчасти уже были напечатаны въ Извѣстіяхъ С.-Петербургскаго Политехническаго Института: т. XI, стр. 625—662; т. XII, стр. 31—48 и т. XIV, стр. 193—242.

Пользуюсь случаемъ, чтобы выразить глубокую благодарность моему шефу, проф. В. А. Кистяковскому за многочисленные цѣнныя указанія и за предупредительное предоставленіе необходимыхъ для постановки опытовъ средствъ.

Долженъ также отмѣтить любезное содѣйствіе завѣдующаго механическими мастерскими Института проф. Н. Н. Саввина, оказавшаго мнѣ помощь совѣтомъ и дѣломъ при конструированіи цилиндра для опытовъ подъ увеличеннымъ давленіемъ, за что приношу ему искреннюю благодарность. Товарищей по Институту Л. А. Ротинянца, Д. Н. Монастырскаго, С. Ф. Жемчужнаго и В. А. Суходскаго, оказавшихъ мнѣ существенную помощь при моей работѣ, прошу принять горячую благодарность.

Считаю пріятнымъ долгомъ выразить благодарность Металлургическому Отдѣленію и Совѣту С.-Петербургскаго Политехническаго Института за предоставленіе средствъ для напечатанія этой монографіи.

А. Историческая часть.

І. Введеніе.

§ 1. *Исторія открытія аномальнаго расширенія воды.*

§ 2. *Аномаліи въ другихъ свойствахъ воды и водныхъ растворовъ вблизи температуры наибольшей плотности.*

§ 3. *Аномаліи расширенія у другихъ жидкостей.*

§ 1. Аномалія расширенія воды впервые открыта флорентинскими учеными; поставленные по этому вопросу опыты детально описаны въ Извѣстіяхъ¹⁾ Флорентинской Академіи въ 1666 году. Подробный рефератъ этихъ опытовъ появился на англійскомъ языкѣ въ декабрѣ 1670 года²⁾.

Для первыхъ опытовъ³⁾ служилъ хрустальный шаръ діаметромъ въ $1\frac{1}{2}$ локтя (bracchia=24 англ. дюйма) съ узкой шейкой, длиной въ $1\frac{1}{2}$ локтя. Дилатометръ, наполненный водой до $\frac{1}{6}$ шейки, погружался въ холодильную смѣсь изъ льда и соли; тотчасъ уровень воды немного повышался (вслѣдствіе уменьшенія объема сосуда, какъ правильно замѣтили флорентинцы⁴⁾), затѣмъ начиналъ медленно

¹⁾ Saggi di naturali esperienze fatte nell' Accademia del Cimento in Firenze (1666); я пользовался Неапольскимъ изданіемъ (1714 года), къ которому относятся всѣ мои цитаты.

²⁾ An Experiment, concerning the Progress of Artificial Congelation, and the remarkable Accidents, therein observed by the Florentin Philosophers, and publish't in their Saggi di naturali esperienze...; now English't for the further Tryal and Observation of the curious here. Phil. Trans., vol. V, стр. 2020—2023 (1670). Пагинація этого тома неправильная; при исправленіи пагинаціи указанная статья пришлась бы на стр. 2120—2123.

³⁾ Saggi, стр. 147.

⁴⁾ Saggi, стр. 153.

опускаться и при нѣкоторомъ дѣленіи останавливался короткое время на мѣстѣ. При дальнѣйшемъ охлажденіи уровень воды начиналъ повышаться, сначала медленно, затѣмъ столь быстро, что „за нимъ уже нельзя было поспѣвать глазомъ“; расширение послѣ этого шло менѣе интенсивно и наконецъ вода выступала черезъ верхній край шейки наружу.

Чтобы избѣжать выливанія, для слѣдующихъ опытовъ примѣнялся дилатометръ съ меньшимъ объемомъ шара и болѣе длинной шейкой; съ нимъ было произведено наблюдение „въ какое время и при какой температурѣ протекають отдѣльные фазисы“ явленія ¹⁾).

Въ холодильную смѣсь, которую „нельзя было приготовить всегда одной и той же температуры“ ²⁾, помѣщали рядомъ дилатометръ и дѣленный на 400° спиртовый термометръ и отмѣчали въ началѣ каждаго новаго фазиса положеніе уровня въ дилатометрѣ, показанія термометра и время. Въ нижеслѣдующей таблицѣ приведены опыты надъ ключевой водой ³⁾).

Фазисы расширенія.	I опытъ.		II опытъ.		III опытъ.	
	дилат.	терм.	дилат.	терм.	дилат.	терм.
Начальное положеніе . . .	142	139°	144	141 ¹ / ₂	143	141 ¹ / ₂
Подъемъ при погруженіи . .	143 ¹ / ₂	133	146 ¹ / ₂	118	145	125
Пониженіе до	120	69	119 ¹ / ₂	38	119 ¹ / ₂	51
Покой	120	49	119 ¹ / ₂	28	119 ¹ / ₂	44
Повышеніе	130	33	131	17	129 ¹ / ₂	38
Повышеніе при замерзаніи	166	33	170	17	169	38

Въ приведенныхъ трехъ опытахъ минимумъ объема воды приходится у дѣленія 119¹/₂ дилатометра; температуры ванны, отсчитанныя въ то время, когда вода занимала наименьшій

¹⁾ . . . „con quali gradi de fredezza e . . . in che tempi accadesse a' liquori ciascuna delle sopradette alterazioni . . .“ Saggi, стр. 154.

²⁾ Saggi, стр. 156.

³⁾ Saggi, стр. 156 и 157.

объемъ, довольно сильно расходились; онѣ равнялись 49°, 28°, 44° ¹⁾). Такое значительное расхожденіе температуръ не должно поражать, такъ какъ большой объемъ воды въ дилатометрѣ не прогрѣвался столь быстро, какъ сосудъ спиртового термометра и температура холодильной смѣси въ разныхъ ея частяхъ не была одинакова, несмотря на тщательное измельченіе льда и соли ²⁾).

Когда въ томъ же дилатометрѣ были изслѣдованы разные водные растворы, то въ нѣкоторыхъ случаяхъ ³⁾ (вытяжки изъ лепестковъ розы, апельсина, земляники, отваръ корицы, вода изъ растопленнаго снѣга) минимумъ объема приходился между дѣленіями 115 и 118¹/₂, т. е. близко совпадалъ съ данными для ключевой воды. Въ другихъ случаяхъ минимумъ объема соответствовалъ болѣе низкому дѣленію шейки дилатометра: вытяжка изъ миртовыхъ цвѣтковъ при 106°, красное вино „кіянти“ при 79¹/₂ ⁴⁾).

Относя явленіе аномальнаго расширенія всецѣло къ своеобразнымъ свойствамъ воды (а не дилатометра, какъ многіе позднѣйшіе физики) флорентійцы все жъ не подозрѣвали, что они открыли явленіе максимальной плотности воды и пониженіе ея температуры растворенными въ ней веществами.

Опыты Флорентинской Академіи надъ расширеніемъ воды, раздѣляя участь многихъ другихъ великихъ открытій, были забыты и аномалія расширенія воды была открыта вновь спустя 20 лѣтъ англійскимъ врачомъ Крономъ (Crowne). Занимаясь въ концѣ XVII вѣка изученіемъ явленія замер-

¹⁾ Въ настоящее время мы не располагаемъ данными для перечисленія показаній 400-градуснаго флорентинскаго термометра на современную шкалу; такія данныя извѣстны лишь для флорентинскаго 50-градуснаго термометра; ср. G. Libri, Ann. de chim. et phys. (1), 45, 354—361 (1830); F. Burckhardt, Die Geschichte des Thermometers und seine Gestaltung im XVII Jahrhundert, Basel, 1867, стр. 40—41.

²⁾ Saggi, стр. 156.

³⁾ Saggi, стр. 148—152.

⁴⁾ Saggi, стр. 148.

⁵⁾ Saggi, стр. 153.

занія воды, Кронъ ¹⁾ помѣстилъ однажды въ снѣгъ стеклянную колбу съ узкой шейкой, наполненную до середины шейки водой; высота воды въ сосудѣ была отмѣчена придѣланнымъ къ шейкѣ индексомъ. Вернувшись черезъ короткое время съ солью для холодильной смѣси, Кронъ замѣтилъ, что вода стояла выше индекса; первой его мыслью было, что индексъ передвинулся, скользя по шейкѣ сосуда, и онъ довелъ индексъ опять до уровня воды; но послѣ погруженія сосуда въ холодильную смѣсь, вода поднялась въ шейкѣ еще на 1,2 сант., оставаясь при этомъ жидкой. Кронъ доложилъ 27-го февр. 1684 г. Королевскому обществу объ этомъ опытѣ, показывающемъ, по его мнѣнію, съ очевидностью, что вода, подверженная вліянію холода, начинаетъ расширяться еще до замерзанія. Въ виду сдѣланнаго автору извѣстнымъ физикомъ Гукомъ (Hooke) замѣчанія, что наблюдавшееся расширение должно быть приписано сокращенію стекляннаго сосуда отъ холода, были поставлены новые опыты, при которыхъ вліяніе расширения стекла было совершенно исключено: охлажденную воду наливали въ сосудъ, долгое время находившійся въ холодильной смѣси; вода и въ этихъ условіяхъ поднималась въ шейкѣ. Когда подъемъ уровня достигъ 6 мм., сосудъ былъ вынутъ изъ холодильной смѣси и вода еще была совершенно жидкой ²⁾.

Не посчастливилось и этому второму открытію аномальнаго расширения воды; оно было совершенно забыто и явленіе максимальной плотности было открыто въ третій разъ въ 1772 году, по прошествіи почти цѣлаго столѣтія, знаменитымъ французскимъ физикомъ Делюкомъ (I. A. de Luc), изучившимъ это явленіе количественно.

Желая усовершенствовать термометры, Делюкъ изучалъ тепловое расширение различныхъ жидкостей, сравнивая ходъ дилатометра съ ходомъ ртутнаго термометра. Опредѣляя кажущееся расширение воды между 0° и 80° R.,

¹⁾ T. Birch. History of the Royal Society of London, т. IV, стр. 263—265 (1757).

²⁾ См. Th. Hope, Ann. de chim. 53, 277 (1805).

черезъ каждые 5°, онъ замѣтилъ ¹⁾ наименьшій объемъ воды при +5° R. Въстѣ съ тѣмъ онъ нашелъ, что при 0° и +10° R. вода занимаетъ одинаковый объемъ. Делюкъ не ввелъ поправки на расширение стекла.

По 3 даннымъ Делюка для кажущихся объемовъ воды Био ¹⁾ пользуясь линейнымъ коэффициентомъ расширения стекла 0,0876 (по опредѣленіямъ Лавуазье и Лапласа) вычисляетъ $t_m = 3,42^\circ\text{C}$. Экстрандъ (Ekstrand) ²⁾ находитъ, на основаніи 4 опытныхъ данныхъ Делюка, для температуры наибольшей плотности значеніе 3,60°C. Паукеръ (Paucker) ³⁾ вычислилъ коэффициенты интерполяціоннаго уравненія для теплового расширения воды изъ всѣхъ 17 наблюденій Делюка методомъ наименьшихъ квадратовъ и находитъ $t_m = 1,76^\circ\text{C} \mp 0,25^\circ\text{?}$ Ф. Д.].

Хотя наблюденія Делюка провѣрялись многими изслѣдователями и находили себѣ подтвержденіе, все жъ неоднократно высказывалось мнѣніе, что максимумъ плотности воды явленіе кажущееся, обязанное своимъ появленіемъ сокращенію стекла при охлажденіи, т. е. мнѣніе уже опровергнутое опытами Слира (Sleare) ³⁾ въ концѣ XVII вѣка.

Кромѣ того, была попытка приурочить это явленіе къ температурѣ замерзанія воды. Установивъ ⁴⁾, что расширение воды одинаково для равнаго числа градусовъ по обѣ стороны температуры наибольшей плотности, причемъ эта законѣрность остается въ силѣ и для переохлажденной воды, и что максимумъ плотности (неисправленный на расширение стекла) лежитъ при 5,83°C., Дальтонъ въ одной изъ слѣдующихъ работъ ⁵⁾ приходитъ къ совершенно неожиданному результату: вода имѣетъ наибольшую плотность при температурѣ замерзанія; выше и ниже этой температуры вода расширяется пропорціонально квадрату разности темпера-

¹⁾ Gehlers Physikalisches Wörterbuch I, 590—591, 601 (1825).

²⁾ Ib., 608—610.

³⁾ См. Th. Hope, Ann. de chim. 53, 277—278 (1805).

⁴⁾ Gilb. Ann. 14, 184—198; 293—296 (1803).

⁵⁾ I. Dalton, Gilb. Ann. 20, 392 (1805).

туръ (по шкалѣ Фаренгейта), считая отъ 32° F. Многочисленные опыты, произведенные съ дилатометрами изъ различныхъ матеріаловъ, дають, безъ поправки на расширение сосуда, t_m между $2,3^{\circ}$ C. и $-9,7^{\circ}$ C., т. е. величины значительно отличающіяся отъ 0° .

Совершенно непонятно, какъ при такихъ результатахъ авторъ можетъ настаивать на правильности своего закона, приписывая обнаружившіяся отклоненія ртутному термометру, который „не представляетъ достаточно точнаго мѣрила температуры“.

Послѣ Дальтона, насколько мнѣ извѣстно, уже не высказывалось сомнѣнія относительно существованія максимума плотности воды при температурѣ, лежащей немногимъ выше температуры замерзанія. Найденныя многочисленными авторами значенія для температуры максимальной плотности какъ чистой воды, такъ и водныхъ растворовъ приведены ниже, въ главѣ II.

§ 2. Послѣ установленія аномаліи тепловаго расширенія воды было поставлено много опытовъ съ цѣлью выяснитъ, не сопровождается ли она аномаліями въ другихъ физическихъ и химическихъ свойствахъ.

Добытые результаты мы разсмотримъ вкратцѣ и подвергнемъ ихъ критикѣ.

а) Преломленіе свѣта.

Въ виду тѣсной связи между плотностью и показателемъ преломленія аргюгі слѣдовало бы ожидать аномальнаго хода показателя преломленія около 4° .

Дѣйствительно около этой температуры температурный коэффициентъ показателя преломленія претерпѣваетъ значительное измѣненіе (проходитъ черезъ максимумъ)¹⁾; максимумъ показателя преломленія наступаетъ значительно ниже, по Пульфриху²⁾ около $-1,5^{\circ}$.

¹⁾ Ср. О. Хвольсонъ, Физика, т. II, стр. 262—263 (1898).

²⁾ C. Pulfrich, Wied. Ann. 34, 332 (1888); ZS. physik. Ch. 4, 567 (1889).

б) Внутреннее треніе.

По изслѣдованію Пахера¹⁾ въ температурномъ коэффициентѣ внутренняго тренія воды наступаютъ неправильности между 3° и 5° . Отдѣльныя серіи наблюденій автора согласуются между собой лишь весьма неудовлетворительно; наблюдаемый минимумъ (въ трехъ серіяхъ наблюденій при 5° ; $4,76^{\circ}$; $4,1^{\circ}$) и максимумъ ($4,35^{\circ}$; $4,45^{\circ}$; $3,55^{\circ}$) едва ли могутъ считаться точно установленными, и поэтому приведеніе указанной аномаліи въ связь съ аномаліей расширенія воды мы считали бы преждевременнымъ.

в) Электропроводность.

При изслѣдованіи электропроводности водныхъ растворовъ солей Луссана²⁾ находятъ, что температурная зависимость электропроводности не можетъ быть выражена уравненіемъ второй степени, такъ какъ кривая обладаетъ поворотной точкой около температуры наибольшей плотности. Этотъ выводъ подтвержденъ Гнесотто³⁾, изслѣдовавшимъ электропроводность 0,5% воднаго раствора масляной кислоты между 0° и $+7^{\circ}$. Дегюнь⁴⁾ оспариваетъ, на основаніи собственныхъ опытовъ, правильность выводовъ Луссана. При примѣненіи перемѣшиванія отклоненія отъ кривой получились у него значительно меньше (до 40 разъ) и лежатъ уже въ предѣлахъ ошибокъ опыта. Быть можетъ и существуютъ малыя неправильности въ температурномъ коэффициентѣ электропроводности водныхъ растворовъ при 4° ; у чистой воды, по весьма тщательнымъ опытамъ Кольрауша и Гейдвейллера⁵⁾ нѣтъ аномаліи электропроводности, ни при 4° , ни при 0° , и предложенный Луссанной „легкій и точный“ способъ опредѣленія t_m водныхъ растворовъ по аномаліи

¹⁾ G. Pacher, Il nuov. Cim. (4), 10, 435—443 (1899).

²⁾ S. Lussana, Il nuov. Cim. (3), 36, 41—44 (1894).

³⁾ T. Gnesotto, Atti di R. Istituto Veneto 59 II, 987—1006 (1900).

⁴⁾ C. Désguisne, W. A. 52, 604—606 (1894).

⁵⁾ F. Kohlrausch und A. Heydweiller, ZS. physik. Ch. 14, 317—330 (1894).

электропроводности, даже если таковая и существует, приходится считать лишеннымъ реальной почвы.

d) *Скорость реакции.*

Квартароли ¹⁾ нашелъ при опредѣленіи скорости обмыливанія метиловаго и этиловаго эфира уксусной кислоты разбавленнымъ растворомъ ѣдкаго натра нѣкоторыя неправильности въ ходѣ температурнаго коэффициента константы скорости около 4°. При болѣе внимательномъ разсмотрѣніи данныхъ авторомъ таблицъ обнаруживается, что выводы Квартароли едва ли достаточно обоснованы, такъ какъ вычисленное имъ для каждаго градуса между 0° и 20° по интерполяционной формулѣ $\lg k = a + bt$ (на основаніи данныхъ эксперимента при 10° и 20°), „теоретическое“ значеніе константы въ большинствѣ случаевъ отличается при температурахъ около 4° отъ средняго значенія его опытныхъ данныхъ при тѣхъ же температурахъ не болѣе, чѣмъ таковое же въ интервалѣ между 25° и 7°, гдѣ, по оцѣнкѣ автора, совпаденіе опытныхъ и теоретическихъ данныхъ хорошее. Только при обмыливаніи 0,03 норм. метилуксуснаго эфира замѣчаются (стр. 509 его работы) отъ 8° до 0° значительныя отклоненія, которыя однако слишкомъ неправильны, чтобы опредѣлить по нимъ температуру, при которой эта неправильность достигаетъ максимума.

e) *Эффектъ Пулье.*

Въ 1822 году Пулье (Pouillet) нашелъ, что при смачиваніи мелкодробленныхъ веществъ водой выдѣляется нѣкоторое количество тепла. Болѣе полными изслѣдованіями многихъ авторовъ установлено, что не только вода и водные растворы, но и многія органическія вещества даютъ значительный тепловой эффектъ при смачиваніи порошковъ ²⁾. Однако вода

¹⁾ A. Quartaroli, Gazz. chim. ital. 34, I, 505—516 (1904).

²⁾ Перечень литературы: G. Schwalbe, Ann. d. Phys. (4) 16, 32—45 (1905).

отличается тѣмъ, что ниже 4° даетъ *охлажденіе*, выше 4° какъ всѣ другія жидкости—нагрѣваніе (опыты Юнгка и Швальбе), что вполне согласуется съ формулой Томсона

$$dt = -\frac{T\alpha}{E c_p \rho} dp.$$

f) *Теплота сжатія*, согласно приведенной выше формулѣ I. Томсона, мѣняетъ свой знакъ при температурѣ наибольшей плотности. Для малыхъ давленій формула оказалась справедливой; Джуль ¹⁾, примѣняя давленіе до 24 атм., наблюдалъ нагрѣваніе при температурахъ выше 4° и охлажденіе при температурѣ ниже 4°. При большихъ давленіяхъ до сихъ поръ не установлены температуры, при которыхъ термическій эффектъ мѣняетъ свой знакъ; Галопень ²⁾ напр. не получаетъ совсѣмъ охлажденія при внезапномъ сжиманіи воды въ интервалѣ отъ 0° до 10°. Маршалъ, Смисъ и Омондъ ³⁾ наблюдали охлажденіе лишь въ одномъ изъ своихъ опытовъ, именно при давленіи въ 152,3 kg; при большихъ давленіяхъ наблюдалось лишь нагрѣваніе. Наконецъ Рогойскій и Тамманъ ⁴⁾ даже при адиабатическомъ сжатіи разведенныхъ растворовъ не наблюдали при 0° охлажденія, хотя таковое, согласно ихъ же вычислениямъ, должно было наблюдаться.

Помимо трудности уловить незначительное охлажденіе небольшой массы воды, заключенной въ массивный металлическій и, стало быть, легко проводящій тепло сосудъ, это кажущееся несхожденіе теоріи съ опытомъ можетъ быть обусловлено еще двумя причинами: во-первыхъ, при сильномъ сжатіи температура наибольшей плотности можетъ оказаться

¹⁾ J. Joule, Phil. Mag. (4) 15, 17 (1858); A. Wüllner, Experimentalphysik, V изд., т. II, стр. 599 (1896).

²⁾ P. Galopin, C. R. 114, 1525—1528 (1892).

³⁾ D. Marshall, C. Smith and R. Omond, Proc. Roy. Soc. Edinb., 11, 809 (1882).

⁴⁾ K. Rogóyski und G. Tammann, ZS. physik. Ch., 20, 1—18 (1896).

ниже 0° (предѣла опытной температуры всѣхъ упомянутыхъ изслѣдователей), а если давленіе окажется больше того, при которомъ $t_m = 0^\circ$, произойдетъ нагрѣваніе, могущее совершенно свести на нѣтъ первоначальное охлажденіе; во-вторыхъ, стѣнки сосуда при внезапномъ сжатіи нѣсколько сокращаясь выдѣляютъ теплоту. Быть-можетъ, въ будущемъ удастся болѣе удовлетворительно, чѣмъ теперь, учитывать и компенсировать эти погрѣбности; тогда этотъ способъ нагрѣванія могъ бы найти приложение для опредѣленія t_m воды и водныхъ растворовъ подъ давленіемъ.

g) *Теплоемкость* воды по опредѣленіямъ Пфаундлера и Платтера ¹⁾ имѣетъ максимальное значеніе при 7° ; по опредѣленіямъ Героза ²⁾ максимумъ лежитъ ниже, при $4,4^\circ$. Въ настоящее время можно считать установленнымъ ошибочность этихъ указаній: теплоемкость воды по изслѣдованіямъ Роуланда, Дитерици, Бартоли и Страціати, Людина ³⁾ проходитъ не черезъ максимумъ, но наоборотъ—черезъ минимумъ, лежащій между -20° и $+30^\circ$.

h) *Поверхностное натяженіе.*

Канторъ ⁴⁾ теоретически связалъ поверхностное натяженіе съ плотностью и вывелъ формулу

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dT} = \frac{\gamma}{3} \gamma,$$

гдѣ γ коэффициентъ кубическаго расширенія.

Это уравненіе показываетъ, что у воды поверхностное натяженіе должно расти съ 0° до 4° , а выше 4° непрерывно падать. На связь между поверхностнымъ натяженіемъ и плотно-

¹⁾ L. Pfaundler und H. Platter, Pogg. Ann. 140, 574—587; 141, 537—551 (1870).

²⁾ G. Gerosa, Beibl. 6, 222 (1882).

³⁾ A. Winkelmann, Handbuch d. Physik, II Aufl., B. III, 170—175 (1906).

⁴⁾ M. Cantor, W. A. 47, 422 (1892).

стью указывали еще раньше Лапласъ ¹⁾ и Пуассонъ ²⁾; однако ни одному изслѣдователю не удалось наблюдать прохожденіе поверхностнаго натяженія черезъ максимумъ; зато имѣется рядъ указаній на прохожденіе температурнаго коэффициента поверхностнаго натяженія черезъ максимумъ ³⁾. Эти указанія при тщательной провѣркѣ оказались ошибочными ⁴⁾, и въ настоящее время можно считать окончательно установленнымъ, что ни первая, ни вторая производная отъ поверхностнаго натяженія по температурѣ не равна 0 при t_m .

i) *Коэффициентъ сжимаемости*, по опытамъ Грасси ⁵⁾ имѣетъ для воды максимальное значеніе при $-1,5^\circ$; наблюденіе Грасси не было однако подтверждено позднѣйшими изслѣдователями, показавшими единогласно, что между 0° и 100° нѣтъ максимума въ коэффициентѣ сжимаемости, но напротивъ наблюдается минимумъ, лежащій по Пагліани и Вицентини ⁶⁾ при 63° , по Тэту ⁷⁾ при очень малыхъ давленіяхъ при 60° , при большихъ же ниже, при 45° — 30° , по Амага ⁸⁾ около 50° .

к) *Осмотическое давленіе* слабыхъ (до 0,3 норм.) растворовъ тростниковаго сахара по опредѣленіямъ Морзъ ⁹⁾ съ сотрудниками (въ ячейкахъ Пфѣффера) при 4° — 5° нѣсколько ниже, чѣмъ при 0° и 10° ; насколько реальна эта аномалія покажутъ общанія авторами новыя опредѣленія при 5° .

¹⁾ Oeuvres complètes de Laplace, t. IV, p. 457. Paris 1880.

²⁾ S. D. Poisson, Nouvelle théorie de l'action capillaire, Paris 1831, p. 106—107.

³⁾ C. Brunner, Pogg. Ann. 70, 518 (1847); C. Wolf, Ann. de chim., et phys. (3), 49, 260—261 (1857); G. Vicentini, см. рефератъ въ ZS, physik. Ch. 44, 636 (1903).

⁴⁾ M. Frankenheim, Pogg. Ann. 72, 196 (1847); P. Volkmann, W. A. 56, 483 (1895); V. Monti, Nuov. Cim. (4), 5, 5—27; 186—203 (1897).

⁵⁾ Grassi, Ann. de chimie (3), 31, 453 (1851).

⁶⁾ См. Fortschr. d. Physik 40, 90—91 (1884).

⁷⁾ G. P. Tait, Report on some of the physical properties of water, London 1889, стр. 37.

⁸⁾ E. H. Amagat, Ann. de chim. et phys. (6) 29, 550 (1893).

⁹⁾ H. N. Morse, J. C. W. Frazer and P. B. Dunbar. Amer. Chem. J. 38, 207 (1907); сводка въ 41, 274 (1909).

§ 3. Аномалии расширения, аналогичные наблюдаемой на воде, встречаются чрезвычайно редко. Ставя в некоторую причинную связь явление максимума плотности с расширением воды при кристаллизации, многие авторы исследовали термическое расширение других веществ, расширяющихся при отверждении; однако максимум плотности найден лишь у одного из таких веществ, у *висмута*. Людекинг¹⁾ нашел, что температура наибольшей плотности висмута лежит при 270°, и что при охлаждении до застывания (260°) столб жидкого висмута подымается лишь на 1/2 дѣления дилатометра (приблизительно на 0,05% общего объема металла). Вицентини²⁾, однако, не нашел аномалии расширения у висмута, и существование максимума плотности приходится считать еще спорным. Болѣе вѣроятен максимум плотности у жидкого *гелія*, открытый в 1911 году Камерлинг-ннесом³⁾, и лежащій по его графическимъ вычислениямъ около 2,2° абсол. (т. е.—270,9°). Камерлинг-Оннесъ опредѣлилъ слѣдующія плотности для жидкого гелія:

d	0,1211	0,1279	0,1393	0,1463	0,1465	0,1457
T_{abs}	4,33	3,98	3,26	2,40	2,34	1,49

По этимъ даннымъ мною вычислена, по методу наименьшихъ квадратовъ, температура наибольшей плотности жидкого гелія, и найдена равной $2,05^\circ \pm 0,03^\circ$ абсолютной шкалы; способъ вычисления ближе разсмотрѣн мною ниже (см. § 10).

Уже издавна⁴⁾ указывалось, что по аномалии расширения аналогомъ воды является сѣра; правда, у сѣры въ *vt*-диаграммѣ нѣтъ минимума, наблюдается лишь минимумъ первой производной (коэффициента расширения), но это различіе можно разсматривать лишь какъ количественное, не затрагивающее явления по существу: если бы иррегулярное измѣне-

¹⁾ C. Lüdeking, W. A. 34, 21—24 (1888).

²⁾ Ср. реф. въ ZS. physik. Ch. 6, 591 (1890).

³⁾ H. Kamerlingh-Onnes, Further experiments with liquid helium. Proc. R. Acad. Amsterdam, 13, 1093—1113 (1911).

⁴⁾ Ann. de chim. et phys. (2) 70, 79—80 (1839).

объема сѣры около 160° было бы численно нѣсколько больше, то и объемъ прошелъ бы черезъ минимумъ. Поэтому позволительно предположить, что въ основѣ аномалии расширения воды и сѣры лежатъ одиѣ и тѣ же физическія причины.

Первое количественное исследование по аномалии расширения сѣры принадлежит Деэре¹⁾. Болѣе детальное исследование принадлежит Муатессье²⁾; нашедшему минимуму коэффициента расширения между 160° и 180°. Смитъ³⁾ съ сотрудниками путемъ тщательнаго дилатометрическаго исследования опредѣлили температуру минимума расширения въ 160°; эта температура повышается отъ прибавленія трифениль-метана (отъ 1° на 2,8°). На основаніи этого и другихъ наблюденій авторы заключаютъ, что сѣра существуетъ въ двухъ жидкихъ модификаціяхъ, смѣшивающихся лишь частично; выше 160° преобладаетъ S_1 (желтая, легкотекучая), ниже 160° S_2 (бурая, очень вязкая).

Въ главѣ III я сопоставлю аргументы, говорящія въ пользу того, что аномалия расширения воды также является слѣдствіемъ нѣкотораго молекулярнаго превращенія въ жидкой водѣ.

II. Обзоръ литературы по температурѣ максимальной плотности воды и водныхъ растворовъ.

§ 4. *Опредѣленія температуры наибольшей плотности воды при атмосферномъ давленіи и методы ея измѣренія.*

§ 5. *Опредѣленія температуры наибольшей плотности водныхъ растворовъ и воды, находящейся подъ давленіемъ.*

Первыя количественныя опредѣленія температуры максимальной плотности (t_m) произведены Делюкомъ¹⁾, дилатоме-

¹⁾ C. Despretz, C. R. I, 590 (1838).

²⁾ W. Ostwald, Allgem. Chemie II, 2a, 464 (1896—1902).

³⁾ A. Smith, W. Holmes und E. Hall, ZS. physik. Ch. 52, 615 (1905).

⁴⁾ См. выше, стр. 8.

трическимъ способомъ; искомая температура опредѣлена въ $+5^{\circ}\text{R}$, безъ поправки на расширение стекла.

Эта поправка упущена также и въ опредѣленіяхъ Далтона ¹⁾, нашедшаго въ дилатометрахъ изъ разнаго матеріала значенія t_m между $2,2^{\circ}$ и $9,7^{\circ}\text{C}$.

Благденъ и Гильпинъ ²⁾ выводятъ изъ пикнометрическихъ опытовъ $t_m = 3,9^{\circ}$, принимая для линейнаго расширения стекла опредѣленный P_{ua} коэффициентъ 0,000776. Средняя ошибка опытовъ Благдена и Гильпина, согласно произведенному Гэллстремомъ перечисленію ихъ данныхъ, очень мала, и эти опыты являются лучшими для своего времени.

Лефевр-Жино ³⁾ нашель (1795) гидростатическимъ взвѣшиваніемъ металлическаго цилиндра $t_m = 4,44^{\circ}$; поправка на расширение металла принята имъ во вниманіе.

Румфордъ ⁴⁾ нашель, что при незначительномъ нагрѣваніи охлажденной до 0° воды въ нижнихъ слояхъ устанавливается постоянная температура, не превышавшая въ его опытахъ $39,8^{\circ}\text{F} = 4,37^{\circ}\text{C}$.

Гонъ ⁵⁾ пользовался при опредѣленіи t_m по скорости охлаждения и нагрѣванія двумя термометрами; шарикъ одного былъ погруженъ въ верхнюю, шарикъ другого въ нижнюю часть наполненнаго водою сосуда. При охлажденіи и нагрѣваніи воды (помѣщеніемъ обернутаго бумагой сосуда въ стаканъ съ охлаждающей смѣсью или теплой водою) оказалось, что верхній термометръ указывалъ значительно скорѣе измѣненіе температуры, чѣмъ нижній. Погруженный въ нижнюю часть сосуда термометръ показывалъ въ теченіе продолжительнаго времени постоянную температуру, вслѣдствіе накопленія болѣе плотнаго слоя воды на днѣ сосуда ⁶⁾; эта

¹⁾ См. выше, стр. 9.

²⁾ Gehlers physik. Wörterbuch, I, 602 (1825).

³⁾ Gehlers physik. Wörterbuch I, 602 (1825).

⁴⁾ B. Graf Rumford, Gilb. Ann. 20, 369—384 (1805).

⁵⁾ Th. Hope, Ann. de Chimie, 53, 272—306 (1805).

⁶⁾ Ib., стр. 286: „Les indications des thermomètres annoncent que lorsque la chaleur agit... sur une colonne d'eau à la température de

постоянная температура была выше въ опытахъ охлажденія, чѣмъ въ опытахъ нагрѣванія и лежала между 38°F и 40°F , т. е. между $+3,3^{\circ}$ и $+4,4^{\circ}\text{C}$.

Траллесъ ¹⁾ находитъ по методу Гопа $39,83^{\circ}\text{F} = 4,35^{\circ}\text{C}$, принимая за температуру максимальной плотности ту температуру, при которой въ его опытахъ охлажденія совпадали показанія верхняго и нижняго термометра.

Гэллстремъ посвятилъ многіе годы опредѣленію t_m воды, и принялъ рядъ предосторожностей для точнаго учета поправокъ (опредѣлилъ коэффициентъ расширения стекла, калибровалъ термометры и проч.). Гидростатическимъ взвѣшиваніемъ стекляннаго шара въ водѣ при разныхъ температурахъ t_m опредѣляется сначала ²⁾ въ $4,35^{\circ}$; позже тѣмъ же способомъ Гэллстремъ находитъ ³⁾ $4,108^{\circ} \pm 0,238$ и, наконецъ, вычисляя коэффициенты кубическаго уравненія расширения методомъ наименьшихъ квадратовъ ⁴⁾, $4,031^{\circ} \pm 0,134$. По методу Гопа охлажденія и нагрѣванія съ 2 термометрами Гэллстремъ получаетъ ⁵⁾ $t_m = 4,004^{\circ}$, какъ среднее изъ данныхъ полученныхъ въ опытахъ охлажденія и въ опытахъ нагрѣванія; этому методу авторъ приписываетъ малую чувствительность ⁶⁾ и сомнѣвается въ его точности ⁷⁾, такъ какъ результаты расходятся съ полученнымъ имъ по методу гидростатическаго взвѣшиванія значенія для t_m ; однако слѣдуетъ

zéro, les portions les plus chaudes du fluide descendent d'abord vers le fond du vaisseau, ce qui ne peut avoir lieu que par l'augmentation de densité de la liqueur qui, dans ce cas, est contractée par la chaleur“.

¹⁾ Tralles, Gilb. Ann. 27, 259—260 (1807).

²⁾ G. Hällström, Gilb. Ann. 20, 384 (1805).

³⁾ Pogg. Ann. 1, 167 (1824).

⁴⁾ Pogg. Ann. 34, 229 (1835).

⁵⁾ Pogg. Ann. 9, 530—546 (1827).

⁶⁾ Pogg. Ann. 1, 134 (1824): „Die Veränderungen der Dichte des Wassers sind in der Nähe des Maximums so klein ..., dass es an der zum Sinken und Steigen des Wassers hinreichenden Kraft durchaus gänzlich fehlt“...

⁷⁾ Pogg. Ann. 9, 543 (1827): „zugleich ist es auch hieraus entschieden, dass das hier angewandte Verfahren keine so sichere Bestimmung liefert, wie die Methode der Wägung“.

указать, что внушающее Гэллстрему сомнѣніе число $4,004^\circ$ очень близко подходит къ найденному значительно позже Де-Коппэ ($4,005^\circ$ по ртутному термометру изъ verre dur = $= 3,982^\circ$ по водородной шкалѣ) и призванному однимъ изъ лучшихъ современныхъ опредѣленій. Наиболѣе вѣроятнымъ значеніемъ Гэллстремъ считаетъ $3,90^\circ \pm 0,04^\circ$ ¹⁾, полученное комбинаціей его собственныхъ работъ съ результатами опытовъ Штампфера и Мунке (см. ниже, стр. 21).

Беллани²⁾ нашелъ t_m воды, независимо отъ того, содержится она въ воздухѣ или нѣтъ, при $39,5^\circ\text{F} = 4,16^\circ\text{C}$. Способъ опредѣленія t_m остался неизвѣстнымъ, такъ какъ оригиналь t_m не былъ доступенъ.

Бишофъ³⁾ взвѣшивалъ полный стеклянный цилиндръ въ водѣ при разныхъ температурахъ, между 0 и 80°R ; t_m воды найдена при $3,25^\circ\text{R} = 4,06^\circ\text{C}$. Перечисленіе чиселъ Бишофа дало t_m нѣсколько иное значеніе $t_m = 3,92^\circ$.

Шарль (Charles)⁴⁾ нашелъ ареометрическимъ способомъ, безъ поправки на расширеніе стекла, $t_m = 4,75^\circ\text{R}$; при введеніи поправки на расширеніе стекла получается $4,0^\circ - 3,9^\circ\text{C}$ ⁵⁾.

Симъ (Sym)⁶⁾ dilatометрически нашелъ $t_m = 4,45^\circ$; чтобы избѣжать поправки на расширеніе стекла, онъ мѣрилъ измѣненіе объема слоя воды, заключеннаго между двумя концентрическими стеклянными трубками; такой способъ компенсаціи расширенія стекла, очевидно, не достигаетъ цѣли.

Экстрандъ⁷⁾ находитъ по скорости охлажденія и нагрѣванія рядъ значеній t_m между $3,6^\circ$ и $3,9^\circ\text{C}$.

Крейтонъ (Crichton)⁸⁾ нашелъ $t_m = 5,72^\circ$; способъ опре-

¹⁾ Pogg. Ann. 34, 245 (1835).

²⁾ Gehlers physik. Wörterbuch, I, 603 (1825).

³⁾ Gilb. Ann. 35, 321 (1810).

⁴⁾ Gehlers physikaliches Wörterbuch I, 1, 593—594 (1825).

⁵⁾ G. Hällström, Pogg. Ann. 1, 148 (1824).

⁶⁾ Gehlers physikal. Wörterbuch, I, 604 (1825).

⁷⁾ Цитируется у А. Hällström, Pogg. Ann. 1, 134 (1824).

⁸⁾ Gehlers physikal. Wörterbuch, I, 602 (1825).

дѣленія t_m остался неизвѣстнымъ, такъ какъ оригиналь t_m не былъ доступенъ.

Мунке¹⁾ считаетъ методъ гидростатическаго взвѣшиванія мало пригоднымъ для опредѣленія t_m ²⁾ и пользуется въ своихъ опытахъ большими dilatометрами—діаметръ сосуда $1\frac{3}{4}$ — $1\frac{1}{4}$ дм., длина стержня 11 дм.—расширеніе стекла которыхъ опредѣлено ртутью и найдено равнымъ 0,0002654. Съ водою произведено 47 опытовъ; t_m найдена непосредственно между $3,5^\circ$ и 4°C , по кубическому интерполяціонному уравненію при $3,78^\circ$; выше t_m вода повидимому расширяется больше, чѣмъ ниже этой температуры³⁾. Гэллстремъ показалъ⁴⁾, что отдѣльныя серіи опытовъ Мунке показываютъ довольно значительное расхожденіе, и, въ зависимости отъ выбора опытовъ для вычисленія коэффициентовъ интерполяціоннаго уравненія, вычисляемая t_m колеблется между $1,98^\circ$ и $3,97^\circ$.

Штампферъ⁵⁾ опредѣлялъ тепловое расширеніе воды гидростатическимъ взвѣшиваніемъ латуннаго цилиндра; онъ вычисляетъ изъ нѣсколькихъ рядовъ наблюденій $t_m = 3,75^\circ \pm 0,05^\circ$; вычисленія произведены по квадратной формулѣ: $g = a + bt + ct^2$, безъ приложенія метода наименьшихъ квадратовъ. Гэллстремъ⁶⁾ составилъ, на основаніи опытовъ Штампфера, кубическое уравненіе расширенія, пользуясь для вычисленія коэффициентовъ методомъ наименьшихъ квадратовъ, и находитъ $t_m = 3,755^\circ \pm 0,073^\circ$; если же исключить всѣ наблюденія выше 25° , то получается $t_m = 3,790^\circ \pm 0,140^\circ$

¹⁾ G. H. Munkke, Mém. prés. a l'Acad. de St. Pétersbourg, 1, 249—413 (1831).

²⁾ Ib., стр. 251: "...die veränderliche Temperatur des angewandten Wassers während der Dauer der Wägungen selbst und die ungleiche Dichtigkeit der verschiedenen horizontalen Schichten dieser Flüssigkeit in dem gebrauchten Gefässe..."

³⁾ Ib., стр. 290: "...es scheint uns bei den Versuchen, als wenn die Ausdehnungen über diesem Punkt [sc. t_m] schneller zunähmen, als unter demselben."

⁴⁾ Pogg. Ann. 34, 232—240 (1835).

⁵⁾ S. Stampfer, Pogg. Ann. 21, 75—119 (1831).

⁶⁾ Pogg. Ann. 34, 242—245 (1835).

Депрэ¹⁾ произвелъ рядъ опредѣленій t_m дилатометрическимъ способомъ и способомъ Гопа и Румфорда. Тщательность и точность его дилатометрическихъ опредѣленій признается даже еще и въ настоящее время образцовой²⁾.

При дилатометрическихъ опытахъ въ большой сосудъ съ водой были погружены 4 ртутныхъ термометра и 4 тщательно калиброванныхъ ртутью дилатометра, емкостью въ 1,5—5 куб. сант. Расширеніе стекла дилатометровъ опредѣлено косвеннымъ путемъ, по кажущемуся расширенію ртути въ дилатометръ и абсолютному расширенію ртути; между 0° и +28° коэффициентъ расширенія стекла найденъ равнымъ 0,0000255. Положеніе нулевой точки термометровъ проверено до и послѣ каждаго опыта.

Для вычисленія по даннымъ опыта температуры наибольшей плотности примѣнялся графическій методъ. По оси абсциссъ откладывались температуры, по оси ординатъ соответствующіе имъ кажущіеся объемы; полученныя точки соединены плавной кривой (параболой). Въ этой же діаграммѣ проводятъ прямую расширенія дилатометра и параллельно ея касательную къ кривой кажущихся объемовъ; абсцисса точки касанія даетъ искомую температуру максимальной плотности. Довольно трудно опредѣлить графически точку касанія съ достаточной точностью; поэтому авторъ проводитъ параллельно касательной рядъ хордъ и соединяетъ середины этихъ хордъ прямой; пересѣченіе этой прямой съ кривой кажущагося расширенія воды и есть искома точка касанія. Восемнадцать серій опытовъ дали въ среднемъ $t_m = 4,007^\circ \pm 0,02^\circ$; крайнія значенія отдѣльныхъ опредѣленій заключены между предѣлами 3,95° и 4,04°.

Но въ виду того, что всякій графическій способъ нѣсколько субъективенъ, Депрэ въ одной изъ послѣдующихъ работъ³⁾ вычисляетъ интерполяціонныя уравненія вида

¹⁾ C. Despretz, Ann. de chim. et phys. 70, 1—48 (1839).

²⁾ См. Г. Ландезенъ, О тепловомъ расширеніи воды между 30° и 80°, Юрьевъ 1902 (Труды Общ. Естествоиспытателей XI), стр. 13.

³⁾ Ann. de chim. et phys. 73, 296—310 (1840).

$v = ax^3 + bx^2 - cx - d$ для 11 серій опытовъ. Несмотря на то, что вычисленіе не произведено по методу наименьшихъ квадратовъ, а на основаніи 4 опредѣленій между 1,4° и 7,5°, получено все же хорошее согласіе между всеми интерполяціонными уравненіями, максимумъ плотности въ среднемъ найденъ при $4,004^\circ \pm 0,02^\circ$.

Депрэ¹⁾ опредѣлилъ еще t_m воды способомъ Румфордъ-Гопа, нѣсколько имъ видоизмѣненнымъ, и часто называемымъ нынѣ, по способу размѣщенія термометровъ въ сосудѣ въ опытахъ Депрэ, „способомъ горизонтальныхъ термометровъ“.

Для опытовъ служилъ фаянсовый сосудъ, діаметромъ въ 16 сант. и вышиной въ 27 сант.; въ него горизонтально были вставлены въ одной вертикальной плоскости 4 термометра, по 2 съ каждой стороны сосуда. Шарикъ нижняго термометра отстоялъ отъ дна на 5,4 сант., втораго на 10,8, третьяго на 16,2 и четвертаго на 21,6 сант.

Фаянсовый сосудъ былъ подвѣшенъ на питкахъ или, въ нѣкоторыхъ опытахъ, установленъ на ножкахъ изъ сухого дерева. Охлажденіе (и нагрѣваніе производились на открытомъ воздухѣ, охлаждающій воздухъ имѣлъ температуру —3,4° до —2,8°; при нагрѣваніи воздухъ имѣлъ температуру +16,2° до +19,2°.

Показанія термометра отсчитывались каждую минуту въ опытахъ съ нагрѣваніемъ и каждыя 2 минуты въ опытахъ охлаждения. Полученныя данныя занесены въ координатную систему: абсциссы—время, ординаты—температуры. Каждая кривая даетъ, такимъ образомъ, кривую нагрѣванія или охлаждения одного термометра; для 4 термометровъ получается 4 кривыхъ нагрѣванія и 4 кривыхъ охлаждения. Побѣгъ (renversement) кривыхъ далъ Депрэ поводъ предполагать, что все кривыя пересѣкаются въ одной точкѣ, при температурѣ максимальной плотности. Но въ виду того, что было получено большое количество точекъ пересѣченія,

¹⁾ Ann. de chim. et phys. 70, 25—45 (1839).

авторъ пользуется особыми способами опредѣленія t_m . Онъ беретъ:

1) среднее изъ температуръ, при которыхъ кривыя рѣзко мѣняются свое направленіе;

2) среднее изъ точекъ пересѣченія кривыхъ между собою;

3) среднее изъ точекъ пересѣченія кривыхъ съ средней кривой;

4) общее среднее изъ 1)–3).

Были введены всѣ поправки на показанія термометровъ и найдены въ 4 серияхъ слѣдующія t_m :

при нагреваніи $3,998^\circ$, при охлажденіи $4,002^\circ$

$$\frac{3,948^\circ}{3,973^\circ} \qquad \frac{3,989^\circ}{3,995^\circ}$$

Сейчасъ нельзя съ увѣренностью сказать, какимъ принципомъ руководствовался Дебрэ при опредѣленіи температуръ „при которыхъ кривыя рѣзко мѣняются направленіе“. Кромѣ того кривыя пересѣкаются по нѣскольку разъ, чего не наблюдалась въ послѣдующихъ тщательныхъ опытахъ другихъ авторовъ. Поэтому не удивительно, что при вторичномъ вычисленіи t_m воды по опубликованнымъ Дебрэ даннымъ, Де-Коппэ ¹⁾ получалъ нѣсколько (на $0,02^\circ - 0,05^\circ$) отличающіяся значенія для t_m .

Пьерръ ²⁾ опредѣлилъ тепловое расширеніе воды между $-13,14^\circ$ и $+100^\circ$ дилатометрическимъ способомъ. Попытки удовлетворительно передать результаты опытовъ кубической формулой не удалось автору. Изъ наблюденій Пьера между 1° и 7° Франкенгеймъ ³⁾ вычисляетъ $t_m = 3,86^\circ$.

Карстенъ ⁴⁾ опредѣлилъ t_m воды по скорости охлажденія и нагреванія и нашелъ $t_m = 3,95^\circ$ С.

¹⁾ Bull. Soc. Vaud. sc. nat. (3), 29, 1–38 (1893).

²⁾ J. Pierre, Ann. de chim. et phys. (3), 15, 325–408 (1845).

³⁾ M. Frankenheim, Pogg. Ann. 86, 462 (1852).

⁴⁾ G. Karsten, Archiv für Mineralogie, Geognosie, Bergbau und Hüttenkunde 20, 3–256 (1846).

Въ небольшую стеклянную колбу было налито только 120 гр. воды, въ центрѣ сосуда находился термометръ, охлажденіе велось въ холодильной смѣси, нагреваніе же производилось воздухомъ. Во всѣхъ опытахъ замѣчалось сильное замедленіе или полная остановка въ ходѣ температуры вблизи t_m , причемъ остановка наблюдалась въ опытахъ охлажденія при температурахъ, лежавшихъ ниже t_m , а въ опытахъ нагреванія при температурахъ выше t_m .

Коппэ ¹⁾ опредѣлилъ дилатометрическимъ способомъ весьма тщательно тепловое расширеніе воды между 0 и $101,3^\circ$. Дилатометры калиброваны, коэффициентъ кубическаго расширенія опредѣленъ особо и найденъ отъ $0,0,233$ до $0,0,259$ для разныхъ дилатометровъ. Изъ данныхъ теплового расширенія между 0° и 25° вычислено интерполяціонное уравненіе, дающее t_m при $4,08^\circ$.

Джюль и Плейфэръ ²⁾ опредѣлили по оригинальному гидродинамическому способу t_m воды $= 3,945^\circ$. Изслѣдуемая вода наливалась въ два высокіе вертикальные цилиндра, сообщающіеся въ верхней части желобкомъ и внизу трубой. Если температура воды въ обоихъ цилиндрахъ разная, то, вообще говоря, растворъ будетъ перетекать изъ одного сосуда въ другой. Не будетъ теченія лишь въ томъ случаѣ, когда оба раствора имѣютъ одинаковую плотность. Зная, при какой температурѣ выше и при какой температурѣ ниже искомой температуры максимальной плотности растворы имѣютъ одинаковую плотность, опредѣляютъ t_m какъ арифметическое среднее этихъ двухъ температуръ.

Плюккеръ и Гейслеръ ³⁾ помощью компенсированнаго (отвѣшеннымъ количествомъ ртути) дилатометра нашли t_m при $3,8^\circ$.

Гагенъ ⁴⁾ выводитъ изъ 53 отдѣльныхъ гидростати-

¹⁾ H. Kopp, Pogg. Ann. 72, 1–62 (1847).

²⁾ J. Joule and L. Playfair, Phil. Mag. (3), 30, 41–47 (1847).

³⁾ Plücker u. Geissler, Pogg. Ann. 86, 254 (1852).

⁴⁾ Hagen, Abhandl. der Academie der Wissensch. zu Berlin, 1–28 (1855).

ческихъ взвѣшиваній стекляннаго шара въ водѣ, имѣвшей въ разныхъ опытахъ температуры между 0 и 8°, среднее значеніе $t_m = 3,87^\circ \pm 0,03^\circ$.

Герлахъ ¹⁾ опредѣлилъ дилатометрическимъ путемъ тепловое расширение воды между 0° и 100°; изъ его опредѣленій я аналитической интерполяціей (по формулѣ Ньютона) нахожу $t_m = 4,12^\circ$.

Нейманиъ ²⁾, воспользовавшись для интерполяціи кубической формулой расширения (коэффициенты которой были вычислены безъ примѣненія метода наименьшихъ квадратовъ), вывелъ изъ своихъ дилатометрическихъ опытовъ $t_m = 3,68^\circ$.

Температурное расширение *сортовъ стекла*, изъ которыхъ были изготовлены дилатометры, было опредѣлено отдѣльными опытами.

Голли ³⁾ опредѣлилъ тепловое расширение воды дилатометромъ между 0° и 100°, въ серіи наблюденій между 0 и 45° имъ получены данныя, мало отличающіяся отъ данныхъ Коппа. Термометръ сравненъ съ воздушнымъ, точность температурныхъ отсчетовъ оцѣнивается авторомъ въ 0,05°.

Изъ данныхъ Голли я интерполяціей нахожу $t_m = 4,07^\circ$; интерполяція, какъ въ этомъ случаѣ, такъ и во всѣхъ послѣдующихъ, произведена мной по формулѣ Ньютона, на основаніи удѣльныхъ объемовъ воды при 0°, +5°, +10° и +15°; числовыя данныя заимствованы мной изъ сводки, данной въ статьѣ Г. А. Ландезена: О тепловомъ расширеніи воды между 30° и 80°, Юрьевъ 1902, стр. 10--12.

Россетти дилатометрическимъ способомъ опредѣлилъ тепловое расширение воды между—5,7° и +98,9°. Кубическое расширение стекла дилатометровъ опредѣлено по кажущейся

¹⁾ J. Gerlach, Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen bei verschiedenen Concentrationen. Freiberg 1857.

²⁾ C. v. Neumann, Über das Maximum der Dichtigkeit beim Meerwasser. Dissertation, München 1861.

³⁾ Jolly, Sitzungsber. d. k. bayer. Acad. d. Wiss. zu München. 1864, I, 153—161.

⁴⁾ F. Rossetti, Pogg. Ann. Ergbd. V, 258—271 (1871).

муся расширенію ртути; по истиннымъ объемамъ воды графически интерполированы значенія удѣльныхъ объемовъ для каждаго цѣлаго градуса изслѣдуемаго интервала температуръ, а также вычислены константы кубической интерполяціонной формулы; t_m найдена при 4,07°; я получаю при аналитической интерполяціи 4,21°.

Экснеръ ¹⁾ опредѣлилъ t_m воды по способу горизонтальныхъ термометровъ, измѣряя температуру двумя термоэлементами, помѣщенными въ верхней и нижней части 6-литроваго сосуда съ водой. 27 опредѣленій дали въ среднемъ $t_m = 3,945^\circ \pm 0,002^\circ$. Къ сожалѣнію нѣтъ указаній, какъ производилось охлажденіе и нагреваніе воды и какова была ихъ скорость; авторъ считаетъ, въ отличіе отъ позднѣйшихъ изслѣдователей, что истинная t_m воды можетъ быть опредѣлена отдѣльно опытами охлажденія и опытами нагреванія: 7 чиселъ получено имъ, напр., исключительно по опытамъ охлажденія.

Веберъ ²⁾ опубликовалъ въ 1877 прекрасный экспериментально-критическій разборъ методовъ опредѣленія t_m , а также нѣсколько собственныхъ данныхъ для t_m воды. Опредѣленія произведены по тремъ различнымъ способамъ.

1. Первые опредѣленія произведены по способу Экснера.

Сосудъ съ водой имѣлъ емкость въ 200 гр., гальванометръ былъ настолько чувствителенъ, что можно было отсчитывать температуры до 0,01°. Одинъ спай термоэлемента Cu-Fe былъ при 0°; были приняты мѣры, чтобы въ цѣпи не было побочныхъ термоэлементовъ. Одинаковыя показанія обонхъ термоэлементовъ считались указаніемъ на достиженіе t_m съ нижнимъ термоэлементомъ. Получаемое по указанному способу значеніе для t_m тѣмъ больше, чѣмъ медленнѣе производится нагреваніе, и чѣмъ быстрѣе про-

¹⁾ F. Exner, Sitzungsber. d. Kais. Acad. d. Wiss. zu Wien, II, 1 B. 68, 463—473 (1874).

²⁾ L. Weber. Untersuchungen über die Temperatur der Maximaldichtigkeit für destilliertes Wasser und Meerwasser. Dissertation, Kiel, 1877.

изводится охлаждение; комбинация двух опытов, одного при нагревании и другого при охлаждении, дает наиболее правильные результаты для t_m . Веберъ вычисляетъ по этому способу $t_m = 4,09^\circ$; комбинируя тѣ опредѣленія Вебера, въ которыхъ скорость охлаждения и нагреванія одинаковы, я получаю изъ его опытовъ значенія: 4,05; 4,14; 4,05; въ среднемъ $4,08^\circ \pm 0,04^\circ$.

2. Слѣдующій рядъ опытовъ Веберъ поставилъ по способу Эрмана. Въ кривыхъ охлаждения и въ кривыхъ нагреванія воды замѣчается вблизи температуры максимальной плотности уменьшеніе хода температуры или даже остановка. Чѣмъ медленнѣе производить охлажденіе и нагреваніе, тѣмъ болѣе сближаются температуры остановокъ обѣихъ кривыхъ; предѣлъ, къ которому стремятся ординаты горизонтальныхъ участковъ кривыхъ при уменьшеніи скорости, является, по Веберу, температурой наибольшей плотности данного раствора.

Сосудъ имѣлъ видъ стекляннаго шарообразнаго съ шейкой баллона діаметромъ въ 6 см., нацѣло наполненнаго водой. Для уменьшенія скоростей охлаждения и нагреванія сосудъ былъ подвѣшенъ въ цилиндрическомъ стеклянномъ сосудѣ; при опытахъ охлаждения этотъ цилиндръ вставлялся въ холодильную смѣсь, нагреваніе производилось окружающимъ воздухомъ. Шарикъ термометра находился въ центрѣ баллона. Комбинируя результаты одного опыта охлаждения съ опытомъ нагреванія, въ которомъ скорость измѣненія температуры была одинакова, Веберъ получаетъ $t_m = 4,14^\circ$; я вычисляю изъ его данныхъ $4,17^\circ \pm 0,03^\circ$.

Въ опытахъ Вебера, въ отличіе отъ опытовъ Карстена, ординаты остановокъ въ кривыхъ охлаждения больше, а въ кривыхъ нагреванія меньше ординаты t_m .

3. Наконецъ, Веберъ опредѣлилъ температуру наибольшей плотности воды по способу Джуль-Плейфера. Въ опытахъ Вебера цилиндры изъ оцинкованной жести имѣли діаметръ 5 см. и высоту въ 1 метръ; наверху они сообщались желобкомъ шириной въ 2 и глубиной въ 2,6 см., внизу они соединялись запирающейся краномъ трубкой.

Чтобы наблюдать теченіе въ верхнемъ желобкѣ, черезъ него была перекинута очень тонкая стальная ось, на которую была насажена соломинка съ слюдяной пластинкой на концѣ. Эта пластинка погружалась въ текущую по желобку воду; ея смѣщеніе наблюдали по находящемуся на внутренней части желобка индексу. Чувствительность прибора была столь велика, что разности плотностей въ 0,000001 еще можно было замѣчать. Температура въ обоихъ цилиндрахъ опредѣлялась погруженными термометрами.

Веберъ считаетъ способъ Джуль-Плейфера наиболее совершеннымъ изъ всѣхъ примененныхъ имъ способовъ опредѣленія t_m ¹⁾. Съ этимъ выводомъ я совершенно не могу согласиться: уже одно то обстоятельство, что два послѣдовательныхъ опыта дали Веберу для t_m значенія $3,98^\circ$ и $4,19^\circ$, т. е. большее отклоненіе отъ средняго, чѣмъ всѣ другіе способы, говоритъ противъ заключенія Вебера.

Бонетти²⁾ нашеть dilatометрическимъ методомъ, изслѣдуя расширеніе воды между 0 и 10° , $t_m = 4,01^\circ$. Dilatометръ имѣлъ емкость около 104 к. с., по найденнымъ объемамъ вычислена кубическая интерполяціонная формула.

Героза и Май³⁾ dilatометрически опредѣлили t_m воды = $4,09^\circ$; коэффициентъ расширенія стекла dilatометровъ опредѣленъ по кажущемуся расширенію ртути въ другихъ dilatометрахъ изъ того же стекла.

Марекъ⁴⁾ опредѣлилъ сначала въ 1881 г., а затѣмъ въ 1889 г. совместно съ Мали расширеніе воды между 0° и 20° гидростатическимъ взвѣшиваніемъ въ водѣ большого куска кварца (0,4—1 kg). Изъ данной имъ таблицы объемовъ воды я аналитически интерполирую (вычисляю по интерполяціонной формулѣ Ньютона) $t_m = 3,975^\circ$.

Макаровъ⁵⁾ вычислилъ изъ сводки Фолькмана⁶⁾,

¹⁾ *Ib.*, стр. 13.

²⁾ F. Bonetti, *Atti Accad. dei Lincei* (3), 8, 326 (1884).

³⁾ G. Gerosa e E. Mai, *Atti Accad. dei Lincei* (4), 4, 145 (1887).

⁴⁾ M. Marek, *W. A.* 44, 171 (1891).

⁵⁾ Ж. П. Ф. Х. О., *Физ. часть*, 23, II, 30—86 (1891).

⁶⁾ P. Volkmann, *Wied. Ann.* 14, 276 (1881).

критически собранного лучшая определения изменения объема воды с температурой, кубическое уравнение расширения дистиллированной воды и находить $t_m = 3,972^\circ$.

Тизенъ ¹⁾ (1887) взвѣшивалъ кусокъ кварца въ 1 kg въ водѣ при температурахъ между 0 и 31° ; изъ его данныхъ я интерполирую аналитически $t_m = 4,005^\circ$.

Шеель ²⁾ опредѣлилъ дилатометрически удѣльные объемы воды между 0 и 33° . Дилатометры изготовлены изъ иенскаго стекла 16^{mm}, коэффициентъ расширения котораго ранѣе былъ опредѣленъ Тизеномъ и Шееломъ; водяная ванна поддерживалась нѣсколько часовъ при постоянной температурѣ (колебанія не превышали нѣсколькихъ тысячныхъ градуса). Термометры и дилатометръ были тщательно калиброваны и введены поправки на внутреннее и внѣшнее давленіе. Уравненіе 4-ой степени даетъ минимумъ объема при $3,96^\circ$.

Шалпюи ³⁾ произвелъ два ряда опредѣленія удѣльныхъ объемовъ воды между 0 и 40° , сначала стекляннымъ всеобщимъ дилатометромъ, затѣмъ такимъ же дилатометромъ изъ Pt—Ir. Сосудъ дилатометра представлялъ платино-платиновую трубку просвѣтомъ въ 3,8 см. и длиной въ 110 см. и располагался въ ваннѣ горизонтально; линейный коэффициентъ теплового расширения сосуда опредѣленъ особо. Между 0° и 17° вычислены графически объемы для цѣлыхъ градусовъ; по этимъ объемамъ t_m вычисляется (въ таблицахъ Ландольта) = $3,983^\circ$, я нахожу $3,997^\circ$.

Амага ⁴⁾ при своихъ опытахъ надъ сжимаемостью жидкостей опредѣлилъ попутно и удѣльные объемы воды при атмосферномъ давленіи. Примѣнялись водяныя ванны, температуры которыхъ отсчитывались до $0,01^\circ$. Объемы даны съ

¹⁾ M. Thiesen, цитируется въ *Wiss. Abh. Phys.-Techn. Reichsanstalt*, 3, 65 (1900).

²⁾ K. Scheel, *W. A.* 47, 440—465 (1892).

³⁾ P. Chappuis, *Wied. Ann.* 63, 202—208 (1897).

⁴⁾ E. H. Amagat, *Ann. de chim. et phys.* (6), 29, 68—167 и 505—574 (1893).

5-ю знаками, и t_m опредѣлены въ $4,00^\circ$. По таблицѣ Амага я аналитически интерполирую $t_m = 4,002^\circ$.

Де-Коппэ, начиная съ 1892 года, опубликовалъ рядъ работъ по вопросу объ опредѣленіи температуры наибольшей плотности.

Подвергая обстоятельному и всестороннему разбору ¹⁾ опытную обстановку авторовъ, опредѣлявшихъ температуру максимальной плотности воды и водныхъ растворовъ по кривымъ охлаждения и нагреванія (Веберъ, Карстенъ, Депрэ, Экснеръ), Де-Коппэ ближе опредѣляетъ условія и предосторожности, необходимыя для точнаго опредѣленія t_m по этому способу.

Если охлаждать или нагревать нѣкоторый объемъ воды такимъ образомъ, чтобы она при этомъ проходила черезъ максимумъ своей плотности, то въ кривыхъ охлаждения и нагреванія ясно различаются три участка: I—постепенное охлажденіе или нагреваніе; ходъ температуры равномернo ускоренный или равномернo замедленный; II—периодъ неправильнаго хода температуры (*période de perturbations ou de marche irrégulière*), скорость нагреванія или охлаждения мѣняется, часто равна нулю или отрицательна; III—правильное постепенное охлажденіе или нагреваніе, ходъ температуры равномерный или равномернo замедляющійся. При нанесеніи кривой охлаждения и кривой нагреванія въ одну и ту же координатную систему, средняя ордината періода II выше t_m въ опытахъ охлаждения, ниже t_m при нагреваніи. Депрэ и Экснеръ ошибались, полагая, что возможно точно опредѣлить t_m путемъ однихъ опытовъ нагреваній или охлажденій. Де-Коппэ показалъ, что для точнаго опредѣленія t_m слѣдуетъ комбинировать опытъ охлаждения съ опытомъ нагреванія. Подбирая скорость охлаждения такимъ образомъ, чтобы она равнялась скорости нагреванія другого опыта, авторъ получалъ двѣ кривыя, симметрично расположенныя по обѣ стороны прямой, проходящей параллельно оси абсциссъ; ордината этой прямой равна искомой t_m .

¹⁾ L.-C. de Coppet, *Bull. Soc. Vaud. sc. nat.* (3) 29, 1—38 (1893).

Если погружать термометры въ различные слои изслѣдуемаго раствора, то во время опыта показанія ихъ значительно отличаются другъ отъ друга. При охлажденіи, напр., температура сначала убываетъ съ поверхности до дна, а спустя нѣкоторое время болѣе холодные слои находятся на поверхности, наиболѣе теплые на днѣ сосуда; для реализованной каждымъ термометромъ кривой охлажденія опытъ нагрѣванія даетъ вполне симметричную кривую нагрѣванія.

Для опредѣленія искомой ординаты t_m по найденной системѣ кривыхъ охлажденія и нагрѣванія Де-Коппэ поступалъ слѣдующимъ образомъ:

1) Опредѣлять среднюю температуру главнаго періода (II) для соответствующей пары кривыхъ; полусумма этихъ температуръ = t_m .

2) Вычислять полусумму температуръ, при которыхъ двѣ соответствующія кривыя рѣзко мѣняютъ свое направленіе; этотъ способъ Де-Коппэ считаетъ менѣе точнымъ.

3) Опредѣлять среднее изъ температуръ, при которыхъ пересѣкаются попарно кривыя охлажденія, и изъ температуръ, при которыхъ попарно пересѣкаются кривыя нагрѣванія; арифметическое среднее найденныхъ величинъ равно t_m .

Для своихъ первыхъ опытовъ Де-Коппэ пользовался Вульфowymi склянками емкостью въ 600—700 куб. сант. и вышиной въ 16—17 сант.; растворъ наливали доверху. Черезъ три горлышка проходило по термометру: шарикъ перваго отстоялъ на 1 см. отъ дна, шарикъ втораго находился въ центрѣ сосуда и шарикъ третьяго на 3—4 см. отъ поверхности раствора. Для охлажденія примѣнялась холодильная смѣсь изъ льда, селитры и воды, нагрѣваніе велось въ водяной ваннѣ, температура которой регулировалась во время опыта прибавленіемъ снѣга или горячей воды такимъ образомъ, чтобы скорость нагрѣванія была возможно ближе скорости охлажденія предшествовавшаго опыта. Вульфovy склянки были до горлышка погружены въ ванну; каждый термометръ отсчитывали черезъ 1½ минуты. Поправки на выступающій столбъ ртути термометра и на пониженіе нулевой точки были введены.

Результаты двухъ опытовъ сведены въ слѣдующей таблицѣ:

I опытъ.		
	средняя температ. главн. періода.	среднее изъ температуръ пересѣченія кривыхъ.
a) нагрѣваніе . . .	4.068°	4.058
b) охлажденіе . . .	3.946°	4.004
	4.007°	4.031°

II опытъ.		
a) нагрѣваніе . . .	4.184	4.168
b) охлажденіе . . .	3.748	3.705
	3.966°	3.937°

Общее среднее 3,99° ± 0,03°.

При слѣдующихъ опытахъ ¹⁾ Де-Коппэ значительно улучшилъ свою опытную обстановку. Черезъ металлическую крышку стекляннаго цилиндра вышиной въ 25 и діаметромъ въ 9 сант. проходило 9 термометровъ: одинъ въ серединѣ, остальные 8 по двумъ концентрическимъ окружностямъ. Расположенные по внутренней окружности термометры отстояли отъ центра на 22 мм., расположенные по выѣшной на 38 мм. Чтобы препятствовать передачѣ тепла черезъ дно сосуда, онъ въ ваннѣ стоялъ на эбонитовомъ кружечкѣ.

Резервуары термометровъ находились на разныхъ уровняхъ; каждый термометръ, за исключеніемъ почти уравнивагося въ дно сосуда, былъ прикрѣпленъ къ стеклянной палочкѣ одинаковаго съ его стержнемъ діаметра; палочки подобраны такой длины, что онѣ касались дна. Эти продолженія термометровъ должны были, по словамъ Де-Коппэ „d'égaliser l'influence de ces instruments comme sources de chaleur“.

Температура ваннъ выбиралась такъ, чтобы она въ охлаждающей была настолько же ниже t_m , насколько температура нагрѣвательной ванны была выше t_m ; этимъ достигалось

¹⁾ L.-C. de Coppet, Ann. de chim. et phys. (7) 3, 246—268 (1894).

лась одинаковая скорость охлаждения и нагревания в объёмных операциях, составляющих опыт. Когда все термометры показывали ту же температуру (до $0,1^{\circ}$ — $0,2^{\circ}$) и эта температура не отличалась от температуры ванны больше, чем на несколько десятых градуса, то быстро переносили сосуд в другую ванну и приступали к отсчетам термометров. После того, как в этой ванне температура совершенно выравнилась, прекращали отсчеты, переносили сосуд в первую ванну и считывали через равные промежутки времени все термометры.

Слѣдя за температурой всех 9 термометров, Де-Коппэ нашел, что в опытах нагревания и охлаждения вся масса воды, заключающаяся в сосудѣ, приходит в движение; одновременно устанавливаются два течения: половинный объём, прилегающий к стѣнкам, движется в другом направлении, чем остальная масса воды, расположенная центрально. Для определения t_m удобнее считать температуры лишь по тем 5 термометрам, которые погружены в центральную часть, так как построенные по показаниям этих термометров кривые охлаждения и нагревания больше симметричны и плавны, чем кривые, построенные по показаниям термометров, расположенных по периферии сосуда.

Вычисление температуры наибольшей плотности производилось так же, как в предыдущих опытах автора; при вычислениях не приняты лишь во внимание температуры, при которых кривые резко мѣняют свое направление.

В 40 сериях получено 161 значение t_m между крайними пределами $3,842^{\circ}$ и $4,126^{\circ}$, в среднем $4,005^{\circ}$ по шкале verre dur, или $3,982^{\circ}$ по водородному термометру.

В описанную опытную обстановку Де-Коппэ внес еще несколько усовершенствований. Непосредственные отсчеты были замѣнены фотографической регистрацией¹⁾; затѣм был сконструирован новый аппарат²⁾, в ко-

¹⁾ C. R. 128, 1559—1561 (1899).

²⁾ Ann. de chim. et phys. (7) 28, 145—213 (1903).

тором латунный сосуд был выложен платиной, а термометры с прикрепленными к сосуду стеклянными палочками были замѣнены специально изготовленными и весьма тщательно калиброванными термометрами с припаянными снизу к шарикам стеклянными стержнями различной длины. Прибор, которым я пользовался при моих экспериментах, представляет почти точную копию послѣдняго прибора Де-Коппэ, и описать подробно ниже (см. § 11).

Полученные 109 значений t_m лежат между крайними пределами $3,486^{\circ}$ и $4,369^{\circ}$: отбрасывая 54 опыта, в которых скорость охлаждения и нагревания велика, Де-Коппэ вычисляет из остальных 55 значений (между $3,968^{\circ}$ и $4,070^{\circ}$) среднее значение $t_m = 4,006^{\circ}$ по шкале verre dur, т. е. $3,983^{\circ}$ по водородному термометру. Де-Коппэ не указывает средней ошибки своих определений; чтобы иметь хоть приблизительное представление о порядке ошибки, я вычислил среднее отклонение от арифметического среднего для 37 значений t_m , взятых из VIII таблицы Де-Коппэ и являющихся, по оценкам автора, наилучшими. Получается $\frac{\sum \Delta}{n} = 0,017^{\circ}$, вероятная ошибка $f = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n \cdot (n-1)}} = 0,004^{\circ}$.

Крейтлинг¹⁾ определял тепловое расширение воды между 0° и 33° в U-образном dilatометре из иенского стекла, для которого были тщательно определены ошибки калибра и влияние внутреннего и внешнего давления на положение мениска, а кубическое расширение иенского стекла 16^{III} принято, согласно определениям проф. Лемана (Leman²⁾), равным $23,67 \cdot 10^{-6}$. Из вычисленного, по данным опыта, уравнения 4-ой степени для расширения воды t_m найдена $= 3,973^{\circ}$.

Луссана и Боццола³⁾ dilatометрическим способом нашли $t_m = 4,15^{\circ}$; положение максимума плотности определ-

¹⁾ W. Kreitling. Die Ausdehnung des Wassers, des absoluten Alkohols und der Mischungen beider. Dissertation, Erlangen 1892.

²⁾ Ср. также Wissenschaftl. Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 2, 104 (1895).

³⁾ S. Lussana e G. Bozzola, Atti di R. Istituto Veneto (7), 4, 785—803 (1893).

лено графической интерполяцией объемов. По скорости охлаждения и нагревания Луссана ¹⁾ нашел уже другое значение t_m , именно $4,05^\circ$; применявшийся прибор описан мною ниже, на стр. 53.

Андерсонъ и Мэкъ-Клеллендъ ²⁾, работая съ компенсированнымъ dilatометромъ, опредѣлили графически t_m воды подъ небольшимъ давленіемъ и нашли: при 1 атмосфер. $4,1844^\circ$, при 1,5 атмосфер. $4,1823^\circ$ и при 2 атмосфер. $4,1716^\circ$. Непонятно обиліе десятичныхъ знаковъ при опредѣленіи температуры, такъ такъ термометръ вывѣренъ лишь до $0,05^\circ$, а коэффициентъ сжимаемости dilatометра даже не опредѣленъ.

Петтинелли и Маролли ³⁾ находятъ dilatометрически $t_m = 4,08^\circ$, наблюдениемъ расширенія между $2,3^\circ$ и $5,3^\circ$. Въ работѣ не указывается, какимъ путемъ опредѣлена t_m и какъ учтено расширеніе стекляннаго dilatометра.

Тизенъ, Шеель и Дисселгорстъ ⁴⁾ опубликовали въ 1900 году прекрасное изслѣдованіе по расширенію воды. Опредѣленіе произведено по способу сообщающихся сосудовъ; длины сравниваемыхъ столбовъ воды въ точности одинаковы и получающіяся на свободныхъ концахъ сосудовъ разности давленія измѣрялись дифференціальнымъ манометромъ. Тщательно опредѣлены поправки на показанія термометровъ, на капиллярность, ошибки микрометреннаго винта, дѣленія шкалы и на приведеніе къ атмосферному давленію; температуры опредѣлялись до $0,01^\circ$, и плотности даны съ 7 знаками; происшедшее въ теченіе опыта загрязненіе воды (электропроводность возрасла отъ $0,9 \cdot 10^{-6}$ до $14 \cdot 10^{-6}$), по мнѣнію авторовъ, могло лишь отразиться на 7-мъ знакѣ; t_m найдена $= 3,98^\circ$.

Лучшія опредѣленія t_m воды лежатъ между $3,960^\circ$ (Шеель) и $3,983^\circ$ (Шаппюи); вѣроятная ошибка въ t_m при dilatо-

¹⁾ S. Lussana, *Il nuov. Cim.* (4), 2, 233—251 (1895).

²⁾ Anderson and J. A. McClelland, *Ch. News* 71, 74—75 (1895).

³⁾ E. Pettinelli e B. Marolli, *Riv. scientifico-industriale*, 28, 64—66 (1897).

⁴⁾ M. Thiesen, K. Scheel und H. Diesselhorst, *Wissensch. Abhandl. der Phys.-Techn. Reichsanstalt*, 3, 1—70 (1900).

метрическихъ и гидростатическихъ опредѣленіяхъ, а также въ опредѣленіяхъ по способу сообщающихся сосудовъ не менѣе $0,01^\circ$. Способъ горизонтальныхъ термометровъ далъ въ опредѣленіяхъ Де-Колпа $3,983^\circ \pm 0,017^\circ$ ¹⁾, т. е. ошибку того же порядка. Наиболѣе вѣроятнымъ значеніемъ t_m воды я считаю поэтому среднее значеніе, именно

$$\underline{\underline{3,97^\circ \pm 0,01^\circ}}$$

§ 5. Первые опредѣленія t_m водныхъ растворовъ произведены флорентійскими учеными ²⁾ и носятъ лишь качественный характеръ, точно такъ же, какъ и наблюденія Де-Люка ³⁾, произведенныя въ концѣ XVIII вѣка надъ расширеніемъ насыщеннаго раствора поваренной соли.

Благденъ ⁴⁾ наблюдая въ 1788 году, что замерзающій при $-12,9^\circ$ С. растворъ 1 части NaCl въ 4,8 частяхъ воды сокращается при охлажденіи dilatометра до $-8,3^\circ$; при дальнѣйшемъ охлажденіи уже наступаетъ расширеніе. Отсюда онъ заключаетъ, что температура наибольшей плотности даннаго раствора лежитъ при $8,5^\circ$, т. е. на $4,4^\circ$ выше температуры замерзанія, и что вообще увеличеніе количества соли равномерно понижаетъ какъ температуру максимальной плотности, такъ и температуру замерзанія, причемъ разность этихъ температуръ для всѣхъ растворовъ есть величина постоянная, равная $4,4^\circ$.

Марсэ ⁵⁾ опубликовалъ въ 1819 году работу объ удѣльныхъ вѣсахъ и химическомъ составѣ морской воды.

¹⁾ См. выше, стр. 35.

²⁾ См. выше, стр. 7.

³⁾ Geblers *physikalisches Wörterbuch*, B. I, 625 (1825).

⁴⁾ Geblers *physikalisches Wörterbuch*, B. VI, 1692 (1839).

⁵⁾ Подробный рефератъ въ *Ann. de chim. et phys.* 12, 295—332 (1819); A. Marcet, *Mémoire sur la pesanteur spécifique et la température des eaux de la mer, dans différentes parties de l'Océan et dans des mers particulières, avec quelques détails sur la proportion de substances salines que ces eaux contiennent.*

Въ одномъ изъ опытовъ ¹⁾ онъ наполнялъ колбу съ узкой шейкой, внутри которой находился чувствительный термометръ, морской водой удѣльнаго вѣса 1,027 и охлаждалъ ее въ холодильной смѣси. Объемъ раствора постепенно уменьшался до температуры—5,6°; ниже этой температуры видимому наступило незначительное расширение.

Для рѣшенія вопроса, тогда еще спорнаго, имѣеть ли морская вода максимумъ плотности, Эрманъ ²⁾ произвелъ рядъ опытовъ съ растворомъ NaCl удѣльнаго вѣса 1,027. Авторъ пользовался при своемъ изслѣдованіи четырьмя различными методами. Плотности раствора поваренной соли между 8° R. и—3° R. были опредѣлены гидростатическимъ взвѣшиваніемъ стекляннаго шара, объемомъ около 16 куб. сант., и ареометра Никольсона; кромѣ того растворы были изслѣдованы по методу Румфорда и Гопа ³⁾ и по скорости охлаждения и нагрѣванія.

При изслѣдованіи растворовъ по методу Румфорда-Гопа оказалось, что при охлажденіи раствора температура всей массы раствора убывала равномерно, т. е. не было теченій, вызванныхъ разностью удѣльнаго вѣса. Такимъ образомъ въ изслѣдованномъ температурномъ интервалѣ (+5° R. до —1,5° R.) „нѣтъ температуры, при которой соляная вода была бы плотнѣе, чѣмъ она при—1,6°“.

Четвертый методъ изслѣдованія былъ выработанъ самимъ авторомъ и, по его словамъ, до него никогда не примѣнялся. Онъ состоитъ въ наблюденіи скорости охлаждения раствора по погруженному термометру; вблизи температуры наибольшей плотности ходъ термометра сильно замедляется. По этому методу изслѣдованы также болѣе разбавленные растворы NaCl; изъ нихъ растворъ уд. 1,010 (содержавшій около 1,3% NaCl) имѣлъ температуру наибольшей плотности при +1,5° R.

¹⁾ *l. c.* стр. 321.

²⁾ G. A. Erman jun. Beobachtungen über die Ausdehnung des Meerwassers zwischen +8° und —3° R. Pogg. Ann. 12, 463—478 (1828).

³⁾ См. выше, стр. 18.

Мунке ¹⁾ опредѣлялъ въ 1828 г. dilatометрическимъ способомъ тепловое расширение искусственной „не особенно сильно прокипяченной“ морской воды. Изъ вычисленной по даннымъ опыта интерполяціонной формулы онъ находитъ температуру наибольшей плотности—5,25°. Постановка опытовъ Мунке характеризуется уже выше, стр. 21.

Ленцъ ²⁾, на основаніи ареометрическихъ опытовъ отъ 12° R до 24° R, являющихся продолженіемъ опытовъ Эрмана, а за нимъ Эрманъ въ новой работѣ ³⁾ оспариваютъ существованіе у морской воды аномаліи расширения, такъ какъ вычисленные по даннымъ теплового расширения температуры максимальной плотности представляютъ ирраціональныя величины.

Депрэ ⁴⁾ опредѣлялъ dilatометрическимъ способомъ температуры наибольшей плотности морской воды и водныхъ растворовъ NaCl, CaCl₂, K₂CO₃, Na₂CO₃, Na₂SO₄, K₂SO₄, CuSO₄, C₂H₅OH, KOH, H₂SO₄. Условія работы уже описаны выше на стр. 22.

Изъ своей работы Депрэ дѣлаетъ слѣдующіе выводы:

- 1) морская вода и всѣ водные растворы имѣютъ максимумъ плотности;
- 2) температура наибольшей плотности понижается отъ примѣсей сильнѣе, чѣмъ температура замерзанія.

Пониженіе температуры замерзанія ниже 0° и пониженіе температуры максимальной плотности ниже +4° пропорціонально количеству посторонняго вещества, прибавленнаго къ водѣ.

¹⁾ G. H. Munkke, Über die Ausdehnung der tropfbaren Flüssigkeiten durch Wärme. Mém. prés. à l'Acad. de St.-Petersbourg 1, 249 (1831).

²⁾ E. Lenz. Physikalische Beobachtungen angestellt auf einer Reise um die Welt unter dem Commando des Capitains Otto von Kotzebue in den Jahren 1823, 1824, 1825 u. 1826. Mém. de l'Acad. de St.-Petersbourg, (6), 1, 288 (1831).

³⁾ A. Erman. Über die Änderungen des specifischen Gewichts, welche das Meerwasser durch die Wärme erleidet. Pogg. Ann. 41, 72—79 (1837).

⁴⁾ C. Despretz. Recherches sur le maximum de densité des dissolutions aqueuses. Ann. de chim. et phys. 70, 49—81 (1839).

Въ 1846 году Карстенъ ¹⁾ опубликовалъ нѣсколько опредѣлений температуры максимальной плотности растворовъ поваренной соли. По даннымъ теплового расширения, полученнымъ методомъ гидростатическаго взвѣшивания, вычислена формула, связывающая температуру наибольшей плотности t_m и концентрацію p (въ ‰):

$$t_m = +3,92 - 2,4 p - 0,06 p^2 + 0,00007 p^3.$$

По способу охлаждения авторъ опредѣлялъ температуры наибольшей плотности нѣкоторыхъ растворовъ NaCl и находить формулу:

$$t_m = +3,92 - 2,33768 p - 0,104332 p^2 + 0,0020513 p^3.$$

Нейманъ ²⁾ опредѣлялъ въ 1861 году dilatометрическимъ способомъ тепловаго расширения слабыхъ (содержавшихъ отъ 1‰ до 3‰ соли) растворовъ NaCl и нашелъ для 1,032‰ раствора NaCl... $t_m = +2,113^\circ$, для 2,01‰ NaCl... $+0,272^\circ$ и для 3,001‰ NaCl... $d_m = -2,1^\circ$. Концентрации NaCl опредѣлялись титрованіемъ. Температура наибольшей плотности этихъ растворовъ связана съ процентнымъ содержаніемъ поваренной соли уравненіемъ

$$t_m = 4,0 - 1,8 p - 0,04 p^2.$$

Для морской воды удѣльнаго вѣса 1,0281 при 0° найдена температура наибольшей плотности $-4,8^\circ$ и температура замерзанія $-2,6^\circ$.

Россетти ³⁾ опубликовалъ въ 1868 году обширное изслѣдованіе теплового расширения, температуры замерзанія и

¹⁾ G. Karsten. Untersuchungen über das Verhalten der Auflösungen des reinen Kochsalzes in Wasser. Archiv für Mineralogie, Geognosie Bergbau und Hüttenkunde 20, 3—256 (1846).

²⁾ C. v. Neumann. Über das Maximum der Dichtigkeit beim Meerwasser. Dissertation, München, 1861. См. также стр. 26.

³⁾ Fr. Rossetti. Sul maximum di densità e sulla dilatazione dell'acqua destillata, dell'acqua dell' Adriatico e di alcune soluzioni saline. Atti del Regio Inst. Veneto (3) XIII, 1046—1093; 1420—1457 (1868).

температуры наибольшей плотности 0,5‰—8‰ растворовъ поваренной соли и воды Адриатическаго моря. Способъ изслѣдованія dilatометрической; пониженія температуры максимальной плотности растворовъ поваренной соли въ зависимости отъ концентраціи хорошо выражаются, по вычисленіямъ Менделѣева ¹⁾, формулой

$$t_m - 4 = n (-6,9 - 0,4n),$$

гдѣ n число наевъ NaCl въ 100 молекулахъ воды.

Россетти приходитъ на основаніи своихъ опытовъ и нѣкоторыхъ опытовъ Дебрэ къ заключенію, что отношеніе пониженія температуры максимальной плотности къ пониженію температуры замерзанія постоянная величина, равная для NaCl и CaCl₂ = 3,775, а для K₂SO₄, NaSO₄, H₂SO₄, Na₂CO₃, K₂CO₃ = 7,485.

Не совѣмъ ясно, какъ Россетти пришелъ къ такому выводу. Де-Коппэ ²⁾ обратилъ вниманіе на то обстоятельство, что рядъ чиселъ, замѣтованныхъ Россетти изъ работы Дебрэ, перенесанъ невѣрно; съ числами Дебрэ авторъ не могъ найти формулированной имъ закономерности.—Какъ бы то ни было, въ настоящее время можно уже съ увѣренностью сказать, что числа Россетти ближе къ истинѣ, чѣмъ предполагалъ Де-Коппэ; ближайшій разборъ „закона Россетти“ данъ ниже, въ § 16.

Въ 1870 г. Россетти ³⁾ опредѣлялъ dilatометрическимъ способомъ температуру максимальной плотности водныхъ растворовъ этиловаго спирта. Для растворовъ, содержащихъ менѣе 2‰ спирта, температура наибольшей плотности немногимъ выше, чѣмъ у чистой воды. Зависимость t_m отъ вы-

¹⁾ Д. Менделѣевъ. Изслѣдованіе водныхъ растворовъ по удѣльному вѣсу. С.-Петербургъ 1887, стр. 97.

²⁾ L.-C. de Coppet, Bull. Soc. Vaud. sc. nat. 11, 121—123 (1871) (подстрочныя замѣчанія).

³⁾ Fr. Rossetti. Sur le maximum de densité et sur la température de congélation des solutions d'alcool dans l'eau. C. R. 70, 1092—93 (1870).

раженнаго въ вѣсовыхъ процентахъ количества содержащагося въ растворѣ спирта выражается уравненіемъ параболы:

$$t_m = 4,12 - 0,295 x + 0,076 x^2.$$

Де-Коппэ ¹⁾, сравнивая данныя Дебрэ для пониженія t_m водныхъ растворовъ съ лучшими криоскопическими данными для соответствующихъ растворовъ, находитъ что отношеніе этихъ чиселъ для большинства солей вѣроятно равно 4. На основаніи подмѣченного имъ постоянства этого отношенія Де-Коппэ предсказываетъ ²⁾ t_m для нѣкоторыхъ растворовъ солей. Предсказанныя числа однако довольно далеки отъ истины; такъ, для 9% RbCl предсказана $t_m = 7,40^\circ$ вмѣсто ³⁾ $-5,87^\circ$, для 9% CsCl $-4,25^\circ$ вмѣсто ⁴⁾ $-3,08^\circ$ и для 4,7% LiCl -13° вмѣсто ⁵⁾ $-2,90^\circ$.

Пуинль ²⁾ первый указалъ на перемену температуры наибольшей плотности воды отъ давленія.

Если a —коэффициентъ расширенія воды, то дифференцирование функціи $a = f(p, t)$ даетъ

$$da = \left(\frac{\partial a}{\partial p}\right)_t dp + \left(\frac{\partial a}{\partial t}\right)_p dt.$$

При максимумѣ плотности $da = 0$, и уравненіе можетъ быть переписано такъ:

$$\frac{dp}{dt} = - \frac{\left(\frac{\partial a}{\partial t}\right)_p}{\left(\frac{\partial a}{\partial p}\right)_t}$$

¹⁾ L. C. de Coppet. Recherches sur la température de congélation des dissolutions salines, leur sursaturation et leur constitution chimique, et sur la solubilité de quelques sels à des températures inférieures à 0° C. Bull. Soc. Vaud. sc. nat. 11, 7—126 (1871).

²⁾ Ib., стр. 123—124.

³⁾ Экстраполировано изъ позднѣйшихъ опытныхъ данныхъ Де-Коппэ, ср. ниже прил. III, стр. XXVI и XXVII.

⁴⁾ Экстраполировано изъ моихъ опытныхъ данныхъ, ср. ниже прил. I, стр. XVII.

⁵⁾ C. Puschl. Erniedrigung der Temperatur des Dichtigkeitsmaximums des Wassers durch Druck. Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. (2) 72, 283—286 (1875).

Пуинль вычисляетъ по опытамъ Грасси ¹⁾ $\left(\frac{da}{dp}\right)_t = 0,0,18$ (давленіе p дано въ атмосферахъ); по опытамъ Гагена ²⁾ $\left(\frac{da}{dt}\right)_p$ около температуры максимальной плотности $= 0,0,1577$. откуда

$$\frac{dp}{dt_m} = \frac{0,0,1577}{0,0,18} = - 87,6$$

т. е. при повышеніи давленія на 87,6 атмосферы t_m понижается на 1° .

Въ 1877 году Ванъ-деръ-Ваальсъ ³⁾ опубликовалъ свои изслѣдованія относительно вліянія давленія на t_m воды. Въ упрощенномъ видѣ ⁴⁾ выводъ его слѣдующій.

Если объемъ воды при 0° и атмосферномъ давленіи равенъ 1, β —коэффициентъ сжимаемости при температурѣ t , и α —тепловое расширеніе (при атмосферномъ давленіи) между 0 и t° , то при давленіи p и температурѣ t вода занимаетъ объемъ

$$v = (1 + \alpha) [1 - \beta (p - 1)] = 1 + \alpha - \beta (p - 1) - \alpha\beta (p - 1);$$

такъ какъ послѣдній членъ въ сравненіи съ прочими очень малъ, то онъ можетъ быть пропущенъ; послѣ этого упрощенія дифференцирую по t и получаю для минимума объема уравненіе:

$$\frac{d\alpha}{dt} - (p - 1) \frac{d\beta}{dt} = 0.$$

Подставляя вмѣсто дифференціальныхъ коэффициентовъ числовыя значенія, именно для α число Коппа ⁵⁾ $-(610,54t - 77,183t^2 + 0,3734t^3) \cdot 10^{-7}$, а для β вычисленное Ванъ-деръ-Ваальсомъ изъ опытовъ Грасси выраженіе $(503 + 13,185t -$

¹⁾ Grassi, Ann. de chim. et phys. (3), 31, 448—451 (1851).

²⁾ Hagen, Abh. der Academie der Wissenschaften zu Berlin 1855, p. 26.

³⁾ J. D. van der Waals. L'influence de la pression sur la température du maximum de densité de l'eau. Arch. néerland. 12, 457—469 (1877).

⁴⁾ Fortschr. d. Physik, B. 33, 712 (1877).

⁵⁾ H. Kopp, Pogg. Ann. 72, 44 (1847).

— $3,456t^2$) · 10^{-7} , получаемъ связь t_m съ давлениемъ въ видѣ уравненія

$$-(p-1)(13,185 - 6,912t) = 610,45 - 154,366t + 1,12t^2,$$

дающаго для значеній $(p-1)$ между 1 и 10 атмосферъ довольно значительныя перемѣщенія t_m отъ давленія, около 1° на 10—14 атмосферъ избыточнаго давленія. Эти числа Ванъ-деръ-Ваальсъ подкрѣпляетъ собственными пнезометрическими опытами. Точность этихъ опытовъ во всякомъ случаѣ незначительна, такъ какъ коэффициентъ расширенія стекла непосредственно не опредѣленъ и не принята во вниманіе сжимаемость стекла; самъ авторъ считаетъ свои опыты лишь качественными.

Веберъ ¹⁾ опредѣлилъ въ описанныхъ уже выше ²⁾ приборахъ t_m нѣсколько пробъ воды Балтійскаго моря. Изслѣдованная по тремъ способамъ морская вода съ Адлерсгрунда уд. вѣса $d_{17,5}^{17,5} = 1,00602$ до $1,00597$, содержащая 0,79% солей, имѣла $t_m = +2,39^\circ; +2,39^\circ; +2,51^\circ$. Вода Кильскаго залива уд. вѣса 1,01356, содержащая 1,77% солей, имѣла $t_m = +0,45^\circ$ (изслѣдована по способу скорости охлажденія и нагрѣванія).

Сопоставляя свои данныя для морской воды съ данными Россетти и Карстена для растворовъ NaCl, Веберъ заключаетъ, что t_m растворовъ NaCl ниже, чѣмъ t_m морской воды съ тѣмъ же процентнымъ содержаніемъ солей.

Мэкензи и Никольсъ ³⁾ нашли, что температура наибольшей плотности воды, насыщенной CO_2 , лежитъ ниже $+3^\circ$. Примѣнялся вѣсовой дилатометръ большой емкости (106,5 до

¹⁾ L. Weber. Untersuchungen über die Temperatur der Maximaldichtigkeit für destilliertes Wasser und Meerwasser. Dissertation, Kiel 1877.

²⁾ Ср. выше, стр. 27—29.

³⁾ J. J. Mackenzie und E. L. Nichols. Über die Volumenvermehrung der Flüssigkeiten durch Absorption von Gasen. Wied. Ann. 3, 134—142 (1878).

198,6 к. с.); t_m найдена графически, изъ кривой удѣльныхъ объемовъ.

Р. Ленць ¹⁾ совмѣстно съ Рѣзцовымъ дилатометрическимъ способомъ опредѣлилъ въ интервалѣ 0° — 30° тепловое расширеніе 8 пробъ искусственной морской воды, удѣльнаго вѣса отъ 1,03812 до 1,00710 (при 0°). Искусственная морская вода приготовлена раствореніемъ отвѣшенныхъ количествъ MgCl₂, KCl, CaSO₄, MgSO₄ и NaCl въ водѣ. Последовательнымъ прибавленіемъ чистой воды получено 8 растворовъ, представляющихъ постепенный переходъ отъ морской воды къ чистой водѣ. Изъ кривыхъ расширенія вычисляются для этихъ растворовъ температуры наибольшей плотности, лежащія между $-5,3^\circ$ и $+2,2^\circ$. По словамъ самого автора ²⁾ „опредѣленія температуры наибольшей плотности нельзя считать очень точными, такъ какъ для этого слѣдовало бы дѣлать болѣе опредѣленій при низкихъ температурахъ“.

Фолгерайтеръ ³⁾ опредѣлилъ въ 1881 году дилатометрически температуры наибольшей плотности растворовъ галловой и салициловой кислотъ; дилатометръ имѣлъ емкость въ 36,4 куб. сант. и чувствительность въ 0,0004 куб. сант.; коэффициентъ расширенія стекла опредѣленъ особымъ опытомъ; температуры отсчитывались до $0,01^\circ$ по термометру, дѣленному на $0,1^\circ$.

Въ томъ же году Никольсъ и Веселеръ ⁴⁾ дилатометрическимъ способомъ опредѣлили температуры наибольшей плотности воднаго амміака, содержавшаго до 8% NH₃. Аналогично солямъ, амміакъ сильно понижаетъ температуру наибольшей плотности воды.

¹⁾ Расширеніе морской воды при нагрѣваніи ея, по наблюденіямъ Н. А. Рѣзцова вычисленное Р. Э. Ленцомъ. Изв. СПб. Технолог. Инст. 3, 239—271 (1880/81).

²⁾ Ib. стр. 271.

³⁾ G. Folgheraiter. Sulla dilatazione termica delle soluzioni alcoliche di acido salicilico, anisico e gallico e sul massimo di densità delle soluzioni nell'acqua delle sostanze medesime. Il nuov. Cim. (3) 9, 5—21, (1881).

⁴⁾ E. Nichols and A. Wheeler. On the Coefficient of Expansion of Gas-solutions. Phil. Mag. (5) 11, 118—120 (1881).

Примѣнялись большіе дилатометры (282—286 к. с.), стержни которыхъ были изогнуты и опущены въ сосудъ со ртутью; перемѣщеніе столба ртути въ дилатометрической трубкѣ указывало на расширеніе растворовъ; термометры были сравнены съ воздушнымъ. Изъ отечитанныхъ и поправленныхъ на расширеніе стекла объемовъ вычислялись коэффициенты расширенія, а по нимъ опредѣлялись графически t_m ; найдены слѣдующія t_m : 7,96‰ NH_3 ... $t_m = -10,50^\circ$; 5,61‰ NH_3 ... $-7,20^\circ$; 2,12‰ NH_3 ... $+0,80^\circ$.

Маршалъ, Смисъ и Омондъ ¹⁾ произвели рядъ опредѣленій теплого эффекта при адиабатическомъ сжатіи; согласно формулѣ Томсона:

$$dt = \frac{A \cdot T \cdot e}{k} dp$$

(гдѣ A — механическій эквивалентъ тепла, T — абсолютная температура и e коэффициентъ расширенія при этой температурѣ, k — теплоемкость воды при постоянномъ давленіи) при температурѣ максимальной плотности имѣть теплого эффекта.

Въ толстостѣнный сосудъ съ водой помѣщался термоэлементъ Fe-Cu, дававшій возможность отсчитывать температуры до $0,002^\circ$. Первоначальныя температуры воды лежали между -5° и $+15^\circ$, давленія колебались отъ 50 до 600 атмосферъ. Суживая температурныя границы при одномъ и томъ же давленіи, авторы могли довольно точно опредѣлить t_m , соответствующую данному давленію.

Въ первомъ опытѣ t_m при 180 атмосферахъ найдена при $1,3^\circ$, во второмъ авторы даютъ t_m при 152 атмосферахъ давленія при -1° . Последняя цифра вѣроятно искажена опечаткой: изъ приложенной авторами къ работѣ діаграммы явствуетъ, что t_m при 152 атмосферахъ = $-1,3$. При 305 атмосферахъ

¹⁾ D. H. Marshall, C. M. Smith and R. T. Omond. Experiments to determine the lowering of the maximum density point of water by pressure. Proc. Roy. Soc. Edinb. 11, 626—629 (1871/2); On the lowering of the maximum density point of water by pressure, ib. 809—813.

имѣемъ $-1,5^\circ$, при 457 атмосферахъ $-3,2^\circ$ и при 609 атмосферахъ $-4,4^\circ$. Последнія три цифры экстраполированы и вслѣдствіе этого менѣе надежны.

Тэтъ ¹⁾ указалъ на нѣкоторые источники ошибокъ въ опытахъ Маршала, Смиса и Омонда: малое количество воды въ сосудѣ въ сравненіи съ массой металла самого сосуда и медленная [? Ф. Д.] установка термоэлемента могли сильно исказить результатъ. При своихъ опытахъ Тэтъ обратилъ вниманіе на эти источники ошибокъ и получилъ данныя, мало отличающіяся отъ результатовъ Маршала, Смиса и Омонда, именно $t_m = +1^\circ$ при давленіи въ 152 атмосферы.

Непосредственныя опредѣленія t_m воды подъ давленіемъ произведены Тэтомъ ²⁾ по методу, аналогичному способу Гопа ³⁾. Два защищенныхъ термометра доходили до дна сосуда, наполненнаго льдомъ и водой; подъ давленіемъ въ 1,5 тонны (= 228 атмосферъ) термометры показывали постоянную температуру въ 0° , т. е. пониженіе t_m равно $2,7^\circ$ на 152 атмосферы.

Болѣе точно пониженіе t_m воды отъ давленія опредѣлено Тэтомъ ⁴⁾ косвенно. При атмосферномъ давленіи удѣльный объемъ воды между 0° и $+4^\circ$ выражается по опытамъ Дебрэ ⁵⁾ и Россетти ⁶⁾ приблизительно формулой:

$$1 + 0,0,85 (t - 4)^2 \dots A$$

Въ этомъ же температурномъ интервалѣ единица объема уменьшается подъ давленіемъ въ 1 тонну (= 152,3 атмосферы), по опытамъ Тэта въ

$$1 - 0,0,7676 + 0,0,55 t - 0,0,61 t^2 \dots B$$

разъ.

¹⁾ P. G. Tait, Note on the Preceding Paper. Proc. Roy. Soc. Edinb. 11, 813—815 (1881/2).

²⁾ P. G. Tait. Further Note on the Maximum Density Point of Water. Proc. Roy. Soc. Edinb. 12, 226—228 (1883).

³⁾ См. выше, стр. 18.

⁴⁾ P. G. Tait. Report on some of the physical properties of Water, 1889, стр. 55 и 56.

⁵⁾ См. выше, стр. 23.

⁶⁾ См. выше, стр. 26.

Произведение $A \cdot B$ дает истинный удельный объем воды под давлением в 1 тонну; для определения температуры минимума объема, т. е. t_m , приравняем первую производную от $A \cdot B$ по t нулю

$$A (0,0,55 - 0,0,122 t) + B \cdot 0,0,17 (t - 4) = 0.$$

Тэтъ полагаетъ какъ A , такъ и $B = 1$ и находитъ

$$t_m = 4^\circ - 3,17^\circ,$$

т. е. понижение t_m на 1° при давлении в 48,0 атмосферъ. Подставляя для A и B ихъ значенія при $+0,83^\circ$, я нахожу болѣе точное значеніе: $t_m = 4^\circ - 3,27^\circ$ т. е. понижение на 1° при давлении в 46,6 атмосферъ.

Гримальди ¹⁾ вычисляетъ изъ опытныхъ данныхъ Россетти (для теплого расширения) и Пагліани и Вицентини (для сжимаемости) по формулѣ:

$$(1 + \Delta p \cdot t) = 1 + \Delta t - \gamma p$$

таблицу объемовъ воды под давлением в 50 атм.; въ этой таблицѣ объемы проходятъ черезъ минимумъ при $3,5^\circ$, такъ что для 100 атмосферъ понижение $t_m = 1^\circ$; выведенное Ванъ-деръ-Ваальсомъ понижение t_m въ $3,24^\circ$ на 50 атмосферъ неправильно, такъ какъ примѣненный коэффициентъ сжимаемости (взятый изъ опытовъ Грасси) невѣренъ.

Амага ²⁾ опредѣлялъ t_m под давлением какъ полусумму температуръ, при которыхъ при заданномъ постоянномъ давлении вода занимала одинаковые объемы въ его піезометрахъ. При давлении около 200 атмосферъ t_m воды лежала между 0° и $+0,5^\circ$, т. е. 1° пониженія t_m отвѣчаетъ давленію около 54 атмосферъ.

¹⁾ P. Grimaldi. Sulla variazione di temperatura del massimo di densità dell' acqua con la pressione. Gazz. chim. Ital. 15, 297—302 (1885).

²⁾ E. H. Amagat. Dilatation et compressibilité de l'eau et déplacement du maximum de densité par la pression. C. R. 104, 1159—1161 (1887).

Вычисленные Тэтомъ ¹⁾ изъ удельныхъ объемовъ при 0° , $+6^\circ$ и $+12^\circ t_m$ морской воды и растворовъ NaCl добыты слишкомъ далекой экстраполяціей и поэтому не подлежатъ разсмотрѣнію.

Пушль ²⁾ подставляетъ въ выведенную имъ раньше формулу ³⁾ болѣе новыя числовыя данныя для дифференціальныхъ коэффициентовъ, именно $\left(\frac{\partial a}{\partial p}\right)_t$ изъ опытовъ Пагліани и Вицентини и $\left(\frac{\partial a}{\partial t}\right)_p$ изъ формулы расширения Россетти около 4° и находитъ:

$$\frac{dp}{dt} = - \frac{3000000}{60000} = -50$$

т. е. понижение t_m на 1° отъ давленія в 50 атмосферъ.

Въ работѣ приведены еще цѣнныя теоретическія соображенія относительно связи между максимумомъ плотности съ одной стороны, минимумомъ сжимаемости и максимумомъ коэффициента расширения подъ большимъ давлениемъ—съ другой; выведенныя соотношенія находятъ собѣ подтвержденіе въ опытахъ Амага, какъ показываетъ на нѣсколькихъ примѣрахъ Пушль.

Крейтлингъ ⁴⁾ опредѣлилъ тепловое расширение растворовъ этилового спирта въ водѣ и далъ для каждаго изслѣдованнаго раствора формулу для интерполяціи объемовъ. Изъ формулы для 5,03% раствора я вычисляю $t_m = +2,58^\circ$.

Де-Кеппэ ⁵⁾ опредѣлилъ въ первомъ изъ своихъ приборовъ (въ Вульфовой склянкѣ) t_m растворовъ KCl, KJ, сахара, щавелевой кислоты, этилового спирта. Результаты этихъ опытовъ, а также опытыя данныя Депрэ приводятъ автора къ заключенію, что отношеніе молекулярнаго пони-

¹⁾ P. G. Tait. Report on some of the physical properties of Water (The physics and chemistry of the Voyage of H. M. S. Challenger, part IV), 1889, стр. 42 и 45.

²⁾ C. Puschl. Zur Wärmeausdehnung des Wassers. Monatshefte f. Chem. 13, 440—449 (1892).

³⁾ См. выше, стр. 42.

⁴⁾ См. выше, стр. 35.

⁵⁾ См. выше, стр. 32.

жения температуры максимальной плотности къ молекулярному понижению температуры замерзання есть величина постоянная, если къ водѣ прибавлены вещества аналогичнаго состава. Для KOH, NaCl, KCl, KJ, CaCl₂ и щавелевой кислоты отношеніе равно 4, для K₂CO₃, Na₂CO₃, K₂SO₄, Na₂SO₄, H₂SO₄ и сахара отъ 7 до 8, для CuSO₄ 11 или 12. Растворы этилового спирта, какъ это уже раньше найдено Россетти, не имѣютъ постояннаго молекулярнаго пониженія t_m ; ихъ температура наибольшей плотности сначала возрастаетъ съ концентраціей, затѣмъ медленно убываетъ ¹⁾.

Амага ²⁾ опубликовалъ въ 1893 году окончательные результаты начатыхъ имъ уже ранѣе ³⁾ опредѣлений t_m воды подѣ давленіемъ. Опредѣлялись давленія, необходимыя для держанія при постоянномъ объемѣ массы воды при измѣненіи ея температуры, скачками въ 1°. Если для двухъ разныхъ температуръ необходимо одно и то же давленіе, то максимумъ плотности, отвѣчающій этому давленію, очевидно лежитъ между двумя наблюдаемыми температурами. Между 0 и 10° для каждаго градуса были построены изотермы, соответствующія давленіямъ отъ 1 до 1000 атмосферъ; результаты опредѣлений сведены въ таблицу ⁴⁾, изъ которой Амага вычисляетъ

при $p = 41,6$	93,3	144,9	197 атм.
$t_m = 3,3$	2,0°	0,6°	немного ниже 0°.

Среднее пониженіе t_m воды между 4° и 0,6° = 0,0235° на атмосферу; этотъ коэффициентъ *повидимому* растетъ съ давленіемъ ⁵⁾.

¹⁾ L. de Coppet. Sur la température du maximum de densité des mélanges d'alcool et d'eau. C. R. 115, 652—653 (1892).

²⁾ E. H. Amagat. Mémoires sur l'élasticité et la dilatabilité des fluides jusqu'aux très hautes pressions. Ann. de chim. et phys. (6) 29, 505—574 (1893).

³⁾ См. выше, стр. 48.

⁴⁾ Ann. de chim. et phys. (6) 29, 568 и 569 (1893).

⁵⁾ Ib. стр. 570: „elle irait en s'accélégrant un peu avec la pression, mais je n'oserais être catégorique à cet égard“...

Въ 1893 г. Тамманъ ¹⁾ первый указалъ на связь между пониженіемъ t_m , тепловымъ расширеніемъ растворовъ и температурнымъ ходомъ сжимаемости. Подмѣченный Тамманомъ параллелизмъ между измѣненіемъ указанныхъ свойствъ у воды подѣ давленіемъ и у водныхъ растворовъ привелъ его къ мысли, что въ основѣ указанныхъ явленій лежитъ общій принципъ: растворы показываютъ тѣ же измѣненія въ своихъ свойствахъ противъ растворителя, какія претерпѣваетъ растворитель подѣ нѣкоторымъ наружнымъ давленіемъ. Этотъ принципъ развитъ Тамманомъ въ стройную теорію и оказался чрезвычайно плодотворнымъ; ему посвященъ § 9 этой монографіи; на теоріи Таммана я сейчасъ не буду останавливаться.

Въ названной работѣ опубликованъ рядъ опредѣлений температуры максимальной плотности водныхъ растворовъ NaOH, KBr, HBr, NaBr и HCl, произведенныхъ въ его лабораторіи студентомъ Э. Козаржевскимъ. Благодаря любезности проф. Г. А. Ландезена, я имѣлъ возможность ознакомиться съ рукописной работой Э. Козаржевскаго, удостоенной въ 1892 г. физ.-мат. факультетомъ Императорскаго Дерптскаго Университета золотой медали. Работа содержитъ богатый экспериментальный матеріалъ по расширенію водныхъ растворовъ 19 веществъ между 0° и + 4,5°. Способъ опредѣленія dilatометрической, t_m вычислены графически. Отдѣльныя опредѣленія t_m Козаржевскаго, параллельно съ вычисленными мной для тѣхъ же растворовъ, по методу наименьшихъ квадратовъ, изъ данныхъ Козаржевскаго значеній t_m приводятся ниже, въ отдѣлѣ приложеній (стр. I—III, IX, XVI, XVII).

Де-Коппэ опубликовалъ въ 1894 году серію опредѣлений t_m водныхъ растворовъ тростниковаго сахара, произве-

¹⁾ G. Tamman. Über die Binnendrucke in Lösungen. ZS. physik. Ch. 11, 676—692 (1893).

²⁾ L.-C. de Coppet. Sur la température du maximum de densité et sur la température de congélation des solutions de sucre de canne. Ann. de chim. et phys. (7) 3, 246—268 (1894).

денных имъ въ приборѣ, описанномъ мной выше на стр. 33. Измѣненіе t_m съ концентраціей удовлетворительно выражается интерполяціонной формулой:

$$t_m = 4,01438 - 0,48340 P + 0,00082455 P^2,$$

гдѣ P вѣсъ сахара, раствореннаго въ 100 гр. воды. Отношеніе молекулярныхъ пониженій t_m и температуры замерзанія для изслѣдованныхъ 17 концентрацій колеблется между 6,63 и 8,14.

Луссана и Боццола ¹⁾ опубликовали въ 1894 году рядъ дилатометрическихъ опредѣленій температуры максимальной плотности растворовъ. Служившая для приготовления растворовъ вода получена повторной перегонкой; весь запасъ ея былъ заготовленъ до опытовъ. Соли въ большинствѣ случаевъ еще очищены перекристаллизацией. Тепловое расширение стекла дилатометровъ опредѣлялось особо, по тепловому расширенію въ нихъ ртути.

Для опытовъ дилатометры помещали въ тщательно перемѣшиваемую ванну, емкостью въ 40 литровъ. Авторы считали, что дилатометръ въ 15 минутъ принималъ температуру ванны. Отсчеты температуры ванны произведены по двумя дѣленнымъ на 0,02° термометрамъ Бодэна; t_m опредѣлена графической интерполяціей объемовъ; для воды она найдена = 4,15°. Изслѣдованы растворы $Ba(NO_3)_2$, KNO_3 , $Pb(NO_3)_2$, $NaNO_3$, $Sr(NO_3)_2$, $PtCl_4$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CdBr_2$, SrI_2 , $I_2Cd.JNH_4$ и смѣси KNO_3 съ $NaNO_3$, $Sr(NO_3)_2$ съ $Ba(NO_3)_2$ и $CoCl_2$ съ $NiCl_2$.

Опыты авторовъ, по ихъ словамъ, подтверждаютъ высказанное Депрэ, Эрманомъ, Карстенемъ, Россетти и Фолгерайтеромъ предположеніе, что t_m *всегда* водныхъ растворовъ ниже температуры наибольшей плотности воды и понижается съ увеличеніемъ концентрации растворовъ. Найденное Де-Коппе увеличеніе t_m слабыхъ растворовъ

¹⁾ S. Lussana e G. Bozzola. Relazione fra la temperatura di gelo e quella del massimo di densità dell'acqua che contiene disciolti dei sali. Atti del R. Istituto Veneto (7) 4, 785—803 (1893).

этилового спирта Луссана и Боццола считаютъ недоказаннымъ: способъ, примѣненный Де-Коппэ, можетъ дать совершенно неправильные результаты, для воды онъ даетъ неправильное, по мнѣнію авторовъ, значеніе $t_m = 4,0^\circ$.

Изслѣдованіе смѣсей показало, что пониженіе t_m свойство аддитивное; пониженіе t_m смѣси равно суммѣ пониженій, производимыхъ каждымъ компонентомъ въ отдѣльности.

Луссана ¹⁾, желая экспериментально провѣрить высказанное Тамманомъ положеніе: „растворенное вещество измѣняетъ свойства растворителя такъ же, какъ эти свойства мѣняются, если подвергнуть растворитель нѣкоторому опредѣленному давленію“, произвелъ рядъ опредѣленій t_m воды и водныхъ растворовъ $NaCl$, KNO_3 и $CuSO_4$ при давленіяхъ въ 1—300 атмосферъ. Температуры максимальной плотности опредѣлены по методу Депрэ—Де-Коппе—Карстена.

Изслѣдуемая жидкости заключены въ толстостѣнный стальной цилиндръ длиной въ 16 сант., со внутреннимъ диаметромъ въ 1,6 и вѣншимъ въ 4,2 сант. Внутри цилиндръ, для предохраненія отъ ржавленія, былъ покрытъ лакомъ. Боковое отверстіе сосуда помощью мѣднаго капилляра приключалось къ прессу Кальетэ; черезъ оба основанія проходили изолированные термоэлементы желѣзо-нейзильберъ. Каждый термоэлементъ былъ составленъ изъ двухъ послѣдовательно соединенныхъ элементовъ, два спая которыхъ находились въ цилиндрѣ, а два въ тающемъ снѣгу. Для температурныхъ отсчетовъ примѣненъ гальванометръ Видеманна со ртутнымъ переключателемъ.

Сначала авторъ работалъ по методу Де-Коппэ; опредѣлялась температура t_1 , при которой пересѣкались построенныя по показаніямъ обоихъ термоэлементовъ кривыя охлажденія; затѣмъ находилась температура t_2 пересѣченія обѣихъ кривыхъ нагреванія; $t_m = \frac{t_1 + t_2}{2}$.

¹⁾ S. Lussana. Influenza della pressione sulla temperatura del massimo di densità dell'acqua e delle soluzioni acquose. Nuov. Cim. (4) 2, 233—251 (1895).

Но этот способ имѣлъ существенные недостатки: по сравненію съ количествомъ заключавшейся въ сосудѣ жидкости масса металла, не участвующая въ реакціи, слишкомъ велика. Поэтому авторъ предпочелъ измѣреніе скорости охлажденія и нагреванія по одному лишь нижнему термоэлементу, т. е. опредѣленіе ординатъ горизонтальныхъ участковъ кривой охлажденія и кривой нагреванія. Охлаждающая ванна была на 4° холоднѣе, а нагревательная на 4° теплѣе t_m .

Гальванометръ былъ сравнительно мало чувствителенъ: разности температуры въ 1° отвѣчало лишь отклоненіе въ 2,04 дѣленія шкалы; отсчитывались не только десятые части дѣленія, но съ большимъ, по увѣренію автора, приближеніемъ и сотыя части; такимъ образомъ температурный отсчетъ произведенъ до нѣсколькихъ сотыхъ градуса.

Результаты опытовъ выражены формулами, въ которыхъ p давленіе, а $\%$ = числу граммовъ „сухой соли“ въ 100 гр. воды; оказалось, что t_m

H_2O	=	$1,05 - 0,0225 (p - 1)$
0,50% NaCl	=	$3,35 - 0,0177 (p - 1)$
0,65% KNO_3	=	$2,89 - 0,0133 (p - 1)$
1,30% KNO_3	=	$1,84 - 0,0124 (p - 1)$
1,44% NaCl	=	$0,77 - 0,0110 (p - 1)$
5,20% $CuSO_4$	=	$-0,14 - 0,0053 (p - 1)$

Для „1,30%“ KNO_3 при высшихъ давленіяхъ линейная формула неудовлетворительно выражаетъ результаты опыта; расхожденія достигаютъ 1°.

Опыты приводятъ автора къ заключенію, что положеніе Таммана ошибочно. Пониженіе t_m изслѣдованныхъ растворовъ пропорціонально давленію, но чѣмъ ниже температура наибольшей плотности даннаго раствора при атмосферномъ давленіи, т. е. чѣмъ больше концентрація раствора, тѣмъ меньше факторъ пропорціональности, между тѣмъ, какъ по положенію Таммана слѣдуетъ ожидать, какъ предполагаетъ авторъ, одинаковый факторъ пропорціональности для всѣхъ

растворовъ. Слѣдуетъ однако отмѣтить, что по ряду причинъ (см. стр. 61 и § 12) экспериментальныя данныя Луссаны не могутъ считаться достаточно точными для категорическаго утвержденія, что теорія Таммана неправильна.

Де-Ланнуа ¹⁾ опредѣлялъ dilatометрически при разныхъ температурахъ между 0° и 86° тепловыя расширенія водныхъ растворовъ NH_4NO_3 , $K_2Fe(Cy)_6$, KBr, $(NH_4)_2SO_4$, $ZnSO_4$, $NaNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ и $MgSO_4$. По даннымъ эксперимента вычислена интерполяціонная формула второй степени, позволяющая опредѣлить t_m изслѣдованныхъ растворовъ. Такъ какъ Де-Ланнуа работалъ съ сравнительно концентрированными растворами, то большинство изъ вычисленныхъ t_m лежитъ за предѣлами температурнаго интервала его опытовъ (выше 0° лежали лишь t_m наиболѣе разведеннаго раствора $MgSO_4$ и раствора NH_4NO_3), и потому эти t_m мало надежны, что впрочемъ признастъ самъ авторъ ²⁾.

Нортъ ³⁾ опубликовалъ въ 1896 году предварительное сообщеніе по вопросу о температурѣ максимальной плотности водныхъ растворовъ. Опредѣлены t_m водныхъ растворовъ этиловаго эфира, содержащихъ до 8% (объемныхъ) эфира.

Примѣнялся запаянный dilatометръ емкостью въ 30 к. с.; по кажущимся объемамъ графически опредѣлялась температура наибольшей плотности и изъ нея вычитывалось 1,70°, такъ какъ, по наблюденіямъ автора, на эту величину найденная неисправленная t_m лежала выше 4° (истинной t_m воды).

Цинелли ⁴⁾ въ томъ же году опредѣлялъ t_m водныхъ

¹⁾ S. de Lannoü. Experimentelle Untersuchungen über die thermische Ausdehnung von Salzlösungen. ZS. physikal. Ch. 18, 413—472 (1895).

²⁾ Ib., стр. 456: „...nicht dass wir dieses Maximum als wirklich existierend annehmen“...

³⁾ H. Nort. Over de temperatuur van de grootste dichtheid van waterige aetheroplossingen. Maandbl. v. Natuurwet. 20, 79—86 (1896).

⁴⁾ M. Cinelli. Sul massimo di densità di alcune soluzioni acquose. e sull' azione del corpo disciolto sulle proprietà del solvente. Il nuov. Cim. (4) 3, 141—151 (1896).

растворовъ NH_4Cl , винной и уксусной кислоты, спиртовъ метилового, этилового, пропилового и глицерина. Определенія произведены по упрощенному способу Де-Коннэ. Растворъ помещали въ литровую колбу и вставляли дѣленный на $0,2^\circ$ термометръ такимъ образомъ, чтобы его сосудъ отстоялъ отъ дна колбы на 6 см. Среднее изъ температуръ, при которыхъ кривая охлажденія и кривая нагреванія рѣзко мѣняютъ свое направленіе, принята за температуру максимальной плотности раствора. Изъ всѣхъ препаратовъ только NH_4Cl очищенъ авторомъ, остальные продукты были „по завѣренію заводовъ“ химически чисты. Авторъ считаетъ свои данныя точными до $0,05^\circ$, максимальнаго отклоненія отдѣльныхъ наблюденій отъ ариѳметическаго средняго.

Петтинелли и Маролли ¹⁾ опредѣлили dilatометрическимъ методомъ t_m водныхъ растворовъ метилового и этилового спирта, уксусной кислоты, этилового эфира. Слабые (1° — 3°) растворы метилового спирта имѣютъ температуру наибольшей плотности чистой воды; t_m слабыхъ растворовъ (1° — $2,8^\circ$) этилового спирта выше температуры наибольшей плотности воды. Примѣнявшіеся dilatометры имѣли емкость въ 8 к. с., способъ вычисленія t_m не указанъ.

Моретто ²⁾, желая выяснитъ, наблюдается ли въ слабыхъ растворахъ метилового спирта повышение t_m , опредѣлилъ въ приборѣ Цинелли температуры наибольшей плотности растворовъ, содержащихъ до $1,5^\circ$ метилового спирта. Наблюдавшееся повышение очень незначительно: оно не превышало $0,07^\circ$ (при 1° метилового спирта).

Съ 1897 года Де-Коннэ опубликовалъ рядъ опредѣленій t_m водныхъ растворовъ, произведенныхъ съ достигнутой до него точностью въ приборѣ, описанномъ нами выше.

¹⁾ E. Pettinelli e B. Marolli. Sulla temperatura del massimo di densità delle soluzioni alcoliche. Riv. scientifico-industriale 28, 64—66 (1897).

²⁾ P. Moretto. Sulla temperatura del massimo di densità di alcune soluzioni acquose di alcool metilico. Il nuov. Cim. (4) 6, 198—204 (1897).

Въ 1897 г. опредѣлены t_m растворовъ BaCl_2 ¹⁾.

Въ 1899 году опредѣлены температуры максимальной плотности растворовъ KCl , NaCl , LiCl , RbCl ²⁾. При этихъ опытахъ впервые примѣнена фотографическая регистрація показаній термометровъ. Исследованная смѣсь растворовъ NaCl и LiCl имѣла t_m , значительно отличающуюся отъ вычисленной, по правилу аддитивности.

Въ 1900 году опубликованы ³⁾ результаты исследования растворовъ NH_4Cl , LiBr и LiJ . Последняя соль не была совершенно чиста.

Въ слѣдующемъ году опредѣлены ⁴⁾ t_m растворовъ KBr , NaBr , RbBr , NH_4Br , KJ , NaJ , RbJ , NH_4J . Вычислены молекулярныя пониженія t_m для хлористыхъ, бромистыхъ и іодистыхъ солей щелочныхъ металловъ; для всѣхъ солей, кромѣ литіевыхъ, эти величины оказались постоянными, независимыми отъ концентраціи раствора.

Результаты опредѣленій приведены въ слѣдующей таблицѣ.

	I	Br	Cl
Na	17,0	14,5	13,2
Rb	15,6	13,2	11,7
K	15,4	12,8	11,6
NH_4	11,1	8,7	7,2
Li	8,3	7,0	6,0
Ba	29,4	26,3	24,0
Ca	26,6	20,9	18,3

¹⁾ L.-C. de Coppet. Sur la température du maximum de densité des solutions de chlorure de baryum. C. R. 125, 533 (1897).

²⁾ L.-C. de Coppet. Sur la température du maximum de densité des solutions aqueuses des chlorures alcalins. C. R. 128, 1559—1561 (1899).

³⁾ L.-C. de Coppet. Sur la température du maximum de densité des solutions aqueuses du chlorure d'ammonium et des bromure et jodure de lithium. C. R. 131, 178 (1900).

⁴⁾ L.-C. de Coppet. Sur les abaissements moléculaires de la température du maximum de densité de l'eau. produits par la dissolution des chlorures, bromures et jodures de potassium, sodium, rubidium, lithium et ammonium; rapports de ces abaissements entre eux. C. R. 132, 1218—1220 (1901).

Совместно съ Мюллеромъ Де-Коппэ опредѣлили¹⁾ t_m растворовъ CaCl_2 , CaBr_2 , CaJ_2 , BaJ_2 , BaBr_2 , а также электропроводности этихъ растворовъ при ихъ температурѣ максимальной плотности и при 18° .

Въ 1903 году Мюллеръ²⁾ изслѣдовалъ въ лабораторіи Де-Коппэ t_m растворовъ ряда органическихъ веществъ. Опредѣленія произведены въ приборѣ Де-Коппэ³⁾. Изслѣдованы водные растворы фенола, пирокатехина, резорцина, гидрохинона, пирогаллола, флороглуцина, маннита, винограднаго сахара, кислотъ: цавелевой, янтарной, винной.

Измѣненіе температуры максимальной плотности воды растворенными въ ней органическими веществами не только зависитъ отъ молекулярнаго вѣса этихъ веществъ, но также отъ ихъ химической конституціи: съ увеличеніемъ числа гидроксильныхъ группъ растетъ и молекулярное пониженіе.

По Мюллеру, молекулярное пониженіе t_m растворовъ органическихъ веществъ растетъ съ концентраціей вследствие ассоціаціи растворенныхъ веществъ; однако такое объясненіе, какъ мы писали въ 1911 г. Де-Коппэ, несостоятельно; простой расчетъ показываетъ, что ассоціація растворенныхъ молекулъ должна была бы, напротивъ, уменьшить молекулярное пониженіе болѣе концентрированныхъ растворовъ.

Черная опредѣлила въ 1908 году dilatометрическимъ путемъ t_m растворовъ соляной кислоты⁴⁾ и t_m нѣсколькихъ пробъ воды Чернаго и Балтійскаго морей⁵⁾.

¹⁾ L.-C. de Coppet et W. Müller. Sur la température du maximum de densité et sur la conductivité électrique de quelques solutions de bromure et jodure de baryum et de chlorure, bromure et jodure de calcium. C. R. 134, 1208—1209 (1902).

²⁾ W. Müller. Über das Dichtemaximum der wässrigen Lösungen einiger organischer Körper. ZS. physikal. Ch. 43, 109—112 (1903).

³⁾ L.-C. de Coppet, Ann. de chim. et phys. (7) 28, 145—213 (1903).

⁴⁾ Н. А. Черная. Нѣсколько опредѣлений температуръ наибольшей плотности растворовъ хлористаго водорода въ водѣ и расширенія ихъ отъ нагреванія. Ж. Р. Х. О. 10, 518—536 (1908).

⁵⁾ Н. А. Черная. Опредѣленіе удѣльнаго вѣса, температуры наибольшей плотности и точки замерзанія морской воды изъ Чернаго и Балтійскаго морей. Изв. Харьковскаго Технолог. Института т. 4, 1908.

Въ первой работѣ dilatометры имѣли емкость въ 64,5 до 73,6 куб. сант.; коэффициентъ расширенія стекла опредѣленъ особымъ опытомъ. Нагрѣваніе и охлажденіе произведено въ большихъ водяныхъ ваннахъ, температуры отсчитаны по хорошему термометру Бодэна. Температуры наибольшей плотности растворовъ, содержащихъ отъ 1,49% до 3,298% HCl , вычислены двумя способами: 1) графически, по способу, указанному Дебрэ, и 2) по параболической формулѣ, выражающей тепловое расширеніе на протяженіи 4° — 7° около t_m ; коэффициенты этой формулы вычислены по методу наименьшихъ квадратовъ. Для болѣе концентрированныхъ растворовъ авторъ не дѣлалъ dilatометрическихъ отсчетовъ при температурахъ ниже температуры наибольшей плотности и коэффициенты уравненія расширенія вычислены исключительно по объемамъ, наблюдаемымъ выше t_m . Максимальная погрѣбность при опредѣленіи удѣльныхъ объемовъ не превышаетъ в единицы пятаго знака, а ошибка въ опредѣленіи концентраціи 0,17%.

Авторъ, на основаніи своихъ опытовъ, полагаетъ, что „пониженіе температуры наибольшей плотности съ увеличеніемъ содержанія въ растворѣ, мѣняется сначала пропорціонально одной величинѣ, до извѣстной температуры, а потомъ пропорціонально другой“.

Детальный разборъ работы Черная по t_m растворовъ соляной кислоты производится мной ниже (въ § 16). Укажу лишь здѣсь, что выводъ Черная не оправдывается его же собственными опытами.

Тумлиръ¹⁾ вычислялъ по интерполяціонной формулѣ Ньютона изъ опредѣленныхъ Германскою Комиссіей мѣръ и вѣсовъ (Normalgleichungskommission) удѣльныхъ объемовъ²⁾ воднаго спирта при разныхъ температурахъ для 1—5% и 10% алкоголя его температуры наибольшей плотности; темпе-

¹⁾ O. Tumlietz. Über die Volumenkontraktion, das Dichtemaximum und den Binnendruck der Mischungen von Aethylalkohol und Wasser. Sitzungsber. Wien. Akad. d. Wissensch. 2a, 119, 393—417 (1910).

²⁾ Landolt, Börstein, Meyerhoffer, Phys.-chem. Tabellen, III Aufl. Berlin 1905, стр. 358.

ратуры даны съ четырьмя (!) десятичными. Наибольшее значение t_m ($4,45^\circ$) найдено при 2,953% спирта. Авторъ связываетъ *повышение* температуры максимальной плотности съ наблюдающимся у спиртоводныхъ растворовъ очень большимъ температурнымъ коэффициентомъ сжатія при разбавленіи.

Единственное опредѣленіе t_m воды при „отрицательномъ“ давленіи произведено Ю. Мейеромъ¹⁾. Работая въ запаянномъ дилатометрѣ съ присаяннымъ манометромъ онъ находитъ t_m воды = $4,3^\circ$ при „отрицательномъ“ давленіи въ 12,9 атм.; при давленіи 20,3 атм. $t_m = 4,5^\circ$, при —26,2 атм. $t_m = 4,6^\circ$, въ среднемъ на каждую атмосферу отрицательнаго давленія наблюдалось повышение t_m воды на $0,0235^\circ \pm \pm 0,0005^\circ$.

Замѣченныя при опредѣленіяхъ t_m водныхъ растворовъ правильности немногочисленны. Въ общемъ молекулярное пониженіе температуры наибольшей плотности растворовъ неорганическихъ соединений является свойствомъ аддитивнымъ и мало мѣняется съ концентраціей; для водныхъ растворовъ нѣкоторыхъ органическихъ соединений (алкоголей и этиловаго эфира) молекулярное пониженіе t_m значительно мѣняется съ концентраціей, принимая въ нѣкоторыхъ случаяхъ даже отрицательный знакъ.

T_m смѣсей растворовъ солей иногда можетъ быть вычислена по правилу аддитивности, но не всегда; обстоятельства, при которыхъ вычисленная t_m смѣсей не отличается отъ наблюдаемой на опытѣ, совершенно не выяснены.

T_m воды подѣ давленіемъ, по опытамъ Амага и Тэта (идущимъ вразрѣзъ съ результатами Луссана) не является линейной функцией отъ давленія; впрочемъ до сихъ поръ еще не произведено достаточно точныхъ опредѣленій зависимости t_m воды отъ давленія.

¹⁾ J. Meyer. Zur Kenntniss des negativen Druckes in Flüssigkeiten Halle 1911, S. 35—37. Краткій авторефератъ помѣщенъ въ ZS. f. Elektrochemie 17, 743—744 (1911).

Единственные опредѣленія t_m водныхъ растворовъ подѣ увеличеннымъ давленіемъ вызываютъ критику; не говоря о томъ, что на кривымъ охлажденія и нагрѣванія можно вычислить t_m лишь тогда, когда скорость охлажденія и нагрѣванія одинаковы (условіе не всегда выполненное въ опытахъ Луссана, какъ показываетъ приведенный имъ же числовой примѣръ), обращаю вниманіе на то, что его значенія t_m при $p = 1$ отличаются до $0,8^\circ$ отъ лучшихъ опредѣленій другихъ авторовъ.

III. Причины аномалии расширения воды и водныхъ растворовъ.

§ 6. Полимеризація воды и ея измѣненіе съ температурой.

§ 7. Вычисленіе концентраціи простыхъ и полимерныхъ молекулъ.

Первыя гипотезы о причинахъ аномальнаго расширенія воды я нахожу у деритскаго физика Паррота¹⁾, считающаго, что наступаетъ измѣненіе въ распредѣленіи молекулъ жидкой воды, причемъ уже при температурѣ максимальной плотности воды образуются малыя, еще невидимыя частицы льда.

Гипотеза эта высказана вновь О. Леманномъ²⁾. Разсматривая процессъ плавленія, какъ раствореніе твердой фазы въ жидкой, Леманнъ заключаетъ, что въ случаѣ, когда твердая фаза имѣетъ меньшую плотность, жидкость вблизи температуры плавленія должна имѣть также меньшую плотность, чѣмъ при нѣсколько выше лежащей температурѣ; дѣйствительно, въ тѣхъ случаяхъ, когда Δv при затвердѣваніи положительно, замѣченъ максимумъ плотности (вода, Вi по Людекингу).

Въ настоящее время эта гипотеза обыкновенно приписывается Рентгену, хотя въ литературѣ она цитируется

¹⁾ Gehlers phys. Wörterbuch 3, 1, 99 и 105 (1827).

²⁾ O. Lehmann, ZS. f. Kristallogr. 1, 97 (1877). ZS. physik. Ch. 71, 378 (1910). Molekularphysik 1, 686 (1888).

раньше появления работы Рентгена ¹⁾, и самъ Рентгенъ категорически указываетъ въ своей работѣ, что эта гипотеза не нова.

Рентгенъ ²⁾ считаетъ жидкую воду агрегатомъ изъ двухъ родовъ молекулъ, переходящихъ другъ въ друга при измѣненіяхъ температуры и давленія. Молекулы I рода (обладающія большимъ удѣльнымъ объемомъ) переходятъ при нагреваніи, а также подъ давленіемъ въ молекулы II рода. Такимъ образомъ при нагреваніи воды, имѣющей температуру 0°, одновременно идутъ два различныхъ процесса: значительное уменьшеніе объема отъ распада полимолекулъ и сравнительно небольшое термическое расширеніе; при температурѣ, когда эти взаимно-компенсирующіяся измѣненія объема численно равны, наблюдается минимумъ объема.

Эта гипотеза можетъ считаться теперь общепринятой, такъ какъ она вполне удовлетворительно объясняетъ какъ аномалію теплого расширенія, такъ и расширеніе воды при кристаллизаціи.

Нѣкоторые изслѣдователи усматривали въ этомъ явленіи превращеніе, цѣликомъ протекающее при определенной температурѣ, аналогично полиморфнымъ превращеніямъ кристаллическихъ тѣлъ, плавленію, кипѣнію. Такъ Вернонъ ³⁾ нашелъ на кривыхъ охлажденія при 4° остановку, приписываемую имъ нѣкоторому тепловому эффекту при этой температурѣ. Этотъ эффектъ не наблюдался при перемѣшываніи испытуемой воды. Луссана и Боццола ⁴⁾ пытались даже приложить къ этому превращенію уравненіе Вантъ Гоффа, остающееся въ силѣ не только для явленія замерзанія или испаренія, но и вообще, для молекулярныхъ превращеній, протекающихъ при определенной температурѣ до конца. Ожиданія авторовъ однако не оправдались, произве-

¹⁾ L.-C. De Coppet, Bull. Soc. Vaud. sc. nat. (3) 27, 105 (1891).

²⁾ W. Röntgen, Wied. Ann. 45, 91 (1892).

³⁾ H. M. Vernon, Phil. Mag. (5), 31, 387 (1891).

⁴⁾ S. Lussana e G. Bozzola, Atti del R. Istit. Veneto (7), 4, 795 (1893).

денныя ими вычисленія говорили противъ приложимости этой формулы къ данному случаю. Поэтому они вводятъ новое допущеніе, именно, что скорость молекулярнаго превращенія воды очень мала, и вводятъ коэффициентъ $f(v)$, на который нужно помножить наблюденную температуру наибольшей плотности, чтобы привести ее къ той идеальной температурѣ, при которой наблюдалась бы максимальная плотность, если бы скорость превращенія была бесконечно велика. Рядъ сложныхъ вычисленій убѣждаетъ авторовъ въ правильности посылокъ, лежщихъ въ основаніе ихъ расчетовъ. Оставляя въ сторонѣ эти расчеты „идеальной температуры“, не можемъ не отмѣтить, что положеніе, будто въ однородной жидкой средѣ превращенія идутъ медленнѣе, чѣмъ въ гетерогенной средѣ, намъ кажется противорѣчающимъ обычному представленію о жидкостяхъ. Не слѣдуетъ, кромѣ того, забывать, что авторы говорятъ о t_m , определенной ими же dilatометрическимъ способомъ, при которомъ экспериментаторъ выжидаетъ, пока не установится тепловое равновѣсіе—элементъ скорости превращенія значитъ совсѣмъ исключается.

Намъ кажется, поэтому, болѣе естественнымъ другое предположеніе, что молекулярное превращеніе идетъ на значительномъ температурномъ интервалѣ; при охлажденіи измѣненіе объема складывается изъ двухъ измѣненій: 1) сокращенія удѣльнаго объема молекулъ вслѣдствіе уменьшенія температуры и 2) увеличенія общаго объема раствора вслѣдствіе образованія полимолекулъ, обладающихъ большимъ удѣльнымъ объемомъ, чѣмъ простыя молекулы. Чѣмъ ниже температура, тѣмъ болѣе становится вторая слагающая (т. е. увеличивающая объемъ), при +4° для воды она численно уже равна первой слагающей, при еще низшихъ температурахъ она беретъ перевѣсъ, вслѣдствіе чего наступаетъ уже расширеніе воды при дальнѣйшемъ охлажденіи.

Исходя изъ предположенія, что аномалія плотности воды (и водныхъ растворовъ) происходитъ отъ превращенія простыхъ молекулъ въ болѣе сложныя, нѣкоторые авторы сдѣлали даже попытку опредѣлить концентрацію простыхъ и

сложныхъ молекулъ въ водѣ при разныхъ температурахъ.

Прежде чѣмъ перейти къ изложенію этихъ попытокъ, окинемъ бѣглымъ взоромъ имѣющіяся въ литературѣ данныя по вопросу объ ассоціаціи воды. Томсенъ ¹⁾ и Рауль ²⁾ приписываютъ жидкой водѣ составъ $(H_2O)_2$, Рамзай и Шильдсъ ³⁾ — $(H_2O)_4$.

Молекулярный вѣсъ воды, растворенной въ уксусной кислотѣ, смотря по концентраціи, колеблется отъ H_2O (въ 0,64 норм. раств.) до $(H_2O)_2$ — для 12-норм. раствора ⁴⁾; въ жидкой HCN пониженія температуры замерзанія отвѣчаютъ формулѣ H_2O ⁵⁾. Бруни и Амадори ⁶⁾ выводятъ изъ опредѣленій пониженія температуры замерзанія бромформа, бромистаго этилена, диметиль-анилина, *p*-толуцина, диэтиловаго эфира павелевой кислоты, диметиловаго эфира янтарной кислоты и вератрола отъ прибавленія разныхъ количествъ воды, что вода во всѣхъ растворителяхъ, даже наиболѣе сильно ассоцирующихся, даетъ почти исключительно простыя молекулы; чѣмъ меньше воды въ растворѣ, тѣмъ ближе молекулярный вѣсъ подходить къ составу H_2O .

Вернонъ ⁷⁾ считаетъ воду по ея непомѣрно высокой точкѣ кипѣнія отвѣчающей формулѣ $(H_2O)_4$. Траубе ⁸⁾ вычисляетъ на основаніи своей объемной теоріи по формулѣ $x = 1 + \frac{25,9-y}{12,95}$, гдѣ y молекулярный коэффциентъ, для воды (при 20°) коэффциентъ ассоціаціи 3,06; Лонгинеску ⁹⁾ находитъ по двумъ предложеннымъ имъ формуламъ значе-

¹⁾ J. Thomsen, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1088 (1885).

²⁾ F. M. Raoult, Ann. de chim. et phys. (6), 4, 401 (1885).

³⁾ W. Ramsay and J. Shields, J. chem. Soc. London 68, 1089 (1893).

⁴⁾ H. C. Jones and T. S. Murray, Amer. chem. J. 30, 193 (1903).

⁵⁾ Lespieau, C. R. 140, 855 (1905).

⁶⁾ G. Bruni and M. Amadori, Transact. Faraday Society 5, 290—293 (1909).

⁷⁾ H. M. Vernon, Ch. News 64, 54 (1891).

⁸⁾ J. Traube, Ber. deutsch. Chem. Ges. 30, 273 (1897).

⁹⁾ G.-G. Longinescu, Journ. de chim.-phys. 1, 291 (1903); 6, 566 (1908).

нія 4,6 и 5,55. Бейнгэмъ и Гаррисонъ ¹⁾ вычисляютъ изъ наблюденія внутренняго тренія, пользуясь эмпирически установленной ими формулой, коэффциентъ ассоціаціи 2,31 при 55,9°. Методъ капиллярнаго подъема Рамзай-Этьёва послужилъ нѣсколько разъ къ опредѣленію коэффциента ассоціаціи воды; выдержки изъ найденныхъ экспериментальныхъ данныхъ собраны ниже въ таблицу.

Рамзай и Шильдсъ ²⁾ вычислили коэффциентъ ассоціаціи по формулѣ $x = \left(\frac{2,12}{k}\right)^{1/2}$; Рамзай ³⁾ перечислилъ эти экспериментальныя данныя по формулѣ: $x^{2,12} = \frac{2,12}{k} (1 + at)$; Дютуа и Можонъ ⁴⁾ выводятъ изъ формулы Кистяковского ⁵⁾ для опредѣленія молекулярнаго вѣса жидкостей

Ассоціація воды.

	Ramsay & Shields.	Ramsay.	Dutoit & Mojon.	Бачинскій.	Гюе.
0°	3.81	1.707	2.52	2.82	2.00 *)
20°	3.55	1.644	2.41	2.18	1.97 *)
40°	3.18	1.552	2.30	1.73	1.96 *)
60°	3.00	1.523	2.18	1.45	1.93 *)
80°	2.83	1.463	2.07	1.25	1.90
100°	2.66	1.405	1.96	1.18	1.86
120°	2.47	1.346	1.85		1.82

при ихъ точкѣ кипѣнія:

$$M = \frac{0,0116 T_B}{a^{11}}$$

формулу

$$Mx = \frac{0,6 T (2,8 - \log p)}{a^2}$$

¹⁾ E. Bingham und J. Harrison, ZS. physikal. Ch. 66, 28 (1909).

²⁾ W. Ramsay und J. Shields, ZS. phys. Ch. 12, 472 (1893).

³⁾ W. Ramsay, ZS. physik Ch. 15, 106 (1894).

⁴⁾ P. Dutoit et P. Mojon, J. de chim. phys. 7, 187 (1909).

⁵⁾ Wl. Kistiakowsky, ZS. f. Elektrochemie 12, 514 (1906).

*) Вычислено мною по формулѣ Гюе.

и вычисляют по этой формулѣ опытные данныя Рамзая и Шильдса. Изъ другихъ работъ, занимающихся опредѣленіемъ ассоціаціи воды на значительномъ температурномъ интервалѣ, слѣдуетъ еще указать на вычисления Бачинскаго ¹⁾ и изслѣдованія Гюи ²⁾.

Для опредѣленія ассоціаціи Бачинскій даетъ нѣсколько формулъ, выведенныхъ частью теоретически, частью эмпирическимъ путемъ. Къ вычисленію ассоціаціи воды примѣняется имъ формула:

$$\gamma (xMv)^{2/3} = 2,12 \left[1,94 \left\{ \frac{(\eta T^3)^2}{\rho_0} \right\}^{1/3} - T - 6 \right]$$

Пользуясь для γ данными Рамзая, а для η числами Торне, авторъ получаетъ рядъ чиселъ, приведенныхъ частично въ нашей таблицѣ.

Между тѣмъ, какъ только-что названные авторы опредѣляли ассоціацію воды по капиллярному коэффициенту и вообще видятъ въ ассоціаціи физическое явленіе, Гюи находитъ методъ капиллярнаго подъема непригоднымъ для опредѣленія степени ассоціаціи. Въ поверхностномъ слое жидкости внутреннее давленіе значительно больше, чѣмъ въ болѣе глубокихъ слояхъ; лишь въ томъ случаѣ, когда жидкость не способна къ полимеризаціи, можно считать, что конституція ея въ поверхностномъ слое та же, что внутри нѣкотораго объема жидкости; поэтому предположенія о величинѣ ассоціаціи жидкости, выведенныя изъ капиллярнаго коэффициента, не могутъ въ то же время быть справедливыми для внутреннихъ частей жидкости, такъ какъ капиллярный подъемъ отвѣчаетъ состоянію жидкости только въ поверхностномъ слое. Находя опредѣленіе ассоціаціи по капиллярному коэффициенту не достигающимъ цѣли, авторъ сдѣлалъ попытку вычислить ассоціацію жидкой воды въ предположеніи, что въ ней имѣются лишь простыя и удвоенныя молекулы, и что константа уравненія дѣйствія массъ одна и та же для

¹⁾ A. Batschinski, ZS. phys. Ch. 75, 672 (1911).

²⁾ Ph. A. Guye, Transact. Faraday Soc. 6, 82-84 (1910).

жидкой воды и водяного пара. Если отношеніе вѣса простыхъ газовыхъ молекулъ къ вѣсу сосуществующихъ съ ними двойныхъ молекулъ = u , а объемъ водяного пара при данной температурѣ = v , то сочетаніе формулы дѣйствія массъ для жидкой и газообразной воды даетъ для степени ассоціаціи x выраженіе

$$x = \frac{2v(1+y) - y^2 - y\sqrt{4v(1+y) + y^2}}{v(1+y) - 2y^2}$$

Подставляя для выбранной температуры объемъ v по опредѣленіямъ Цейнера ¹⁾ (въ куб. сант.) и вычисляя $y = \frac{\alpha}{1-\alpha}$ гдѣ α коэффициентъ диссоціаціи водяного пара, въ доляхъ молекулы H_2O_2 — этотъ коэффициентъ вычисленъ Бозе ²⁾ — авторъ находитъ 3 послѣднихъ изъ приведенныхъ въ нашей таблицѣ чиселъ; другія числа этого столбца вычислены мной, причемъ я пользовался тѣми же источниками, какъ и Гюи. Данное при 100° хорошо сходится съ числомъ Дютуа, а также съ величиной ассоціаціи, вычисленной Вальденомъ ³⁾ по формулѣ Кистяковского (1,98).

Если фактъ полимеризаціи воды въ жидкомъ состояніи не подлежитъ сомнѣнію, то все же вопросъ о величинѣ этой ассоціаціи приходится считать открытымъ; расхожденіе приведенныхъ въ таблицѣ результатовъ ясно показываетъ, что основы нѣкоторыхъ методовъ опредѣленія этой величины не совсѣмъ надежны. Рамзай указывалъ въ 1910 г. ⁴⁾, что методы принятыя имъ и его сотрудниками для опредѣленія x , фактора ассоціаціи, подвержены критикѣ („were open to criticism“); одинъ методъ даетъ слишкомъ высокой, другой слишкомъ низкой результатъ. Вѣроятно все же, что вода въблизи температуры кипѣнія по молекулярному составу близко отвѣчаетъ формулѣ $(H_2O)_2$, а при температурѣ плавленія составу $< (H_2O)_2$; среднее изъ приведенныхъ въ таблицѣ чиселъ при

¹⁾ Landolt, Phys.-chem. Tabellen, III Aufl. (1905), p. 127 und 39.

²⁾ E. Bose, ZS. f. Elektrochemie 14, 270 (1903).

³⁾ P. Walden, ZS. physik. Ch. 65, 189 (1909).

⁴⁾ W. Ramsay, Transact. Faraday Soc. 6, 120-121 (1910).

$0^\circ = 2,6$, при $100^\circ = 1,8$; позволительно ли вообще сводить столь разнородный материалъ въ общее среднее, — это вопросъ другого порядка. Противорѣчивыя данныя по вопросу объ ассоціаціи воды проникли и въ учебники физической химіи. Такъ Оствальдъ ¹⁾ считаетъ, что при 100° составъ воды отвѣчаетъ формулѣ H_4O_2 , при болѣе низкихъ температурахъ же сложнѣе; по Траубе ²⁾ ассоціація воды больше 2; Уокеръ ³⁾, напротивъ, отмѣчаетъ, что у воды, въ отличіе отъ другихъ ассоціированныхъ веществъ, ассоціація не достигаетъ 2.

§ 7. Если уже такъ трудно до настоящаго момента согласовать числовыя данныя разныхъ авторовъ для коэффициента ассоціаціи, т. е. установить средній молекулярный вѣсъ воды, то еще съ большей осторожностью слѣдуетъ относиться къ попыткамъ нѣкоторыхъ авторовъ опредѣлить концентрацію отдѣльныхъ родовъ молекулъ воды при разныхъ температурахъ.

Ванъ-Лааръ ⁴⁾, исходя изъ предположенія, что въ жидкой водѣ присутствуютъ лишь два сорта молекулъ, изъ которыхъ простѣйшія имѣютъ составъ H_2O , подставляетъ данныя Рамзаемъ коэффициенты ассоціаціи въ формулу для теплоты диссоціаціи и получаетъ числа, говоряція за то, что болѣе сложныя молекулы имѣютъ составъ $(H_2O)_2$. Считая, что число полимолекулъ при раствореніи въ водѣ посторонняго вещества сокращается, онъ вычисляетъ изъ данныхъ, относящихся къ уменьшенію объема при смѣшеніи C_2H_5OH и H_2O , что процессу $2H_2O \rightarrow (H_2O)_2$ соответствуетъ сжатіе въ 16,88 к. с.

Объемъ равенъ $V = (1 - \beta)v_{\text{двойн.}} + \beta v_{\text{прост.}}$

¹⁾ W. Ostwald, Allgemeine Chemie, Lpz. 1903, B. 1, стр. 543.

²⁾ J. Traube, Grundriss der physikalischen Chemie, Stuttgart 1904, стр. 157.

³⁾ J. Walker, Introduction to Physical Chemistry, London 1907, стр. 209—210.

⁴⁾ J. van Laar, ZS. physik. Ch. 31, 1—16 (1899); лучше же изложено въ его же Lehrbuch der mathematischen Chemie. Leipzig 1901, стр. 35—38.

гдѣ β (дробная концентрація неассоціированныхъ молекулъ) = $0,172 - 2200 \cdot 10^{-6} t + 25 \cdot 10^{-6} t^2$.

Несмотря на всю заманчивость такого количественнаго толкованія явленія, нельзя все же считать попытку Ванъ-Лаара за рѣшеніе вопроса, такъ какъ она идетъ вразрѣзъ съ нѣкоторыми экспериментальными фактами.

Курбатовъ ¹⁾ считаетъ выводъ Ванъ-Лаара недоказательнымъ уже по тому, что при уменьшеніи степени ассоціаціи съ повышеніемъ температуры слѣдуетъ ожидать либо небольшого уменьшенія, либо постоянства теплоты диссоціаціи полимолекулъ воды, между тѣмъ какъ она у Ванъ-Лаара растетъ отъ 1930 кал. (при 20°) до 2800 кал. (при 140°).

Дорошевскій и Рождественскій ²⁾ приложили выведенный Ванъ-Лааромъ способъ вычисленія сжатія къ воднымъ растворамъ пропилового и изопропилового спиртовъ; получивъ для сжатія, сопровождающаго денолимеризацію 18 гр. $(H_2O)_2$, значенія 4,67 и 4,79 к. с., вмѣсто найденнаго Ванъ-Лааромъ значенія 8,44 к. с., авторы заключаютъ, что источникъ противорѣчія кроется въ теоретическихъ разсужденіяхъ Ванъ-Лаара.

Предварительное сообщеніе Витта ³⁾ носитъ уже чисто спекулятивный характеръ. Если допустить, что кромѣ молекулъ $(H_2O)_2$ въ водѣ еще присутствуютъ молекулы $(H_2O)_6$ или $(H_2O)_8$ или $(H_2O)_{10}$ или наконецъ $(H_2O)_{12}$, то по фактору ассоціаціи вычисляется слѣдующее содержаніе полимолекулъ въ водѣ:

	6aq	8aq	10aq	12aq
при 0°	61%	50%	45%	42%
20°	53%	44%	40%	37%

Такъ какъ при раствореніи постороннихъ веществъ въ водѣ равновѣсіе перемѣщается въ сторону уменьшенія числа

¹⁾ В. Курбатовъ. О молекулахъ, образованныхъ соединеніемъ тождественныхъ группъ. Явленіе ассоціаціи. С.-Петербургъ 1908, стр. 151 и 152.

²⁾ Ж. Р. Х. О., т. 42, 442—452 (1910).

³⁾ Рефератъ въ ZS. physik. Ch. 37, 223 (1901).

полимолекуль. то при нѣкоторыхъ допущеніяхъ можно вычислить, что при раствореніи 1 гр.-мол. въ литрѣ воды наступаетъ сокращеніе объема на 5 куб. сант. Наблюдаемыя отклоненія вызваны по автору измѣненіемъ объема раствореннаго вещества.

Наибольшее вниманіе заслуживаетъ попытка Сатерлэнда ¹⁾ дать численныя указанія относительно молекулярной конституціи воды. Онъ, точно такъ же какъ его предшественники, считается съ наличностью въ жидкой водѣ двухъ родовъ молекулъ.

Авторъ считаетъ водяной паръ за H_2O (гидроль),—что впрочемъ находится въ противорѣчій съ определеннымъ Рамзаемъ и Шильдсомъ факторомъ ассоціаціи—ледъ за тригидроль и воду за смѣсь три- и дигидрола. Допустимость такихъ предположеній авторъ пытается доказать разборомъ ряда свойствъ воды: тепловаго расширения; преломленія свѣта; сжимаемости воды и расщепленія тригидрола на дигидроль подъ вліяніемъ давленія; поверхностнаго натяженія и конституціи воды въ поверхностномъ слое; теплоты плавленія, испаренія и теплоемкости; вязкости воды; діэлектрической постоянной.

Чтобы дать понятіе о ходѣ мыслей автора, мы здѣсь рассмотримъ его выводы изъ особенностей тепловаго расширения воды.

Для плотности воды Менделѣевъ далъ формулу ²⁾

$$\rho = 1 - \frac{(t-4)^2}{1.9(94.1+t)(703.51-t)}$$

подставляя въ эту формулу вмѣсто ρ выраженіе, связующее его со свойствами двухъ составныхъ частей, находимъ для одной изъ составныхъ частей плотность при 0° , равную 1,08942.

Наблюденія Вицентини и Омодеси ³⁾ надъ расширеніемъ металловъ при плавленіи показываютъ, что Δv въ среднемъ равно 3,3% (объемъ воды при плавленіи уменьшается на

¹⁾ W. Sutherland, Phil. Mag. (5), 50, 460—489 (1900).

²⁾ D. Mendeléeff, Phil. Mag. (5), 33, 131 (1892).

³⁾ G. Vicentini u. D. Omodei, Beiblätter 11, 768—769 (1887).

3,3%). Такъ какъ плотность льда равна 0,9166, то по аналогіи нужно считать, что онъ произошелъ изъ раствора плотности около 0,88. Этотъ растворъ смѣшанъ съ другой модификаціей воды, удѣльнаго вѣса 1,089. При 0° вода содержитъ

0,375	части компонента	уд. в.	0,88
0,625	„	„	1,089

Однако дальнѣйшее расчисленіе по этому методу и этимъ предположеніямъ приводитъ къ явно неправильнымъ результатамъ.

Оставляя въ сторонѣ дальнѣйшія выкладки Сатерлэнда, приводимъ лишь результаты его вычисленій содержанія p_2 тригидрола въ одной вѣсовой части воды; x — вычисленныя мной по этимъ концентраціямъ степени ассоціаціи воды.

t	0°	20°	40°	60°	80°	100°	120°
p_2	·375	·321	·284	·255	·234	·217	·203
x	2·38	2·32	2·28	2·26	2·23	2·22	2·20

Предположеніе Сатерлэнда, что жидкая вода состоитъ изъ смѣси тригидрола и дигидрола, встрѣтило справедливый отпоръ со стороны Бусфьелда и Лаури ¹⁾, которые отстаиваютъ мнѣніе, что въ жидкой водѣ имѣется налицо также гидроль, притомъ въ столь значительныхъ количествахъ, что около 60° его дѣйствіемъ обусловлены нѣкоторыя неправильности въ побѣгѣ кривыхъ расширения и „solutions-volumes“. Авторы приписываютъ гидролу такъ же, какъ и тригидролу больший удѣльный объемъ, чѣмъ дигидролу. Такимъ образомъ по Бусфьелду и Лаури вода является тройной смѣсью.

Между тѣмъ какъ большинство другихъ изслѣдователей приписываетъ льду составъ $(H_2O)_2$ или $(H_2O)_3$, Дюкло ²⁾ въ рядѣ работъ приходитъ къ заключенію, что наиболѣе вѣро-

¹⁾ W. R. Bousfield and T. M. Lowry, Transact. Faraday Soc. 6, 85—104 (1910).

²⁾ J. Duclaux, C. R. 152, 1387—1390 (1911); J. de Phys. (5), 1, 105—109 (1911); J. chim.-phys. 10, 73—109 (1912).

ятымъ для льда является молекулярный составъ $(H_2O)_3$. Такой результатъ вычислений Дюкло мало чѣмъ отличается отъ отстаниваемаго Сатерлендомъ мнѣнія. Дѣло въ томъ, что Дюкло, по примѣру Розанстелья¹⁾, считаетъ²⁾, что жидкая, лишенная „молекулъ льда“ вода (иначе говоря „гидроль“) имѣетъ составъ $(H_2O)_3$; льду приписывается составъ $(H_2O)_9$ и молекула его, точно такъ же какъ и у Сатерленда, можетъ быть разсматриваема какъ „тригидроль“. Сатерлендъ въ двухъ работахъ распространилъ свои представленія о молекулярной конституціи воды также на водные растворы³⁾. Разсмотрѣніе этихъ работъ я считаю лежащимъ за рамками моей монографіи: краткость нѣкоторыхъ данныхъ, легшихъ въ основу подсчетовъ, произведенныхъ указаннымъ авторомъ при опредѣленіи числа простыхъ и болѣе сложныхъ молекулъ воды, не могла не сказаться на произведенныхъ имъ же вычисленияхъ для растворовъ, тѣмъ болѣе, что въ случаѣ растворовъ приходилось еще строить добавочныя гипотезы.

Конечно нельзя, разсматривая аномалію тепловаго расширенія воды какъ слѣдствіе связаннаго съ распадомъ полимолекулъ увеличенія уд. вѣса, не предполагать, что та же причина обусловливаетъ до известной степени аномалію расширенія водныхъ растворовъ. Но даже въ томъ случаѣ, если наше предположеніе о причинахъ аномалій воды оказалось бы совершенно правильнымъ и не нуждалось бы въ поправкахъ, наврядъ ли оно одно дало бы возможность толковать всю совокупность сложныхъ явленій, имѣющихъ мѣсто въ растворахъ. Навѣрное пришлось бы учесть также взаимодействіе между раствореннымъ тѣломъ и растворителемъ и аргюи трудно предсказать, какое изъ этихъ явленій болѣе сильно скажется на свойствахъ раствора.

Не обладая въ этой области надежными данными, конечно нѣтъ возможности, хотя бы качественно, опредѣлить,

¹⁾ A. Rosenstiehl, C. R., 152, 598 (1911).

²⁾ J. chim.-phys. 10, 85 (1912).

³⁾ W. Sutherland, Phil. Mag. [6] 12, 1 (1906); 14, 1 (1907).

какова будетъ t_m какого-нибудь раствора и каковъ физическій смыслъ этой величины; послѣднія задачи разрѣшены Тамманомъ совершенно новымъ путемъ въ его блестящей теоріи внутренняго давленія въ растворахъ.

IV. Внутреннее давленіе водныхъ растворовъ.

§ 8. Внутреннее давленіе воды.

§ 9. Внутреннее давленіе водныхъ растворовъ и теорія Г. Г. Таммана.

При изслѣдованіи слабыхъ растворовъ обычно принималось, что растворитель, присутствуя въ значительно болѣе высокой концентраціи, чѣмъ растворенное вещество, не претерпѣваетъ при явленіи растворенія значительныхъ измѣненій; справедливость такого предположенія, по крайней мѣрѣ для нѣкоторыхъ свойствъ растворовъ, доказана блестящими результатами, достигнутыми теоріями электролитической диссоціаціи и осмотического давленія. Но для концентрированныхъ растворовъ такое упрощающее предположеніе оказывается несостоятельнымъ. Поэтому, чтобы истолковать наблюдаемыя отклоненія въ духѣ осмотической теоріи, пришлось вводить новыя гипотезы ad hoc. Къ числу подобныхъ работъ принадлежатъ, напр., работы Д ж о н с а, создавшаго такъ называемую гидратную теорію. Скорѣе слѣдовало бы совершенно отказаться прилагать теорію слабыхъ растворовъ, покоящуюся на основномъ предположеніи неизмѣняемости свойствъ растворителя при образованіи раствора, къ растворамъ концентрированнымъ.

Взглядъ на растворитель, какъ на совершенно индифферентную среду, аналогичную пустотѣ, является лишь первымъ приближеніемъ, приводящимъ къ вѣрнымъ выводамъ лишь въ тѣхъ границахъ, въ которыхъ химизмъ отступаетъ на задній планъ. Детальное же и всестороннее изслѣдованіе растворовъ должно неминуемо коснуться какъ измѣненій свойствъ растворителя, такъ и взаимодействій между растворителемъ и раствореннымъ тѣломъ. Разрѣшеніе перваго вопроса — задача, надѣемся, недалекаго будущаго; второй

вопросъ, количественный учетъ взаимодействія или, иначе говоря, средства между заданными массами растворителя и раствореннаго тѣла, слѣдуетъ считать принципиально разрѣшеннымъ теоріей проф. Г. Г. Таммана, позволяющей судить о величинѣ этого средства по измѣненію внутренняго давленія растворителя при образованіи раствора.

Указанія на существованіе въ жидкостяхъ значительныхъ притяженій между молекулами встрѣчаются уже у Ньютона¹⁾, объясняющаго этими притяженіями явленія капиллярности и химическія реакціи. Болѣе подробный анализъ силы притяженія между молекулами принадлежитъ Лапласу²⁾; константа K въ его формулѣ:

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

названная имъ „force attractive des molécules“ опредѣляетъ преломленіе свѣта, сдвѣвленіе и химическое средство.

Одну изъ первыхъ попытокъ связать внутреннее давленіе жидкостей съ другими свойствами при помощи термодинамики сдѣлалъ А. Дюпре³⁾. Онъ, исходя изъ принципа „равенства отдачи“ (égalité de rendement), соответствующаго второму принципу современной термодинамики, вывелъ для Λ — внутренняго давленія жидкости — если химическое состояніе ея не измѣняется съ температурой (т. е. для жидкостей не разлагающихся и не ассоціированныхъ), слѣдующую формулу⁴⁾:

$$A = \frac{d\varphi(vt)}{dv} = \frac{P(1+\alpha t)}{\alpha\beta} \alpha' - \frac{Ph}{0,76}$$

гдѣ $\varphi(vt)$ — внутренняя работа, $\alpha = 0,003644$, α' и β коэффициенты расширенія и сжимаемости данной жидкости, h да-

¹⁾ P. Duham, L'évolution de la mécanique, Paris 1903, стр. 25 и 29.

²⁾ Г. Ландезенъ. Исслѣдованія тепловаго расширенія водныхъ растворовъ. Юрьевъ—Дерить 1905, стр. 81.

³⁾ A. Dupré, Ann. de chim. et phys. (4), 2, 185—230 (1864); 6, 274—292 (1865).

⁴⁾ Ann. de chim. et phys. (4), 2, 199 и 201 (1864).

вленіе въ метрахъ ртутнаго столба, P множитель для перехода отъ атмосферъ къ килогр.-метрамъ. Для воды при 100° Дюпре находить $A = 70,8$ килогр. на кв. мм. ¹⁾, т. е. около 6900 атм.

Затѣмъ опредѣленія этой величины, иначе называемой „внутреннимъ давленіемъ“, „молекулярнымъ давленіемъ“ или „нормальнымъ давленіемъ K “, были произведены Ванъ-деръ-Ваальсомъ. Членъ $\frac{a}{v^2}$ уравненія состоянія:

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

Ванъ-деръ-Ваальсъ²⁾ считаетъ равнымъ молекулярному давленію жидкости и пропорціональнымъ, въ корреспондирующихъ состояніяхъ, критическому давленію. Несмотря на то, что самъ Ванъ-деръ-Ваальсъ указываетъ на неприложимость указаннаго правила къ водѣ³⁾, онъ все же этимъ путемъ вычисляетъ $K = 10700$ для воды въ состояніи, корреспондирующемъ эфиру при 0° и 1 атм. давленія, т. е. при 128° , если принять критическую температуру воды $= 410^{\circ}$ ⁴⁾. Для вычисленія Ванъ-деръ-Ваальсъ пользовался слѣдующими данными: K эфира $= 1430$ атм., π_k воды 278 атм. и π_k эфира 36,9 атмосферъ⁵⁾. Если же произвести вычисленіе съ другими значеніями для π_k , именно опредѣленными опытнымъ путемъ Гальете и Колардо⁶⁾ π_k воды $= 200,5$ и π_k эфира, равнымъ по опредѣленіямъ Юнга⁷⁾ 35,61, то получается при 128° $K = 8050$ атмосферъ. Отнести это значеніе къ другой температурѣ трудно, такъ какъ до сихъ поръ окончательно не установлена зависимость a отъ температуры. При-

¹⁾ Ibid., стр. 204.

²⁾ I. D. van der Waals, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, 2-te Aufl., I Teil, Leipzig, 1899, стр. 110—113, 175.

³⁾ Ibidem, стр. 175.

⁴⁾ Ibidem, стр. 168.

⁵⁾ Ib. стр. 144.

⁶⁾ L. Cailletet et E. Colardeau, C. R. 112, 1172 (1891).

⁷⁾ S. Young, Phil. Mag. (5) 50, 303 (1900); π_k эфира по Юнгу $= 27060$ мм.

нимая съ Клаузиусомъ ¹⁾ измѣненіе a обратно-пропорціо-
нальнымъ абсолютной температурѣ, находимъ для 0°:

$$K = 8050 \cdot \frac{(128 + 273)}{273} = 11950 \text{ атмосферамъ.}$$

Вычисленіе K по другому вытекающему изъ теоріи
Ванъ-деръ-Ваальса соотношенію

$$a = 27\pi b^2, \text{ гдѣ } b = \frac{R}{8} \cdot \frac{\pi}{\pi},$$

дастъ при $T_k = 365^\circ + 273^\circ$ и $\pi_k = 200,5$ атм.

$$K = 18700 \text{ атмосферамъ.}$$

Приблизительно такое же значеніе K находитъ Друк-
керъ ²⁾ постановкой вмѣсто T_k и π_k кажущихся критиче-
скихъ температуры и давленія, вычисленныхъ имъ для
разныхъ температуръ изъ величины поверхностной энергіи.
Онъ получилъ K при $25^\circ = 18600$ атм., при $35^\circ = 18900$ атм.

Другой путь для вычисленія K указанъ Стефаномъ ³⁾.
По теоріи капиллярности каждая частица внутри жидкости
притягивается со всѣхъ сторонъ окружающими ее части-
цами и вслѣдствіе этого внутри жидкости перемѣщается
безъ затраты работы; но какъ только частица вышла на по-
верхность, она уже притягивается лишь своей нижней частью
и вслѣдствіе этого находится подъ нѣкоторымъ односторон-
нимъ давленіемъ (внутреннимъ давленіемъ K), притягиваю-
щимъ ее внутрь. Съ другой стороны, такая молекула, поло-
вина которой уже освободилась отъ притяженія сосѣднихъ
молекулъ, требуетъ для окончательнаго ухода изъ жидкой
фазы лишь часть ⁴⁾ той работы, которая необходима для
испаренія молекулы, находящейся внутри жидкости, именно
около половины скрытой теплоты испаренія (выраженной въ
механическихъ единицахъ). Такимъ образомъ для преодоленія

¹⁾ R. Clausius, Wied. Ann. 9, 348 (1880).

²⁾ K. Drucker, ZS. physik. Ch. 52, 665 (1905).

³⁾ I. Stefan, Wied. Ann. 29, 655—665 (1886).

⁴⁾ По Оствальду—половину (Allgem. Chemie I, 539, II-te Aufl. 1903).

нія силы K , удерживающей молекулу въ поверхностномъ
слоѣ, нужно совершить работу

$$(K-p)v, \text{ равную } \frac{1}{2} \cdot \frac{42600}{1033}$$

Для воды находятъ ¹⁾ этимъ путемъ при 0°

$$K-p = \frac{590}{2} \cdot \frac{42600}{1033 \cdot 1,0001} = 12250 \text{ атмосфер.,}$$

$$\text{и при } 100^\circ \text{ } ^2): \frac{536}{2} \cdot \frac{42600}{1033 \cdot 1,0431} = 10640 \text{ атм.}$$

Стефанъ не считаетъ, однако, эти разсужденія доста-
точно отвѣчающими дѣйствительности, такъ какъ они пред-
полагаютъ на поверхности внезапный переходъ жидкости
въ паръ, между тѣмъ какъ уже существованіе поверхност-
наго натяженія заставляетъ предполагать, что этотъ переходъ
совершается непрерывно, въ тонкомъ поверхностномъ слоѣ;
другими словами, такъ какъ мѣняется плотность въ поверх-
ностномъ слоѣ, то работа будетъ не pv , а $\int p dv$; эта работа
будетъ эквивалентна не $\frac{1}{2} L$, но L , такъ какъ при этихъ усло-
віяхъ идетъ рѣчь объ испареніи молекулы жидкости, перво-
начально находившейся ниже поверхностнаго слоя.

Задавъ общую связь для жидкаго и газоваго состоянія

$$p(v-b) = C \dots \dots \dots (a)$$

гдѣ b и C независимы отъ p и v , имѣемъ

$$v dp = \frac{C}{p} dp + b dp$$

$$L = \int_p^K v dp = C \ln \frac{K}{p} + b(K-p):$$

вмѣсто b вставляемъ его значеніе изъ ур. (a), именно

$$\left. \begin{aligned} pv - pb &= C \\ KV - Kb &= C \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (a')$$

тогда

$$L = C \ln \frac{K}{p} + KV - pv, \dots \dots \dots (b)$$

¹⁾ M. Roloff, Physikalische Chemie, стр. 96.

²⁾ P. Walden, ZS. physik. Ch. 66, 395 (1909).

гдѣ L скрытая теплота испаренія въ механическихъ единицахъ, K внутреннее давление въ атмосферахъ, p упругость пара въ атмосферахъ, V удѣльной объемъ жидкости; такъ какъ для паровъ b (ур. а) мало, то C можетъ быть приравнено pV (въ простѣйшемъ случаѣ объему 1 гр. пара при атмосферномъ давленіи). Указаннымъ способомъ я получилъ для воды при 0° :

$$\frac{595 \cdot 42600}{1033} = 1224 \ln \frac{K}{0,051} + K - 1224$$

или $25762 = 2,3026 \cdot 1224 (\lg K - \lg 0,051) + K$

$22119 = 2818 \lg K + K$, откуда

$K = 10760$ атмосфер.

Опредѣливъ K по формулѣ (b) Стефанъ допускаетъ, что лишь часть теплоты испаренія расходуется на совершение работы противъ силы K ; „если бы удалось опредѣлить внутреннее давленіе инымъ путемъ, то можно было бы по ур. (b) вычислить L , которая въ этомъ случаѣ будетъ уже величиной сдѣлания жидкости (der mechanische Wert der Aggregation der Flüssigkeit für die Masseneinheit derselben).

Такой другой способъ опредѣленія K сводится къ слѣдующему.

Дифференцирование ур. (a) при C и $b = \text{const.}$ даетъ:

$$p dv + (v - b) dp = 0;$$

подстановка вмѣсто b его значенія изъ (a):

$$p dv + v dp + \frac{C}{p} dp - v dp = 0 = p dv + \frac{C}{p} dp.$$

Вводимъ коэффициентъ сжимаемости

$$\beta = - \frac{1}{v} \frac{dv}{dp},$$

находимъ $-p^2 \beta + \frac{C}{v} = 0$ или

$$p^2 \beta v = C.$$

Стефанъ считаетъ въ первомъ приближеніи $p = K$; онъ не указываетъ, какое значеніе для β положено имъ въ основу

вычисленія K . Обратной подстановкой найденнаго Стефаномъ значенія K въ ур. $p^2 \beta v = C$ я нахожу, что онъ принялъ $\beta = 0,042875$, т. е. немногимъ меньше средняго коэффициента сжимаемости между 2000 и 2500 атм., равнаго по опредѣленіямъ Амага ¹⁾ $= 0,04292$.

Отсюда

$$K = \left(\frac{1244}{0,9999 \cdot 0,042875} \right)^{1/2} = 6578 \text{ атмосфер.};$$

$$L = \left(1224 \ln \frac{6578}{0,051} + 6578 - 1224 \right) \frac{1033}{42600} = 479 \text{ калорій};$$

какимъ образомъ Стефанъ находитъ $B \left(= \frac{L}{2} \right) = 275$ кал., для меня осталось неяснымъ.

Траубе ²⁾, исходя изъ ур. Ванъ-деръ-Ваальса, полагаетъ членъ $(v-b)$ равнымъ молекулярному коволюму Φ : такъ какъ K при атмосферномъ давленіи значительно больше p , то уравненіе съ большимъ приближеніемъ можетъ быть написано въ видѣ

$$K\Phi = RT.$$

Полагая Φ при $15^\circ = 9,6$ к. с., Траубе получаетъ

$$K = \frac{22380}{9,6} = 2330 \text{ атм.}$$

Бармватеръ ³⁾ исходитъ изъ упрощенной формулы Ванъ-деръ-Ваальса

$$(K + p) \frac{v}{3} = RT;$$

ведя расчетъ для 0° , онъ подставляетъ вмѣсто RT числовое значеніе 22,25 и вмѣсто молекулярнаго объема v значеніе 0,018 и находитъ K равнымъ 3708 атмосферамъ.

Винтеръ ⁴⁾ вычисляетъ K подстановкой въ уравненіе Ванъ-деръ-Ваальса числовыхъ значеній Амага.

¹⁾ E. H. Amagat, Ann. de chim. et phys. (6) 29, 548 (1893).

²⁾ I. Traube, Wied. Ann. 61, 384 (1897).

³⁾ F. Barmwater, ZS. physik. Ch. 28, 124 (1899).

⁴⁾ Chr. Winter, ZS. physik. Ch. 60, 602 (1907).

Уравнение Ванъ-деръ-Ваальса даетъ при $T = \text{const.}$ для вѣшняго давления въ 1 и въ p атмосферъ слѣдующую систему уравненій:

$$\begin{cases} (1 + K) (MV_0 - b) = RT \\ (p + K) (MV - b) = RT \end{cases}$$

Исключеніемъ b изъ этихъ уравненій получается

$$K = -\frac{p+1}{2} + \sqrt{\left(\frac{p-1}{2}\right)^2 + \frac{p-1}{1-\frac{V}{V_0}} \cdot \frac{RT}{MV_0}}$$

При 0° Винтеръ получаетъ для воды $K = 4900$ атм. (при p отъ 1 до 1000 атм.); нѣкоторое расхожденіе K при разныхъ давленияхъ Винтеръ приписываетъ ошибкамъ опытовъ Амага, упуская однако изъ виду имѣющійся въ его же таблицѣ значеній K ясный ходъ этой величины съ давленіемъ. Вычисляя по формулѣ Винтера K для $p = 3000$ атм., я получаю $K = 4741$ атм. Причина хода K съ давленіемъ кроется вѣроятно въ томъ, что b , какъ показали Ванъ-деръ-Ваальсъ, Гюи и Траубе¹⁾, мѣняется съ давленіемъ.

Тумлирцъ нашель, что выведенное имъ теоретически изъ уравненія Ванъ-деръ-Ваальса выраженіе для сжимаемости ненасыщенного пара²⁾

¹⁾ I. Traube, ZS. physik. Ch. 68, 291 (1909).

²⁾ O. Tumlirz, Sitzungsber. Wien. Akad. Wissensch. II, a, 109, 837 (1900).

Выводъ этого уравненія вкратцѣ слѣдующій. Ур. $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$ для пара при большихъ v принимаетъ видъ $p(v-b) = RT$; дифференцирование при $T = \text{const.}$ даетъ: $dp(v-b) + p dv = 0$ или $\left(\frac{dv}{dp}\right)_T = -\frac{v-b}{p}$. Подставляя вмѣсто p его значеніе изъ ур. $p(v-b) = RT$ получаемъ $\left(\frac{dv}{dp}\right)_T = -\frac{(v-b)^2}{RT}$. Если v выражена въ литрахъ, p въ атмосферахъ и m молекулярный вѣсъ, то $K = \frac{0,08206}{m}$ (у Тумлирца устарѣвшее числовое значеніе $R = 0,08182$) и $-\frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dp}\right)_T = 12,19 m \frac{(v-b)^2}{Tv}$.

$$-\frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dp}\right)_T = 12,19 m \frac{(v-b)^2}{Tv},$$

гдѣ m молекулярный вѣсъ, удовлетворительно передаетъ также сжимаемость нѣкоторыхъ жидкостей.

Интегрированіемъ¹⁾ этого уравненія при $T = \text{const.}$ получаемъ

$$\int dp = \int -\frac{T}{12,19 m} \cdot \frac{dv}{(v-b)^2} \quad \text{или}$$

$$p + P = \frac{T}{12,19 m} \cdot \frac{1}{v-b},$$

гдѣ P функція температуры и, слѣдовательно,

$$(p + P)(v-b) = \frac{T}{12,19 m}.$$

Это уравненіе по формѣ тождественно съ уравненіемъ Ванъ-деръ-Ваальса, отличаясь отъ него лишь тѣмъ, что величина $P = K$ (внутреннему давленію) является функціей одной только температуры.

Однако, при провѣркѣ формулы на экспериментальномъ матеріалѣ Амага по сжимаемости воды при разныхъ температурахъ оказалось, что она не вполне удовлетворительна. Значительно лучшее схожденіе было достигнуто при замѣнѣ теоретическаго коэффициента при T нѣкоторой эмпирической константой, такъ что уравненіе приняло видъ

$$(p + K)(v-b) = RC.$$

Значенія для величинъ C и b вычислялись изъ данныхъ каждой изотермической серіи опытовъ Амага, по исключеніи K ; при этомъ оказалось, что значенія C и b не только въ изотермическихъ серіяхъ, но и при разныхъ температурахъ оставались постоянными; среднее изъ найденныхъ значеній принято за истинную величину этихъ константъ. Послѣ этого вычислялось значеніе K для каждой изотермической серіи.

¹⁾ Sitzungsber. Wien. Akad. Wissensch. II, a, 118, 203—204 (1909).

Въ окончательномъ видѣ уравненіе состоянія воды, обнимающее температурный интервалъ отъ 0° до $48,85^\circ$ и интервалъ давленія отъ 1 до 3000 атмосферъ, имѣеть видъ

$$(p + K)(v - 0,67750) = 7,887 T \dots \dots \Delta$$

и K при $0^\circ = 6749,6$ атм., при повышеніи температуры растеть и при $48,85^\circ$ равно 7589,9 атм. Отклоненія вычисленныхъ по этой формулѣ удѣльныхъ объемовъ воды отъ чисель Амага доходятъ до 0,0036; наибольшія отклоненія найдены при малыхъ давленіяхъ и низкихъ температурахъ.

Заинтересовавшись вопросомъ о постоянствѣ K въ каждомъ изотермическомъ ряду, я вычислилъ по формулѣ Δ для давленій въ 1 — 1000 атмосферъ K при температурахъ 0° , 100° и 198° , подставляя соотвѣтствующія значенія для v изъ таблицы № 62 Амага. Получились слѣдующіе результаты:

p	K		
	при 0°	100°	198°
1	6672,7	8048	—
100	6683,0	8060	7752
200	6688,9	8073	7839
300	6695,2	8084	7893
400	6701,2	8095	7944
500	6707,1	8104	7991
600	6711,9	8112	8033
700	6716,9	8121	8054
800	6721,7	8125	8115
900	6726,1	8132	8154
1000	6731,1	8136	8169

Вмѣсто постоянства получается, такимъ образомъ, ясно выраженное измѣненіе K съ увеличеніемъ давленія, что, впрочемъ, не удивительно, такъ какъ b является функціей давленія (см. выше стр. 80). Поражаетъ ¹⁾ нарастаніе K

¹⁾ См. также Е. Биронъ. Сжатіе при смѣшеніи нормальныхъ жидкостей, С.-Петербургъ, 1912. стр. 108.

съ температурой, между тѣмъ какъ почти все другіе способы опредѣленія K даютъ убываніе съ температурой.

Люисъ ¹⁾ находить, что приравниваніе внутренняго давленія внутренней скрытой теплотѣ испаренія (L_i) единицы объема жидкости, какъ то дѣлаетъ Дюпре, неправильно. Прилагая къ данному явленію второй законъ термодинамики, авторъ находить

$$K - L_i = T \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_v \dots \dots (1)$$

Для интегрированія этого уравненія Люисъ принимаетъ (подчеркивая гипотетичность этой посылки), что при измѣненіи температуры на 1° относительныя измѣненія K и L_i одинаковы, т. е.

$$\frac{1}{K} \frac{\partial K}{\partial T} = \frac{1}{L_i} \frac{\partial L_i}{\partial T} \dots \dots (2)$$

Подставляя въ правую часть уравненія (1) значеніе для $\frac{\partial K}{\partial T}$ изъ уравненія (2), получаемъ

$$K - L_i = \frac{TK}{L_i} \frac{\partial L_i}{\partial T},$$

откуда

$$K = \frac{L_i}{1 - \frac{T}{L_i} \frac{\partial L_i}{\partial T}}$$

Для вычисленія K для воды по этой формулѣ я пользовался слѣдующими числовыми данными:

При 0° :

$$\lambda = 594,8; \frac{RT}{M} = 30,1; \lambda_1 = 564,7; \delta_0 = 0,9999$$

$$L_i = 564,7$$

При 10° :

$$\lambda = 589,2; \frac{RT}{M} = 31,2; \lambda_1 = 558,0; \delta_{10} = 0,9997;$$

$$L_i = 557,9$$

¹⁾ Wm. M. C. Lewis, Transact. Faraday Soc. 7, 113 (1911).

Отсюда

$$\frac{\partial L_i}{\partial T} = -0,68 \text{ и для } 0^\circ: \frac{T}{L_i} \frac{\partial L}{\partial T} = -\frac{0,68 \cdot 273}{564,7} = -0,329.$$

$$K_0 = \frac{564,7}{1 - (-0,329)} = 424,8 \text{ калор.} = 424,8 \cdot 41,34 \text{ атм.} = 17560 \text{ атмосферъ.}$$

Слѣдующая таблица содержитъ сводку разныхъ приведенныхъ выше числовыхъ значений для K при 0° , отчасти перечисленныхъ мною.

Авторъ формулы.	Годъ.	K	Способъ опредѣленія.
1) Дюпре	1864	6900	Скрытая теплота испаренія.
2) Ванъ-деръ-Ваальсъ	—	11950	Законъ корреспондирующихъ состояній.
3) Стефанъ	1836	12200	Скрытая теплота испаренія.
4) »	1886	10760	» » »
5) »	1886	6578	Сжимаемость.
6) Траубе	1897	2330	Коволюмъ.
7) Бармватеръ	1898	3707	Уравненіе Ванъ-деръ-Ваальса
8) Винтеръ	1907	4900	» » »
9) Гумлярцъ	1909	6750	» » »
10) Люисъ	1911	17600	Скрытая теплота испаренія.

Какъ видно, въ числовыхъ значеніяхъ для K нѣтъ недостатка, но нелегко окончательно рѣшить, какія изъ нихъ наиболѣе близки къ истинѣ. Сравнительная оцѣнка приведенныхъ данныхъ заставляетъ отказаться отъ числовыхъ данныхъ, вычисленныхъ по сжимаемости [№№ 5, 7, 8, 9], такъ какъ при вычисленіи ихъ не учтена зависимость b отъ давленія (см. выше, стр. 80). За вычисленіе K изъ коволюма [№ 6] въ послѣднее время не стоитъ даже авторъ этого метода¹⁾. Уравненіе Люиса [№ 10] едва ли соотвѣтствуетъ дѣйствительности, ибо основное уравненіе $K - L_i = T \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)$ покоится на предположеніи неизмѣняемости b въ уравненіи Ванъ-деръ-Ваальса, а дополнительное условіе, вводимое имъ, $\frac{1}{K} \frac{\partial K}{\partial T} = \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T}$, крайне гипотетично, такъ

¹⁾ I. Traube, ZS. physik. Ch. 68, 291 (1909).

какъ выводимыя изъ него слѣдствія опровергаются экспериментальными данными¹⁾.

Остается рядъ чиселъ [№ 2 — 4], колеблющихся около 12000 атм.; это значеніе K для воды я считаю въ настоящее время наиболѣе вѣроятнымъ. Упомянутыя величины выведены изъ формулъ, установленныхъ для неассоціированныхъ жидкостей, и поэтому вѣроятно выражаютъ не истинное, но кажущееся внутреннее давленіе воды.

Быть можетъ высокое значеніе для K — явленіе общее для ассоціированныхъ веществъ — получается по нѣкоторому недосмотру и пропуску въ вычисленіяхъ. Дѣло въ томъ, что въ случаѣ воды въ уравненіе $K = \frac{a}{v^2}$, по сути дѣла, слѣдовало бы подставить молекулярный объемъ воды, равный не 18 к. с., а въ 2-3 раза большій²⁾; если примемъ для коэффициента ассоціаціи воды величину 2,6 (см. выше, стр. 68), то вмѣсто кажущагося значенія $K = 12.000$ атм., получится истинное $K =$ около 1700 атм.; эта величина болѣе близка къ значеніямъ K для воды, вычисленнымъ, правда, нѣсколько фантастически, изъ осмотического давленія водныхъ растворовъ тростниковаго сахара — 1221 атм.³⁾ и по упругости паровъ — 1235 атм.⁴⁾.

Какъ бы то ни было, вопросъ о численномъ значеніи внутренняго давленія воды въ настоящее время приходится считать открытымъ.

§ 9. Если мы и не располагаемъ достаточными данными для указанія точнаго значенія K , то зато мы можемъ довольно точно учесть измѣненія, претерпѣваемыя K при образованіи водныхъ растворовъ.

Проф. Г. Г. Тамманъ указалъ, что во многихъ отношеніяхъ растворы похожи на растворитель, подверженный нѣкоторому внѣшнему давленію. Специально для водныхъ

¹⁾ W. Sukhodski, Phil. Mag. (6), 23, 956 (1912).

²⁾ Cp. K. Drucker, ZS. physik. Ch. 52, 678 (1905).

³⁾ A. Fick, ZS. physik. Ch. 5, 526—528 (1890).

⁴⁾ M. Garver, Journ. Phys. Chem. 14, 268 (1907).

растворовъ и воды авторъ указываетъ слѣдующія¹⁾ черты сходства.

1. Кривыя расширенія водныхъ растворовъ тѣмъ болѣе приближаются къ прямой, чѣмъ выше концентрація растворовъ; чѣмъ выше давленіе, тѣмъ ближе приближаются къ прямой кривыя расширенія воды, подверженной значительному внѣшнему давленію.

2. Температура максимальной плотности воды понижается, какъ подъ вліяніемъ давленія, такъ и отъ растворенія въ водѣ постороннихъ веществъ.

3. Сжимаемость воды тѣмъ меньше, чѣмъ выше давленіе; чѣмъ выше концентрація водныхъ растворовъ, тѣмъ меньше ихъ сжимаемость.

4. Температурный минимумъ сжимаемости воды понижается давленіемъ; при атмосферномъ давленіи температурный минимумъ сжимаемости водныхъ растворовъ ниже минимума сжимаемости воды.

Совокупность этихъ фактовъ привела Таммана къ мысли, что раствореніе вызываетъ въ растворителѣ увеличеніе внутренняго давленія ΔK , численно равное такому увеличенію внѣшняго давленія Δp , при которомъ свойства растворителя становятся идентичными со свойствами раствора.

Принципъ эквивалентности прироста внутренняго давленія измѣненію наружнаго давленія растворителя доказанъ Тамманомъ на большомъ количествѣ примѣровъ. Для иллюстраціи приведемъ нѣкоторые изъ нихъ.

1. Ландезенъ²⁾ и Тамманъ³⁾ вычислили изъ наблюдений Амага надъ тепловымъ расширеніемъ воды подъ различнымъ внѣшнимъ давленіемъ таблицу приведенныхъ изобаръ при $p = 1, 100, 200 \dots 1000$ атмосфер., дѣля въ каждомъ изобарическомъ ряду таблицы Амага № 62 (méthode des regards)

¹⁾ G. Tammann, ZS. physik. Ch. 11, 678 (1893).

²⁾ Г. Ландезенъ. Исслѣдованія теплового расширенія водныхъ растворовъ, Юрьевъ (Дерптъ) 1905, стр. 90 и 91.

³⁾ G. Tammann. Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, Hamburg und Leipzig 1907, стр. 62 и 63.

объемы на объемъ при 0°, т. е. относя при $p = \text{const.}$ объемы къ объему при 0°. Приведенные объемы растворовъ вычисляются аналогично, отнесеніемъ наблюденныхъ для одной и той же концентраціи объемовъ къ объему при 0°, какъ единицѣ.

Для опредѣленія ΔK раствора при температурѣ t сначала вычисляютъ приведенный объемъ его (дѣленіемъ наблюдаемаго при температурѣ t° удѣльнаго объема раствора на удѣльный объемъ при 0°), затѣмъ отыскиваютъ этотъ объемъ въ таблицѣ приведенныхъ изобаръ воды, именно въ графѣ, дающей приведенные объемы воды для температуры t , прибѣгая при этомъ, въ случаѣ надобности, къ прямолинейной интерполяціи. Давленіе, которому въ таблицѣ изобаръ отвѣчаетъ приведенный объемъ воды, и есть искомое ΔK .

2. По опытамъ Амага температура максимальной плотности воды понижается на 1° отъ давленія въ 42,5 атмосферъ; изъ опредѣлений пониженія температуры максимальной плотности водныхъ растворовъ можно такимъ образомъ опредѣлить (умноженіемъ пониженія t_m на 42,5) соответственные ΔK для растворовъ данныхъ концентрацій.

На стр. 88 мы приводимъ нѣсколько результатовъ вычислений ΔK по описаннымъ двумъ способамъ¹⁾.

Почти всѣ разности лежатъ въ предѣлахъ ошибокъ при опредѣленіяхъ ΔK по первому способу, складывающихся изъ погрѣшностей въ таблицахъ изобаръ Амага, погрѣшностей отъ прямолинейнаго интерполированія и погрѣшностей въ опытахъ Мариньяка; всѣ эти погрѣшности, вмѣстѣ взятая, могутъ, по оцѣнкѣ Таммана²⁾, обусловить въ ΔK ошибку, составляющую при 30° до 25 атмосферъ (въ интервалѣ давленія 1—1000 атмосферъ).

Каковы предѣлы ошибокъ въ опредѣленіяхъ ΔK по второму способу, опредѣлить весьма трудно. Если полагать вмѣстѣ съ Ландезенемъ³⁾, что ошибки въ опредѣленіяхъ t_m у Россетти и Дебрэ доходятъ до 0,5°, то этимъ опредѣляется

¹⁾ G. Tammann, Über die Beziehungen ... стр. 7, 8 и 19.

²⁾ G. Tammann, Über die Beziehungen ... стр. 7.

³⁾ Г. Ландезенъ, Исслѣдованія теплового расширенія, стр. 93.

Растворы.	ΔK			Разность.
	Изъ теплового расширения ¹⁾ .	Изъ понижения t_m по опытамъ:		
NaCl + 200 H ₂ O	при 10° 183	Депра Розетти		
	15 182			
	20 184			
	183	157	157	-26 +26
NaCl + 100 H ₂ O	при 10° 342			
	15 330			
	20 340			
	337	327	331	-10 +6
NaCl + 50 H ₂ O	при 10° 665			
	15 655			
	20 674			
	30 671			
	666	744	710	-78 -44
			[655] ²⁾	[+11]
Na ₂ SO ₄ + 400 H ₂ O Na ₂ SO ₄ + 200 H ₂ O Na ₂ SO ₄ + 100 H ₂ O	при 10° 200	Депра		+13
	> 10 387	187		+30
	> 10 709	357		+8
Тростниковый сахаръ. C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ + 400 H ₂ O C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ + 200 H ₂ O	при 10° 110	де-Коппа		+14
	> 10 215	96		+25
		190		

точность численныхъ значений ΔK въ ± 19 атмосферъ. Относительно точности опредѣлений Амага понижения температуры максимальной плотности отъ давления указаній нѣтъ ³⁾, равно какъ пока еще окончательно не установлено, является ли понижение t_m воды линейной функцией отъ давления или нѣтъ.

Слѣдуетъ отмѣтить, что по обоимъ способамъ вычисляются приблизительно одинаковыя (въ предѣлахъ возможныхъ ошибокъ) значения ΔK также для растворовъ такихъ веществъ, которыя въ нѣкоторомъ интервалѣ концентрации

¹⁾ По опредѣленіямъ Мариньяка.

²⁾ Изъ интерполяціонной формулы Менделѣева для опытовъ Россетти (см. выше стр. 42), я вычислилъ $t_m = 15,4^\circ$, откуда $\Delta K = 42,5, 15,4 = 655$ атм.

³⁾ Г. Ландезень, *ib.*, стр. 94.

повышаютъ t_m воды (растворы нѣкоторыхъ спиртовъ). Мною вычислены по интерполяціонной формулѣ Россетти (см. выше, стр. 42) ΔK для тѣхъ концентрацій растворовъ этилового спирта, для которыхъ Тамманъ ¹⁾ даетъ ΔK по опредѣленіямъ теплового расширения, произведеннымъ въ его лабораторіи кандидатомъ Лаббэ. Въ слѣдующей ниже таблицѣ m обозначаетъ число граммовъ спирта въ 100 граммахъ воды.

	m 2.56	4.11	10.03
$t = 10^\circ$	-28	4	193
15°	-24	14	211
20°	-24	19	228
30°	-21	38	297

По теплов. расшир. $\Delta K =$ (при 10°)	-28	+4	193
Изъ Δt_m (при 4°) $\Delta K =$	-16	-4	149

Въ приведенномъ примѣрѣ, какъ и вообще въ тѣхъ случаяхъ, когда ΔK имѣетъ температурный ходъ, Тамманъ считаетъ наиболѣе вѣроятнымъ значеніе, полученное при низшей температурѣ. Случай температурнаго хода ΔK встрѣчается гораздо чаще, чѣмъ температурное постоянство этой величины. И даже въ томъ случаѣ, когда при болѣе низкихъ температурахъ, напр. въ интервалѣ температуръ отъ 0° до 40°, изобары растворовъ совпадаютъ съ опредѣленной приведенной изобарой воды, это совпаденіе пропадаетъ при болѣе высокихъ температурахъ, и изобара раствора пересекаетъ приведенныя изобары воды, соответствующія болѣе низкимъ или болѣе высокимъ давлениямъ. Чтобы опредѣлить измѣненіе величины ΔK при измѣненіи температуры T на ΔT , Тамманъ ²⁾ дѣлитъ ρ , разность между нормальнымъ и фактическимъ измѣненіемъ объема при повышеніи температуры на ΔT , на ρ_m , среднее измѣненіе объема раствора, сопровождающее въ данномъ температурномъ интервалѣ уве-

¹⁾ G. Tammann, Über die Beziehungen...., стр. 80.

²⁾ G. Tammann, Über die Beziehungen... стр. 68 и 69.

личеніе наружнаго давления на 1 атмосфер. Получается соотношение:

$$\Delta K = - \frac{\rho}{\nu_m},$$

и температурный градиент ΔK равен

$$\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t} = - \frac{1}{\Delta t} \frac{\rho}{\nu_m}.$$

Въ этихъ формулахъ отрицательный знакъ при ρ получается потому, что при положительномъ ΔK , т.е. при увеличеніи ΔK , объемъ убываетъ; вслѣдствіе этого при увеличеніи ΔK съ температурой изобара раствора послѣдовательно пересѣкаетъ приведенныя изобары воды при низшихъ давленияхъ, въ случаѣ LiCl ¹⁾ даже изобару воды при атмосферномъ давленіи.

Указанныя формулы справедливы, если измѣненія объема, сопровождающія идущія въ растворѣ при нагреваніи реакціи, ничтожны по сравненію съ измѣненіемъ объема, происходящимъ вслѣдствіе измѣненія внутренняго давления раствора.

Для иллюстраціи хода вычисленій $\Delta \Delta K$ привожу въ качествѣ примѣра выдержку изъ монографіи Г. А. Ландезена ²⁾. Для раствора, содержащаго 0,1051 гр.-мол. KCl въ 1000 гр. воды, авторъ вычисляетъ изъ пониженія t_m (опыты Де-Коппа) ΔK при $0^\circ = 53$ атмосферамъ; сжимаемость раствора принята равной сжимаемости воды при указанномъ давленіи.

Т а б л и ц а.

Температуры	40°	60°	80°
Приведенные объемы раствора	1.00805	1.01731	1.02917
Изобара воды для $\Delta K' = 53$ атм.	795	1715	2900
Разности объемов $\rho =$	10	16	17
	0°—40°	0°—60°	0°—80°
Значенія ν_m	0,0480	483	491
$-\frac{\rho}{\nu_m} = + \Delta \Delta K$	-2.08	-3.31	-3.46
Исправлен. $\Delta K' = \Delta K' - 1$ $\Delta \Delta K$	49.9	48.7	48.5
а неисправленное ΔK равно	71	89	100 атм.

¹⁾ Г. А. Ландезенъ. Исслѣдованія тепловаго расширенія, стр. 131.

²⁾ Ib., стр. 141—142.

Единственныя опредѣленія зависимости ΔK отъ температуры произведены Г. Ландезеномъ. Исслѣдованы, въ нѣсколькихъ концентраціяхъ, растворы KCl , K_2SO_4 , MgSO_4 , CH_3COONa , LiCl , тростниковаго сахара и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, при чемъ оказалось, что въ растворахъ KCl , K_2SO_4 , CH_3COONa , тростниковаго сахара, мочевины и разбавленныхъ растворахъ MgSO_4 ΔK при повышеніи температуры уменьшается, въ растворахъ LiCl и концентрированныхъ растворахъ MgSO_4 , наоборотъ, ΔK увеличивается съ температурой.

Градиентъ $\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t}$ не зависитъ отъ температуры для растворовъ KCl , K_2SO_4 и тростниковаго сахара, увеличивается съ температурой для растворовъ LiCl , увеличивается по абсолютному значенію также для растворовъ CH_3COONa и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, имѣющихъ отрицательное $\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t}$.

Зависимость $\frac{\Delta \Delta K}{\Delta t}$ отъ концентраціи растворовъ исслѣдована весьма мало, однако все же найдено, что этотъ градиентъ всегда возрастаетъ съ концентраціей и притомъ, по крайней мѣрѣ для растворовъ KCl , K_2SO_4 и тростниковаго сахара, близко пропорціонально концентраціи.

Числовыхъ данныхъ для температурнаго градиента $\Delta K'$, кромѣ выдержекъ изъ работы Ландезена, въ своей монографіи Тамманъ не даетъ; однако, въ ней приведены вычисленные имъ, главнымъ образомъ по имѣющемуся въ литературѣ экспериментальному материалу, значенія $\Delta K'$ для растворовъ 57 веществъ въ водѣ, по которымъ можно было бы вычислить $\Delta \Delta K$ для этихъ растворовъ, если извѣстно значеніе ΔK при 0° .

Что касается зависимости ΔK отъ концентраціи, то въ первомъ приближеніи для концентрацій не выше 4-норм. ΔK пропорціонально концентраціи. Стехиометрическихъ закономерностей, опредѣляющихъ абсолютную величину ΔK разныхъ растворовъ, Тамманъ не указываетъ.

Разсматривая ΔK какъ результатъ притяженія между растворенными молекулами и растворителемъ, Тамманъ считаетъ его мѣрой химическаго средства раствореннаго

тѣла къ растворителю. Сведеніе причины увеличенія внутренняго давленія въ растворахъ на взаимодѣйствіе іоновъ (электрострикція) Тамманъ считаетъ неправильнымъ, главнымъ образомъ потому, что опытъ не даетъ указаній, чтобы неэлектролиты и электролиты оказывали бы существенно разное дѣйствіе на внутреннее давленіе растворителя.

Разсмотрѣвъ въ предыдущемъ изложеніи въ общихъ чертахъ опредѣленіе ΔK и его измѣненіе съ температурой и концентраціей, перейдемъ къ приложенію этой величины къ изученію разныхъ свойствъ растворовъ.

Начнемъ съ разсмотрѣнія вліянія давленія на свойства растворовъ.

Согласно теоріи Таммана *сжимаемость* раствора равна сжимаемости растворителя, подверженнаго нѣкоторому наружному давленію; другими словами:

$$\frac{1}{v'} \cdot \frac{dv'}{dp} = \left[\frac{1}{v} \frac{dv}{dp} \right]_{p = \Delta K + 1} \dots \dots \dots \text{I}$$

гдѣ v' и v удѣльные объемы раствора и растворителя. Для конечнаго измѣненія давленія отъ p_1 до p_2 мы имѣемъ конечное измѣненіе объема $\Delta v'$, равное

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dv'}{dp} dp,$$

и формула I принимаетъ соотвѣтственно видъ:

$$\Delta v' = \frac{v' p}{v_{p = \Delta K + p_2}} \int_{\Delta K + p_1}^{\Delta K + p_2} \frac{dv}{dp} dp \dots \dots \dots \text{II}$$

Какъ показали Тэтъ, зависимость сжимаемости воды отъ давленія можетъ быть выражена формулой

$$\frac{dv}{dp} = \frac{A}{B + p}.$$

Подставивъ это значеніе для $\frac{dv}{dp}$ въ формулу II и проинтегрировавши, имѣемъ:

$$\Delta v' = \frac{v_{p_1}}{v_{p = \Delta K + p_1}} \cdot A \ln \frac{B + \Delta K + p_2}{B + \Delta K + p_1} \dots \dots \dots \text{III}$$

Константы A и B вычислены Тамманомъ изъ изотермъ Амага и найдены при 0° равными: $A = 0,12754$ и $B = 2447$.

Въ нижеслѣдующей таблицѣ $\Delta v'$ (въ куб. см.) для 1000 к. с. растворовъ NaCl разной крѣпости, опытно опредѣленные Тэтотъ при 0°, сопоставлены съ вычисленными по формулѣ III; m —число граммовъ NaCl въ 100 гр. воды, ΔK вычислено изъ теплового расширенія, по экспериментальнымъ даннымъ Мариньяка.

m	ΔK	$\Delta v'_{p=152 \text{ атм.}}$		$\Delta v'_{p=304,5 \text{ атм.}}$		$\Delta v'_{p=457 \text{ атм.}}$	
		вычисл.	набл.	вычисл.	набл.	вычисл.	набл.
0	0	-7.64	-7.65	-14.89	-14.93	-21.80	-21.80
4.0	420	6.68	6.82	13.08	13.34	19.22	18.93
9.6	922	5.83	6.02	11.46	11.76	16.88	16.66
15.4	1371	5.25	5.38	10.33	10.51	15.26	15.25
21.4	1819	4.78	4.88	9.43	9.53	13.95	13.71

Въ приведенномъ примѣрѣ расхожденіе между наблюдаемыми и вычисленными величинами не превышаетъ 3%, т. е. совпаденіе вполне удовлетворительно. Въ другихъ примѣрахъ, приведенныхъ въ книгѣ Таммана (опыты Тэта при 12°, опыты Жильбо, опыты Рентгена и Шнейдера, при чемъ для послѣднихъ по формулѣ I вычисленъ коэффициентъ $\frac{dv'}{dp}$) совпаденіе уже хуже, и разность между вычисленными и экспериментально найденными величинами вѣроятно отчасти уже выходитъ за предѣлы опытныхъ погрѣшностей. Однако во всѣхъ случаяхъ, когда не требуется точность, превышающая 5%, оказывается возможнымъ вычислить изъ ΔK , найденнаго или по тепловому расширенію или по пониженію t_m измѣненіе объема растворовъ, непосредственное наблюденіе котораго представляетъ значительныя экспериментальныя трудности.

Вліяніе давленія на *вязкость* воды и водныхъ растворовъ изучалось Рентгеномъ, Варбургомъ, Заксомъ, Когеномъ; Тамманъ показалъ на приведенныхъ Когеномъ

экспериментальных данных для воды и водного раствора NaCl (0,1 норм.), что для диссоциированного нацѣло электролита относительное изменение скорости истечения отъ повышения давления численно совпадаетъ съ относительнымъ измененіемъ тренія іоновъ, и что относительное изменение послѣдняго можетъ быть выражено формулой:

$$\frac{1}{\eta_{p=1}} \frac{\Delta \eta}{\Delta p} = \frac{1}{R_{p=\lambda}} \frac{\Delta R}{\Delta p} - \frac{1}{v_{p=1}} \frac{\Delta v}{\Delta p}$$

гдѣ η треніе іоновъ и R электрическое сопротивление раствора. Тамманъ опытнымъ путемъ опредѣлилъ изменение R отъ давления и составилъ таблицу численныхъ значеній отдѣльныхъ членовъ вышеприведеннаго уравненія, въ интервалѣ давления 500—4000 кгр./кв. см. и при температурахъ 0°, 20° и 40°.

Пользуясь этой таблицей, Тамманъ вычислилъ относительныя измененія тренія іоновъ: $\frac{1}{\eta} \frac{\Delta \eta}{\Delta p}$ для растворовъ, имѣющихъ то же ΔK , какъ тѣ растворы NaCl, для которыхъ эти величины опредѣлены непосредственно Коген о м ъ. Однако какъ показываетъ слѣдующая выдержка изъ приведенной въ книгѣ Таммана таблицы, сходженіе скорѣе носить качественный характеръ.

	$\Delta p = 310$ кгр./кв. с.			$\Delta p = 620$ кгр./кв. с.		
% содержание . .	8%	13,8%	25,7%	4%	8%	25,7%
ΔK	887	1264	2345	444	887	2345
1 $\frac{\Delta \eta}{\Delta p}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{вычисл.} \\ \text{при } 0^\circ \end{array} \right.$	-0.012	-0.005	+0.007	-0.021	-0.006	+0.016
$\eta_{p=1} \frac{\Delta \eta}{\Delta p}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{набл.} \\ \text{при } +2^\circ \end{array} \right.$	-0.015	-0.008	+0.021	-0.028	-0.007	+0.041

Что же касается зависимости вязкости отъ концентраціи растворовъ, то минимумы вязкости для растворовъ ряда солей наблюдаются при той концентраціи, для которой ΔK приблизительно равно наружному давленію, отвѣчающему при данной температурѣ, минимуму вязкости воды.

Вліяніе давления на *электропроводность* складывается изъ ряда факторовъ. Увеличеніе давления сопровождается: 1) уменьшеніемъ объема v раствора и, слѣдовательно, увеличеніемъ концентраціи іоновъ въ единицѣ объема; 2) измененіемъ вязкости η ; 3) измененіемъ степени диссоціаціи α раствореннаго тѣла и 4) измененіемъ степени диссоціаціи α' растворителя, имѣющаго электропроводность λ' . Если электропроводность раствора равна λ , то ея измененіе выразится формулой

$$\frac{\Delta \lambda}{\Delta p} = \lambda \frac{1}{v} \frac{\Delta v}{\Delta p} + \lambda \frac{1}{\eta} \frac{\Delta \eta}{\Delta p} + \lambda \frac{1}{\alpha} \frac{\Delta \alpha}{\Delta p} + \lambda' \frac{1}{\alpha'} \frac{\Delta \alpha'}{\Delta p}$$

или:

$$\frac{1}{\lambda} \frac{\Delta \lambda}{\Delta p} = \frac{1}{v} \frac{\Delta v}{\Delta p} + \frac{1}{\eta} \frac{\Delta \eta}{\Delta p} + \frac{1}{\alpha} \frac{\Delta \alpha}{\Delta p} + \frac{\lambda'}{\lambda} \frac{1}{\alpha'} \frac{\Delta \alpha'}{\Delta p}$$

Первые два члена правой части могутъ быть достаточно точно вычислены, какъ указано выше, при разсмотрѣннн влиянія давления на вязкость растворовъ. При обсужденіи влиянія давления на измененіе степени диссоціаціи α , Тамманъ исходитъ изъ ур. Планка ¹⁾, по которому измененіе константы диссоціаціи k' подъ вліяніемъ давления опредѣляется уравненіемъ

$$\frac{\partial \ln k'}{\partial p} = - \frac{\Delta v}{1000 RT}$$

гдѣ Δv , измененіе объема 1 литра раствора вѣдѣствіе диссоціаціи 1 гр.-мол. соли нацѣло на іоны, можно положить равнымъ—10 куб. сант., такъ что при 18° $\frac{\partial \ln k'}{\partial p} = 0,0004198$; согласно послѣдней формулѣ увеличеніе давления на 500 атмосферъ сопровождается увеличеніемъ k' на 23,4%. Для перехода отъ константы диссоціаціи k' къ степени диссоціаціи служитъ извѣстное соотношеніе $k' = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2}$.

Вычисливъ для разныхъ произвольно подобранныхъ значеній k' (отъ 10 до 0.00001) величины $k'_{p=500}$, а изъ нихъ $\alpha_{p=0}$ и $\alpha_{p=500}$, Тамманъ составилъ таблицу процентныхъ увеличеній α при повышеніи давления отъ 0 до 500 атмосферъ;

¹⁾ M. Planck, Wied. Ann. 32, 495 (1887).

изъ этой таблицы усматривается, что въ водныхъ растворахъ слабыхъ электролитовъ (малая k') при $r = 10^3$ до 1 влияние давления на диссоціацію значительно (измѣненія α доходятъ до 11%) и мало мѣняется съ концентраціей; въ крѣпкихъ электролитахъ въ томъ же концентраціонномъ интервалѣ давление оказываетъ значительно меньшее дѣйствіе.

Что же наконецъ касается послѣдняго члена, влияния давления на диссоціацію растворителя, то онъ играетъ роль лишь въ случаѣ очень разбавленныхъ растворовъ.

Изложенныя соображенія всецѣло оправдываются на опытѣ. Такъ въ случаѣ крѣпкихъ электролитовъ увеличеніе числа іоновъ въ единицѣ объема, вызванное сжатіемъ до 500 атмосферъ, составляетъ около 2,2%, уменьшеніе вязкости около 2,3%, и такъ какъ въ сильно диссоциированныхъ электролитахъ третій и четвертый члены основного уравненія относительно малы, то по приведенному расчету увеличеніе давления съ 0 до 500 атмосферъ сопровождается для разбавленныхъ растворовъ сильно диссоциированнаго электролита увеличеніемъ электропроводности на 4,5%; это значеніе нѣсколько убываетъ съ увеличеніемъ концентраціи. Дѣйствительно Рентгенъ нашель, что приростъ α водныхъ растворовъ KCl и NaCl стремится съ разбавленіемъ къ предѣлу = 4,5%.

Оставляя въ сторонѣ построеніе типичныхъ кривыхъ электропроводности растворовъ подъ давлениемъ и разборъ ихъ, переходимъ къ обратнымъ вычисленіямъ, установленію самой величины ΔK на основаніи опытнаго изученія измѣненія электропроводности водныхъ растворовъ съ давлениемъ.

Если мы имѣемъ два раствора различной концентраціи съ внутренними давлениями $K + \Delta K_1$ и $K + \Delta K_2$ и подвергаемъ ихъ такимъ внѣшнимъ давлениямъ p_1 и p_2 , что вызванныя этимъ измѣненія электропроводности раствора (обозначимъ ихъ черезъ l) численно одинаковы для обоихъ растворовъ, то имѣетъ силу система равенствъ:

$$\left. \begin{aligned} f(\Delta K_1 + p_1) &= f(\Delta K_2 + p_2) \\ \text{и } \Delta K_1 + p_1 &= \Delta K_2 + p_2 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (1)$$

и такъ какъ $l = f(\Delta K + p)$, то

$$\left(\frac{dl_1}{dp} \right)_{\Delta K_1 + p_1} = \left(\frac{dl_2}{dp} \right)_{\Delta K_2 + p_2} \dots \dots \dots (2)$$

а также равны и вторыя производныя.

Финкомъ экспериментально опредѣлены значенія l (выраженныя въ процентахъ уменьшенія сопротивления растворовъ подъ давлениемъ) для ряда электролитовъ, изслѣдованныхъ въ 4—5 концентраціяхъ; l удовлетворительно выражается интерполяціоннымъ уравненіемъ вида

$$l = a(p - 1) - b(p - 1)^2 \dots \dots \dots (3)$$

Для двухъ растворовъ одной и той же соли, но разной концентраціи, имѣемъ

$$\left. \begin{aligned} l_1 &= a_1(p_1 - 1) - b_1(p_1 - 1)^2 \\ l_2 &= a_2(p_2 - 1) - b_2(p_2 - 1)^2 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (4)$$

Возьмемъ первыя и вторыя производныя по давленію:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dl_1}{dp} &= a_1 - 2b_1(p_1 - 1); \quad \frac{d^2l_1}{dp_1^2} = -2b_1 \\ \frac{dl_2}{dp_2} &= a_2 - 2b_2(p_2 - 1); \quad \frac{d^2l_2}{dp_2^2} = -2b_2 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (5)$$

Равенство вторыхъ производныхъ даетъ $b_1 = b_2 = \dots = b_m$, и равенство первыхъ напишется въ слѣдующемъ видѣ:

$$a_1 - 2b_m(p_1 - 1) = a_2 - 2b_m(p_2 - 1) \dots \dots \dots (6)$$

полагая $p_2 = 1$, имѣемъ:

$$a_2 = a_1 - 2b_m(p_1 - 1).$$

Изъ ур. (1) имѣемъ:

$$p_1 - p_2 = \Delta K_2 - \Delta K_1,$$

что при $p_2 = 1$ даетъ

$$p_1 - 1 = \Delta K_2 - \Delta K_1 \dots \dots \dots (7)$$

Подставляя въ ур. (6) взамины $p_1 - 1$ его значеніе изъ ур. (7), получаемъ

$$a_2 = a_1 - 2b_m(\Delta K_2 - \Delta K_1).$$

Совершенно аналогично получаются уравнения и для других концентраций:

$$a_3 = a_1 - 2b_m (\Delta K_2 - \Delta K_1)$$

$$a_4 = a_1 - 2b_m (\Delta K_3 - \Delta K_1),$$

позволяющая вычислить разности $(\Delta K_n - \Delta K_1)$.

Значение ΔK_1 может быть экстраполировано, или же найдено, напр., по тепловому расширению; тогда уже нетрудно определить $\Delta K_2, \Delta K_3, \dots$. Для растворов NaCl, содержащих m гр. соли в 100 гр. раствора, получено таким образом:

	$t = 0^\circ$	$t = 18^\circ$
$\Delta K_2 - \Delta K_1 = p_1 - 1$	636	499
$\Delta K_3 - \Delta K_1 = p_2 - 1$	1099	918
$\Delta K_4 - \Delta K_1 = p_3 - 1$	1849	1183

что послѣ введения значения $\Delta K_1 = 114$, вычисленного по тепловому расширению, даетъ:

m	ΔK по электропроводности при 0°	при 18°	$\Delta K_{t=10}$ по тепловому расширению.
0.99	—	—	114
4.99	750	613	543
9.90	1213	1032	1093
14.82	1963	1297	1608

Схожденіе носит скорѣе качественный характеръ, но все же является новымъ подтвержденіемъ правильности посылокъ, легшихъ въ основу теории Таммана.

Большой интересъ представляетъ приложение теоріи Таммана къ термическимъ свойствамъ растворовъ.

Теплоемкость или вѣриѣ тепловой эквивалентъ болшинства водныхъ растворовъ солей не только меньше суммы тепловыхъ эквивалентовъ входящихъ въ составъ раствора воды и соли до смѣшенія, но часто даже меньше теплового эквивалента одной воды; изъ этого слѣдуетъ, что при раствореніи солей теплоемкость воды убываетъ.

Вмѣстѣ съ тѣмъ, согласно произведеннымъ Тамманомъ вычислениямъ, теплоемкость чистой воды убываетъ съ уве-

личеніемъ давленія. Параллелизмъ между вліяніемъ раствореннаго тѣла на свойства растворителя и вліяніемъ давленія на чистый растворитель проявляется и въ этомъ случаѣ.

Экспериментальныхъ опредѣлений зависимости теплоемкости воды отъ давленія до сихъ поръ не имѣется, да и наврядъ они при настоящемъ положеніи экспериментальной техники возможны; поэтому Тамману пришлось опредѣлить эту зависимость, исходя изъ другихъ свойствъ воды.

По Клаузиусу между теплоемкостью и объемомъ существуетъ отношеніе:

$$\left(\frac{dC_p}{dp}\right)_T = -T \left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p \dots \dots \dots (1)$$

Членъ $\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p$ является функцией отъ давленія и можетъ быть вычисленъ изъ изобаръ Амага, и тогда вычисленіе числовыхъ значеній для интегрированнаго уравненія

$$C_p = C_{p=0} + \int_0^p f(p) dp$$

не представляетъ уже затрудненій.

Вычисляя для опытныхъ данныхъ Амага при разныхъ температурахъ и давленіяхъ константы интерполяціонныхъ уравненій вида $v_t = A + at + bt^2$, Тамманъ нашелъ, что зависимость производной $\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)$ выражается прямой линіей:

$$\frac{d^2v}{dT^2} = A_1 - B_1 p,$$

что при подстановкѣ въ ур. (1) даетъ уравненіе вида

$$\left(\frac{dc_p}{dp}\right)_T = A' + B' p,$$

и послѣ интегрированія

$$c_p = c_{p=0} + A' p + \frac{B'}{2} p^2.$$

Интерполяціей найденныхъ для $5^\circ, 20^\circ, 50^\circ$ численныхъ значеній коэффициентовъ Тамманъ находитъ для 18° интерполяціонное выраженіе

$$c_p = c_{p=0} + 0.04644p + 0.07188p^2 \dots \dots \dots (2)$$

Подстановка вмѣсто p свойственнаго раствору значенія ΔK даетъ возможность вычислить теплоемкость заключающейся въ растворѣ воды.

Сложнѣе и менѣе надежно вычисляется теплоемкость раствореннаго тѣла. Для солей, распадающихся въ растворѣ нацѣло или почти нацѣло на два элементарныхъ іона, можно считать молекулярную теплоемкость каждого іона равной молекулярной теплоемкости одноатомной молекулы, т. е. равной 3 калоріямъ; для іоновъ, состоящихъ изъ нѣсколькихъ атомовъ, а также для недиссоціированныхъ веществъ, теплоемкость въ растворѣ принята равной $\frac{3}{4}$ ихъ теплоемкости въ твердомъ видѣ. Коэффициентъ 0,75 является лишь грубымъ приближеніемъ; при вычисленіи его Тамманъ исходилъ изъ установленнаго опытнымъ путемъ факта, что для нѣкоторыхъ тѣлъ теплоемкость въ газообразномъ состояніи составляетъ около половины ихъ теплоемкости въ твердомъ состояніи; поэтому позволительно думать, что въ жидкомъ состояніи эта величина занимаетъ среднее положеніе между половиной и цѣлой теплоемкостью въ твердомъ состояніи, равняясь приблизительно 0,75.

Такимъ образомъ тепловой эквивалентъ Q раствора, содержащаго n гр.-мол. воды на 1 гр.-мол. соли, равенъ

$$Q = C_{\Delta K} \times n \times 18 + C_p,$$

гдѣ $C_{\Delta K}$ — теплоемкость воды при давленіи ΔK , и C_p молекулярная теплоемкость растворенной соли.

Въ нижеслѣдующей таблицѣ сопоставлены вычисленные такимъ образомъ для пяти растворовъ KCl тепловые эквиваленты съ найденными Томсеномъ опытнымъ путемъ.

Тамманъ приложилъ свою теорію еще къ изученію другихъ тепловыхъ свойствъ растворовъ: измѣненію теплоемкости съ температурой и при нейтрализаціи, теплотамъ разбавленія, тепловымъ эффектамъ при адиабатическомъ измѣненіи давленія. Остановимся на приложеніи теоріи Таммана къ измѣненію теплоемкости при нейтрализаціи растворовъ.

n	200	100	50	30	15
ΔK	130	260	507	801	1304
$C_{\Delta K}$	0.992	0.984	0.972	0.960	0.947
$C_{\Delta K} \times n \times 18$	3571	1772	875	518.7	225.6
C_p	6	6	6	6	6
$Q_{\text{выч.}}$	3577	1778	881	524.7	231.6
$Q_{\text{набл.}}$	3562	1775	881	522.6	232.4
Δ	12	3	0	2	— 1

Томсенъ показалъ, что растворъ соли, полученный при усредненіи растворовъ ѣдкаго натра или кали азотной, соляной или сѣрной кислотой, имѣетъ большій тепловой эквивалентъ, чѣмъ раздѣльные растворы до смѣшенія. Если, какъ это до сихъ поръ обычно и дѣлается, приписывать это нарастаніе теплоемкости увеличенію числа молекулъ воды (такъ какъ при нейтрализаціи каждый катионъ основанія даетъ съ аніономъ кислоты молекулу воды), то въ случаѣ нейтрализаціи 1 гр.-экв. основанія съ 1 гр.-экв. кислоты должна образоваться одна молекула воды и тепловой эквивалентъ раствора долженъ возрасти на 18 калорій, между тѣмъ какъ наблюдаемый приростъ этой величины приблизительно втрое больше. Расхожденіе между вычисленіемъ и результатомъ опыта исчезаетъ, если принять во вниманіе измѣненія внутренняго давленія при нейтрализаціи. Привожу данный Тамманомъ числовой примѣръ.

Если взять по два литра полунормальныхъ растворовъ соляной кислоты и ѣдкаго кали и смѣшать ихъ, то образуется растворъ KCl и внутреннее давленіе убываетъ приблизительно на 150 атмосферъ (съ 264 до 112 атм.). Вслѣдствіе этого измѣненія внутренняго давленія тепловой эквивалентъ четырехъ литровъ раствора долженъ увеличиваться, при чемъ это увеличеніе, какъ нетрудно вычислить изъ ур. 2 на стр. 99, составляетъ при 18° около 34 калорій. Съ другой стороны, сумма молекулярныхъ теплоемкостей 1 гр.-экв. водородныхъ и 1 гр.-экв. гидроксильныхъ іоновъ увеличивается при ихъ соединеніи въ молекулу воды съ 7 до 18

калорій, слѣдовательно на 11 калорій. По изложеннымъ соображеніямъ слѣдуетъ въ данномъ частномъ случаѣ ожидать при нейтрализаціи увеличенія теплового эквивалента на $34 - 11 = 45$ кал.; Томсенъ наблюдалъ на опытѣ 38 калорій.

Разобранныя въ предыдущемъ законмѣрности до настоящаго времени не встрѣчали сильныхъ возраженій, если не считать Луссаны, отвергающаго на основаніи своихъ изложенныхъ выше на стр. 53 и 54 опытовъ самый принципъ эквивалентности внутренняго и наружнаго давленія. Зато высказанныя Тамманомъ соображенія относительно вліянія величины ΔK на *измѣненія объемовъ при обриваніи, смѣшеніи и нейтрализаціи* растворовъ вызвали серіозную критику со стороны цѣлаго ряда изслѣдователей, и поэтому мнѣ приходится останавливаться на этихъ вопросахъ нѣсколько подробнѣе.

Но Тамману наблюдаемое при раствореніи измѣненіе объема равно алгебраической суммѣ трехъ измѣненій:

$$\Delta v = \Delta v_1 + \Delta v_2 + \Delta \Sigma v.$$

гдѣ Δv_1 измѣненіе объема, претерпѣваемое растворителемъ въ слѣдствіе измѣненія его внутренняго давленія отъ K_1 до внутренняго давленія $K_1 + \Delta K$ раствора; Δv_2 измѣненіе объема раствореннаго тѣла при уменьшеніи его внутренняго давленія; наконецъ, членъ $\Delta \Sigma v$ представляетъ сумму измѣненій объема, „сопровождающихъ смѣшеніе двухъ растворовъ съ одинаковымъ внутреннимъ давленіемъ“ (Volumenänderungen... bei den Mischungen zweier Flüssigkeiten, welche den gleichen inneren Druck besitzen... ¹⁾).

Что касается знака отдѣльныхъ измѣненій объема, то въ водныхъ растворахъ Δv_1 въ большинствѣ случаевъ отрицательно, такъ какъ лишь въ исключительныхъ случаяхъ, и то на маломъ интервалѣ концентраціи, приростъ внутренняго давленія ΔK отрицателенъ; Δv_2 обыкновенно положительно, такъ какъ внутреннее давленіе раствореннаго тѣла

¹⁾ G. Tammann, Über die Beziehungen... стр. 98.

въ большинствѣ случаевъ больше внутренняго давленія растворовъ; для члена $\Delta \Sigma v$ Тамманъ считаетъ также болѣе вѣроятнымъ положительный знакъ. Такимъ образомъ для водныхъ растворовъ въ общемъ случаѣ измѣненіе объема при раствореніи равно:

$$\Delta v = -\Delta v_1 + \Delta v_2 + \Delta \Sigma v.$$

Изъ этихъ членовъ въ настоящее время можетъ быть вычисленъ лишь одинъ, именно $-\Delta v_1$, такъ какъ для воды извѣстно вліяніе прироста внутренняго давленія на объемъ растворителя, между тѣмъ, какъ относительно внутренняго давленія раствореннаго тѣла мы въ большинствѣ случаевъ не имѣемъ надежныхъ свѣдѣній, а потому не въ состояніи вычислить значеніе Δv_2 ; относительно же величины $\Delta \Sigma v$ мы не имѣемъ никакихъ данныхъ.

Такъ какъ Δv является алгебраической суммой трехъ независимо другъ отъ друга мѣняющихся величинъ, то мало вѣроятно, чтобы оно подчинялось какимъ-нибудь стехиометрическимъ соотношеніямъ. Между тѣмъ какъ Δv обыкновенно отрицательно, извѣстны также случаи (водные растворы нашатыря, винной и лимонной кислоты), когда оно положительно; Δv не только мѣняется численно съ концентраціей, но даже можетъ при этомъ мѣнять свой знакъ ²⁾.

Въ противоположность Тамману, Пернетъ и Друде ³⁾, а также и Фанъюнгъ ⁴⁾ усматриваютъ въ фактѣ сокращенія объема дѣйствіе электрическаго поля, создаваемого зарядомъ іона на молекулы растворителя (электрострикція).

Гейдвейллеръ ⁴⁾ разсматриваетъ сжатіе при раствореніи солей въ водѣ какъ слѣдствіе *одного* только увеличенія внутренняго давленія растворителя и пишетъ:

$$\Delta p = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\Delta v}{v}.$$

¹⁾ H. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte II, стр. 402. (Braunschweig 1904).

²⁾ P. Drude und W. Nernst, ZS. physik. Ch. 15, 79 (1894).

³⁾ I. Fanjung, ZS. physik. Ch. 14, 695 (1894).

⁴⁾ A. Heydweiller, Physik, Zeitschr. 1. 114 (1899—1900).

Для нормального раствора NaCl при 18°—20° онъ находитъ $\Delta p = 211$ атм., между тѣмъ какъ Ролоффъ ¹⁾, пользуясь другими числовыми значеніями для входящихъ въ составъ формулы величинъ, находитъ $\Delta p = 304$ атм.; обѣ величины значительно ниже величины $\Delta K = 600$ атм., вычисляемой для нормального раствора NaCl по теоріи Таммана. Достоинство упоминанія, что и другіе предложенные Гейдвейллеромъ способы вычисления Δp даютъ для указанного случая сравнительно низкія значенія (между 261 и 91 атм.).

Отмѣчу здѣсь, что Д. Н. Менделѣевъ въ своемъ классическомъ сочиненіи: „Исслѣдованіе водныхъ растворовъ по удѣльному вѣсу“ задолго до Гейдвейллера вычислилъ по сжатію при образованіи раствора и коэффициенту сжимаемости „давленіе въ атмосферахъ, отвѣчающее образованію раствора“ NaCl ²⁾.

Воспользовавшись найденными Грасси коэффициентами сжимаемости крѣпкихъ растворовъ NaCl, онъ находитъ на каждую частицу NaCl, растворяющуюся въ 100H₂O, давленіе въ 119—115 атмосферъ (иначе говоря, на каждый эквивалентъ хлористаго натрія въ 1000 гр. раствора 221—214 атм.). Однако о вычисляемомъ такимъ образомъ давленіи Менделѣевъ говоритъ: „это, конечно, будетъ величина не прямо, но близко зависящая отъ того стремленія, съ которымъ соль и вода вступаютъ въ взаимное соединеніе, образуя растворъ“.

Представленіе объ электрострикціи, какъ первопринципъ, вызывающей сжатіе растворовъ при раствореніи, распространено Каррарой и Леви ³⁾, а вслѣдъ за ними Вальденомъ ⁴⁾ на электролиты въ органическихъ растворителяхъ. Вальденъ нашелъ, что одна молекула іодистаго тетраметиль-аммонія въ растворахъ метиловаго и этиловаго спирта, нитрометана, ацетонитрила, пропіонитрила, роданистаго

¹⁾ M. Roloff, Grundriss der physikalischen Chemie, Lpz. 1907, стр. 96.

²⁾ Стр. 107 и 108.

³⁾ G. Carrara e M. Levi, Gazz. chim. Ital. 30 II, 197 (1900).

⁴⁾ P. Walden, ZS. physik. Ch. 60, 93 (1907).

метила, гликоля и фурфурола при полномъ распадѣ на іоны показываетъ при 25° сокращеніе въ 10,7 до 14,9 к. с., въ среднемъ 13,0, между тѣмъ какъ распадъ бинарной молекулы въ водномъ растворѣ на іоны сопровождается сокращеніемъ объема въ 8—13,5 к. с.

Половцовъ ¹⁾, разсматривая вопросъ о причинахъ внутренняго давленія въ растворахъ, показалъ, что при раствореніи монохлоруксусной кислоты въ водѣ наблюдается сжатіе въ 9,4—10,4 к. с. при полной диссоціаціи одной граммъ-молекулы, между тѣмъ, какъ раствореніе этиловаго спирта въ бензолѣ, дающее, какъ извѣстно, непроводящій тока растворъ, не сопровождается замѣтнымъ измѣненіемъ объема; наконецъ уксусно-амиловый эфиръ въ бензолѣ при своемъ распадѣ даетъ увеличеніе объема.

Самъ авторъ въ концѣ статьи указываетъ, что для объясненія довольно значительныхъ внутреннихъ давленій въ водныхъ растворахъ неэлектролитовъ: сахара, глицерина, карбамида и др. приходится предполагать въ этихъ растворахъ образованіе амфотерныхъ іоновъ (Zwitterionen), вызывающихъ электрострикцію; другими словами, авторъ предлагаетъ ad hoc придуманную и ничѣмъ не подкрѣпленную гипотезу, высказанную, впрочемъ, уже раньше Нернстомъ ²⁾. Въ послѣднее время Нернстъ занимаетъ въ этомъ вопросѣ примирительное положеніе, считая, что кромѣ электрострикціи еще и другія причины могутъ вызвать внутреннее давленіе въ растворахъ.

Приложеніе представленія объ электрострикціи къ воднымъ растворамъ электролитовъ наталкивается на непреодолимыя трудности въ случаѣ солей, раствореніе которыхъ сопровождается увеличеніемъ объема раствора (NH₄Cl, LiJ и др.). Въ этихъ случаяхъ отнесеніе, согласно Тамману, наблюдающагося измѣненія объема за счетъ нѣсколькихъ раздѣльно совершающихся и учитываемыхъ измѣненій объема даетъ непринужденное толкованіе этой аномаліи.

¹⁾ V. Polowzow, ZS. physik. Ch. 75, 513—526 (1911).

²⁾ W. Nernst, Lehrbuch der theoretischen Chemie, 6-te Aufl., стр. 389.

По Тамману

$$\Delta v = -\Delta v_1 + \Delta v_2 + \Delta \Sigma v;$$

первый членъ непосредственно опредѣленъ для ряда растворовъ солей, или же можетъ быть вычисленъ, если извѣстны плотность раствора и плотность соли въ жидкомъ состоянii; Δv_1 можетъ быть вычислено, если извѣстно ΔK раствора: тогда сокращенiе опредѣленного объема воды (при моихъ вычисленiяхъ 1 литра) подъ влiянiемъ наружнаго давления, равнаго ΔK и при температурѣ опыта, непосредственно находится по таблицѣ № 62 Амага. Производи такія вычисленiя, я опредѣляю для разныхъ концентрацій (ряда солей числовыя значенiя суммы $\Delta v_2 + \Delta \Sigma v$ при 15°; здѣсь я ограничусь приведенiемъ результатовъ вычисленiй для растворовъ NaCl, NH₄Cl и CaCl₂.

Въ нижеслѣдующихъ таблицахъ: p —процентное содержанiе и n концентрація растворовъ въ гр.-мол. на 1000 гр. воды; ΔK внутреннее давленiе растворовъ въ атмосферахъ; Δv —наблюдаемое для 1 литра раствора данной концентраціи измѣненiе (увеличенiе) объема при растворенiи; Δv_1 —вычисленное измѣненiе (сокращенiе) объема 1 литра воды, подверженнаго давленiю въ ΔK атмосферъ. Въ графѣ примѣчанiй указано, откуда заимствованы или на основанiи какихъ данныхъ вычислены значенiя Δv и ΔK .

NaCl. Молек. вѣсъ = 58,5.

n	p	ΔK	Δv	Δv_1	$\Delta v_2 + \Delta \Sigma v$	$\frac{\Delta v_2 + \Delta \Sigma v}{n}$	Примѣчанiя.
0.178	1,03	119	-2.2	5.6	5.6	19.1	ΔK интерполировано изъ данныхъ теплового расширенiя Мариньяка ¹⁾ . Δv по опредѣленiямъ Гаппара (Happart) ²⁾ .
0.613	3,46	373	-6,3	16,7	10,4	17,0	
0.641	3,61	359	-6,5	17,4	10,9	17,0	
0.870	4,84	529	-8,45	23,2	14,8	17,0	
0.891	4,95	536	-8,6	23,5	14,9	16,7	
1.000	5,52	602	-9,4	26,1	16,7	16,7	
1.539	8,50	920	-14,0	38,1	24,1	15,2	

1) G. Tammann, Über die Beziehungen... стр. 70.

2) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Physikalisch-chemische Tabellen, III Aufl. 1905, стр. 346.

NH₄Cl. Молек. вѣсъ = 53,5.

n	p	ΔK	Δv	Δv_1	$\Delta v_2 + \Delta \Sigma v$	$\frac{\Delta v_2 + \Delta \Sigma v}{n}$	Примѣчанiя.
0.356	7,87	122	+ 0,43	5,70	6,13	17,2	ΔK интерполировано по даннымъ теплового расширенiя Герлаха ¹⁾ и пониженiя t_m по Де-Коппэ ²⁾ . Δv по опредѣленiямъ Гаппара ³⁾ .
0.574	2,98	194	+ 0,71	8,91	9,62	16,8	
0.666	3,44	224	+ 0,85	10,26	11,11	16,7	
0.866	4,43	287	1,53	13,00	14,53	16,8	
0.957	4,87	318	1,73	14,34	16,07	16,8	
1.374	6,85	441	+ 2,66	19,56	22,22	16,2	

CaCl₂. Молек. вѣсъ = 111,0.

n	p	ΔK	Δv	Δv_1	$\Delta v_2 + \Delta \Sigma v$	$\frac{\Delta v_2 + \Delta \Sigma v}{n}$	Примѣчанiя.
0.174	2.0	134	- 5,96		0.29	1.5	ΔK интерполировано по пониженiю t_m по Де-Коппэ ¹⁾ и Депрэ ²⁾ . Δv вычислено по параболическ. формулѣ Менделѣева ³⁾ , плотность соли принята = 2,215°; Δv въ строкахъ, отмѣченныхъ * по опредѣленiямъ Гаппара ⁴⁾ .
			- 4,65	6,25	1,60	9,2*	
0.228	2,6	175	- 7,4		0,88	3,0	
			- 6,35	8,07	1,72	7,5*	
0.388	4,34	324	-11,47		3,05	7,9	
			-10,8	14,52	3,72	9,6*	
0.850	9,04	796	-23,35		10,18	12,0	
			-22,3	33,53	11,23	13,2*	

Простыхъ стехиометрическихъ правильностей въ величинѣ $\frac{\Delta v_2 + \Delta \Sigma v}{n}$ не видно; однако достоинъ вниманiя фактъ, что для

1) G. Tammann, Über die Beziehungen... стр. 74.

2) L.-C. de Coppet, C. R. 131, 178 (1900).

3) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Phys.-chem. Tabellen, III Aufl. стр. 346.

4) L.-C. de Coppet, C. R. 134, 1208 (1902).

5) C. Despretz, Ann. chim. et phys. 70, 61—63 (1839).

6) Исслѣдованiе подныхъ растворовъ по удѣльному вѣсу. С.-Петербургъ (1888) стр. 405.

7) Ib., стр. 406.

NaCl и NH₄Cl, имѣющихъ почти одинаковыя молекулярныя вѣсы, получаютъ почти одинаковыя значенія для этой величины. На примѣрѣ CaCl₂ видно, какъ сильно сказываются сравнительно небольшія экспериментальныя погрѣшности на величинѣ $\frac{\Delta v_2}{n} + \frac{\Delta \Sigma v}{n}$; прежде чѣмъ не будутъ установлены болѣе точно, какъ значенія Δv , такъ и значенія ΔK , на мой взглядъ, всѣ попытки установленія стехиометрическихъ правильностей для отношенія $\frac{\Delta v_2}{n} + \frac{\Delta \Sigma v}{n}$ безнадежны.

Биронъ ¹⁾, присоединяясь къ воззрѣнью Таммана о причинахъ сжатія при образованіи растворовъ, считаетъ все же членъ $\Delta \Sigma v$ излишнимъ. По его мнѣнью, приводимое Тамманомъ въ пользу этого члена соображеніе, что при смѣшеніи двухъ различныхъ, находящихся подъ однимъ внѣшнимъ давленіемъ газовъ наблюдается расширеніе, несостоятельно уже потому, что эти газы до смѣшенія обладали, вообще говоря, разными внутренними давленіями; наблюдаемое при ихъ смѣшеніи расширеніе отвѣчаетъ какъ разъ членамъ Δv_1 и Δv_2 , а не особо для нихъ введенному члену $\Delta \Sigma v$.

Биронъ доказалъ правильность своего предположенія опытнымъ опредѣленіями сжатія смѣсей неассоцированныхъ жидкостей. Приложимо ли это предположеніе къ системамъ, въ которыхъ однимъ компонентомъ является вода, въ настоящее время рѣшить трудно; произведенныя Тамманомъ ²⁾ приближенныя вычисленія величинъ Δv , Δv_1 и Δv_2 для спиртоводныхъ растворовъ скорѣе говорятъ противъ этого ³⁾.

Что же касается причинъ, обуславливающихъ измѣненіе объема и, вообще говоря, измѣненіе внутренняго давленія въ водныхъ растворахъ, то кромѣ сродства раствореннаго вещества къ растворителю должны играть нѣкоторую и, какъ мнѣ думается, немаловажную роль распадѣніе и образованіе полимолекулъ воды ⁴⁾. Въ литературѣ имѣется даже указа-

¹⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. 44, 276 (1912).

²⁾ G. Tammann, ZS. physik. Ch. 11, 689 (1893).

³⁾ См. также Chr.-Winter, ZS. physik. Ch. 60, 604—605 (1907).

⁴⁾ M. Roloff, Grundriss der physikalischen Chemie, Lpz. 1907, стр. 201.

ніе ¹⁾, что всѣ замѣченныя Тамманомъ правильности могутъ быть сведены къ явленію деполимеризаціи молекулъ воды, протекающему въ одномъ и томъ же направленіи, какъ при повышеніи давленія, такъ и при раствореніи въ водѣ постороннихъ веществъ.

При *нейтрализаціи раствора* основанія растворомъ кислоты наблюдаются значительныя расширенія; такъ какъ при нейтрализаціи число молекулъ (ионовъ) раствореннаго тѣла значительно уменьшается, то убываетъ и внутреннее давленіе раствора, что сопровождается измѣненіемъ объема. Вычисленное на основаніи значеній ΔK раствора кислоты, основанія и соли измѣненіе объема при нейтрализаціи удовлетворительно сходится съ наблюдаемой на опытѣ. Такъ напр. ΔK для норм. раствора HCl = 300, для норм. NaOH = 760 ²⁾, и для смѣси равныхъ частей этихъ растворовъ, т. е. для 0,5 норм. NaCl = 300 атмосферамъ. При смѣшеніи 1 литра названной кислоты съ 1 л. основанія, внутреннее давленіе кислоты не мѣняется, внутреннее давленіе основанія уменьшается на 460 атмосферъ, что, какъ нетрудно вычислить по таблицѣ Амага № 62, даетъ при 20° расширеніе въ 19,2 к. с. ³⁾, между тѣмъ какъ опытно найдено расширеніе въ 19,7 к. с.

Изъ даннаго мною краткаго обзора теоріи Таммана видно, что многія свойства водныхъ растворовъ опредѣляются внутреннимъ давленіемъ; однако существуетъ рядъ свойствъ, къ которымъ эта теорія, поскольку позволительно судить по отрывочнымъ свѣдѣніямъ, не приложима безъ добавочныхъ гипотезъ.

Такъ напр., непосредственныя измѣренія ⁴⁾ вліянія давленія на *оптическое вращеніе* растворовъ тростниковаго сахара

¹⁾ H. Euler, ZS. physik. Ch. 28, 626 (1899).

²⁾ Среднее изъ вычисленныхъ Тамманомъ (стр. 71 его монографіи) по опытамъ Форха, Гассельблата и Шульце значеній ΔK .

³⁾ Пользуясь другими значеніями для ΔK Тамманъ (стр. 104 его книги) вычисляетъ 20,5 к. с.

⁴⁾ G. Tammann, Über die Beziehungen... стр. 166—168.

не подтвердили предположения Таммана об эквивалентности наружного и внутреннего давления.

Правда, Винтеру ¹⁾ удалось, основываясь на теории Таммана, дать полную теорию изменения вращения с концентрацией и температурой, удовлетворительно согласующуюся с наблюдением, но для этого пришлось ввести несколько добавочных гипотез и принимать во внимание также изменение внутреннего давления растворенного вещества.

До сих пор остается скрытым закон, по которому внутреннее давление влияет на *поверхностное натяжение* растворов. Здесь не наблюдается, да и не следует по Тамману ²⁾ и ожидать пропорциональности, которая была бы мыслима, если бы $\frac{\sigma}{K} = \text{const.}$, т. е. если бы существовало внезапное, а не постепенное изменение плотности по обе стороны поверхности раздѣла жидкость—паръ. По вычислениям Люиса ³⁾ существует полный параллелизм между поверхностным натяжением и „удѣльным“ внутренним давлением K ($= K_0 \rho^2$, гдѣ K_0 полное внутреннее давление раствора и ρ его плотность), но, судя по приведенным таблицам, постоянства $\frac{\sigma}{K}$ нѣтъ и при таком способѣ вычисления.

Еще загадочнѣе связь внутреннего давления с осмотическими свойствами растворов. Предложенная Тамманомъ формула для *упругости пара* растворов нелетучихъ веществ ⁴⁾:

$$p = p_1 (1-x)e^{\gamma \Delta K},$$

гдѣ p и p_1 упругости пара раствора и растворителя, x концентрация растворенного вещества въ гр.-мол. на 1 гр.-мол. раствора и γ нѣкоторая константа, насколько мнѣ известно, совершенно не пробѣрена на экспериментальномъ матеріалѣ.

¹⁾ Chr. Winter, ZS. physik. Ch. 60, 604—625, 641—705 (1907).

²⁾ G. Tammann, Über die Beziehungen... стр. 175—178.

³⁾ W. C. Mc Lewis, ZS. physik. Ch. 74, 619 (1910).

⁴⁾ G. Tammann, Über die Beziehungen... стр. 181.

Попытка Штейнера ¹⁾ учесть аномалию растворовъ крѣпкихъ электролитовъ введеніемъ поправки на внутреннее давление растворовъ, не можетъ считаться удачной, такъ какъ она предполагаетъ пропорциональность между внутреннимъ давлениемъ и измененіемъ объема при раствореніи, что, какъ показано выше, не отвѣчаетъ дѣйствительности ²⁾.

Наконецъ, подмѣченный Геффкеномъ ³⁾ параллелизмъ между величинами ΔK и *влияніемъ* растворенного вещества на *растворимость* газовъ носитъ лишь грубо качественный характеръ и, кромѣ того, не наблюдается на всѣхъ безъ исключенія растворахъ.

Какъ показано въ предыдущемъ, многія свойства растворовъ могутъ быть удовлетворительно объяснены помощью величины ΔK . Однако, несмотря на выдающееся значеніе этой величины для теории растворовъ, мы въ настоящее время располагаемъ далеко не полными и даже отчасти противорѣчивыми свѣдѣніями объ измененіи ея съ концентраціей растворовъ и о стехіометріи ея. Желаніе пополнить имѣющійся опытный матеріалъ новыми опредѣленіями какъ для водныхъ растворовъ крѣпкихъ электролитовъ, такъ и для водныхъ растворовъ нѣкоторыхъ органическихъ веществъ и связать его съ осмотическими свойствами растворовъ побудило меня предпринять описанное во второй части этой монографіи опытное изслѣдованіе.

В. Экспериментальная часть.

У. Введеніе.

§ 10. *Сравнительная оценка методовъ опредѣленія температуры максимальной плотности водныхъ растворовъ.*

Для опредѣленія температуры наибольшей плотности водныхъ растворовъ чаще всего примѣнялся или способъ

¹⁾ H. v. Steinwehr, ZS. f. Elektroch. 7, 685 (1901).

²⁾ См. также K. Drucker, Die Anomalie der starken Elektrolyte. Ahrens Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, 10, 58 (1905).

³⁾ G. Geffken, ZS. physik. Ch. 49, 291 (1904).

дилатометра или способъ горизонтальныхъ термометровъ; а priori не легко рѣшить, какой изъ этихъ способовъ для данной цѣли заслуживаетъ предпочтенія.

Не находя въ литературѣ мотивированныхъ указаній по вопросу о достижимой точности въ опредѣленіи температуры наибольшей плотности по указаннымъ двумъ способамъ, я считаю не лишнимъ привести здѣсь нѣсколько расчетовъ и соображеній по этому вопросу.

Авторами, работавшими по дилатометрическому методу, чаще всего температура наибольшей плотности вычислялась по коэффициентамъ параболической интерполяціонной формулы теплого расширенія

$$v = a + bt + ct^2 \dots \dots \dots (1)$$

откуда $t_m = -\frac{b}{2c}$; $a = v$ при $t = 0$, т. е. при началѣ счета температуры. Если обозначить через v' избытки объема при данной температурѣ надъ объемомъ при $t = 0$, то ур. (1) принимаетъ видъ

$$v' = bt + ct^2 \dots \dots \dots (2)$$

Задача сводится къ опредѣленію b и c по заданнымъ v и t ; въ случаѣ, когда опредѣленія объема произведены болѣе чѣмъ при трехъ температурахъ, наиболѣе вѣроятныя значенія c и b вычисляются методомъ наименьшихъ квадратовъ; при этомъ

$$b = \frac{\sum t^4 \cdot \sum vt - \sum t^3 \cdot \sum t^2 v}{\sum t^4 \cdot \sum t^4 - (\sum t^3)^2}$$

$$c = \frac{\sum t^3 \cdot \sum vt^2 - \sum t^2 \cdot \sum tv}{\sum t^4 \cdot \sum t^4 - (\sum t^3)^2}$$

Спрашивается, какова неувѣренность въ опредѣленныхъ по этимъ формуламъ значеніяхъ для c и b ?

Теорія вѣроятностей позволяетъ опредѣлить эту неувѣренность. Найденныя значенія b и c подставляются при разныхъ t въ интерполяціонное уравненіе и опредѣляются разности λ между наблюденными и вычисленными объемами.

Тогда средняя ошибка μ равна

$$\mu = \sqrt{\frac{\sum \lambda^2}{n-u}}$$

гдѣ n число уравненій, а u число неизвѣстныхъ.

Средняя погрѣшность μ_b найденнаго численнаго значенія коэффициента b равна

$$\mu_b = \mu \sqrt{b'}, \text{ гдѣ } b' = \frac{\sum t^4}{\sum t^4 \cdot \sum t^4 - (\sum t^3)^2}$$

погрѣшность въ c равна

$$\mu_c = \mu \sqrt{c'}, \text{ гдѣ } c' = \frac{\sum t^2}{\sum t^4 \cdot \sum t^4 - (\sum t^3)^2}$$

Приложимъ эти формулы къ конкретному случаю, именно къ I опыту Н. А. Черная ⁴⁾ надъ температурой максимальной плотности растворовъ соляной кислоты.

$$v' = 64,1788 - v_{набл.}; t = t_{набл.} + 2,09^0.$$

t	t^2	t^3	t^4	v	vt	vt^2
1.15	1.32	1.5	1.8	42	48.3	55
2.09	4.37	9.1	19.1	74	154.7	323
3.28	10.76	35.3	115.7	88	288.6	947
3.41	11.63	39.7	135.2	71	242.1	826
4.44	19.71	87.5	388.6	71	315.2	1399
5.46	29.81	162.8	889.7	51	278.5	1520
—	77.60	335.9	1549.1	—	1327.4	5070

$$b = \frac{1549,1 \cdot 1327,4 - 335,9 \cdot 5070}{77,60 \cdot 1549,1 - (335,9)^2} = + \frac{353900}{7380} = + 47,9,$$

$$c = \frac{+ 77,60 \cdot 5070 - 335,9 \cdot 1327,4}{77,60 \cdot 1549,1 - (335,9)^2} = - \frac{52440}{7380} = - 7,11.$$

⁴⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. 40, 520 (1908).

Подстановка данныхъ въ уравненіе даетъ:

t	$c_{набл.}$	$c_{сч.}$	λ	λ^2
1·15	42	45,7	3,7	13,7
2·09	74	69,0	5,0	25,0
3·28	88	80,6	7,4	54,8
3·41	71	80,6	9,6	92,2
4·44	71	72,6	1,6	2,6
5·46	51	49,6	1,4	2,0
				190,3

$$a = \sqrt{\frac{191,3}{6-2}} = 6,90;$$

$$b' = \frac{1549,1}{7380}; \quad a_b = a \sqrt{b'} = 3,17$$

$$c' = \frac{77,60}{7380}; \quad a_c = a \sqrt{c'} = 0,71$$

$$t_m = -\frac{b}{2c} = \frac{1}{2} \cdot \frac{47,9 \pm 3,17}{7,11 \pm 0,71} = 3,37 \pm 0,56,$$

или припомнимъ, что $t = t_{набл.} + 2,09^\circ$, находимъ

$$t_m = + 1,28^\circ \pm 0,56^\circ.$$

Ошибка, какъ видно, довольно значительна, между тѣмъ какъ максимальная λ достигаетъ лишь 14 миллионныхъ удѣльнаго объема раствора. Ошибка конечно уменьшится, если увеличить число отдѣльныхъ наблюдений; но если точность единичнаго наблюдения остается въ среднемъ та же, что въ приведенномъ примѣрѣ, то увеличеніе числа отдѣльныхъ наблюдений до 60 понижаетъ ошибку лишь до $\pm 0,13^\circ$. Очевидно для достиженія меньшей ошибки нужно пойти по другому пути, уменьшая ошибки опыта настолько, чтобы λ принимали бы возможно меньшія значенія. Если бы, напр., удалось въ приведенномъ примѣрѣ уменьшить $\Sigma \lambda^2$ до 6, т. е. каждое λ въ среднемъ до 1,5 миллионныхъ удѣльнаго объема, то ошибка въ t_m составила бы $\pm 0,10^\circ$; увеличеніе въ тѣхъ же условіяхъ числа единичныхъ опредѣленій до 60 понизило бы ошибку въ t_m до $\pm 0,03^\circ$.

Если t_m вычислено лишь по тремъ опредѣленіямъ объема—сколь это ни странно, но въ литературѣ имѣются и такія вычисленія—то ошибки въ t_m значительно больше.

Если опытнымъ путемъ найдены, кромѣ объема при началѣ счета температуры, еще объемы v_1 и v_2 при температурахъ t_1 и t_2 , то мы имѣемъ (см. ур. 2)

$$\left. \begin{aligned} v'_1 &= bt_1 + ct_1^2 \\ v'_2 &= bt_2 + ct_2^2 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (3)$$

Полагая $t_2 = mt_1$ и рѣшая систему ур. (3) относительно b и c , находимъ для t_m , которое по предыдущему $-\frac{b}{2c}$:

$$t_m = \frac{t_1}{2} \cdot \frac{v'_1 m^2 - v'_2}{v'_1 m - v'_2} \dots \dots \dots (4)$$

Дифференцирование по v при $t = \text{const.}$ даетъ:

$$dt_m = \frac{t_1}{2} \cdot m(m-1) \frac{v'_1 dv'_2 - v'_2 dv'_1}{(v'_1 m - v'_2)^2} \dots \dots \dots (5)$$

Уравненіе (5) является рѣшеніемъ задачи.

Приведу числовой примѣръ, пользуясь данными изъ работы Н. А. Черная (растворъ HCl № III).

$t_1 = 3; m = 2; v'_1 = 0,0116$ к. с.; $v'_2 = 0,0288$ к.с.; dv' полагаю равнымъ dv'_2 и $0,0001$ к. с. (т. е. 1,4 миллионнымъ уд. объема); тогда

$$dt_m = \frac{3}{2} \cdot 2 \cdot 1 \cdot \frac{0,0001 (0,0116 + 0,0288)}{(0,0232 - 0,0288)^2} = \pm 0,39^\circ.$$

Приведенный примѣръ достаточно наглядно показываетъ невозможность сколько-нибудь точнаго вычисленія t_m по тремъ наблюдениамъ объема, а первый примѣръ убѣждаетъ въ томъ, что даже при производствѣ большого числа опредѣленій все же приходится доводить точность, по меньшей мѣрѣ, до 1 миллионной удѣльнаго объема—задача, въ настоящее время правда разрѣшимая, но сопряженная со многими трудностями, такъ какъ приходится учитывать послѣдствіе стекла, вліяніе внѣшняго и внутренняго давленія на объемъ сосуда дилатометра, неравномерности калибра и дѣлений.

Если къ этому еще прибавить мѣшкотность вычисленія результатовъ методомъ наименьшихъ квадратовъ—при графическихъ вычисленіяхъ температуры наибольшей плотности по кривой измѣненія истинныхъ объемовъ съ температурой значительно уменьшается точность опредѣленія t_m — то становится яснымъ чрезвычайное неудобство этого метода для накопленія значительнаго экспериментальнаго матеріала по температурѣ максимальной плотности водныхъ растворовъ.

Значительно скорѣе производятся опредѣленія искомой величины по способу горизонтальныхъ термометровъ; благодаря усовершенствованіямъ Де-Коппэ этотъ способъ приобрѣлъ также и немалую точность; нѣкоторые изъ работавшихъ по этому методу изслѣдователей (Де-Коппэ, Депрэ, Цинелли и Моретто), замѣтивъ, что отдѣльныя опредѣленія очень мало отличаются отъ средняго, вычисляютъ изъ своихъ опытовъ t_m до тысячныхъ долей градуса. Я позволю себѣ однако усумниться въ томъ, представляютъ ли опредѣленныя такимъ образомъ t_m истинныя температуры максимальной плотности изслѣдованныхъ растворовъ, такъ какъ лежащее въ основѣ этого метода предположеніе, что расширение воды и водныхъ растворовъ происходитъ симметрично по обѣ стороны t_m , насколько извѣстно не выполнено со всей строгостью. Все же весьма удовлетворительное схождение полученныхъ по этому способу t_m съ лучшими опредѣленіями этой величины по дилатометрическому методу и способу сообщающихся сосудовъ позволяетъ заключить, что получаемые по этому методу t_m наврядъ ли отличаются отъ истинныхъ значеній t_m болѣе чѣмъ на $0,01^\circ$ — $0,02^\circ$.

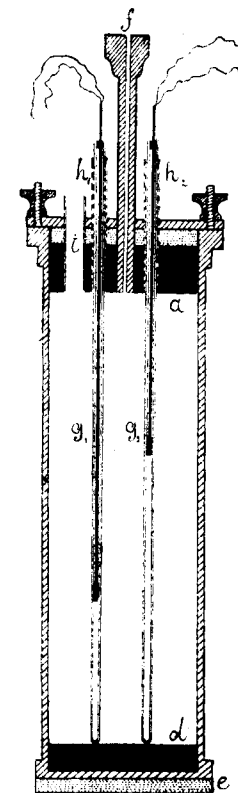
Задавшись цѣлью опредѣлять температуры наибольшей плотности водныхъ растворовъ съ точностью до нѣсколькихъ сотыхъ градуса, я остановился на методѣ „горизонтальныхъ термометровъ“. Моя опытная обстановка представляетъ въ существенныхъ своихъ чертахъ комбинацію двухъ приборовъ Де-Коппэ, описанныхъ имъ въ 1893 и 1903 г.; главное отличіе заключается въ замѣнѣ термометровъ термоэлементами.

VI. Методъ изслѣдованія.

§ 11. Описание приборовъ. § 12. Ходъ опытовъ и вычисленій.

§ 13. Оценка ошибокъ опыта.

Сосудъ. Выточенный изъ латунной трубы сосудъ (см. фиг. 1) имѣлъ при толщинѣ стѣнокъ въ 2,7 мм. діаметръ въ 77 и вы-



Фиг. 1.

шину въ 285 мм. Внутри онъ былъ гальванически позолоченъ, снаружи никкелированъ. Крышка была свинчена изъ трехъ частей: эбонитовой пробки a въ 2 см. толщиной, деревянной пробки въ 1 см. толщиной и латунной никкелированной пластинки въ 2 мм. толщиной. Обѣ пробки—эбонитовая и деревянная—плотно входили въ сосудъ и закрывали его герметически. Ихъ значеніе—препятствовать передачѣ тепла

через крышку; для той же цели на дне сосуда находилась эбонитовая пластина d в 1 мм. толщиной, а под сосудом была прикреплена деревянная пробка e . Через центр крышки проходил полый латунный стержень f , за который удобно было подымать сосудъ. Через отверстие стержня вводилась серебряная (въ некоторыхъ опытахъ платиновая) проволоочная мѣшалка (не показанная на рисункѣ), имѣвшая видъ корабельнаго винта на длинномъ прямомъ стержнѣ; мѣшалка доходила до дна сосуда и во время опыта поднималась наверхъ, такъ что ея лопасти упирались въ нижнюю часть крышки; для этого стержень захватывался зажимомъ Мора.

На разстояніи 17 мм. отъ центра через крышку проходили 4 латунныхъ трубки h_1, h_2, h_3, h_4 ; въ эти трубки были вмазаны стеклянныя трубки g_1, g_2, g_3, g_4 съ термоэлементами. Отверстіе i служило для введенія пипетками раствора или воды (при измѣненіи концентрации изслѣдуемаго раствора); кромѣ того, через это же отверстие вводятъ термометръ при калиброваніи термоэлементовъ. Во время опыта отверстие i было плотно закрыто каучуковой пробкой.

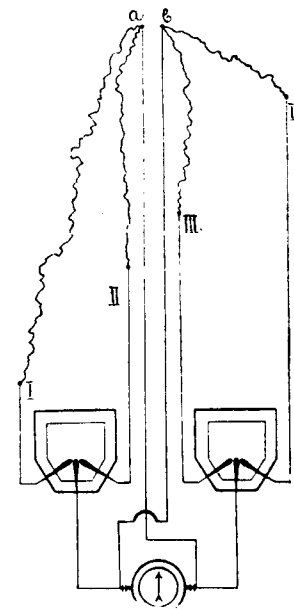
Для опыта сосудъ вставляли неподвижно въ срединный прорѣзь массивнаго стола такимъ образомъ, что онъ висѣлъ ниже верхней доски стола; верхній фланецъ сосуда упирался въ выступы трехъ деревянныхъ брусковъ, привинченныхъ по окружности срединнаго прорѣза перпендикулярно доскѣ стола. Сосудъ устанавливали при помощи отвѣса вполне вертикально и закрѣпляли въ этомъ положеніи тремя клиньями, вгоняемыми между нимъ и тремя деревянными брусками.

Термоэлементы. Де-Коппэ пользовался при своихъ изслѣдованіяхъ специальными термометрами, сосуды которыхъ находились на разныхъ высотахъ стержня термометра. Когда всѣ термометры были погружены до дна сосуда, то они показывали температуры разныхъ слоевъ раствора.

Чтобы избѣжать кропотливой и утомительной калибровки термометровъ, я замѣнилъ ихъ четырьмя термоэлементами мѣдь — константъ. Примѣненіе термоэлементовъ имѣло сверхъ того еще то преимущество, что они гораздо быстрее

принимаютъ температуру окружающей среды, чѣмъ термометры.

При построеніи термоэлементовъ я придерживался указаній Камерлингъ-Оннеса ¹⁾; для увеличенія притока тепла къ термоэлементамъ на спаи были напаяны цилиндрическія оловянныя шляпки, діаметромъ въ 3 и длиной въ 6 мм. При помощи тонкаго слоя замазки спаи термоэлементовъ были зафиксированы въ запаянныхъ съ нижняго конца стеклянныхъ трубкахъ g на разныхъ высотахъ: спай I термоэлемента отстоялъ отъ нижняго конца на 15 мм., II на 75, III на 135, IV на 195 мм. Стеклянныя трубки g доходили до дна сосуда и были закрѣплены въ трубкахъ h перпендикулярно къ крышкѣ.



Фиг. 2.

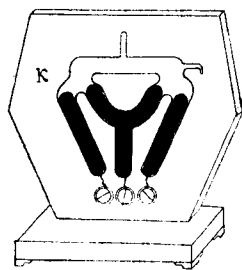
Аналогично четыремъ измѣрительнымъ спаямъ (I, II, III, IV), устроены два нулевыхъ (а и b на фиг. 2), одинъ для термоэлементовъ I и II, другой для III и IV. Нулевые спаи

¹⁾ Н. Kamerlingh-Onnes, Zittingsverslag Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam V, 37—47; 79—93 (1896).

не были закрыты стеклом; они были вмазаны в стеклянные трубки так, что часть оловянной шляпки выступала наружу. Для лучшей защиты проводов и предохранения константановой проволоки от сгибания, проволоки, идущая от 4 измерительных спаев, были окружены толстостенными каучуковыми трубками; один конец каучуковых трубок был надет на стеклянные трубки измерительных спаев, другой конец прикреплен к стеклянной трубке нулевого спаев.

Нулевая ванна. Нулевые термоспай вместе с дублированным на $0,02^\circ$ метастатическим термометром Бодэна (№ 16143) и мѣшалкой были вставлены в наполненную керосином пробирку, которая в свою очередь была погружена в двухлитровый сосуд Дьюара, наполненный мелким снегом или чистым толченым льдом. В керосиновой ванне довольно быстро устанавливалась температура в 0° и оставалась постоянной (до $0,005^\circ$) в течение суток.

Переключатели. Чтобы иметь возможность отсчитывать показания всех четырех термоэлементов на одном и том же гальванометре, в измерительную цепь были включены два закрытых ртутных переключателя Камерлинг-Оннеса (фиг. 3). В этих переключателях замыкание тока



Фиг. 3.

производится наклоном стеклянного прибора в ту или другую сторону; если напр. наклонить прибор влево, то переливающаяся у *к* ртуть металлически соединяет лѣвую и среднюю клемму прибора. На фиг. 3 изображено положение

прибора, при котором пѣть соединения между его клеммами. Переключатели обернуты ватой и упакованы в деревянные чехлы, наглухо затѣм забитые для предохранения контактов переключателя от лучистой теплоты и температурных колебаний комнаты.

Гальванометр. Было крайне желательно каждую минуту измерять температуру всех четырех термоэлементов; поэтому при выборе гальванометра приходилось обращать главное внимание не столько на чувствительность, сколько на быстроту установки и возможно полную аперодичность. После ряда неудачных попыток я остановился на простом зеркальном гальванометре Поля в Лондонѣ. Гальванометр типа Дебра д'Арсоналя с сильным магнитным полем имѣл внутреннее сопротивление в 100,9 ом (при $+14^\circ$) и чувствительность в $3, 5, 10^{-8}$. К недостаткам его слѣдует отнести легкое смѣщеніе нулевого положения при изменении температуры окружающей среды; впрочем, этот недостаток в моих опытах замѣтнаго влияния не оказывал, так как опыты производились в подвальном помещении с хорошими температурными условиями: максимальное температурное колебание в течение цѣлаго года не превышало 1° .

Отсчет гальванометра был объективный; каждому градусу отвѣчало в среднем около 19,4 мм. шкалы; так как на целлюлоидной шкале с легкостью еще можно было отсчитывать 0,2 мм., то точность единичного температурного отчета лишь немногим меньше $0,01^\circ$. При последовательном отсчете всех четырех термоэлементов гальванометр естественно коммутировался (ср. схему соединений на фиг. 2); если термоэлементы I и II отклоняли гальванометр влево, то III и IV отклоняли его вправо и вслѣдствие этого точка покоя никогда не перемѣщалась болѣе чѣм на 0,2 мм. в течение одного опыта.

Обѣ ванны, охладительная и нагревательная, представляли из себя двустенные сосуды из двух концентрически вставленных одно в другое и склепанных в этом положении жестяных ведер. Оставшееся между обѣими

стѣнками и доньями пространство (шириной въ 2 $\frac{1}{2}$ сант.) было заполнено войлокомъ.

Желаемую температуру устанавливали въ ваннѣ помощью горячей или холодной воды, снѣга и соли; затѣмъ подводили ванну снизу къ висѣющему въ прорѣзѣ стола сосуду и, приподнявъ ее настолько, что весь сосудъ былъ погруженъ въ ванну, подставляли подъ ванну табуретъ. Температура ванны отсчитывалась во время опыта по термометру, проходящему черезъ доску стола рядомъ съ сосудомъ. Погруженная въ ванну часть термометра была защищена латунной дырчатой гильзой. Если во время опыта температура ванны (за которой непрерывно слѣдить служитель) измѣнялась болѣе чѣмъ на 0.05°, то для возобновленія начального температурнаго состоянія черезъ особую воронку въ доскѣ стола вливали въ ванну горячую воду или прибавляли немного снѣга.

Во время опытовъ ванна перемѣнивалась кольцевой мѣшалкой, приводимой электромоторомъ въ движеніе. При выбранной скорости движенія (16 подъемовъ и опусканій въ минуту), какъ показали особые опыты, въ ваннѣ въ разныхъ слояхъ не было разностей температуры, превышающихъ 0.1°.

Термометры. Калиброваніе термоэлементовъ производилось криоскопическимъ термометромъ Бодэна № 16140, дѣленнымъ на 0.02° или, изрѣдка, метастатическимъ термометромъ Бодэна № 16142, тоже дѣленнымъ на 0.02°. Криоскопическій термометръ № 16140 обнимаетъ интервалъ отъ — 5 до + 8°; разстояніе отъ нуля шкалы до середины сосуда 243 мм.; средняя длина градуса 33,6 мм.; дѣленія равнообъемныя, т. е. сообразованы съ неравномѣрностями капилляра. Раздѣленный по тому же принципу метастатическій термометръ Бодэна обнималъ 11°; когда вся ртуть была переведена въ нижній резервуаръ, то въ ваннѣ тающего льда нить термометра оканчивалась при дѣленіи 6,00° шкалы; разстояніе этого дѣленія до середины сосуда 236 мм.; средняя длина градуса 33,4 мм.

Оба термометра были въ вертикальномъ положеніи сравнены между собой; для сравненія нужно было переводить немного ртути изъ сосуда метастатическаго термометра въ

верхній резервуаръ. Въ ваннѣ тающего бензола термометры при постоянномъ помѣшваніи показывали (въ среднемъ изъ 10 отсчетовъ):

	№ 16140 5.506°	№ 16142 7.981°
Поправка на выступающую нить	— 0.011	— 0.006
Въ тающемъ снѣгу, смоченномъ дистиллированной водой, термометры показывали (въ среднемъ изъ 6 отсчетовъ).	5.495	7.975
	+ 0.012°	2.475
Поправка на выступающую нить	— 0.011	— 0.003
Исправленная температура плавленія бензола	+ 0.001	2.472
	5.494° криоск.	= 5.503° мет.

Изъ нижняго резервуара метастатическаго термометра въ верхній переведена $\frac{6.0^\circ - 2.47^\circ}{6318} = \frac{3.53}{6318}$ ¹⁾ часть заключавшейся въ немъ первоначально ртути; перечисляя показаніе метастатическаго термометра 5.503° на полный нижній резервуаръ, получаемъ $\frac{5.503 \cdot (6318 + 3.53)}{6318} = 5.506^\circ$.

Длина градуса термометра № 16142 была опредѣлена заранее, сравненіемъ его съ калориметрическимъ термометромъ, вывѣреннымъ до 0.01° по всей шкалѣ въ Физико-Техническомъ Институтѣ въ Берлинѣ. Оказалось, что 1.0015 + 0.001 перечисленныхъ на водородную шкалу градусовъ термометра № 16142 соответствуютъ одному градусу нормальной водородной шкалы. Отсюда вычисляемъ: 5.494° криоск. = 5.506 метаст. = 5.498° ± 0.006° шкалы verre dur, т. е. показанія криоскопическаго термометра, въ предѣлахъ погруш-

¹⁾ Кажущееся расширеніе ртути въ verre dur = $\frac{1}{6318}$; см. Ch. Ed. Guillaume, Traité pratique de la thermométrie de précision, Paris 1889, стр. 218.

ности сравнения термометровъ, совпадаютъ со шкалой verre dur. После первыхъ опытовъ криоскопической термометръ Бодэна № 16140 былъ вывѣренъ въ Физико-Техническомъ Имперскомъ Институтѣ въ Берлинѣ; для каждаго градуса были опредѣлены поправки на калибръ и на длину градуса; также были изучены смѣщенія его нулевой точки и вліяніе внутренняго и внѣшняго давленія на его показанія. Окончательныя поправки этого термометра на нормальную шкалу verre dur колебались для интервала 0° — 8° отъ $+0.008^{\circ}$ до -0.003° , т. е. оставались примѣрно въ тѣхъ же границахъ, которыя я нашелъ при изученіи этого термометра ($\pm 0.006^{\circ}$).

Къ сожалѣнію, этотъ прекрасный термометръ разбился въ дорогѣ; приходилось поэтому калибровать термоэлементы помощью другого бывшаго въ моемъ распоряженіи термометра № 16142.

Метастатической термометръ № 16142, работы Бодэна, былъ мною тщательно калиброванъ по Тизену (Thiesen) ¹⁾ 7 нитями длиной отъ 1.4° до 9.8° ; расстоянія между отдѣльными дѣленіями промѣрены микрометромъ Фрауенгофера.

Для главныхъ точекъ калиброванія получены слѣдующія поправки:

	0°	1.4°	2.8°	4.2°	5.6°	7.0°	8.4°	9.8°	11.2°
На калибръ	.000	.000	-.003	+.005	.010	+.009	+.010	+.011	.000
На длину дѣленія	.000	+.001	+.004	-.001	-.006	-.007	-.013	-.016	.000
Сумма поправокъ	.000	+.001	+.001	+.004	+.004	+.002	-.003	-.005	.000

Ошибка калибровки главныхъ точекъ не превышаетъ $\pm 0.002^{\circ}$.

Калибровка промежуточныхъ точекъ произведена двумя нитями разной длины; изъ данныхъ вычислены поправки

¹⁾ Wissenschaftliche Abhandl. der Phys.-Techn. Reichsanstalt, 7, 49—58 (1894).

для каждой 0.1° термометра; ошибки этого вспомогательнаго калиброванія вѣроятно не превышаютъ $\pm 0.004^{\circ}$.

Для опредѣленія длины градуса (Gradwert) метастатической термометръ сравненъ съ calorиметрическимъ термометромъ № 20999, для каждаго градуса котораго Физико-Техническимъ Имперскимъ Институтомъ въ Берлинѣ были опредѣлены поправки.

Результаты сравненія даны въ слѣдующей таблицѣ; первый столбецъ содержитъ исправленныя температуры по водородной шкалѣ, опредѣленныя calorиметрическимъ термометромъ № 20999; второй столбецъ содержитъ исправленныя на калибръ и неравномѣрности дѣленія показанія испытываемаго метастатическаго термометра № 16142; t_n тѣ же данныя, перечисленныя на водородную шкалу ¹⁾; ΔT_n —разность между вторымъ и первымъ, третьимъ и первымъ и т. д. отсчетами термометра № 20999; Δt_n тѣ же разности для термометра № 16142; въ послѣднемъ столбцѣ приведены соответствующія длины градуса, найденныя дѣленіемъ Δt_n на ΔT_n .

При вычисленіи средней длины градуса отдѣльными опредѣленіямъ приданъ вѣсъ 1, 2 . . . 9, пропорціонально величинѣ значеній ΔT_n и Δt_n .

T_n	$t_{n,d}$	t_n	ΔT_n	Δt_n	Длина 1°_n
14.994	0.488	0.418	—	—	—
16.006	1.500	1.427	1.012	1.011	0.9990
17.003	2.497	2.421	2.009	2.003	0.9970
18.037	3.534	3.455	3.043	3.037	0.9980
19.024	4.532	4.450	4.028	4.022	1.0010
19.992	5.495	5.410	4.998	4.992	0.9983
20.995	6.498	6.411	6.001	5.997	0.9993
21.994	7.490	7.401	7.000	6.983	0.9976
23.001	8.508	8.417	8.007	7.999	0.9990
23.981	9.504	9.411	8.987	8.983	1.0007
Средн. 0.9992 ± 0.0010					

¹⁾ Ch. Ed. Guillaume, Traité pratique de la thermométrie de précision, Paris 1889, стр. 332.

При этихъ опредѣленіяхъ изъ нижняго резервуара перелито въ верхній количество ртути, отвѣчающее $20,5^{\circ}$; при полномъ нижнемъ резервуарѣ длина $1^{\circ} = \frac{0,9992 \times 6318}{6297} = 1,0025^{\circ} \pm 0,0010^{\circ}$. Выше дано значеніе градуса термометра № 16142, равное $1,0015^{\circ} \pm 0,001$, нѣсколько отличающееся отъ даваемой здѣсь окончательной величины; расхождение въ $0,1\%$ объясняется тѣмъ, что при первомъ опредѣленіи не введены поправки на калибръ и неравномѣрности дѣленія термометра.

Такимъ образомъ въ обычныхъ условіяхъ калиброванія термоэлементовъ (температура комнаты $+15^{\circ}$, термометръ погруженъ въ ванну до мѣтки 4, т. е. до -2°), кромѣ поправки на пониженіе точки нуля, составлявшей отъ $+0,005^{\circ}$ до $+0,008^{\circ}$, приходилось вводить слѣдующія поправки:

Показанія термометра.	7 = -1°	8 = 2°	9 = 3°	10 = 4°	11 = 5°
Поправка на выступающій столбъ ртути.	-0,007	-0,008	-0,010	-0,011	-0,012
Поправка на калибръ и неравномѣрности дѣленія.	+0,002	-0,004	+0,002	-0,006	-0,000
Поправка на длину градуса	-0,003	-0,005	-0,008	-0,010	-0,013
Поправка на водородный термометръ.	-0,006	-0,012	-0,018	-0,023	-0,028
Общая поправка.	-0,014	-0,029	-0,034	-0,050	-0,053

Для калибровки термоэлементовъ готовили ванну желаемой температуры t , наливали въ рабочій сосудъ какойнибудь водный растворъ и погружали черезъ отверстие i крышки термометръ Бодэна такимъ образомъ, чтобы его сосудъ находился на равномъ разстояніи отъ дна и крышки. При постоянномъ помѣшиваніи ванны и содержащагося въ рабочемъ сосудѣ раствора выжидали, пока температура внутри сосуда не отличалась болѣе, чѣмъ на $0,1^{\circ}$ отъ температуры ванны, отсчитывали показанія термометра въ нулевой ваннѣ, отклоненія гальванометра при вклю-

ченіи термоэлементовъ I, II, III, IV и показанія погруженнаго въ рабочій сосудъ криоскопическаго термометра; непосредственно послѣ этого производили все отсчеты въ обратномъ порядкѣ и брали среднее изъ обоихъ рядовъ отсчетовъ.

При каждой изъ выбранныхъ температуръ произведено не менѣе трехъ серій наблюденій. При калибровкѣ обнаружилось, что все четыре термоэлемента имѣли совершенно одинаковую термоэлектрическую силу.

Привожу здѣсь результаты 4 калибровокъ; температуры по водородному термометру.

Первая калибровка. 3 ноября 1908 г.			Третья калибровка. 8 февраля 1910 г.		
$t-t^{\circ}$	mm	$\frac{mm}{t-t^{\circ}}$	$t-t^{\circ}$	mm	$\frac{mm}{t-t^{\circ}}$
1,685 ⁰	32,5	19,29	4,70	91,0	19,36
3,29	63,5	19,29	3,75	72,5	19,33
4,13	80,0	19,37	2,82	54,7	19,39
5,69	110,3	19,42	2,29	44,4	19,39
7,765	150,8	19,43			
	среднее	19,39 ± 0,05		среднее	19,37 ± 0,02
Вторая калибровка. 29 января 1909 г.			Четвертая калибровка. 25 ноября 1911 г.		
$t-t^{\circ}$	mm	$\frac{mm}{t-t^{\circ}}$	$t-t^{\circ}$	mm	$\frac{mm}{t-t^{\circ}}$
2,40	46,1	19,32	2,38	46,2	19,41
4,18	81,1	19,40	2,93	57,0	19,32
5,70	110,3	19,35	3,27	63,3	19,36
7,495	145,8	19,45	4,88	94,6	19,34
	среднее	19,40 ± 0,05		среднее	19,36 ± 0,03

Каждый рабочій день, кромѣ того, термоэлементы калиброваны при какой-нибудь одной температурѣ; эти калибровки показывали, что термоэлектрическая сила элементовъ и установка гальванометра за все время опытовъ не измѣнилась замѣтно: полученные такимъ образомъ коэффициенты колебались въ крайнихъ предѣлахъ 19,5 и 19,3.

§ 12. Перехожу къ методикѣ опытовъ.

Въ сосудъ Дьюара, служащій оболочкой нулевой ванны, насыпали доверху чистаго снѣга и наливали дистиллированной воды. Приблизительно черезъ полчаса термометръ, погруженный вмѣстѣ съ двумя нулевыми спаями термоэлементовъ въ пробирку съ керосиномъ, показывалъ температуру 0.00° до -0.02° , смотря по чистотѣ снѣга. Одного наполненія сосуда Дьюара снѣгомъ хватало на цѣлый рабочий день.

Рабочій сосудъ споласкивали нѣсколько разъ изслѣдуемымъ растворомъ, потомъ наливали растворъ до опредѣленной высоты, вставляли крышку и завинчивали ее. Раствора наливали столько, чтобы онъ при закрытой крышкѣ не заполнялъ всего сосуда и надъ растворомъ оставался слой воздуха въ 3—5 мм. толщиной.

Сосудъ продѣвали сверху въ срединное отверстіе стола, устанавливали отвѣсно и закрѣпляли въ этомъ положеніи клиньями. Подводили охлаждающую ванну (большей частью съ температурой въ 0°), пускали мѣшалку. Время отъ времени отсчитывали показанія верхняго и нижняго термоэлементовъ. Если со временемъ верхній термоэлементъ показывалъ болѣе низкую температуру, чѣмъ нижній, то температура наибольшей плотности изслѣдуемаго раствора лежитъ выше температуры охлаждающей ванны; если же это явленіе не наблюдается, то температура наибольшей плотности лежитъ или на нѣсколько десятыхъ градусовъ выше температуры охлаждающей ванны, или ниже ея. Въ этихъ случаяхъ приходится: 1) либо разбавлять растворъ настолько, чтобы температура наибольшей плотности лежала выше температуры охлаждающей ванны, либо 2) понижать температуру охлаждающей ванны. Выгодно не задавать температуру охлаждающей ванны ниже температуры замерзанія изслѣдуемаго раствора: далеко не всѣ растворы переохлаждаются хорошо и, главное, при работѣ ниже температуры замерзанія раствора нѣтъ увѣренности въ томъ, что въ сосудѣ не образовалось малое количество льда, что, конечно, искажаетъ всѣ данныя такого опыта. Мнѣ удавалось лишь въ очень немногихъ случаяхъ получать при работѣ съ пере-

охлажденными растворами сходящіеся результаты, да и то только послѣ того, какъ сосудъ изнутри былъ покрытъ тонкимъ слоемъ парафина.

Приблизенное опредѣленіе температуры наибольшей плотности. Убѣдившись въ томъ, что температура наибольшей плотности изслѣдуемаго раствора лежитъ выше температуры охлаждающей ванны, приступаютъ къ предварительному (приблизенному) опредѣленію этой температуры. Если при охлажденіи раствора отъ комнатной температуры до температуры θ_1 охлаждающей ванны нижній термоэлементъ показываетъ остановку, соответствующую b° , то я принимаю, въ первомъ приближеніи, температуру наибольшей плотности равной $b^\circ - 0.5^\circ$; температура нагревательной ванны подбирается такимъ образомъ, чтобы она была настолько выше предполагаемой температуры наибольшей плотности, насколько температура θ_1 охлаждающей ванны ниже ея, т. е. θ_2 нагревательной ванны подбирается равной $(b^\circ - 0.5^\circ) + [(b^\circ - 0.5^\circ) - \theta_1]$.

Перемѣнявъ содержимое сосуда до тѣхъ поръ, пока всѣ термоэлементы не укажутъ, что температура раствора превышаетъ температуру охлаждающей ванны не болѣе, чѣмъ на 0.1° , приподнимаютъ внутреннюю мѣшалку, снимаютъ охлаждающую ванну и замѣняютъ ее нагревательной. Выжидаютъ, пока термоэлементъ II (отстоящій отъ дна на 75 мм.) не покажетъ высшую температуру, чѣмъ нижній термоэлементъ. Соответствующую температуру a° на днѣ сосуда вычисляютъ изъ показанія нижняго термоэлемента. Перемѣниваютъ содержимое сосуда, и когда температура внутри сосуда не болѣе чѣмъ на 0.1° ниже температуры нагревательной ванны, то приподнимаютъ внутреннюю мѣшалку и замѣняютъ нагревательную ванну охлаждающей. Какъ только термоэлементъ II показываетъ низшую температуру, чѣмъ термоэлементъ I, то опредѣляютъ термоэлементомъ I температуру b° на днѣ сосуда.

Предварительное опредѣленіе даетъ для температуры наибольшей плотности значеніе $\frac{a^\circ + b^\circ}{2}$; найденная такимъ обра-

зомъ температура рѣдко отличается болѣе чѣмъ на 0.1° отъ истинной температуры наибольшей плотности данного раствора.

Точное опредѣленіе температуры наибольшей плотности раствора. Для точнаго опредѣленія температуры наибольшей плотности подбираютъ температуры θ_1 и θ_2 охлаждающей и нагревательной ванны такъ, чтобы

$$a^\circ \pm \frac{b^\circ}{2} \quad \theta_1 = \theta_2 = a^\circ \pm \frac{b^\circ}{2}.$$

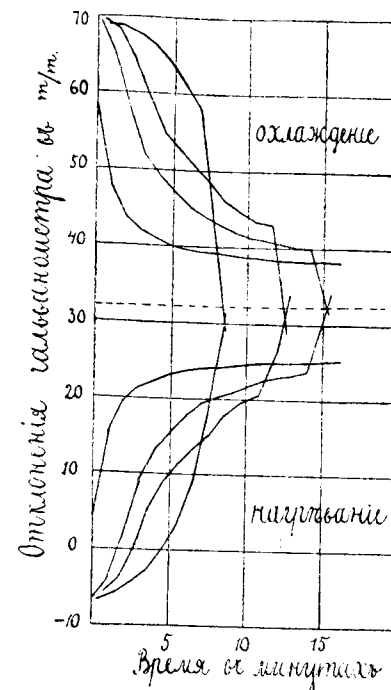
При размѣрахъ моего рабочаго сосуда $\pm \left(a \pm \frac{b}{2} - \theta \right)$ не должно быть меньше 1.5° , иначе конвекціонные токи идутъ очень медленно, и $\pm \left(a \pm \frac{b}{2} - \theta \right)$ не должно быть болѣе 3.5° , такъ какъ тогда, кромѣ конвекціонныхъ токовъ, развиваются еще вихревыя движенія.

Подставляютъ охлаждающую ванну, переѣшиваютъ растворъ, пока онъ не приметъ температуры охлаждающей ванны. Вынимаютъ мѣшалку и замѣняютъ охлаждающую ванну нагревательной; черезъ 2 минуты отсчитываютъ показанія I термоэлемента, черезъ 15 секундъ II, еще черезъ 15 секундъ III и т. д. Отсчеты продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока всѣ термоэлементы не покажутъ болѣе высокую температуру, чѣмъ нижній термоэлементъ.

Переѣшиваютъ содержимое сосуда, и по принятіи растворомъ температуры нагревательной ванны, вынимаютъ мѣшалку и подставляютъ охлаждающую ванну. Черезъ двѣ минуты начинаютъ отсчеты, интервалами въ 15 секундъ; отсчеты прекращаютъ, когда всѣ термоэлементы показываютъ болѣе низкую температуру, чѣмъ нижній термоэлементъ.

Данныя опыта заносить въ координатную систему; абсциссы—время, ординаты—отклоненія гальванометра. Показанія каждаго термоэлемента соединяютъ линіей; по примѣру Де-Коплэ по опытнымъ точкамъ не проводятъ плавной кривой, но соединяютъ сосѣднія точки прямыми. Такимъ образомъ получаютъ для каждаго четыре кривыхъ охлаждения и четыре кривыхъ нагреванія (см. фиг. 4).

Въ наиболѣе удачныхъ опытахъ верхняя часть рисунка совершенно симметрична нижней и линія симметріи (пунктирная прямая (фиг. 4) параллельна оси абсциссъ; ордината этой линіи непосредственно даетъ температуру наибольшей



Фиг. 4.

плотности изслѣдуемаго раствора. Для вычисленія этой ординаты берутъ арифметическое среднее ординаты точки пересѣченія двухъ кривыхъ охлаждения и ординаты точки пересѣченія соответствующихъ двухъ кривыхъ нагреванія. Въ моихъ опытахъ я имѣлъ такихъ арифметическихъ среднихъ шесть: четыре кривыхъ, попарно по разу пересѣкаясь, даютъ шесть точекъ пересѣченія.

Вѣроятная ошибка f общаго средняго вычислялась по формулѣ:

$$f = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n(n-1)}},$$

гдѣ Δ отклоненія отдѣльныхъ опредѣленій отъ средняго, и n число единичныхъ опредѣленій, въ данномъ случаѣ = 6.

Для иллюстраціи вычисленія температуры наибольшей плотности привожу данныя рабочаго журнала, относяціяся къ изображеннымъ на фиг. 4 кривымъ охлажденія и нагрѣванія.

Опытъ № 152. 1,667% NiSO₄. Температура нулевой ванны = -0,002°.

Точка пересѣченія показаній термоэлементовъ.	Отклоненія гальванометра.		Арифметическое среднее.	t_m
	при нагрѣваніи отъ -0,4° до +3,6°.	при охлажденіи отъ +3,6° до -0,5°.		
I и II	24,7 мм.	38,2 мм.	31,45 мм.	1,62
I и III	24,5 »	38,3 »	31,4 »	1,62
I и IV	23,8 »	39,1 »	31,45 »	1,62
II и III	22,3 »	40,6 »	31,45 »	1,62
II и IV	19,8 »	43,2 »	31,5 »	1,63
III и IV	14,0 »	48,7 »	31,35 »	1,61
				1,62°
			$f = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n(n-1)}} = 0,003°$	

Для каждаго раствора производилось нѣсколько независимыхъ опытовъ (обыкновенно 4) и изъ отдѣльныхъ среднихъ, принимая во вниманіе ихъ вѣсъ f , вычислялось общее среднее.

Указанный способъ графическаго вычисленія температуры наибольшей плотности по температурнымъ показаніямъ въ разныхъ частяхъ изслѣдуемаго раствора представляетъ значительныя преимущества передъ простымъ вычисленіемъ ея по наблюдаемымъ при охлажденіи и нагрѣваніи температурнымъ остановкамъ въ какомъ-нибудь одномъ мѣстѣ раствора (обыкновенно вблизи дна сосуда). Обстоятельства, искажающія данныя опыта (напр. замерзаніе изслѣдуемаго раствора, не вполне отвѣсное положеніе сосуда, неудачный подборъ температуры ванны), сказываются особенно сильно и характерно на показаніи верхняго термоэлемента, гораздо

менѣе на показаніяхъ нижняго. Отсчетъ температуры по одному лишь находящемуся у дна сосуда термоэлементу или термометру, т. е. по способу охлажденія и нагрѣванія, можетъ повести къ серьезнымъ ошибкамъ.

§ 13. Погрѣшности опытовъ складываются изъ погрѣшностей въ опредѣленіяхъ температуры и концентраціи.

Ошибка отдѣльнаго гальванометрическаго отсчета не превышаетъ 0,1 мм. $\times 2 = 0,2$ мм. Погрѣшности калибровки складываются изъ двухъ величинъ: ошибки гальванометрическаго отсчета (0,2 мм.), соответствующей 0,01°, и ошибки при калибровкѣ термометра, составляющей около 0,2% т. е. для +4° не превышаютъ 0,01°. Сюда прибавляется еще ошибка при опредѣленіи поправки на выступающую нить термометра, не превышающая въ моихъ опредѣленіяхъ 0,05% длины нити отъ 0°; вся поправка на выступающую нить составляла не болѣе 0,15% измѣряемой температуры. Судя по ходу кривыхъ охлажденія и нагрѣванія, ошибки, вызванныя прямолинейнымъ интерполированіемъ, меньше 0,01°.

Такимъ образомъ погрѣшность отдѣльнаго опредѣленія t_m въ самомъ невыгодномъ случаѣ достигаетъ 0,03°—0,04°.

Средняя температурная ошибка опыта, состоящаго изъ шести отдѣльныхъ опредѣленій, естественно должна быть меньше; однако не исключена возможность, что во всѣхъ 6 опредѣленіяхъ ошибки дѣйствуютъ въ одну и ту же сторону и ошибка опыта достигнетъ 0,04°. Результаты опытовъ показываютъ, что при повторномъ опредѣленіи температуры наибольшей плотности раствора той же концентраціи отклоненія найденныхъ въ отдѣльныхъ опытахъ t_m отъ ихъ арифметическаго средняго не выходятъ за $\pm 0,04°$.

Остается еще указать на погрѣшности при опредѣленіи концентраціи растворовъ. Если бы удалось произвести всѣ опредѣленія концентраціи, по крайней мѣрѣ для растворовъ неорганическихъ веществъ, съ точностью до 0,1% (отъ количества раствореннаго тѣла), то этому отвѣчала бы температурная ошибка, не превышающая 0,004°, какъ трудно увидѣть изъ таблицъ результатовъ опытовъ (прил. I).

Ошибки, вызванные темъ, что примѣси раствореннаго тѣла, смотря по способу опредѣленія концентраціи, либо присчитываются къ вѣсу тѣла, либо вовсе не учитываются, могутъ достигнуть въ наиболѣе неблагопріятныхъ случаяхъ величины ошибокъ опредѣленія концентраціи, т. е. 0,1% примѣси обуславливаетъ температурную ошибку до 0,004°. Изъ приведенныхъ соображеній видно, что должно быть обращено особое вниманіе какъ на точность опредѣленія концентраціи, такъ и на возможно полное удаленіе примѣсей изъ изслѣдуемаго тѣла. Для растворовъ неорганическихъ веществъ, на которыхъ вліяніе этихъ ошибокъ отражается наиболѣе сильно, ошибки въ опредѣленіи концентраціи составляли обыкновенно около 0,1%, и очень рѣдко превышали 0,2%; количество примѣсей обыкновенно было меньше 0,2%, такъ что максимальная ошибка, вызванная этими обоими обстоятельствами, не должна была превысить $\pm 0.02^\circ$, оставаясь въ большинствѣ случаевъ гораздо ниже. Общая же ошибка отдѣльнаго опыта, пересчитанная на температуру, равна $\pm 0.06^\circ$.

VII. Изслѣдованные растворы.

§ 14. Исходные матеріалы для приготовленія растворовъ.

§ 15. Опредѣленіе концентраціи растворовъ.

Служившая для приготовленія растворовъ свѣжеперегнанная вода не содержала аналитически опредѣлимыхъ примѣсей; ея электропроводность колебалась, смотря по времени года, отъ $1,5 \cdot 10^{-6}$ до $2,8 \cdot 10^{-6}$ при 25°. Для воды мной опредѣлена дважды t_m , съ одной стороны для испытанія исправности и чувствительности опытной установки, съ другой стороны для опредѣленія t_m для бывшей въ моментъ распорядженія воды, отличавшейся какъ по чистотѣ, такъ и, вѣроятно, по характеру примѣсей отъ воды бывшей въ рукахъ другихъ изслѣдователей t_m . Отмѣчу здѣсь, что во всѣхъ моихъ опытахъ примѣнялась вода, не лишенная воздуха.

Въ нижеслѣдующихъ таблицахъ приведены данныя для двухъ серій опытовъ съ водой; въ нихъ t_m — температура максимальной плотности (по шкалѣ водороднаго термометра) и f — вѣроятная ошибка отдѣльнаго опыта.

I серия. Электропроводность воды при $25^\circ = 2,0 \cdot 10^{-6}$. Во всѣхъ 12 опытахъ охладительная ванна имѣла температуру 0° , нагревательная $+8^\circ$.

t_m	3.97°	3.98	3.98	3.93	3.90	3.96
f	.006	.013	.012	.007	.029	.003
t_m	3.95°	3.96	3.97	3.96	3.98	3.95
f	.010	.008	.004	.007	.006	.010

среднее $3.96^\circ \pm 0.016^\circ$

II серия. Электропроводность воды при $25^\circ = 2,3 \cdot 10^{-6}$. Во всѣхъ 16 опытахъ этой серіи охладительная ванна имѣла температуру $+1^\circ$, нагревательная $+7.0^\circ$.

t_m	3.99°	3.97	3.98	4.00	3.96	3.94	3.94	3.96
f	.014	.006	.013	.013	.012	.006	.006	.012
t_m	3.96°	3.94	3.94	3.96	3.98	3.96	3.96	3.97
f	.003	.008	.009	.009	.010	.008	.008	.015

среднее 3.96 ± 0.013

Изъ изслѣдованныхъ кислотъ H_2SO_4 и HCl приобретены отъ Тентелевскаго завода въ С.-Петербурѣ; онѣ не содержали постороннихъ аніоновъ, Fe и As; при выпариваніи до суха и прокаливаніи ок. 2 гр. концентрированной кислоты оставался невѣсомый остатокъ.

HNO_3 специальной марки Кальбаума не содержала другихъ примѣсей, кромѣ слѣдовъ NO_2 .

Испытаніе солей на чистоту состояло изъ полного качественного анализа, дополненнаго специальными пробами, указанными въ книгѣ: E. Merck, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit. Darmstadt 1905.

Соли щелочныхъ и щелочно-земельныхъ металловъ, кромѣ того, подвергнуты спектрметрическому изслѣдованію, состо-

явшему въ промѣрахъ всѣхъ линій спектра пламени данной соли. Зависимость между показаніями микрометра большого спектрометра à vision directe Гоффманна и длинами волнъ отдѣльныхъ линій спектра была опредѣлена мною опытнымъ путемъ; по найденнымъ при этомъ калиброваніи точкамъ проведена кривая, по которой возможно было съ достаточной точностью (± 3 единицы Ангстрема въ оранжевой части спектра) отсчитывать длины волнъ измѣренныхъ микрометромъ линій. Испытуемая соли вводились въ пламя въ ушкѣ платиновой проволоки; такъ какъ рубидіевыя и цезіевыя соли въ пламени растрескиваются (повидимому вслѣдствіе претергиваемаго ими при нагреваніи полиморфнаго превращенія), то онѣ испытывались въ платиновомъ ушкѣ только на Na; испытаніе на прочіе щелочные, а также на щелочно-земельные металлы производилось въ спектрѣ, получаемомъ при введеніи въ пламя пучка асбестовыхъ волоконъ, пропитаннаго растворомъ испытуемой соли.

Слѣдуетъ еще упомянуть объ испытаніяхъ на нейтральность, произведенныхъ съ особой тщательностью надъ солями, приготовленными мною раствореніемъ металловъ или реакціями обмѣннаго разложенія. Опредѣленіе реакции раствора помощью индикатора (метиль-оранжъ, рѣже конго) не представляло трудностей въ случаѣ не гидролизированныхъ и безцвѣтныхъ растворовъ; изъ окрашенныхъ растворовъ испытанъ мною такимъ же образомъ, по указаніямъ Ричардса ¹⁾, растворъ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Однако попытка непосредственно опредѣлить помощью индикатора реакцію кобальтовыхъ и никкелевыхъ солей не увѣнчалась успѣхомъ. Поэтому для испытанія, не имѣетъ ли соль кислую реакцію, къ раствору 10 гр. соли приливался 1 куб. сант. 0,04 норм. NaOH. Если черезъ сутки на днѣ сосуда былъ замѣтенъ объемистый осадокъ гидрата окиси, то можно было заключить, что соль либо нейтральна, либо содержитъ нѣсколько сотыхъ % свободной кислоты.

Многія изъ солей были примѣнены мною безъ предварительной очистки. Въ однѣхъ указанными приемами не удава-

лось обнаружить примѣсей; таковы: K_2SO_4 , KNO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 , CuCl_2 , MnCl_2 , NiCl_2 отъ Кальбаума и NaNO_3 „garantiert rein“ отъ Мерка. Другія соли содержали лишь такіе слѣды примѣсей, которые наврядъ ли могли повліять на результаты опытовъ; приводимъ списокъ этихъ солей вмѣстѣ съ ихъ примѣсями; указанія на примѣси заключены въ скобки. CdSO_4 (щелочи), MnSO_4 (Cl), CsNO_3 (K), $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ (Fe, Al), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (щелочи), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Ba), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (Zn, Fe, Pb, NH_4), CsCl (Ca), MgCl_2 (щелочи и Ca), CdCl_2 (Fe, Zn), CoCl_2 (Ni, Fe). Наконецъ, безъ очистки растворены еще: BeSO_4 , содержащая кромѣ слѣдовъ щелочей еще малыя, но все же вѣсомыя количества Al, и ZnCl_2 , содержащая кромѣ слѣдовъ SO_4 , Fe, Cu, NH_4 еще значительныя количества ZnO; такъ какъ послѣдній растворъ профильтровывался передъ опытомъ, то содержаніе ZnO не должно было бы оказать значительнаго вліянія, что и оправдывается результатами произведенныхъ анализовъ растворовъ ZnCl_2 (см. прил. I стр. XVII).

Рядъ солей, обнаружившихъ при испытаніи присутствіе болѣе или менѣе значительныхъ примѣсей, удалось получить кристаллизацией, иногда повторной, въ одномъ случаѣ (Na_2SO_4) даже пятикратной, въ аналитически чистомъ видѣ. Сюда относятся: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 , CuSO_4 , Na_2SO_4 . Для послѣдней соли опредѣлена температура превращенія ея десятиводнаго гидрата (глауберовой соли) и найдена равной $32,37^\circ \pm 0,01^\circ$ водородной шкалы; Ричардсъ и Уэллсъ ¹⁾ даютъ температуру $32,383^\circ$. Въ другихъ случаяхъ въ очищенныхъ кристаллизацией соляхъ оставались слѣды примѣсей; таковы: $\text{MgSO}_4(\text{Cl})$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{K})$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{Fe}, \text{Cl})$. Наконецъ двѣ соли содержали уже, несмотря на перекристаллизацию, вѣсомыя количества примѣсей: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ содержала $< 0,2\%$ NH_4NO_3 и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ содержала $0,14\%$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $< 0,02\%$ NH_4NO_3 . Для опредѣленія NH_4 отвѣшенное количество соли кипятилось съ избыткомъ NaOH, дестилляты нейтрализовывался слабой HCl и NH_3 опредѣлялся

¹⁾ Th. Richards, Proc. Amer. Acad. 25, 201 (1890).

¹⁾ Th. W. Richards und R. Cl. Wells, ZS. physik. Ch. 43, 471 (1903).

колориметрически реактивом Несслера: Rb определенъ въ видѣ сульфата.

Последняя категория примѣненныхъ мною солей приготовлена реакціями обменнаго разложенія или растворенія металловъ въ кислотахъ. Литіевыя соли приготовлены изъ продажнаго Li_2CO_3 , дважды прокипяченнаго въ платиновой чашкѣ съ избыткомъ воды для извлеченія карбонатовъ K и Na и слѣдовъ хлоридовъ. Очищенный карбонатъ разложенъ чистой кислотой (H_2SO_4 или HNO_3); количество кислоты было недостаточно для разложенія всего Li_2CO_3 . Двойной кристаллизацией фильтрата была получена нейтральная соль, не содержащая постороннихъ аніоновъ и тяжелыхъ металловъ; спектръ пламени показывалъ лишь линіи Li и очень слабыя линіи Na.

RbNO_3 приготовленъ изъ Rb_2CO_3 , въ которомъ еще содержалось малое количество K (спектроскопическая реакція), и чистой HNO_3 .

Сѣрнокальціевая соль готовилась изъ CaCl_2 и промыта горячей водой, пока фильтратъ болѣе не давалъ реакція на Cl. Качественный анализъ не обнаружилъ никакихъ примѣсей.

Азотно-и сѣрно-никкелевая соль получена раствореніемъ зерненаго Ni, специальной марки Кальбаума, въ соответствующихъ кислотахъ; двукратной кристаллизацией получены нейтральные соли, содержащія лишь слѣды Fe (азотнониккелевая соль еще NH_4), но не содержащія Co (реакція Фогеля и Циммермана). Тѣмъ же путемъ приготовлены нитраты и сульфаты кобальта. Наконецъ SrCl_2 получена изъ углекислой соли такимъ образомъ, что изъ чистой $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, не содержащей Ca, и чистой $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ приготовлена SrCO_3 , карбонатъ промытъ горячей водой и прибавленіемъ чистой HCl превращенъ въ SrCl_2 . Перекристаллизацией получена чистая совершенно нейтральная SrCl_2 .

Исслѣдованные водные растворы спиртовъ приготовлены изъ спиртовъ, высушенныхъ прокаленной CaO и потомъ перегнанныхъ. Кромѣ вторичнаго бутиловаго спирта, кипѣннаго въ одномъ градусѣ (99° — 100° при 751 мм.), все спирты,

равно какъ и примѣнявшіеся ацетонъ и этиловый эфиръ, кипѣли въ $0,2^\circ$. Для триметиль-карбинола определена, сверхъ того, еще температура плавленія, найденная равной $24,27^\circ$ (по водородной шкалѣ).

§ 15. Вопросъ о способѣ определенія концентраціи изслѣдованныхъ растворовъ неорганическихъ веществъ допускаетъ а priori два рѣшенія: возможно или готовить запасы растворовъ разной концентраціи по взвѣшиванію, или анализировать бывшіе въ работѣ растворы. При первомъ способѣ приходится послѣ окончанія работы съ каждымъ растворомъ выжидать, пока хорошо отмытые сосудъ и стержни термоэлементовъ не высохнутъ, или же промывать сосудъ и стержни термоэлементовъ отдѣльными порціями каждаго новаго раствора. Не говоря о мѣшкотности такого способа работы, а также о довольно значительной тратѣ времени, потребной при этомъ на установку сосуда въ строго вертикальномъ положеніи при переходѣ отъ одной концентраціи къ другой, все же по навѣскѣ возможно было готовить растворы далеко не всехъ изслѣдованныхъ неорганическихъ веществъ, хотя бы уже потому, что для ряда солей не было въ точности извѣстно количество кристаллизационной воды; поэтому по взвѣшиванію приготовлены исключительно растворы органическихъ веществъ, концентраціи же растворовъ неорганическихъ веществъ определялись количественнымъ анализомъ уже бывшихъ въ работѣ растворовъ. Для растворовъ летучихъ органическихъ веществъ можно было опасаться измененія концентраціи отъ испаренія или абсорбціи раствореннаго вещества эбонитомъ сосуда; оказалось однако, что въ моихъ опытахъ замѣтныхъ измѣненій концентраціи не было; по крайней мѣрѣ измѣренія для каждаго раствора температуры замерзанія до и послѣ опыта сходились во всехъ случаяхъ до $\pm 0,003^\circ$, такъ что если и были какія-нибудь измѣненія концентраціи во время опытовъ, то они все же въ среднемъ не превышали $0,5\%$ отъ навѣски органическаго вещества.

При изслѣдованіи растворовъ неорганическихъ веществъ почти во всехъ опытахъ я наливалъ въ сосудъ сначала болѣе

концентрированный раствор соли; после повторного определения его температуры наибольшей плотности удалять определенный объем раствора пипеткой и доливать сосуд водой. Лишь изредка (растворы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и CuSO_4) я исходил от более разбавленных растворов, переходя постепенно к более крепким; хотя при этом способ приготовления растворов опыты несколько упрощаются (отпадает необходимость предварительного приближенного определения температуры наибольшей плотности), все же пользоваться им было неудобно: можно было отбирать лишь небольшие количества разбавленных растворов, еле хватающих на одно определение концентрации.

Определение концентраций растворов велось, смотря по природе растворенного тела, приемами объемного и весового анализа или же электроанализа. Объемным анализом определялись концентрации кислот: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , растворов безцветных хлористых металлов: CsCl , SrCl_2 , MgCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 , MnCl_2 и, наконец, NH_4NO_3 .

Применявшиеся бюретки были калиброваны специальной калибровальной пипеткой Оствальда ¹⁾, растворы не отмеривались пипетками, но титруемая порция анализируемого раствора отweighивалась до 10 или до 2 мг., в зависимости от крепости раствора. Отдельные титрации сходились до $\pm 0,2\%$.

Кислоты титровались 0,1 норм. NaOH , индикатор метилоранж; растворы хлористых металлов титровались 0,05 норм. AgNO_3 по Мору, индикатор K_2CrO_4 ; для определения концентрации NH_4NO_3 к взвешенным количествам испытуемого раствора прибавлялось точно отмеренное количество титрованного NaOH , смесь кипятилась до полного удаления аммонийных солей (реактив Несселера) и количество свободной щелочи определялось обратным титрованием раствором HCl . При титровании растворов SrCl_2 предварительно осаждался Sr^{++} избытком чистого Na_2SO_4 ; на-

¹⁾ Ostwald-Luther, Physikalisch-chemische Messungen, 3-te Aufl. (1910), стр. 171.

конец для растворов ZnCl_2 концентрации определены как титрованием, так и весовым путем. При титровании я наблюдал явление, по видимому еще не описанное в литературе: слегка перетитрованный раствор при стоянии заметно рыжел и через 30—40 минут не только раствор, но и значительная часть осадка имела кирпично-красный цвет; недотитрованные растворы не меняли цвета. Мне до сих пор не удалось выяснить причину указанной перемены цвета.

В виду замеченной аномалии этих растворов возникло сомнение, позволительно ли в данном случае определять концентрацию раствора титрованием (Т. Поэтому были произведены весовые определения концентрации: Zn осажден в виде карбоната и взвешен в виде ZnO . Концентрации, рассчитанные по результатам весовых определений, оказались на $0,2\%$ — $0,3\%$ выше определенных титриметрически.

Для весовых определений (в том числе и электроаналитических) концентрации количества раствора подбирались таким образом, что в них содержалось 0,4—0,8 гр. соли. В виде сульфатов определялось содержание солей в растворах: Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , MnSO_4 , LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 , CsNO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$; большинство сернокислых солей прокаливалось при темнокрасном калении до постоянного веса: при более низкой температуре сушились CaSO_4 , MgSO_4 и MnSO_4 , последняя в воздушной бане, рекомендуемой Тредвеллем ¹⁾ для этого определения.

Полное удаление избытка H_2SO_4 (при анализах растворов солей азотной кислоты) шло достаточно быстро; при слабом прокаливании только в одном случае (растворы CsNO_3) для ускорения перехода кислого сульфата в сульфат приходилось прибавлять время от времени к прокаливаемой соли небольшими порциями $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

¹⁾ F. P. Treadwell, Lehrbuch der analytischer Chemie, 4-te Aufl., II, 97 (1907).

Въ растворахъ BeSO_4 , $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ содержаніе металла опредѣлено по вѣсу окиси металла, полученной выпариваніемъ и прокаливаніемъ на напильной лампѣ или горѣлкѣ Меккера. Для растворовъ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ концентраціи вычислялись по количеству SO_4^{2-} , которое опредѣлялось въ видѣ BaSO_4 обычнымъ вѣсовымъ путемъ. Въ трехъ болѣе разбавленныхъ растворахъ ZnSO_4 содержаніе соли опредѣлено осажденіемъ малымъ избыткомъ Na_2CO_3 и взвѣшиваніемъ полученной прокаливаніемъ ZnO ; въ трехъ болѣе концентрированныхъ растворахъ Zn опредѣленъ электролитически, изъ раствора цинката натрия.

Электроаналитическія опредѣленія катионовъ въ растворахъ CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 , CdSO_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CoSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CoCl_2 , NiSO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, NiCl_2 произведены въ условіяхъ, указанныхъ Ферстеромъ ¹⁾. Аніоны Cl^- и NO_3^- удалялись повторнымъ выпариваніемъ съ избыткомъ H_2SO_4 ; Cu и Cd опредѣлены въ сѣрнокисломъ растворѣ, Co и Ni въ амміачномъ, Zn въ щелочномъ.

Извѣстно, что гальваническая позолота не вполне предохраняетъ латуни отъ растворенія; поэтому до опредѣленія процентнаго содержанія соли производилось качественное испытаніе на мѣдь—обыкновенно съ отрицательнымъ результатомъ—но все же въ 4 случаяхъ удалось обнаружить въ растворѣ мѣдь. Такъ послѣ опытовъ съ тремя растворами $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ найдено въ наиболѣе концентрированномъ 0,0043% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, въ слѣдующемъ 0,0024% и въ послѣднемъ 0,0013% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Кромѣ того, не вылитый сейчасъ послѣ опыта—какъ это обыкновенно дѣлалось,—а оставшійся 16 сутокъ въ сосудѣ 1,396° „ растворъ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ содержалъ 0,0028% Cu . Зато послѣ покрытія сосуда тонкимъ слоемъ парафина растворенія не было обнаружено, даже при продолжительномъ стояніи 1%—2% растворовъ минеральныхъ кислотъ. Въ покрытомъ парафиновымъ слоемъ сосудѣ были изслѣдованы растворы солей Al , минеральныхъ кислотъ и CuCl_2 .

¹⁾ F. Foerster, ZS. angew. Ch. 19, 1890 (1906).

VIII. Результаты опытовъ.

§ 16. Растворы неорганическихъ кислотъ и солей.

§ 17. Растворы органическихъ веществъ.

Результаты моихъ опытовъ съ растворами неорганическихъ солей приведены въ I приложеніи (стр. I—XIX). Во всѣхъ таблицахъ p —вѣсъ безводной соли въ 100 гр. раствора (въ пустотѣ), n —число граммъ-эквивалентовъ соли въ 1000 граммахъ воды, θ_1 и θ_2 температуры ваннъ (охладительной и нагревательной), t_m температура наибольшей плотности раствора по водородному термометру, f средняя ошибка каждаго изъ приведенныхъ въ таблицахъ значеній t_m , вычисленная по формулѣ $f = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n(n-1)}}$; въ данномъ случаѣ $n = 6$, такъ какъ каждое t_m вычисляется изъ ординатъ 6 точекъ пересѣченія кривыхъ охлажденія и нагреванія; $t'_m - t_m$ —разность между температурой максимальной плотности воды и данного раствора, Δ —эквивалентное пониженіе t_m , равное $\frac{t'_m - t_m}{n}$.

На ряду съ моими опытами въ таблицахъ приведены для растворовъ каждой соли числовые результаты опытовъ другихъ изслѣдователей; эти числа отмѣчены звѣздочками. Для опытовъ двухъ изслѣдователей, П. Черная и З. Козаржевскаго, приведены кромѣ даваемыхъ этими изслѣдователями t_m , еще значенія этой величины, вычисленные мною по сообщеннымъ названными изслѣдователями таблицамъ истинныхъ объемовъ растворовъ; вычисленные мной значенія заключены въ квадратныя скобки; вычисленія произведены по параболической формулѣ

$$v = a + bt + ct^2$$

методомъ наименьшихъ квадратовъ, а вмѣстѣ съ тѣмъ вычислена въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ ошибка въ t_m ; ходъ этихъ вычисленій данъ мной уже выше (стр. 112—113).

Для двух растворов HCl (5,87% и 6,77%) Чернай пользуется значениями объема лишь при 3 температурах, такъ что можно было вычислить коэффициенты параболическаго уравнения, не прибѣгая къ методу наименьшихъ квадратовъ; вѣроятная ошибка вычисленной по этимъ даннымъ t_m не можетъ быть точно указана, но она едва ли меньше ошибокъ трехъ остальныхъ опытовъ Черная.

Послѣ установленія предѣла ошибокъ въ t_m уже нетрудно показать, что вычисленные для разныхъ концентрацій t_m въ концентраціонно-температурной діаграммѣ удовлетворительно укладываются на кривой, и что нѣтъ необходимости полагать, какъ это дѣлаетъ Чернай, кривую составленную изъ двухъ пересѣкающихся прямыхъ.

Не задаваясь цѣлью опредѣлить со всей тщательностью коэффициенты интерполяціоннаго уравнения этой кривой, я опредѣлил ихъ приблизительно; подсчеты дали мнѣ формулу, передающую до $\pm 0,5^\circ$ результаты опытовъ Черная:

$$t_m = 4,00^\circ - 5,38n - 1,85n^2 + 0,075n^3.$$

Выдающіяся по тщательности опредѣленія Козаржевскаго, къ сожалѣнію, полностью не опубликованныя (см. выше, стр. 51), обнимаютъ для каждой концентраціи опредѣленія истиннаго объема раствора при 9—15 разныхъ температурахъ. Для t_m чистой воды Козаржевскій графически находитъ значенія: $4,04^\circ$; $4,02^\circ$; $3,96^\circ$; я по методу наименьшихъ квадратовъ вычислилъ изъ его экспериментальнаго матеріала: $4,05^\circ \pm 0,11^\circ$; $3,95^\circ \pm 0,13^\circ$; $3,91^\circ \pm 0,06^\circ$, въ среднемъ (съ вѣсомъ): $3,95^\circ \pm 0,05^\circ$.

Отмѣчу здѣсь еще двѣ ошибки, допущенныя Дебрэ¹⁾ и Луссано²⁾ при ихъ опредѣленіяхъ t_m для растворовъ CuSO_4 , и мною исправленныя въ таблицѣ.

Вычисляя количество безводнаго CuSO_4 по данной навѣскѣ кристаллизованнаго $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Дебрэ сдѣлалъ ошибку¹⁾: 57,996 гр. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержатъ не 37,39 гр. (стр. 79 его работы), но 37,09 гр. безводнаго CuSO_4 .

Луссана опредѣлилъ по способу скорости охлажденія и нагрѣванія температуру наибольшей плотности раствора, содержащаго 5,20 гр. „ CuSO_4 anidro“ въ 100 гр. воды, называя такъ соль повидимому съ кристаллизационной водой. Онъ говоритъ, что изслѣдованный имъ растворъ по Дебрэ имѣетъ $t_m = -0,03^\circ$; вычисляя по этому указанію концентрацію, получаю около 3,2 гр. CuSO_4 въ 100 гр. воды; при раствореніи же 5,20 гр. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ въ 100 гр. воды получается растворъ, содержащій на 100 гр. воды 3,33 гр. CuSO_4 .

Для растворовъ многихъ хлористыхъ металловъ, какъ уже упоминалось въ литературной части этой работы, опредѣлены t_m Де-Коппэ, Луссана, Дебре и другими изслѣдователями. Растворы LiCl , NH_4Cl , NaCl , KCl , RbCl , CaCl_2 , BaCl_2 , для которыхъ имѣются въ литературѣ прекрасныя опредѣленія Де-Коппэ, мною не изслѣдованы; въ виду того, что въ дальнѣйшемъ изложеніи я неоднократно буду пользоваться результатами работъ Де-Коппэ, я привожу въ приложеніи III (стр. XXVI—XXVIII) его числовыя данныя для указанныхъ растворовъ; для полноты приведены и данныя другихъ авторовъ. Отмѣчу еще, что Карстенъ далъ 17 опредѣленій t_m водныхъ растворовъ NaCl ; но эти числа по ихъ малой точности мной не приводятся въ приложеніи III.

¹⁾ Къ сожалѣнію Дебрэ не указываетъ, какія значенія атомныхъ вѣсовъ положены имъ въ основаніе вычисленій; вѣроятно онъ пользовался атомной таблицей Берцелиуса (1826 г.), по которой для CuSO_4 вычисляется атомный вѣсъ 159,64, а для $5\text{H}_2\text{O}$ значеніе 90; эти значенія поразительно мало отличаются отъ вычисляемыхъ по таблицѣ атомныхъ вѣсовъ 1912 г., дающей 159,64 и 90,08, поэтому предположеніе, что упомянутая ошибка Дебрэ вызвана отличіемъ принятыхъ имъ атомныхъ вѣсовъ отъ современныхъ отпадаетъ.—Выстъ съ тѣмъ бѣглый просмотръ химической литературы конца 30-хъ годовъ XIX вѣка показываетъ, что составъ кристаллическаго мѣднаго купороса уже тогда былъ установленъ правильно.

¹⁾ См. выше, стр. 39.

²⁾ См. выше, стр. 54.

Передъ тѣмъ, какъ дѣлать попытку связать вычисленные изъ таблицъ приложений I и III эквивалентныя пониженія температуры максимальной плотности съ другими свойствами растворовъ, было желательно выяснитъ, какъ мѣняется A съ концентраціей. Для этого я вычислялъ сначала изъ ряда значеній A при разныхъ концентраціяхъ соли наиболѣе вѣроятное среднее значеніе для A ; бралось не арифметическое среднее всѣхъ A . даннаго ряда, но каждое отдѣльное A принималось въ расчетъ съ вѣсомъ, пропорціональнымъ той концентраціи раствора, при которой оно было вычислено. Затѣмъ по найденному среднему A и концентраціямъ всѣхъ изслѣдованныхъ растворовъ данной соли вычислялись пониженія t_m ; если разности между найденнымъ опытомъ и вычисленнымъ пониженіемъ температуры максимальной плотности для всѣхъ концентрацій одной соли были меньше $\pm 0.04^\circ$, т. е. возможныхъ ошибокъ опыта, то ходъ константы въ данномъ концентраціонномъ интервалѣ считался по крайней мѣрѣ сомнительнымъ.

Примѣръ вычисленій.			Растворы CsCl.		
Опытно опредѣленные:			Вычисленные:		
n	$t'_m - t_m$	A	вѣсъ A	$t'_m - t_m$	$\Delta (t'_m - t_m)$
2504	2.98°	11.90	0.25	2.965°	+0.015°
1213	1.42	11.71	0.12	1.437	-0.017
Средн. $A=11.84$					

Максимальная разность между найденнымъ опытомъ и вычисленнымъ пониженіемъ температуры максимальной плотности — 0.017° т. е. лежатъ въ предѣлахъ погрѣшностей опыта.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда для вычисленія средняго A я располагалъ болѣе чѣмъ 2 отдѣльными численными значеніями этой величины, я считалъ среднимъ значеніемъ A то число, при подстановкѣ котораго максимальныя отклоненія между наблюдаемымъ и вычисленнымъ пониженіемъ t_m были

по абсолютному значенію равны, но имѣли противоположный знакъ.

Указанныя вычисления сдѣланы для всѣхъ водныхъ растворовъ солей, t_m коихъ была опредѣлена мною, а также для изученныхъ Де-Коппэ растворовъ хлоридовъ; послужившіе для этихъ вычисленій опыты Де-Коппэ приведены въ приложеніи III.

Въ нижеслѣдующей таблицѣ дана сводка полученныхъ указанными вычисленіями результатовъ; въ столбцѣ A приведены вычисленные среднія A , въ столбцѣ $\Delta \theta$ максимальныя разности между вычисленнымъ и наблюдаемымъ пониженіемъ температуры максимальной плотности; вычисленные изъ опытныхъ данныхъ Де-Коппэ A отмѣчены звѣздочкой.

	Cl		H ₂ SO ₄		NO ₃	
	A	$\Delta \theta$	A	$\Delta \theta$	A	$\Delta \theta$
H	6.00	.098	12.85	.045	12.01	.040
Li	6.16*	.078	9.58	.014	12.29	.019
NH ₄	7.21*	.028	10.63	.012	13.25	.010
Na	13.23*	.025	16.34	.004	19.06	.006
K	11.51*	.051	14.49	.028	17.29	.011
Cu	8.78	.032	11.78	.032	14.26	.008
Rb	11.72*	.043	14.54	.021	17.48	.013
Cs	11.84	.017	14.87	.004	17.47	.013
Be	—	—	6.50	.012	8.53	.008
Mg	6.74	.005	9.51	.045	12.77	.010
Ca	9.10*	.018	12.18	—	14.68	.004
Zn	8.27	.036	10.75	.030	13.75	.009
Cd	8.11	.006	10.04	.017	12.69	.017
Al	—	—	8.61	.013	11.53	.015
Mn	7.06	.014	10.02	.036	13.31	.008
Co	8.13	.029	10.66	.028	13.69	.017
Ni	8.12	.003	10.52	.025	13.96	.017
Sr	10.76	.011	—	—	16.02	.019
Ba	12.03*	.007	—	—	15.89	.066

Лишь для шести изъ изслѣдованныхъ мною 46 солей можно считать доказаннымъ измѣненіе A съ концентраціей, при чемъ для растворовъ H₂SO₄, Ba(NO₃)₂ и MgSO₄ A возрастаетъ съ разбавленіемъ, для HCl, HNO₃ и ZnCl₂ наоборотъ убываетъ; для всѣхъ остальныхъ солей въ 0.02—0.2 нор-

мальномъ растворѣ значенія A , въ предѣлахъ ошибокъ опыта, постоянныя величины.

Чтобы имѣть возможность вывести аналогичныя сужденія изъ опытныхъ данныхъ Де Коппэ, приходится дѣлать нѣкоторое допущеніе относительно погрѣшностей его опытовъ. Самъ Де-Коппэ нигдѣ въ своихъ послѣднихъ работахъ прямо не указываетъ порядка погрѣшностей; другими авторами ¹⁾ эти погрѣшности оцѣниваются въ 0.01° до 0.02° . Однако приведенныя въ одной изъ работъ ²⁾ Де-Коппэ данныя позволяютъ, хотя и грубо, сравнить окончательныя ошибки его опытовъ съ ошибками моихъ опытовъ. Де-Коппэ даетъ тамъ для ряда растворовъ число n отдѣльныхъ значеній t_m , изъ коихъ вычислено среднее t_m и вѣроятную ошибку $f = \pm \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n(n-1)}}$. Во всѣхъ моихъ опытахъ n равнялось 6; чтобы сдѣлать приводимыя Де-Коппэ f сравнимыми съ найденными для моихъ опытовъ f , я, сдѣлавъ допущеніе, что сумма квадратовъ отклоненій въ случаѣ 6 отдѣльныхъ опредѣленій будетъ въ $\frac{6}{n}$ разъ меньше, чѣмъ въ случаѣ n отдѣльныхъ опредѣленій, перечисляю всѣ данныя Де-Коппэ $\pm \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n(n-1)}}$ къ $n=6$ и получаю слѣдующія значенія: $f = .017; .038; .016; .023; .018; .015; .022; .005; .039; .004; .022; .008; .076$.

Въ моихъ опытахъ f никогда не превышало 0.030° ; поэтому я считаю, что въ общемъ опыты Де-Коппэ съ водными растворами солей не точнѣе моихъ опытовъ, и максимальныя погрѣшности ихъ не ниже погрѣшностей моихъ опытовъ, именно $\pm 0.04^\circ$.

Вмѣстѣ съ Де-Коппэ ³⁾ я считаю доказаннымъ убываніе A съ разбавленіемъ для растворовъ LiCl; что же касается KCl и RbCl, то неправильный ходъ $\Delta \theta$ заставляеть пред-

полагать, что въ нѣкоторыя изъ отдѣльныхъ опредѣленій вкрались значительныя опытыя ошибки. Для KCl и RbCl привожу вычисленныя мной $\Delta \theta$, въ убывающемъ порядкѣ концентраціи. KCl: $\Delta \theta = +.051^\circ; +.001; -.048; -.031; -.005; -.006$. RbCl: $\Delta \theta = -.043^\circ; +.039; -.011$.

Такимъ образомъ для слабыхъ растворовъ сильныхъ электролитовъ, за немногими исключеніями, A не мѣняется съ концентраціей; этотъ выводъ, на основаніи меньшаго экспериментальнаго матеріала, былъ уже раньше сдѣланъ Де-Коппэ.

Найденная независимость значеній A отъ концентраціи только кажущаяся: она за малыми исключеніями исчезаетъ при расширеніи концентраціоннаго интервала. Тамманъ ¹⁾ установилъ изученіемъ теплового расширенія, что въ случаѣ растворовъ сильныхъ электролитовъ молекулярное повышение внутренняго давления (за немногочисленными исключеніями) убываетъ съ возрастаніемъ концентраціи; это можно было бы отнести за счетъ увеличенія электролитической диссоціаціи при возрастающемъ разбавленіи. Однако сравнительно большія неточности даваемого имъ экспериментальнаго матеріала помѣшали Тамману произвести количественныя расчеты, какую долю наблюдаемаго ΔK слѣдуетъ отнести за счетъ дѣйствія нерасщепившихся молекулъ и какую за счетъ дѣйствія іоновъ. „Надежное рѣшеніе этого вопроса можно было бы дать только послѣ опредѣленія предѣльныхъ значеній для безконечнаго разбавленія, на основаніи смѣщенія температуры максимальной плотности по методу Дебрэ и Де-Коппэ“.

Мною произведена попытка вычислить изъ экспериментальныхъ данныхъ, добытыхъ методомъ Дебрэ—Де-Коппэ, эти предѣльныя значенія для нѣсколькихъ солей; при этомъ приходилось для вычисленія данныхъ, относящихся къ тернарнымъ солямъ, прибѣгать къ допущенію, завѣдомо мало вѣроятному, именно, что эти соли диссоциируютъ на простые

¹⁾ Г. Ландезенъ, Исслѣдованіе теплового расширенія, стр. 135; G. Tammann, Über die Beziehungen... стр. 85.

²⁾ L.-C. de Coppet, C. R. 132, 1218—1219 (1901).

³⁾ L.-C. de Coppet, C. R. 128, 1561 (1899).

¹⁾ G. Tammann, Über die Beziehungen... стр. 82 и 83.

іоны безъ образованія комплексовъ въ сколько-нибудь значительномъ количествѣ.

Если обозначить черезъ N эквивалентное пониженіе температуры максимальной плотности недиссоціированной соли и соответственно черезъ M_1 и M_2 эквивалентное пониженіе t_m аніона и катиона, то для бинарной соли мы можемъ писать

$$\Lambda = (M_1 + M_2) \alpha + N(1 - \alpha),$$

и для тернарной соли, принимая во вниманіе сдѣланную выше оговорку:

$$\Lambda = (qM_1 + pM_2) + N(1 - \alpha),$$

гдѣ p и q числа отдѣльныхъ катионовъ и аніоновъ.

По даннымъ таблицъ I и III (см. „приложенія“, стр. VIII—XVIII и XXVI—XXVIII) вычислены значенія $(qM_1 + pM_2)$ и N ; во всѣхъ случаяхъ, гдѣ представлялась возможность (т. е. число экспериментальныхъ данныхъ превышаетъ 2), вычисленіе произведено методомъ наименьшихъ квадратовъ; тѣмъ же путемъ вычислены и вѣроятныя ошибки коэффициентовъ.

Результаты вычисленій сведены въ нижеслѣдующей таблицѣ.

	NO ₃		Cl		Разности для NO ₃ —Cl	
	ΣM	N	ΣM	N	ΣM	N
H	10,2±0,9	25,2±0,1	6,2	-0,1	4,0	25,3
Li	11,9±1,8	13,7±0,4	6,0±0,5	4,5±0,1	5,9	9,2
Na	19,4±2,3	17,2±0,5	12,8±1,1	16,7±0,2	6,6	0,5
K	17,6±0,6	16,2±0,2	12,5±2,1	7,7±0,4	5,1	8,5
Cs	17,4±1,0	17,8±0,2	11,1	16,3	6,3	1,5
1/2 Cd	12,6±5,4	13,5±0,7	8,3	7,9	4,3	5,6
1/2 Ba	18,3±0,6	10,8±0,2	11,9±0,2	12,3±0,0	6,4	-1,5

Числа приведенной таблицы не позволяютъ составить полную картину закономерностей, управляющихъ величинами ΣM и N , такъ какъ послужившій для этихъ вычисленій

экспериментальный матеріалъ, какъ по температурѣ максимальной плотности, такъ и по опредѣленію степени диссоціации растворовъ, недостаточно точенъ для экстраполяціи предѣльныхъ значеній Λ при безконечномъ разбавленіи. Все же, повидимому, таблица подтверждаетъ предположеніе, что главное, однако далеко не исключительное вліяніе на величину Λ оказываютъ іоны, а не нейтральныя молекулы. Быть можетъ при перечисленіи данныхъ для большаго количества солей выступили бы наружу опредѣленные правильности, но недостатокъ точныхъ криоскопическихъ данныхъ (необходимыхъ для опредѣленія степени электролитической диссоціации) принудилъ меня ограничиться приведенными примѣрами и пользоваться въ дальнѣйшемъ не данными, вычисленными отдѣльно для іоновъ и нерасщепившихся молекулъ, но опытыми величинами Λ , на которыхъ всякія закономерности, естественно, должны быть менѣ замѣтны.

Въ предыдущей сводной таблицѣ значеній Λ эти величины были даны съ двумя десятичными знаками, но опредѣленіе вліянія ошибокъ опыта на числовыхъ значеніяхъ Λ показывало, что, не говоря уже о второй десятичной, ошибка сказывается почти во всѣхъ случаяхъ уже на первомъ десятичномъ знакѣ, вызывая неувѣренность, достигающую отъ $\pm 0,1$ до $\pm 0,2$. Лишь въ немногихъ случаяхъ, напр. для раствора CaSO₄, неувѣренность нѣсколько больше. Поэтому я въ нижеслѣдующей таблицѣ привожу значенія Λ съ однимъ только десятичнымъ знакомъ.

Въ поискахъ за стехиометрическими законами, опредѣляющими величину Λ , Де-Конпэ нашелъ ¹⁾, что величины Λ подчиняются правилу аддитивности, и далъ сравнительную таблицу эквивалентныхъ пониженій температуры максимальной плотности хлористыхъ, бромистыхъ и іодистыхъ щелочей, а также соответствующихъ солей барія и кальція (см. выше, стр. 57).

Онъ также указалъ на то, что литіевыя соли стоятъ особнякомъ и не укладываются удовлетворительно въ схему

¹⁾ L.-C. de Conpé, C. R. 128, 1561 (1899).

Коппа. Нижеслѣдующая таблица показываетъ, что подмѣченная Де-Коппэ правильность въ первомъ приближеніи можетъ быть распространена и на сульфаты, нитраты и хлориды большинства легко доступныхъ металловъ.

	NO ₃	1/2 SO ₄	Cl	Разности.		
				NO ₃ —1/2 SO ₄	1/2 SO ₄ —Cl	NO ₃ —Cl
H	12.0	12.9	6.0	0.9	6.9	6.0
Li	12.3	9.6	6.2 *	2.7	3.4	6.1
NH ₄	13.3	10.6	7.2 *	2.7	3.4	6.1
Na	19.1	16.3	13.2 *	2.8	3.1	5.9
K	17.3	14.5	11.5 *	2.8	3.0	5.8
1/2 Cu	14.3	11.8	8.8	2.5	3.0	5.5
Rb	17.5	14.5	11.7 *	3.0	2.8	5.8
Cs	17.5	14.9	11.8	2.6	3.1	5.7
1/2 Be	8.5	6.5	—	2.0	—	—
1/2 Mg	12.8	9.5	6.7	2.3	2.8	6.1
1/2 Ca	14.7	12.2	9.1	2.5	3.1	5.6
1/2 Zn	13.8	10.8	8.3	3.0	2.5	5.5
1/2 Cd	12.7	10.0	8.1	2.7	1.9	4.6
1/3 Al	11.5	8.6	—	2.9	—	—
1/2 Mn	13.3	10.0	7.1	3.3	2.9	6.2
1/2 Co	13.7	10.7	8.1	3.0	2.6	5.6
1/2 Ni	14.0	10.5	8.1	3.5	2.4	5.9
1/2 Sr	16.0	—	10.8	—	—	5.2
1/2 Ba	15.9	—	12.0 *	—	—	3.9
Среднее				2.9	2.8	5.6
				безъ Ba(NO ₃) ₂		5.7±0.3
				безъ Ba(NO ₃) ₂ и Cd(NO ₃) ₂		5.8±0.2

Наиболѣе ясно выражена аддитивность въ последнемъ столбцѣ; изъ 17 чиселъ 9 равны $5,7 \pm 0,2$, т.-е. въ предѣлахъ погрѣшностей тождественны. Сильнѣе другихъ отклоняются отъ средняго разности $\frac{1}{2} \text{Cd(NO}_3)_2 - \frac{1}{2} \text{CdCl}_2$ и $\frac{1}{2} \text{Ba(NO}_3)_2 - \frac{1}{2} \text{BaCl}_2$; сравненіе A для этихъ солей съ соответствующими значеніями ΣM (ср. табл. на стр. 150), т.-е. съ A при безконечномъ разбавленіи, показываетъ, что зна-

чительное отклоненіе для кадміевыхъ солей можетъ быть приписано большой неуверенности въ числовомъ значеніи A для $\text{Cd(NO}_3)_2$, достигающей 43%, а ненормально малая разность для баріевыхъ солей становится вполне объяснимой, если принять во вниманіе степень электролитической диссоціи. Такой же выводъ получается, если въ таблицѣ замѣнить среднее A для $\frac{1}{2} \text{Ba(NO}_3)_2$ значеніемъ A для болѣе разбавленнаго раствора; тогда разность болѣе приближается къ значенію 5.7.

Менѣе удовлетворительное постоянство получается въ ряду разностей A для сульфатовъ и хлоридовъ или нитратовъ. Такъ какъ въ случаѣ сульфатовъ вычисленіе степени диссоціи становится болѣе или менѣе гипотетичнымъ, то поэтому и не было произведено попытки вычисленія ΣM .

Простыхъ стехіометрическихъ правильностей относительно величины A для разныхъ солей мнѣ не удалось обнаружить; зато подмѣчена эмпирическая связь между эквивалентнымъ пониженіемъ t_m водныхъ растворовъ электролитовъ и осмотическими свойствами, въ частности температурой замерзанія, растворовъ.

Попытки установить связь между пониженіемъ t_m и пониженіемъ температуры замерзанія растворовъ дѣлались раньше Россетти ¹⁾, а за нимъ и Де-Коппэ ²⁾; но установленные ими общіе для ряда веществъ аналогическаго состава коэффициенты не являются выраженіемъ общаго для водныхъ растворовъ неорганическихъ веществъ закона. По Россетти отношеніе пониженія температуры максимальной плотности къ пониженію температуры замерзанія равно 3,775 или 7,485; Де-Коппэ даетъ для этого соотношенія численныя значенія 4, 7—8 и 11—12.

По новѣйшимъ опредѣленіямъ ³⁾ указанное соотношеніе колеблется между 1,6 и 11,1; лишь для 8 изъ приведенныхъ

¹⁾ См. выше, стр. 40—41.

²⁾ См. выше, стр. 50.

³⁾ См. столбецъ q въ нижеслѣдующихъ таблицахъ.

ниже 52 соединений $q = 3,8 \pm 0,3$, для одного $q = 7,5 \pm 0,5$ и для одного $q = 11,5 \pm 0,5$.

Мною найдено, что для всех солей с общим анионом отношение (q) понижения температуры максимальной плотности (Δt_m) к понижению температуры замерзания (Δt_0), помноженное на ординату (t_s) точки пересечения кривой замерзания и кривой понижения температуры максимальной плотности, есть величина постоянная (k), т. е.

$$\frac{\Delta t_m}{\Delta t_0} \cdot t_s = k.$$

Ниже в таблицах приведены числовые данные, на основании которых вычислено k . Гдѣ это было возможно, кривая замерзания построена по имеющимся в литературѣ числамъ. Во многих случаях концентрация в литературѣ дана в граммъ-молекулах на литръ раствора; эти данные перечислены мной на принятую в этой работѣ концентрационную систему—граммъ-молекула на 1000 гр. воды—при чемъ изъ таблицъ Ландольта брались плотности растворовъ при 18°. Конечно, такое перечисление не является особенно точнымъ, такъ какъ многие изъ изслѣдователей не указываютъ температуры, при которой они измѣряли количество приготовленнаго раствора, но эта неточность мала в сравненіи съ другими погрѣбностями: погрѣбностью в опредѣленіи t_m и неуверенностью экстраполяціи.

Для некоторыхъ растворовъ мнѣ приходилось самому опредѣлять температуры замерзания. Я работалъ в приборѣ Бекмана съ автоматической электромагнитной мѣшалкой; криоскопическій термометръ Бодэна былъ раздѣленъ на 0,02° и отсчитывался лупой до 0,001°. Этотъ термометръ былъ тщательно сверенъ съ метастатическимъ термометромъ № 16142; оказалось, что некомпенсированныя неравномерности калибра не превышали $\pm 0,003^\circ$, и длина градуса в точности равнялась градусу шкалы *centigrade*.

Вмѣсто того, чтобы вводить поправку на измѣненіе концентрации раствора отъ вымерзания некотораго количества

растворителя, я работалъ при разныхъ переохлажденіяхъ, вызывая кристаллизацию прививкой и по наблюдавшимся температурамъ замерзания при разныхъ переохлажденіяхъ экстраполировалъ температуру замерзания при переохлажденіи $= 0^\circ$.

Примѣръ: Растворъ содержалъ 5,433% Cs_2SO_4 — 0,1592 гр. — мол. на 1000 гр. воды.

Нулевая температура термометра $+ 0,037^\circ$.

Точка замерзания раствора при переохлажд.	Набл.	Исправл.
2,3°	— 0,655°	— 0,692°
1,3°	— 0,647	— 0,684
0,4°	— 0,634	— 0,671
0°		— 0,669

Въ нижеслѣдующихъ таблицахъ приведены вычисления лишь для наиболѣе концентрированныхъ растворовъ каждой соли; такъ какъ t_s опредѣлялась графически, проведеніемъ

Растворы солей сѣрной кислоты.

С О Л И.	$-t_s$	"	$-\Delta t_m$	$-\Delta t_0$	q	k
1. H_2SO_4	0,708	0,2012	2,54	0,396	6,41	4,54
	0,673	0,0948	1,26	0,199	6,33	4,16
						4,35
2. Li_2SO_4	1,190	0,3114	2,97	0,694	4,26	5,07
	1,176	0,2834	2,73	0,643	4,25	5,00
	1,206	0,1514	1,44	0,350	4,11	4,96
						5,01
3. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,959	0,2456	2,61	0,517	5,05	4,84
	0,952	0,2050	2,17	0,440	4,93	4,69
						4,77
4. Na_2SO_4	0,579	0,1962	3,21	0,428	7,50	4,34
	0,581	0,0957	1,56	0,222	7,03	4,19
						4,27

С о л н.	$-t_s$	n	$-\Delta t$	$-\Delta t_0$	q	k
5. K_2SO_4	0.666	0.2117	3.04	0.457	6.65	4.43
	0.654	0.1700	2.49	0.372	6.69	4.38
	0.660	0.0821	1.20	0.191	6.28	4.15
						4.32
6. $CuSO_4$	0.386	0.2447	2.85	0.268	10.64	4.09
	0.384	0.2399	2.60	0.263	10.65	4.09
						4.09
7. Rb_2SO_4	0.672	0.1856	2.72	0.435	6.26	4.20
8. Cs_2SO_4	0.678	0.0919	1.43	0.229	6.25	4.19
	0.680	0.0465	0.69	0.115	6.00	4.08
						4.14
9. $BeSO_4$	0.721	0.2727	1.76	0.297	5.92	4.26
	0.708	0.1302	0.85	0.148	5.74	4.06
						4.16
10. $MgSO_4$	0.486	0.3149	2.95	0.332	8.89	4.32
	0.479	0.2951	2.81	0.312	9.01	4.32
	0.482	0.2259	2.13	0.243	8.77	4.23
						4.29
11. $ZnSO_4$	0.376	0.3024	3.28	0.291	11.27	4.24
	0.370	0.2651	2.82	0.256	11.02	4.08
						4.16
12. $CdSO_4$	0.430	0.2523	2.55	0.283	9.01	3.87
	0.435	0.1208	1.21	0.140	8.64	3.76
						3.82
13. $Al_2(SO_4)_3$	0.353	0.3392	2.93	0.251	11.67	4.12
	0.359	0.1518	1.30	0.126	10.32	3.71
						3.97
14. $MnSO_4$	0.442	0.2559	2.53	0.292	8.66	3.83
	0.452	0.1231	1.25	0.145	8.62	3.90
						3.87
15. $CoSO_4$	0.424	0.2397	2.53	0.259	9.77	4.14
	0.427	0.1942	2.05	0.214	9.58	4.09
						4.12
16. $NiSO_4$	0.452	0.2191	2.33	0.260	8.96	4.05
	0.460	0.1051	1.11	0.133	8.35	3.85
						3.95

Растворы солей азотной кислоты.

С о л н.	$-t_s$	n	$-\Delta t_m$	$-\Delta t_0$	q	k
17. HNO_3	2.617	0.2723	3.31	0.960	3.45	9.03
	2.654	0.1820	2.18	0.644	3.39	9.00
						9.02
18. $LiNO_3$	1.474	0.2433	3.01	0.815	3.69	5.43
	1.511	0.1187	1.44	0.398	3.62	5.47
						5.45
19. NH_4NO_3	1.262	0.2573	3.40	0.835	4.05	5.11
	1.276	0.1215	1.60	0.413	3.87	4.94
						5.03
20. $NaNO_3$	0.827	0.1551	2.95	0.520	5.68	4.70
	0.833	0.0743	1.41	0.255	5.53	4.67
						4.69
21. KNO_3	0.844	0.1696	2.92	0.544	5.37	4.53
	0.833	0.0827	1.44	0.276	5.22	4.36
						4.45
22. $Cu(NO_3)_2$	0.820	0.2583	3.67	0.629	5.83	4.78
	0.813	0.1840	2.63	0.451	5.88	4.74
	0.821	0.1217	1.73	0.305	5.70	4.68
						4.73
23. $RbNO_3$	0.834	0.1898	3.33	0.600	5.56	4.63
	0.843	0.0929	1.61	0.311	5.18	4.37
						4.50
24. $CsNO_3$	0.838	0.1584	2.78	0.510	5.45	4.57
	0.845	0.0776	1.35	0.266	5.08	4.29
						4.43
25. $Be(NO_3)_2$	1.44	0.3103	2.64	0.717	3.68	5.30
	1.42	0.1482	1.27	0.346	3.70	5.25
						5.28
26. $Mg(NO_3)_2$	0.942	0.2389	3.06	0.586	5.22	4.95
	0.961	0.1151	1.46	0.284	5.14	4.94
						4.95

С о л н.	$-t_s$	n	$-\Delta t_m$	$-\Delta t_0$	q	k
27. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.724	0.2217	3.26	0.513	6.35	4.60
	0.732	0.1079	1.58	0.260	6.08	4.45
						4.53
28. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	0.862	0.2024	2.79	0.500	5.58	4.81
	0.854	0.0970	1.34	0.240	5.58	4.77
						4.79
29. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0.631	0.1725	2.78	0.398	6.98	4.40
	0.642	0.0841	1.36	0.206	6.60	4.24
						4.32
30. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	1.000	0.2264	2.89	0.591	4.89	4.89
	1.000	0.1082	1.38	0.268	4.79	4.79
						4.84
31. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0.576	0.1913	3.01	0.402	7.49	4.31
	0.581	0.1578	2.92	0.400	7.30	4.24
	0.550	0.0904	1.49	0.216	6.90	3.60
	0.553	0.0874	1.44	0.211	6.83	3.78
32. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0.874	0.2971	3.23	0.568	5.69	4.97
	0.890	0.1392	1.59	0.289	5.50	4.89
						4.93
33. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	0.88	0.2361	3.15	0.59	5.34	4.70
	0.90	0.1148	1.52	0.29	5.24	4.72
						4.71
34. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	0.887	0.2056	2.83	0.513	5.52	4.90
	0.895	0.1697	2.32	0.428	5.42	4.85
	0.881	0.0844	1.17	0.220	5.32	4.69
						4.81
35. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	0.843	0.1772	2.49	0.431	5.78	4.87
	0.850	0.1730	2.42	0.421	5.73	4.86
	0.861	0.0836	1.15	0.209	5.50	4.74
						4.82

Растворы солей соляной кислоты.

С о л н.	$-t_s$	n	$-\Delta t_m$	$-\Delta t_0$	q	k
36. HCl	—	0.4709	2.92	1.726	1.69	—
	— ¹⁾	0.2208	1.26	0.783	1.61	—
37. LiCl *	—	1.3028	8.097	5.20	1.56	—
	—	1.0212	6.307	3.95	1.60	—
	—	0.4995	3.002	1.82	1.65	—
	—	0.2320	1.365	0.809	1.69	—
	— ¹⁾	0.0988	0.560	0.348	1.62	—
38. NH_4Cl *	3.39	0.5407	3.927	1.844	2.13	7.21
	3.55	0.1899	1.342	0.644	2.08	7.38
						7.30
39. NaCl *	1.351	0.5020	6.644	1.695	3.92	5.30
	1.346	0.4007	5.324	1.344	3.96	5.33
	1.351	0.2983	3.945	1.018	3.87	5.23
	1.346	0.2020	2.689	0.690	3.90	5.25
	1.390	0.1007	1.307	0.349	3.75	5.21
						5.26
40. KCl *	1.673	0.4115	4.686	1.389	3.37	5.63
	1.638	0.2967	3.416	1.012	3.38	5.54
	1.605	0.1998	2.348	0.683	3.43	5.51
	1.581	0.1025	1.211	0.352	3.44	5.44
						5.53
41. CuCl_2	1.530	0.3266	2.90	0.794	3.65	5.59
	1.613	0.1551	1.33	0.383	3.47	5.60
						5.60
42. RbCl *	1.553	0.5004	5.908	1.652	3.58	5.56
	1.586	0.3492	4.053	1.166	3.48	5.55
	1.579	0.1080	1.257	0.374	3.86	5.31
						5.47
43. CsCl	1.500	0.2504	2.98	0.844	3.53	5.30
	1.533	0.1213	1.42	0.412	3.44	5.27
						5.29

*) t_m по определениям Де-Коппе.

1) Кривые замерзания и температур наибольшей плотности не пересекаются (см. приложение V, стр. XXXIV).

С о л н.	$-t_s$	n	$-\Delta t_m$	$-\Delta t_n$	q	k
44. MgCl ₂	2.55	0.5010	3.88	1.285	2.74	6.99
	2.58	0.2836	1.57	0.596	2.63	6.79
						6.89
45. ZnCl ₂	1.660	0.3741	3.18	0.943	3.37	5.59
	1.883	0.1792	1.40	0.450	3.11	5.87
						5.73
46. CdCl ₂	1.074	0.4409	3.57	0.795	4.49	4.82
	1.063	0.2077	1.69	0.407	4.15	4.41
						4.62
47. MnCl ₂	2.16	0.3705	2.63	0.876	3.00	6.48
	2.23	0.1788	1.25	0.428	2.92	6.50
						6.49
48. CoCl ₂	1.900	0.4532	3.68	1.130	3.26	6.19
	1.846	0.2867	2.36	0.702	3.37	6.22
						6.21
49. NiCl ₂	1.960	0.3316	2.69	0.860	3.13	6.13
	1.960	0.1613	1.31	0.417	3.14	6.16
						6.15
50. SrCl ₂	1.158	0.2680	3.12	0.699	4.46	5.16
	1.181	0.1088	1.17	0.271	4.31	5.09
						5.13
51. CaCl ₂ *	1.482	0.2999	2.748	0.726	3.70	5.48
	1.534	0.1488	1.337	0.362	3.70	5.67
						5.58
52. BaCl ₂ *	0.954	0.4007	4.825	0.930	5.19	4.95
	0.942	0.2000	2.410	0.479	5.03	4.74
	0.951	0.1001	1.197	0.247	4.84	4.60
						4.76

*) t_m по определениям Де-Коппа.

прямой от t_m воды через t_m данного раствора до пересечения с кривой замерзания, то для менее концентрированных растворов, благодаря далекой экстраполяции, в значениях t_s было мало увёрренности.

Из приведенных таблиц вычисляются следующие средние значения k : $4,21 \pm 0,22$ для сульфатов, $4,78 \pm 0,22$ для нитратов и $5,73 \pm 0,58$ для хлоридов.

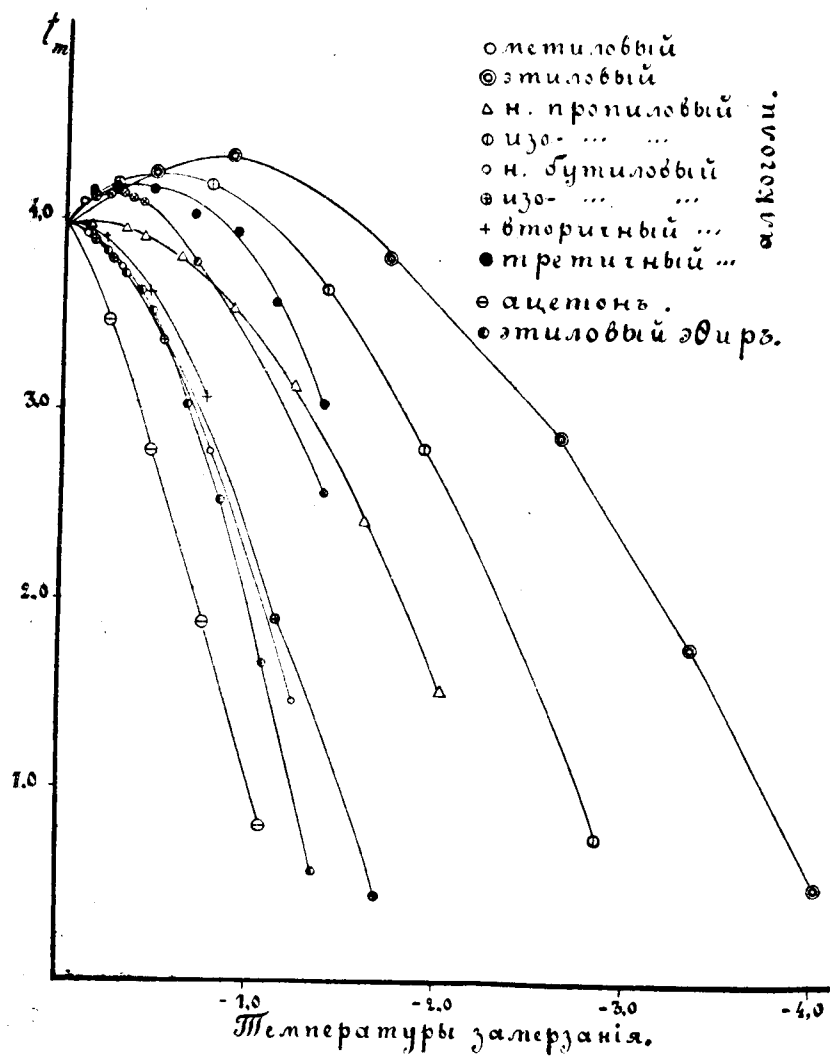
Принимая во внимание большие погрешности в вычислениях k , в некоторых случаях достигающих 5%, можно считать в первом приближении эту величину постоянной для всех солей серной и азотной кислоты, кроме аммониевых и литиевых, а также растворов самих кислот.

В ряду солей хлористоводородной кислоты отклонения отдельных значений k от среднего уже значительно больше: хлориды металлов одной и той же группы периодической системы в общем имеют тем большее k , чем меньше атомный вес соли.

§ 17. Результаты опытов с растворами органических веществ приведены в таблицах приложения II, где в графѣ Δt приведены еще и температуры замерзания данных растворов. Для большей наглядности данные моих опытов, равно как и данные для растворов CH_3OH по определениям Моретто ¹⁾, графически изображены на чертежѣ 5, в котором абсциссы обозначают температуры замерзания, ординаты же температуры максимальной плотности растворов. Несмотря на то, что все приведенные на диаграммѣ кривые относятся к растворам летучих веществ, они значительно отличаются по своему характеру и могут быть отнесены к трем различным типам: 1) кривая с ясным максимумом (водные растворы спиртов метилового, этилового, изопропилового и третичного бутилового); 2) кривая, приближающаяся к прямой линии (водные растворы ацетона) и 3) кривая промежуточного типа, на которых при значительном отклонении от прямолинейного направления образования максимума не наступает (водные рас-

¹⁾ P. Moretto, Nuov. Cim. (4) 6, 198 (1897).

творы спиртовъ: норм. пропилового и бутилового, изобутилового, вторичнаго бутилового и этилового эфира). Въ поискахъ причинъ, обуславливающихъ тотъ или иной типъ кривыхъ пониженія температуры максимальной плот-



Фиг. 5.

ности, я подвергъ сравнительному разбору кривыя замерзанія водныхъ растворовъ изслѣдованныхъ мною органическихъ веществъ. Просмотръ имѣющихся въ литературѣ опыт-

ныхъ данныхъ по замерзанію (см. также приложение V) показали, что интересующіе меня растворы по своимъ криоскопическимъ свойствамъ ясно распадаются на двѣ категоріи.

Къ одной категоріи слѣдуетъ отнести тѣ, для которыхъ E убываетъ съ возрастающей концентраціей (большинство изъ названныхъ водныхъ растворовъ органическихъ летучихъ веществъ); такое убываніе E при увеличеніи концентраціи слѣдовало ожидать по теоріи. Планкъ ¹⁾ вывелъ термодинамическимъ путемъ слѣдующее соотношеніе между пониженіемъ температуры замерзанія Δt и концентраціей $\frac{n_0}{n}$ раствора (гдѣ n_0 — число молекулъ раствореннаго неэлектролита и n число молекулъ растворителя):

$$\Delta t = \frac{RT_0^2}{q} \ln \left(1 + \frac{n_0}{n} \right).$$

Для водныхъ растворовъ мы имѣемъ

$$\Delta t = \frac{1,985.273.09^2}{79,67.18,016} \ln \left(1 + \frac{n_0}{n} \right)$$

$$\Delta t = 130,1 \ln \left(1 + \frac{n_0}{n} \right).$$

Выражая концентрацію количествомъ гр.-молекулъ раствореннаго въ 1000 гр. воды, т. е. полагая $n=55,5$ находимъ для $E = \frac{\Delta t}{n_0}$

$$E = \frac{103,1}{n_0} \ln \left(1 + \frac{n_0}{55,5} \right),$$

что при развертываніи въ строку даетъ

$$E = \frac{103,1}{55,5} \left[1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{n_0}{55,5} + \frac{1}{3} \left(\frac{n_0}{55,5} \right)^2 - \dots \right] = 1,858 [1 - 0,00901 n_0 + 0,000108 n^2 - \dots].$$

Нетрудно отсюда усмотрѣть, что E въ широкихъ концентраціонныхъ предѣлахъ убываетъ съ возрастаніемъ концентраціи; поэтому упомянутое небольшое убываніе E при возрастаніи концентраціи вполне естественно; въ случаѣ растворовъ ацетона наблюдавшееся Джонсомъ и Гетманомъ ²⁾

¹⁾ Цитирую по W. A. Roth, ZS. physik. Ch. 43, 539 (1903); въ оригинальныхъ мемуарахъ Планка мнѣ не удалось отыскать эту формулу.

²⁾ H. C. Jones and F. Getman, Amer. Chem. J. 32, 315 (1904).

измѣненіе E съ концентраціей почти точно совпадаетъ съ теоретическимъ, для другихъ относящихся къ этой категоріи растворовъ согласіе менѣе удовлетворительно.

Къ другой категоріи принадлежатъ растворы спиртовъ метилового, этилового и изопропилового, показывающіе возрастаніе E съ концентраціей.

Находя, что названные три раствора, дающіе максимумъ на кривой пониженія температуры максимальной плотности, обладаютъ вмѣстѣ съ тѣмъ и аномальнымъ измѣненіемъ E съ концентраціей, я заключилъ, что четвертый изъ изслѣдованныхъ мной растворовъ, обладающихъ максимумомъ на кривой пониженія температуры наибольшей плотности, именно водный растворъ триметиль-карбинола, долженъ обладать аномальнымъ измѣненіемъ E съ концентраціей. Въ литературѣ я не нашелъ соотвѣствующихъ криоскопическихъ данныхъ; однако я имѣлъ возможность воспользоваться экспериментальными данными, доложенными проф. В. А. Кистяковскимъ ¹⁾ въ 1892 г. въ засѣданіи Русскаго Физико-Химическаго Общества, нигдѣ еще полностью не опубликованными и любезно предоставленными проф. В. А. Кистяковскимъ въ мое распоряженіе; нѣкоторыя опредѣленія были попутно произведены мною. Эти криоскопическія данныя для водныхъ растворовъ триметиль-карбинола подтверждаютъ правильность высказаннаго предположенія о связи между наличностью максимума на кривой пониженія температуры максимальной плотности и аномальнымъ ходомъ E съ измѣненіемъ концентраціи; поэтому весьма вѣроятно, что въ основѣ обоихъ явленій лежитъ одна и та же причина.

Перейдемъ къ разбору имѣющихся въ литературѣ толкованій причинъ аномалій кривыхъ замерзанія водныхъ растворовъ неэлектролитовъ средней и малой концентраціи.

1. По опытамъ Морза и Фразера ²⁾ осмотическое давленіе сахарныхъ растворовъ равно давленію, производи-

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 24, 637 (1892).

²⁾ H. N. Morse and J. C. W. Frazer, Amer. Chem. J. 34, 93 (1905).

мому сахаромъ въ газообразномъ состояніи, при расширеніи этого газа до объема, равнаго объему чистаго растворителя, взятаго для растворенія. Пусть, напримѣръ, растворено n гр.-молекулъ сахара въ 1000 гр. воды, причеиъ образовался растворъ плотности D . При расширеніи n гр.-молекулъ сахара до объема 1000 D куб. сант. мы наблюдаемъ осмотическое давленіе P (или отвѣчающее ему пониженіе температуры замерзанія Δt); при расширеніи сахара до объема взятой воды, т. е. до 1000 к. с., получаемъ осмотическое давленіе $\frac{P}{D}$. Если въ 1000 гр. воды растворена 1 гр.-мол. сахара, то осмотическое давленіе равно $\frac{P}{D \cdot n}$ или пониженіе температуры замерзанія равно $\frac{\Delta t}{n \cdot D}$, каковая величина по Морзу и Фразеру и есть постоянная, равная 1,85; отсюда

$$\Delta t = 1,85 \cdot n \cdot D.$$

Эта формула вполнѣ удовлетворительно объясняетъ наблюдающееся у растворовъ тростниковаго сахара увеличеніе E съ концентраціей, но она не объясняетъ аномаліи замерзанія растворовъ, болѣе легкихъ, чѣмъ вода, въ частности растворовъ спиртовъ.

Замѣтимъ кстатѣ, что криоскопическая формула Морза и Фразера оказалась справедливой лишь для растворовъ тростниковаго сахара и уже, по опытамъ тѣхъ же авторовъ ¹⁾, не приложима къ воднымъ растворамъ глюкозы; утвержденіе Морза и его сотрудниковъ ²⁾, что нельзя объяснить аномаліи замерзанія растворовъ тростниковаго сахара гидратаціей въ растворѣ, такъ какъ „аномаліи замерзанія не отвѣчаютъ аномаліи въ непосредственно опредѣленномъ осмотическомъ давленіи“ опровергается сравненіемъ результатовъ ихъ же осмотическихъ опытовъ съ растворами трост-

¹⁾ H. N. Morse, J. C. W. Frazer and B. F. Lovelace, Amer. Chem. J. 37, 360 (1907).

²⁾ H. N. Morse, J. C. W. Frazer, E. J. Hoffman and W. L. Kennon, Amer. Chem. J. 36, 91 (1906).

никового сахара и глюкозы. В настоящее время можно считать установленным, что в водном растворе тростниковый сахар гидратирован¹⁾.

2. Рюдорф²⁾, Де-Коплэ³⁾, Билльц⁴⁾, Джонс⁵⁾ с учениками, Каленберг⁶⁾ объясняют очень сильное увеличение молекулярного понижения температуры замерзания водных растворов солей при возрастающей концентрации гипотезой, что солью или ее ионами связывается некоторое количество воды; такое предположение о существовании гидратов в водных растворах солей имѣет за собой много данных и находит себѣ оправданіе в работах Менделѣева надъ удѣльными вѣсами растворов, а также в опредѣленіях чиселъ переноса іоновъ в водныхъ растворах⁷⁾. Произведенныя Джонсомъ с учениками вычисления состава гидратовъ по пониженію температуры замерзанія мало надежны, такъ какъ законъ Вантъ-Гоффа распространенъ на концентрированные растворы и совершенно не принято во вниманіе измѣненіе теплоты плавленія растворителя съ измѣненіемъ температуры. Такъ напр. Джонс и Гетман⁸⁾ находятъ, что метиловый спиртъ присоединяетъ въ растворѣ ок. 0,5 молекулы воды, этиловый одну молекулу воды, между тѣмъ какъ Вэнбэрн⁹⁾, принявшій при выводѣ своей формулы для температуры замерзанія „совершеннаго“ раствора во вниманіе измѣненіе теплоты плавленія растворителя съ температурой, вычисляетъ изъ экспериментальныхъ данныхъ, что большинство растворовъ органи-

¹⁾ Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik, 5, 511 (1908); 6, 79 (1910).

²⁾ Fr. Rüdorff, Pogg. Ann. 116, 68 (1862).

³⁾ L.-C. de Coppey, Ann. de chim. et phys. (4) 26, 109 (1872).

⁴⁾ W. Biltz, ZS. physik. Ch. 40, 185 (1905).

⁵⁾ См. сопоставленіе результатовъ его многочисленныхъ работъ въ книгѣ: „Основы Физической Химіи“ (пер. съ англ., С.-Петербургъ 1911) стр. 236—251, 390—393, 402—404.

⁶⁾ L. Kahlenberg, J. phys. Chemistry 5, 339 (1901).

⁷⁾ Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik, 6, 90—109 (1910).

⁸⁾ H. C. Jones and F. Getman, Amer. Chem. J. 32, 310—312 (1904).

⁹⁾ E. Washburn, Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik 5, 509 (1908).

ческихъ неэлектролитовъ, въ томъ числѣ растворы метилового и этилового спиртовъ, вплоть до состава въ 2 молекулы на 1000 гр. воды, строго подчиняются уравненію замерзанія „совершеннаго“ раствора. Среди исключеній Вэнбэрнъ указываетъ растворы тростникового сахара, температуры замерзанія которыхъ укладываются на кривую только при предположеніи гидратации, отвѣчающей присоединенію 6 молекулъ воды къ каждой молекулѣ тростникового сахара. Вычисляя по криоскопическимъ даннымъ для водныхъ растворовъ изопропилового алкоголя и триметилъ-карбинола величину $100 N'$, т. е. концентрацію въ молекулярныхъ процентахъ, по упрощенной формулѣ Вэнбэрна¹⁾:

$$N' = 0,0096895 (\Delta t - 0,00425 \Delta t^2),$$

удовлетворительно передающей кривую замерзанія „совершенныхъ“ растворовъ при $\Delta t < 7^\circ$, я нашелъ для растворовъ изопропилового спирта почти полное совпаденіе теоретической и опытной концентраціи, для растворовъ же триметилъ-карбинола значительныя расхожденія, исчезающія лишь въ томъ случаѣ, если вести вычисленіе въ предположеніи что въ растворѣ молекула триметилъ-карбинола присоединяетъ перемѣнныя количества воды. Въ нижеслѣдующей таблицѣ приведены результаты вычисленій: n — концентрація въ граммъ-молекулахъ на 1000 гр. воды, Δt — пониженіе температуры замерзанія, $100 N'_{\text{теор.}}$ — составъ раствора въ молекулярныхъ процентахъ, перчисленный изъ состава раствора, $100 N'_{\text{исп.}}$ — составъ раствора, вычисленный по наблюденному Δt изъ формулы Вэнбэрна, H — число молекулъ воды, присоединяемой молекулой триметилъ-карбинола.

Въ графѣ ΔH даны погрѣбности въ H , вычисленныя въ предположеніи, что неувѣренность въ Δt составляетъ $\pm 0,005^\circ$; постоянство H , въ предѣлахъ точности опытовъ, получилось бы лишь при весьма невѣроятномъ, въ особен-

¹⁾ Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik 5, 506 (1908). Эта формула по существу тождественна съ приведенной выше формулой Плацка.

ности для разбавленных растворов, допущения, что ошибка въ $\Delta t = 0,01^\circ$.

n	Δt	100 N' выч.	100 N' теор.	H	ΔH
3.686	8.99	6.227	8.365 ¹⁾	3.1	± 0.1
3.546	8.454	6.005	7.897 ¹⁾	3.0	± 0.1
2.364	4.99	4.035	4.773	3.4	± 0.2
2.073	4.315	3.600	4.110	3.5	± 0.2
1.067	2.018	1.836	1.936	1.4	± 0.4
1.053	2.036	1.861	1.958	2.7	± 0.4
0.930	1.772	1.648	1.700	1.9	± 0.4
0.791	1.501	1.405	1.440	1.7	± 0.5
0.575	1.079	1.025	1.037	1.3	± 0.5
0.504	0.951	0.899	0.915	2.0	± 0.5
0.371	0.696	0.664	0.670	1.4	± 0.6

Кривая застывания системы триметиль-карбиноль + вода имѣетъ одинъ максимумъ и два минимума ²⁾; положеніе максимума по неопубликованнымъ даннымъ В. А. Кистяковского и опытамъ Патерно и Миели ³⁾ близко отвѣчаетъ составу двуводнаго гидрата. Такимъ образомъ двумя независимыми путями установлена гидратация триметиль-карбинола въ водномъ растворѣ, но оба пути даютъ разныя числа для состава гидрата; поэтому возникаетъ вопросъ, позволительно ли дѣлать на основаніи формулы Вэшбэрна какія-нибудь заключенія относительно явленій, происходящихъ въ концентрированныхъ водныхъ растворахъ. Въ одной изъ слѣдующихъ работъ и самъ Вэшбэри ⁴⁾ повидимому сомнѣвается въ приложимости своей формулы къ изученію болѣе концентрированныхъ, чѣмъ однонормальныхъ водныхъ растворовъ, указывая, что при полномъ изученіи водныхъ растворовъ съ точки зрѣнія „совершенныхъ“ растворовъ

¹⁾ Эти значенія являются приближенительными, такъ какъ для данныхъ растворовъ $\Delta t > 7^\circ$.

²⁾ Ж. Р. Х. О. 24, 637 (1892).

³⁾ E. Paterno ed A. Mieli, Gazz. chim. ital. 37, II, 330—333 (1907).

⁴⁾ E. Washburn, ZS. physik. Ch. 74, 556, подстр. замѣч. 1 (1910).

должно принимать во вниманіе степень ассоціаціи растворителя.

3. Вопросъ о вліяніи ассоціаціи на пониженіе температуры замерзанія до настоящаго времени разработанъ лишь качественно; наиболѣе простое и наглядное изложеніе этого вопроса дано Розебумомъ ¹⁾.

Предположимъ сначала, что молекулярное состояніе раствореннаго вещества остается при всѣхъ измѣненіяхъ концентрации и температуры безъ измѣненій. Идеальная кривая замерзанія двухкомпонентной системы, т. е. кривая замерзанія, получаемая, если дифференціальная теплота растворенія равна теплотѣ плавленія при температурѣ плавленія растворителя, вещество, кривая плавленія котораго разсматривается, выдѣляется изъ раствора въ чистомъ видѣ, и концентрація выражена молекулярной дробью — опредѣляется уравненіемъ ²⁾:

$$-\ln x = \frac{Q}{2T_0} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right),$$

гдѣ x молекулярная концентрація ($= \frac{N}{N+n}$) компонента, замерзающаго изъ раствора, и Q его молекулярная теплота плавленія. Для воды $\frac{Q}{T_0} = \varphi = 5,251$, если принять для нея формулу H_2O ; въ случаѣ двойной молекулы $\varphi = 10,502$, для $(H_2O)_2$, $\varphi = 15,753$.

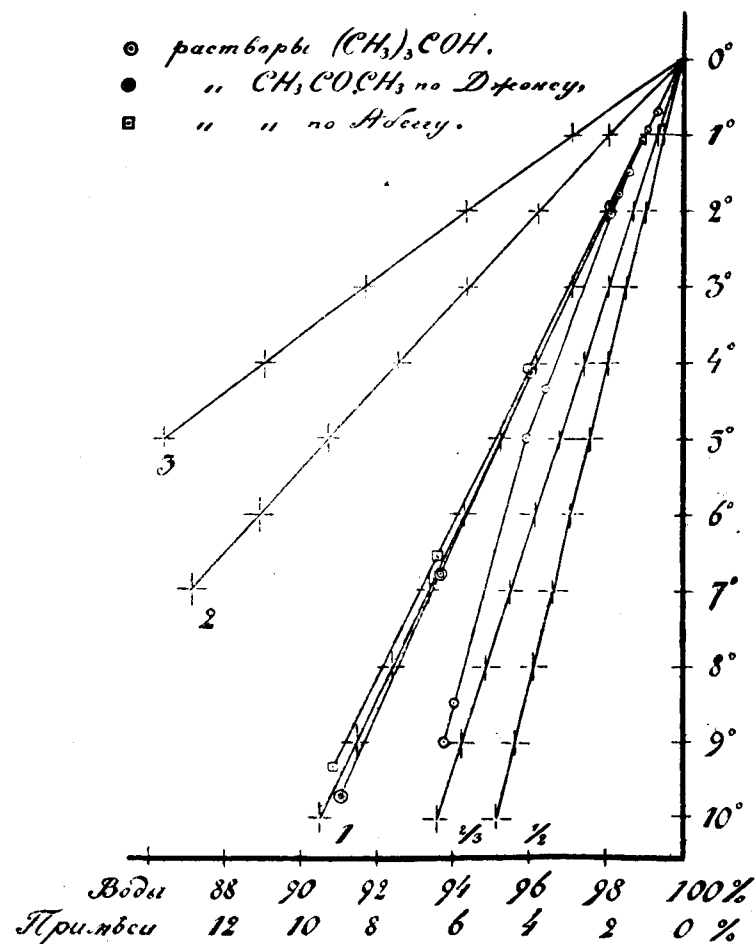
На черт. 6 построены 5 идеальныхъ кривыхъ плавленія водныхъ растворовъ; кривыя 1, 2, 3 вычислены въ предположеніи, что растворенное тѣло мономолекулярно, а вода состоитъ въ первомъ случаѣ исключительно изъ мономеровъ, во второмъ исключительно изъ димеровъ, въ третьемъ изъ

¹⁾ H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, II, 2, стр. 287—314 (1904).

²⁾ Выводъ этой формулы принадлежитъ Ванъ-Лаару; отмѣтимъ, что она почти тождественна съ формулой Планка; при алгебраическомъ преобразованіи изъ нея получается выраженіе вида:

$$\Delta t = \frac{RTT_0}{Q} \ln \left(\frac{n}{N} \right).$$

тримеровъ. Кривая $\frac{2}{3}$ изображаетъ идеальную кривую замерзания системы изъ тримернаго раствореннаго тѣла и ди-



Фиг. 6.

мерной воды: кривая $\frac{1}{2}$ построена въ предположеніи, что растворенное тѣло состоитъ исключительно изъ двойныхъ, вода же изъ простыхъ молекулъ. Пунктирная линия представляетъ кривую замерзания растворовъ триметиль-карбинола въ водѣ, кружками обозначены температуры замерзания растворовъ ацетона въ водѣ по опредѣленіямъ Абегга ¹⁾, квадратиками тѣ же температуры по опредѣле-

¹⁾ R. Abegg, ZS. physik. Ch. 15, 218 (1894).

ніямъ Джонса и Гетмана ¹⁾. Температуры замерзанія растворовъ ацетона, опредѣленныя названными авторами, симметрично расположены по обѣ стороны идеальной кривой замерзанія 1; позволительно поэтому считать, что кривая замерзанія водныхъ растворовъ ацетона въ точности совпадаетъ съ идеальной кривой замерзанія 1, т. е. что степень ассоціаціи молекулъ ацетона и воды въ растворѣ одинакова (или мѣняется съ концентраціей въ одинаковой мѣрѣ). Кривая замерзанія растворовъ триметиль-карбинола лишь въ самомъ своемъ началѣ совпадаетъ съ идеальной кривой замерзанія 1, приближаясь съ увеличеніемъ концентраціи къ кривой $\frac{2}{3}$, т. е. отношенію 2:3 ассоціаціи воды къ ассоціаціи триметиль-карбинола, иначе говоря въ растворѣ вода распадается скорѣе на простыя молекулы, чѣмъ триметиль-карбиноль.

Это лишь одно изъ возможныхъ толкованій: отклоненіе кривой замерзанія отъ идеальной можетъ происходить также отъ несоблюденія другихъ условий, лежащихъ въ основаніе вывода уравненія идеальной кривой замерзанія: если, что весьма вѣроятно, дифференціальная теплота плавленія мѣняется съ температурой и концентраціей, то, какъ показалъ Розебуумъ ²⁾, въ случаѣ положительной теплоты смѣшенія кривая замерзанія лежитъ ниже идеальной. Для триметиль-карбинола теплоты смѣшенія, судя по имѣющимся въ литературѣ отрывочнымъ даннымъ ³⁾, имѣютъ положительный знакъ. Наконецъ можно было бы предположить, что при замерзаніи выделяется не чистый ледъ, но твердый растворъ льда и гидрата триметиль-карбинола; этотъ случай здѣсь отпадаетъ, такъ какъ онъ долженъ былъ бы сопровождаться уменьшеніемъ ⁴⁾ пониженія температуры замер-

¹⁾ H. C. Jones and E. Getman, Amer. Chem. J. 32, 315 (1904).

²⁾ H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, H. 2, стр. 292—293 (1904).

³⁾ De Forcrand, C. R. 136, 1034 (1903); S. Young and E. Fortey, J. Chem. Soc. London 81, 738 (1902).

⁴⁾ J. H. Van t'Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, H. II, 63—64, Braunschweig 1899.

занія и полученіемъ меньшихъ пониженій, чѣмъ требуется теоріей Вантъ-Гоффа, между тѣмъ, какъ въ нашемъ случаѣ пониженія температуры замерзанія больше, чѣмъ требуетъ идеальная кривая замерзанія 1.

4. Арреніусъ ¹⁾, а за нимъ Абеггъ ²⁾ приписываютъ повышеніе E съ увеличеніемъ концентраціи притяженію между молекулами растворенія и раствореннаго тѣла. Арреніусъ полагаетъ это притяженіе пропорціональнымъ квадрату концентраціи и пишетъ для осмотического давленія выраженіе

$$\pi = An + Bn^2,$$

гдѣ B мѣра силы притяженія между обоими компонентами раствора. Абеггъ показалъ, что формула Арреніуса не только качественно, но и количественно передаетъ отклоненія отъ аддитивности, наступающія при раствореніи еще третьяго тѣла въ растворѣ. Рудорфъ ³⁾ приложилъ формулу Арреніуса къ изученію внутренняго тренія растворовъ и установилъ, что существуетъ полный параллелизмъ между ходомъ кривой замерзанія и кривыми внутренняго тренія водныхъ растворовъ неэлектролитовъ, изслѣдованныхъ Абеггомъ: наблюдаемая отклоненія внутренняго тренія отъ прямой линіи

$$\eta = 1 + mn$$

въ однихъ случаяхъ могутъ быть количественно истолкованы притяженіями между частицами раствореннаго тѣла (ацетонъ), въ другихъ же притяженіями между растворителемъ и раствореннымъ тѣломъ (изопронилловый спиртъ). Слѣдуетъ однако отмѣтить, что физическое значеніе коэффициента n не такъ просто, какъ можно было ожидать по простотѣ формулы Арреніуса. Привіятіе во вниманіе *всѣхъ* могущихъ произойти въ растворѣ взаимодействій приводитъ, какъ показалъ Бармватеръ ⁴⁾, къ весьма сложнымъ уравненіямъ,

¹⁾ S. Arrhenius, ZS. physik. Ch. 2, 490 (1888).

²⁾ B. Abegg, ZS. physik. Ch. 15, 228 (1894).

³⁾ G. Rudorf, ZS. physik. Ch. 43, 282—292 (1903).

⁴⁾ F. Barmwater, ZS. physik. Ch. 28, 115 (1899).

разрѣшимымъ только при рядѣ болѣе или менѣе вѣроятныхъ допущеній и весьма гадательныхъ предположеній о величинахъ внутренняго давленія компонентовъ раствора.

Сдѣланный на предыдущихъ страницахъ обзоръ объясненій причинъ аномаліи замерзанія показываетъ, что этотъ вопросъ въ настоящее время еще далеко не можетъ считаться рѣшеннымъ, а, слѣдовательно, этимъ путемъ и не могутъ быть установлены причины параллелизма аномалій замерзанія съ аномаліями пониженія температуры максимальной плотности. Не приходя къ однозначнымъ выводамъ при разборѣ причинъ аномаліи замерзанія, я сдѣлалъ попытку толковать наблюденныя въ водныхъ растворахъ нѣкоторыхъ спиртовъ аномаліи кривой пониженія температуры максимальной плотности путемъ анализа причинъ, обуславливающихъ, какъ явленіе максимальной плотности, такъ и смѣщеніе этого максимума съ измѣненіемъ концентраціи раствора.

По общепринятымъ воззрѣніямъ явленіе максимальной плотности вызвано тѣмъ, что рядомъ со связаннымъ съ пониженіемъ температуры уменьшеніемъ объема воды (или воднаго раствора) происходитъ весьма значительное расширеніе, вызванное образованіемъ полимолекулъ воды. Равнымъ образомъ и раствореніе въ водѣ посторонняго тѣла измѣняетъ равновѣсіе между полимерными и простыми молекулами воды, вызывая измѣненія объема, сопровождаемая, какъ показали опыты, въ большинствѣ случаевъ пониженіемъ и только изрѣдка повышеніемъ температуры максимальной плотности. Разсмотримъ въ общемъ видѣ, при какихъ условіяхъ наступаетъ повышеніе и при какихъ пониженіе температуры максимальной плотности.

Кривая теплового расширенія воды на маломъ промежуткѣ температуры можетъ быть выражена параболой вида

$$v = a + bt + ct^2,$$

откуда $t_m = -\frac{b}{2c}$.

Находя опытнымъ путемъ, кромѣ объема при началѣ счета

температуры, еще объемы v_1 и v_2 при температурах t_1 и t_2 , мы имеем:

$$\begin{aligned} v'_1 &= bt_1 + ct_1^2 \\ v'_2 &= bt_2 + ct_2^2 \end{aligned}$$

Полагая $t_2 = mt_1$, где $m > 1$, решаем эту систему уравнений относительно b и c и найденные значения подставляем в формулу $t_m = -\frac{b}{2c}$; получается выражение

$$t_m = \frac{t_1}{2} \cdot \frac{v'_1 m^2 - v'_2}{v'_1 m - v'_2}$$

Обозначим отношение $\frac{v'_2}{v'_1}$ через n ; тогда для температуры максимальной плотности получаем путем подстановки из предыдущей формулы

$$t_m = \frac{t_1}{2} \cdot \frac{m^2 - n}{m - n}$$

Для некоторого раствора температура его максимальной плотности выражается аналогичной формулой:

$$t'_m = \frac{t'_1}{2} \cdot \frac{m_1^2 - n_1}{m_1 - n_1}$$

Выбираем температуру отсчета объемов таким образом, чтобы $t_1 = t'_1$ и $t_2 = t'_2$; тогда $m_1 = m$ и понижение температуры максимальной плотности данного раствора будет равняться

$$\Delta t_m = t_m - t'_m = \frac{t}{2} \left(\frac{m^2 - n}{m - n} - \frac{m^2 - n_1}{m - n_1} \right),$$

или после произведения указанного вычитания

$$\Delta t_m = \frac{t}{2} \cdot \frac{m(1-m)(n_1 - n)}{(m - n)(m - n_1)}$$

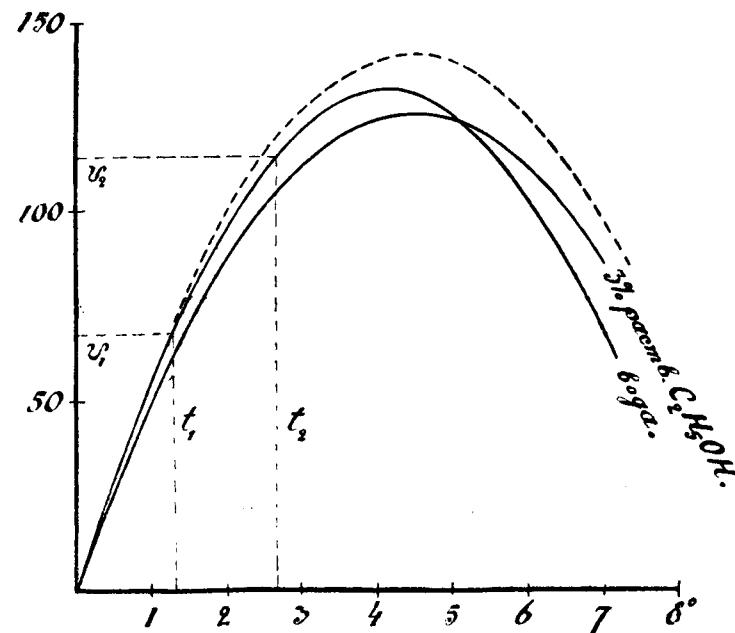
По существу $m > n$, поэтому члены $(m - n)$ и $(m - n_1)$ всегда положительны и на знак Δt_m не влияют; m по выбору $t_2 > t$ положительно и притом больше единицы, $(1 - m)$,

следовательно, отрицательно. Знак Δt , таким образом, всецело зависит от члена $n_1 - n$, причем

$$\Delta t_m > 0, \text{ если } n_1 < n$$

$$\Delta t_m < 0, \text{ если } n_1 > n$$

$$\text{и } \Delta t_m = 0, \text{ если } n_1 = n.$$



Фиг. 7.

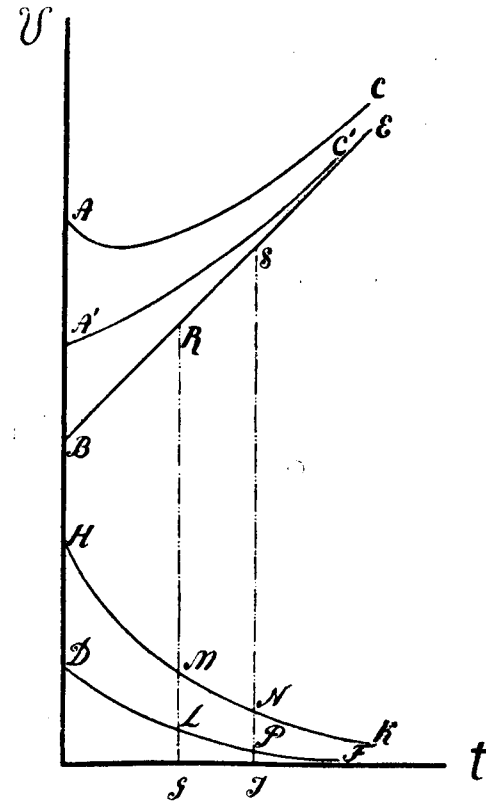
Для лучшей иллюстрации сказанного на черт. 7 изображены участки кривой расширения воды и 3% раствора этилового спирта. Положение температуры максимальной плотности не меняется от умножения v'_1 и v'_2 на одну и ту же величину. Подберем этот коэффициент таким образом, чтобы объемы при температурах t_1 были равны; тогда мы получаем вместо экспериментальной кривой кривую проведенную на черт. 7 пунктиром. Так как пунктирная кривая проходит выше кривой теплового расширения воды, то температура максимальной плотности 3% раствора этилового спирта должна лежать выше t_m воды, что на самом деле и наблюдается.

Выведенное соотношение остается в силѣ при веденіи расчетов не только съ избытками объемовъ надъ объемомъ при 0° , но и съ редуцированными объемами, т. е. объемами, отнесенными къ объему при 0° какъ единицѣ. Если редуцированные объемы (или удѣльные объемы, или избытки объемовъ надъ объемомъ при начальной температурѣ) мѣняются съ температурой одинаково, т. е. если оба раствора имѣютъ одинаковые коэффициенты расширения, то, при выражении теплового расширения параболой 2-й степени, само собой понятно, что должны быть равны и ихъ температуры максимальной плотности; эту связь между понижениемъ температуры максимальной плотности и коэффициентомъ расширения указалъ Тамманъ ¹⁾ уже въ 1893 году.

Въ виду того, что тепловое расширение всѣхъ органическихъ жидкостей больше теплового расширения воды, коэффициентъ расширения ихъ водныхъ растворовъ, казалось бы, долженъ быть больше коэффициента расширения воды. Однако большинство этихъ растворовъ, равно какъ и всѣ изслѣдованные въ этомъ отношеніи растворы электролитовъ, обладаютъ болѣе низкой температурой максимальной плотности, чѣмъ вода, иначе говоря, обладаютъ меньшимъ коэффициентомъ расширения; самый фактъ почти постояннаго отклоненія въ одну сторону для веществъ самаго различнаго состава заставляеть отказаться отъ попытокъ объяснить его своеобразными воздѣйствіями этихъ веществъ на коэффициентъ расширения, но приходится приписывать измѣненію коэффициента расширения воды, именно коэффициентъ расширения находящейся въ растворѣ воды долженъ быть меньше коэффициента расширения чистой воды. Пояснимъ схематичнымъ примѣромъ, что такое предположеніе находится въ полномъ согласіи съ высказаннымъ предствленіемъ объ измѣненіяхъ молекулярнаго состоянія воды при раствореніи въ ней постороннихъ веществъ. На черт. 8 построена кривая теплового расширения воды AC и гипотетическая кривая BE теплового расширения воды, состоящей исключи-

¹⁾ G. Tammann, ZS. physik. Ch. 11, 676 - 688 (1893).

тельно изъ простыхъ молекулъ. Для построения этой кривой можно, на примѣръ, пользоваться теоремой Ванъ-деръ-Ваальса объ обратной пропорціональности коэффициентовъ



Фиг. 8.

расширения жидкостей въ корреспондирующихъ состояніяхъ абсолютнымъ критическимъ температурамъ ¹⁾; вычтя ординаты этой кривой изъ ординатъ кривой расширения воды при той же температурѣ, получаемъ кривую $HMNK$, дающую для каждой температуры то сокращеніе удѣльнаго объема, которое наступило бы при полномъ распадѣ воды на простыя молекулы. Увеличеніе температуры отъ t_1 до t_2 согласно построению выразится разностью суммы ординатъ $IS + IN$ и $GR - GM$.

¹⁾ Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, I Teil, S. 162 u. 168, Leipzig, 1899.

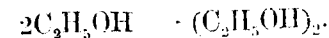
Если мы теперь имеем водный раствор, то количество молекул воды в нем сильно понижено и кривая возможного сокращения заключающейся в этом растворе воды пойдет ниже кривой *HMNK*, например, по *DLPF* и более полого. Величина теплового расширения заключающейся в растворе воды, выраженная, например, гипотетической кривой *A'C'*, при повышении температуры от t_1 до t_2 отвечает разности сумм *IS+IP* и *GR+GL*, т. е. будет меньше расширения чистой воды.

Допустим теперь, что растворенные вещества в разбавленном растворе претерпевают приблизительно одинаковые изменения, так что, например, в растворе будет обладать наибольшим коэффициентом расширения то вещество, которое в чистом виде имеет самый большой коэффициент расширения. Тогда приходится ожидать, что выше будут лежать температуры максимальной плотности тех веществ, которые в чистом виде обладают большим коэффициентом расширения; поглядеть кривых на черт. 5 показывает, что это предположение оправдывается (при малых концентрациях) для водных растворов этилового эфира и ацетона. При увеличении концентраций выступают на сцену другие факторы и без учета их, в настоящее время совершенно невозможного, нельзя даже и предсказать, будут ли понижения температуры максимальной плотности пропорциональны концентрациям (как у растворов ацетона) или нет.

Для толкования с изложенной точки зрения аномальных кривых спиртоводных растворов приходится делать добавочную гипотезу, именно, что в растворе спирты ассоциируются. Что спирты отличаются от углеводов, эфиров, кетонов и других мало или совершенно не ассоциированных веществ своей способностью в весьма сильной степени ассоциироваться в бензольном растворе, известно уже давно¹⁾; в литературе имеется не только указание на способность спиртов ассоциироваться в водном растворе, но даже для одного из них, именно этилового спирта,

¹⁾ Ср. напр. W. Biltz, ZS. physik. Ch. 29, 263 (1899).

сделана попытка¹⁾ показать, что ассоциация идет по формуле:



Однако эта гипотеза наводит на размышления, так как она диаметрально противоположна известному положению Вань-Лаара²⁾, по которому при смешении двух ассоциированных жидкостей наступает *взаимная* денассоциация. Однако имеются и другие указания, наводящие на мысль, что положение Вань-Лаара не может считаться общим правилом. Так, например, спирты полимеризуются при понижении температуры, аналогично воде, с увеличением удельного объема, а смешение их, как показали Дорошевский³⁾, сопровождается расширением и поглощением тепла. Это обстоятельство, равно как и более низкая, чем требуется теорией, упругость пара смесей спиртов указывает по Дорошевскому на ассоциационный процесс по типу $mA \rightleftharpoons (A)_m$.

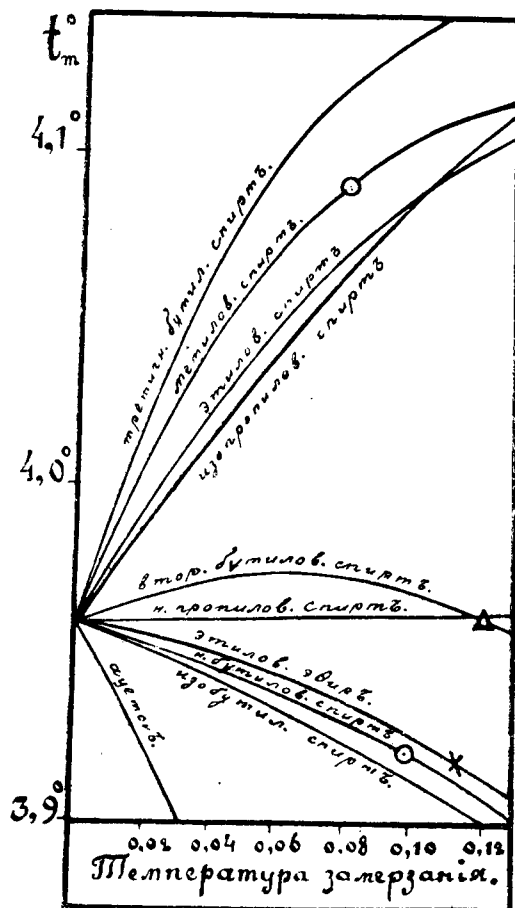
Так как ассоциация спиртов сопровождается увеличением их удельного объема⁴⁾, а вообще степень ассоциации с повышением температуры понижается, то наблюдающиеся коэффициенты расширения чистых спиртов меньше, чем это получилось бы по *гипотетической* кривой расширения тех же спиртов, находящихся в состоянии еще более высокой степени ассоциации. Поэтому весьма вероятно, что в водном растворе спирты имеют больший коэффициент расширения, чем ацетон, а некоторые из них даже больший, чем эфир, так что на кривой понижения температуры максимальной плотности даже образуется максимум. Достойно упоминания, что при малых концентрациях температуры максимальной плотности растворов располагаются в порядке коэффициентов расширения чистых спиртов (при 0°); так при $\Delta t = 0,05^\circ$ (см. черт. 9) наивысшая температура максимальной плотности принадлежит раствору три-

¹⁾ J. B. Goebel, ZS. physik. Ch. 53, 221—222 (1905).

²⁾ J. van Laar, ZS. physik. Ch. 31, 12 (1899).

³⁾ Ж. Р. X. O. 43, 46—66 (1911).

⁴⁾ F. Körber, Ann. d. Phys. (4), 37, 1026 (1911).



Фиг. 9.

метиль-карбинола, затѣмъ идутъ растворы метиловаго, этиловаго и изопропиловаго спиртовъ. По абсолютнымъ величинамъ максимумовъ, наблюдаемыхъ на кривыхъ пониженія температуры максимальной плотности, эти спирты располагаются въ такомъ же порядкѣ, въ какомъ они стоятъ по величинѣ наибольшаго сжатія при смѣшеніи ихъ съ водою¹⁾. Повидимому здѣсь существуетъ нѣкоторая связь, но какова она, даже предугадать нельзя; толкованіе явленія сжатія, даже въ растворахъ веществъ неассоціированныхъ, представляетъ,

¹⁾ Данныя для сжатія приведены въ статьѣ Дорошенскаго, Ж. Р. Х. О. 43, 70 (1911) и 41, 991 (1909).

какъ показалъ Виронъ¹⁾, значительныя трудности и количественный учетъ сжатія сдѣлать въ настоящее время лишь для простѣйшаго случая, именно для смѣсей неассоціированныхъ веществъ, обладающихъ одинаковымъ внутреннимъ давленіемъ.

Если правильны высказанныя мной соображенія объ явленіяхъ, обуславливающихъ тотъ или иной характеръ кривыхъ пониженія температуры максимальной плотности растворовъ органическихъ летучихъ веществъ, то становится понятнымъ также параллелизмъ ихъ съ ходомъ пониженія температуры замерзанія. Какъ типичная для такихъ растворовъ кривая замерзанія триметиль-карбинола (черт. 6), такъ и кривыя пониженія t_m съ максимумомъ указываютъ на происходящую въ растворѣ ассоціацію раствореннаго вещества или, вѣрнѣе, на ассоціацію раствореннаго и диссоціацію растворителя.

IX. Температура максимальной плотности и внутреннее давленіе водныхъ растворовъ.

§ 18. Сводка опредѣленій t_m воды подъ повышеннымъ давленіемъ. § 19. Экспериментальное опредѣленіе методомъ Де-Котта t_m воды при давленіяхъ до 150 атмосферъ. § 20. Сравненіе ΔK , вычисленныхъ по тепловому расширенію и по t_m водныхъ растворовъ.

Теорія Г. Г. Таммана объ эквивалентности²⁾ внутреннего и вѣшняго давленія позволяетъ сравнить полученныя мною данныя по t_m водныхъ растворовъ съ имѣющимися въ литературѣ данными по тепловому расширенію: по обоимъ названнымъ свойствамъ можетъ быть вычислена характеризующая растворы величина прироста внутреннего давленія (ΔK) растворовъ. Для того, чтобы установить, каково ΔK раствора, обладающаго пониженіемъ t_m на a° , необходимо знать.

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 42, 188 (1910).

²⁾ См. выше, стр. 85-89.

какому давлению слѣдуетъ подвергнуть воду, чтобы ея температура максимальной плотности понизилась на a° . Количественныя соотношенія между понижениемъ t_m и давлениемъ въ настоящее время не могутъ считаться окончательно установленными; мы остановимся здѣсь лишь на главнѣйшихъ работахъ по этому вопросу, именно на работахъ Амага ¹⁾, Луссаны ²⁾ и Бриджмена ³⁾.

Перечисляя данныя тѣхъ опытовъ Амага, которые были поставлены имъ специально для установки зависимости пониженія t_m отъ давленія, мы находимъ, что при

$t_m - t_m = 0,7^\circ$	пониженіе t_m на 1 атмосф. избыт. давл.	$= 0,0172^\circ$
" " = 2,0°	" " " " " "	" " = 0,0216°
" " = 3,4°	" " " " " "	" " = 0,0236°

т. е., что этотъ коэффициентъ обладаетъ яснымъ ходомъ. Амага самъ даетъ въ качествѣ средняго коэффициента число 0,0235, что отвѣчаетъ понижению на 1° при 42,6 атм. избыточнаго давленія. Тамманъ ⁴⁾ перечислилъ данныя Амага, беря среднее всѣхъ данныхъ съ вѣсомъ, пропорциональнымъ давлению, и получаетъ такимъ образомъ коэффициентъ 0,0217; однако такое вычисленіе не представляется достаточно мотивированнымъ, такъ какъ коэффициентъ не является постояннымъ, но показываетъ ясный ходъ.

Если предположить, что между избыточнымъ давленіемъ $p-1$ и понижениемъ t_m , обозначаемымъ буквой θ , существуетъ связь вида:

$$p-1 = a\theta + b\theta^2,$$

то методомъ наименьшихъ квадратовъ изъ данныхъ Амага получаются какъ числовыя величины коэффициентовъ a и b , такъ и вѣроятныя ошибки этихъ величинъ. Мною было

¹⁾ См. выше, стр. 50.

²⁾ См. выше, стр. 53—55.

³⁾ P. W. Bridgman, ZS. f. anorg. Ch. 77, 381—388 (1912).

⁴⁾ G. Tamman, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, Hamburg u. Leipzig 1907, S. 18.

произведено такое вычисленіе и была получена слѣдующая формула:

$$p-1 = (53,8 \pm 5,0) \theta - (3,46 \pm 1,64) \theta^2;$$

неувѣренность, какъ видно, далеко выходитъ за предѣлы вѣроятной точности опытовъ Амага.

Предполагая, что столь значительная неувѣренность вызвана погрѣшностями графической интерполяціи, произведенной Амага, я вычислилъ изъ таблицы Амага № 73 для трехъ давленій значенія θ , пользуясь кубической интерполяціонной формулой Ньютона. Привожу здѣсь вычисленныя мною данныя для t_m и въ скобкахъ указанія, данныя для какихъ температуръ легли въ основу вычисленія.

$p = 41,6$ атм. $t_m = 3,31$ (1, 2, 3, 4°)	}	$p = 93,3$ атм. $t_m = 2,13$ (0, 1, 2, 3°)
3,35 (0, 2, 4, 6°)		2,01 (1, 2, 3, 4°)
3,19 (0, 1, 2, 3°)		2,07 $\pm 0,06^\circ$
3,29 (2, 3, 4, 5°)	}	$p = 144,9$ атм. $t_m = 0,75^\circ$ (0, 1, 2, 3°)
3,29 $\pm 0,05^\circ$		

Вычисленныя мною данныя мало отличаются отъ вычисленныхъ самимъ Амага; неувѣренность коэффициентовъ интерполяціоннаго уравненія, вычисленнаго на основаніи послѣднихъ данныхъ:

$$p-1 = (57,1 \pm 4,1) \theta - (4,01 \pm 1,39) \theta^2$$

нѣсколько меньше, но все же недостаточно мала, чтобы можно было сказать, что зависимость между $p-1$ и θ выражается квадратной формулой. Если предположить линейную зависимость и вычислить среднее, придавая каждому данному вѣсъ, пропорциональный давлению, то получаемъ, что избыточное давленіе, необходимое для пониженія t_m чистой воды на 1° , равно $47,7 \pm 3,3$ атм., т. е. неувѣренность нѣсколько меньше, чѣмъ при вычисленіи по квадратной формулѣ.

При вычисленіи t_m изъ кривыхъ тепловаго расширенія очень сильно сказываются незначительныя экспериментальныя ошибки; поэтому данныя Амага для тепловаго расширенія

воды под давлением (его табл. 62) не позволяют вычислить искомой зависимости между t_m и $p-1$. Попытки вычислить t_m , пользуясь интерполяционной формулой Ньютона, дали мнѣ слѣдующіе результаты:

p	1	25	50	75	100	125	150	175	200	атм.
t_m	4.00°	3.59	3.10	2.18	1.33	-0.19	-0.04	-1.01	-2.22°	
Δ	0.41	0.49	0.82	0.85	1.14	0.33	0.97	1.21°		

Данныя Луссаны, добытыя изученіемъ скорости охлаждения и нагреванія воды, подверженной наружному давлению, указываютъ на прямолинейную зависимость между t_m и $p-1$; между 1 и 322 атмосферами

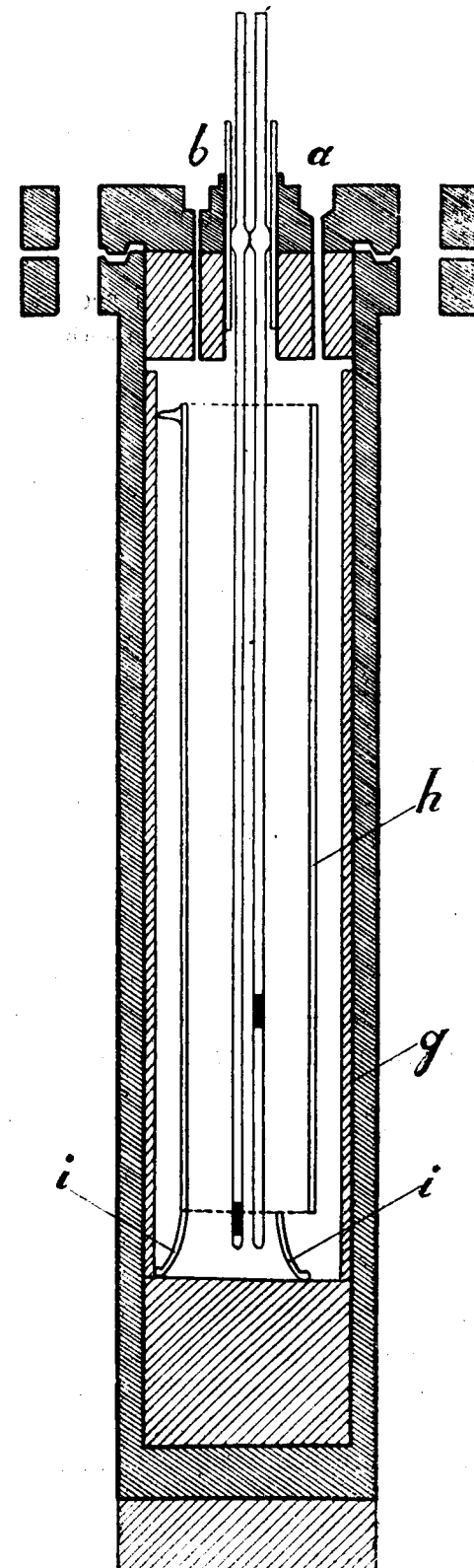
$$t_m = 4,05 - (0,0222 \pm 0,0004) (p - 1),$$

что отвѣчаетъ $45,0 \pm 0,8$ атмосфер. избыточнаго давленія для пониженія t_m воды на 1° .

Опыты Бриджмена недостаточно точны ¹⁾ для определенія искомой зависимости, изъ нихъ вычисляются, напр.,

при $p = 500$ атм.	$t_m = +0,3^\circ$
" " 1000 "	" " $-0,3^\circ$
" " 1500 "	" " $-3,8^\circ$

Въ этихъ опытахъ впервые изучена вода подъ сильнымъ давленіемъ при температурахъ ниже 0° и обнаружена вторая аномалія воды, именно лежащій нѣсколько ниже t_m воды максимумъ удѣльнаго объема; при давленіяхъ въ 1500 кг этотъ максимумъ реализованъ и оказался лежащимъ при -10° , при давленіяхъ въ 500 и 1000 кг автору не удалось дойти до максимума, но побѣгъ кривыхъ удѣльнаго объема заставляетъ предполагать, что при достаточномъ переохлажденіи здѣсь максимумъ могъ бы быть реализованъ. Если и существуетъ предполагаемая многими авторами линейная связь между p и t_m , то она во всякомъ случаѣ уже не



¹⁾ Удѣльные объемы даны лишь съ 4 знаками.

имѣть мѣста при давленіи въ 1500 kg. Вообще же опыты Бриджмена говорятъ въ пользу того, что относительное пониженіе t_m тѣмъ меньше, чѣмъ выше давленіе.

Такимъ образомъ о ходѣ пониженія t_m воды съ давленіемъ въ настоящее время не имѣется достаточно данныхъ, и поэтому мной сдѣлана попытка опредѣлить это соотношеніе путемъ непосредственныхъ наблюдений по методу Де-Конна t_m воды, находящейся подъ нѣкоторымъ вѣщнымъ давленіемъ. Въ моей опытной обстановкѣ оказалось возможнымъ примѣнять давленія не свыше 150 атмосферъ.

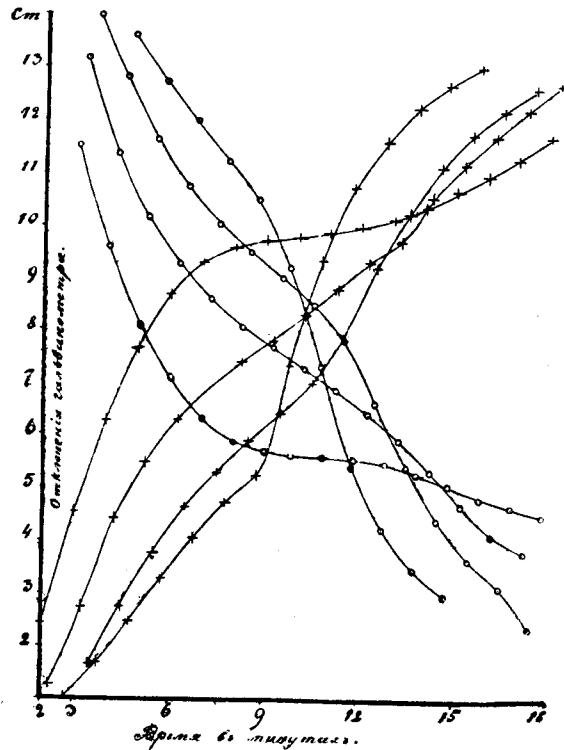
§ 19. Служившій для опредѣленій t_m воды подъ давленіемъ сосудъ изображенъ въ разрѣзѣ на черт. 10 въ $\frac{7}{8}$ натуральной величины. Сосудъ изготовленъ съ любезнаго разрѣшенія проф. П. Н. Саввина въ механическихъ мастерскихъ С.-Петербургскаго Политехническаго Института и состоитъ изъ толстостѣннаго, въ 5 мм., цилиндра съ флянцемъ, выточеннаго изъ цѣльнаго куска плотнаго мягкаго желѣза, и желѣзной же крышки, толщиной въ 12 мм., притягиваемой къ флянцу цилиндра шестью сквозными болтами. Между кольцевымъ выступомъ крышки и отвѣчающимъ ему желобомъ цилиндра помѣщалась кожаная кольцевая прокладка, нарѣзанная изъ смазанной вазелиномъ обыкновенной, такъ наз. „подопивенной“ кожи. Кожаная прокладка давала въ моихъ опытахъ болѣе надежный запоръ при перемѣнахъ температуры, чѣмъ испытанная мной неоднократно свинцовая.

Какъ въ опытахъ при атмосферномъ давленіи, такъ и въ опытахъ при повышенномъ давленіи необходимо понизить, насколько возможно, тепловой обмѣнъ черезъ оба основанія цилиндра. Для этой цѣли въ нижнюю часть цилиндра забита и потомъ залита резиновымъ клеемъ эбонитовая пробка вышиной въ 32 мм., а къ крышкѣ подвинчена туго входившая въ цилиндръ эбонитовая пробка, вышиной въ 25 мм. Черезъ крышку просверлено три отверстія. Черезъ отверстіе a накачивалась въ сосудъ испытываемая вода; на конецъ толстостѣннаго мѣднаго капилляра, приключеннаго къ на-

сосу Кальете, была напаяна коническая шляпка изъ красной мѣди, плотно входившая въ коническую выемку сверленія a ; подвинчиваніемъ входившей въ нарѣзку отверстія гайки шляпка прижималась къ этой выемкѣ настолько, чтобы изъ зазора при накачиваніи не выступала вода. Отверстіе b достаточно плотно закрывалось стальнымъ винтомъ; оно имѣло двойное назначеніе: 1) при прополаскиваніи сосуда свѣжими порціями воды въ него вставлялся доходившій почти до дна сосуда мѣдный капилляръ, черезъ который и выливалась наружу вода со дна, когда насосомъ накачивались въ верхнюю часть свѣжія порціи, и 2) послѣ сборки сосуда черезъ него выходилъ находящійся въ сосудѣ воздухъ. Черезъ третье (центральное) отверстіе крышки въ сосудъ были введены 4 термоэлемента, устроенные точно такъ же, какъ въ моихъ опытахъ при обыкновенномъ давленіи; они были зафиксированы на разныхъ высотахъ въ запаянныхъ снизу стеклянныхъ трубкахъ, вѣшнымъ діаметромъ въ 4 мм. и толщиной стѣнокъ въ 1,1 мм. При температурахъ не выше комнатной такіа стеклянная трубки успѣшно выдерживали длительное одностороннее давленіе до 250 атмосферъ. Закрѣпленіе этихъ трубокъ къ крышкѣ сосуда представляло нѣкоторыя трудности и потребовало не мало предварительныхъ опытовъ. Въ концѣ концовъ оказалось наиболѣе цѣлесообразнымъ вмазывать морскимъ клеемъ эти трубки въ вертикальныя сверленія сплошного свинцоваго цилиндра такимъ образомъ, чтобы онѣ упирались своими нариковыми вздутіями въ конусообразные выступы высверленныхъ въ свинцѣ каналовъ; свинцовый цилиндръ предварительно былъ впаянъ въ латунную гильзу, а послѣдняя припаяна къ боковой поверхности центрального сверленія металлической крышки. Латунная гильза кончалась, какъ видно изъ чертежа, немного ниже середины эбонитовой пробки крышки; зазоръ между стеклянными трубками и эбонитовой пробкой былъ тщательно залитъ морскимъ клеемъ.

Для испытанія установки была сдѣлана попытка опредѣлить въ этомъ сосудѣ t_m воды при атмосферномъ давленіи. Въ первомъ изъ двухъ опытовъ охладительная ванна 0°, на-

грѣвательная +8°, во второмъ +1° и -7°. Результаты первыхъ опытовъ были неудовлетворительны; кривыя охлажденія и нагрѣванія либо совсѣмъ не показывали остановокъ, либо показывали столь слабо выраженную остановку, что явленіе послѣдовательнаго пересѣченія кривыхъ совершенно не имѣло мѣста. Ясно, что такіе опыты не могутъ служить для опредѣленія t_m по способу Де-Коппа. Въ предположеніи, что причина такого аномальнаго побѣга кривыхъ лежитъ въ слишкомъ интенсивномъ теплообмѣнѣ между заключенной въ толстостѣнный металлическій сосудъ водой и наружной (нагрѣвательной или охлаждающей) ванной, были предприняты попытки уменьшить теплопроводность стѣнокъ, для чего сосудъ снаружи и внутри окружался нѣсколькими слоями листовой резины. Такъ какъ и это не давало замѣт-



Фиг. 11.

наго улучшенія, то приходилось изыскивать болѣе радикальные способы, чтобы заставить воду по окружности сосуда двигаться въ одномъ направленіи, въ центральной же части въ противоположномъ, и при этомъ препятствовать смѣшенію этихъ двухъ слоевъ. По совѣту В. А. Суходского для этой цѣли въ футерованный слой резины d сосуда была вставлена стеклянная цилиндрическая перегородка h на трехъ стеклянныхъ ножкахъ l , отдѣляющая периферическій столбъ воды отъ центральнаго столба; такъ какъ по Де-Коппа при установившемся конвекціонномъ теченіи объемы обоихъ столбовъ воды одинаковы, то былъ уже и заданъ діаметръ x перегородки:

$$x = \frac{d}{\sqrt{2}}$$

Чтобы цилиндрической перегородкѣ обеспечить возможно центральное положеніе, притомъ не смѣщающееся во время опытовъ, по верхнему краю ея были припаяны 3 направляющія въ видѣ стеклянныхъ бородавокъ, упиравшіяся въ резиновую внутреннюю обкладку сосуда.

Полученныя въ этомъ сосудѣ съ описанной перегородкой кривыя охлажденія и нагрѣванія изображены на черт. 11, результаты опытовъ даны въ нижеслѣдующей таблицѣ.

Точки пересѣченія термоэлементовъ.	Отклоненія гальванометра.			t_m
	При нагрѣваніи отъ 0° до +8°.	При охлажденіи отъ +8° до 0°.	Арифметическое среднее.	
I и II	103,6	51,2	77,4	3,97
I " III	102,4	53,4	77,9	3,99
I " IV	98,7	55,5	77,1	3,95
II " III	95,3	60,6	78,0	4,00
II " IV	82,8	69,9	76,4	3,91
III " IV	63,8	87,8	75,4	3,87

$$f = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n(n-1)}} = 0,020$$

3,95

Въ этомъ опытѣ, произведенномъ съ водою при атмосфер. давл., нагревательная ванна $+8,0^{\circ}$, охлаждающая ванна $0,0^{\circ}$, температура нулевой ванны $+0,01^{\circ}$; 19,15 дѣлений гальванометрической шкалы $=1,00^{\circ}$ водороднаго термометра.

При повторныхъ опредѣленіяхъ t_m воды получались такіе же результаты; аналогичныя кривыя получались и при опредѣленіяхъ t_m воды подъ давленіемъ, что давало возможность впервые произвести изслѣдованіе зависимости t_m воды отъ давленія по способу Де-Коппэ и избѣгнуть тѣхъ источниковъ ошибокъ, которые легко и притомъ незамѣтно для экспериментатора могутъ исказить опыты, производимые по способу скорости охлажденія и нагреванія.

Испытуемая вода накачивалась въ сосудъ насосомъ Кальете, снабженнымъ пружиннымъ манометромъ до 300 атмосферъ, работы Дюкрете въ Парижѣ; наименьшее дѣленіе отвѣчало 5 атмосферамъ. Для измѣренія давленій, не превышающихъ 80 атм., служилъ пружинный манометръ Шефферъ-Буденберга, дѣленный на дѣлія килограммы. Оба манометра были сверены съ воздушнымъ манометромъ, сохранившимся въ лабораторіи послѣ пнеометрическихъ опытовъ В. А. Суходекаго ¹⁾ и подробно описаннымъ въ его статьѣ. Ошибки калировки вычислены мной, исходя изъ указанной В. А. Суходскимъ неувѣренности въ $\pm 0,07$ атм. при 18 атм. ²⁾, въ предположеніи, что абсолютное значеніе неувѣренности калировки (въ гр. ртути) по всей шкалѣ имѣеть одну и ту же абсолютную величину, именно 0,0046 гр.

Результаты калировокъ приведены въ нижеслѣдующихъ таблицахъ.

I. Манометръ Дюкрете.

Пружинный манометръ	24	36	46	55	55	68	89	120	153 атм.
Газовый манометръ	19,2	30,6	40,7	49,9	50,0	62,7	83,8	114,1	146,5 "
Поправка къ пружинному манометру	-4,8	-5,4	-5,3	-5,1	-5,0	-5,3	-5,2	-5,9	-6,5 "
Вѣроятная ошибка калировки газоваго манометра	0,07	0,15	0,2	0,4	0,4	0,6	1,1	1,9	3,2 "

¹⁾ W. A. Suchoński, ZS. physik. Ch. 74. 257—276 (1910).

²⁾ Ibid, стр. 272.

II. Манометръ Шефферъ и Буденберга.

(Показанія даны въ кг. на см.²).

Пружинный манометръ	18,6	29,5	29,7	38,7	39,6	39,6	45,7	48,3	50,5	61,3	80,8
Газовый манометръ	18,6	29,6	29,7	38,5	39,4	39,4	45,3	48,4	50,0	60,7	78,8
Поправка къ пружинному манометру	0,0	+0,1	0,0	-0,2	-0,2	-0,2	-0,4	-0,4	-0,5	-0,6	-1,2

Каждый рабочий день въ сосудъ накачивалась свѣжая порція воды. Судя по электропроводности, испытуемая вода отъ пребыванія въ сосудѣ во время опытовъ за одинъ день ухудшалась лишь незначительно. Такъ заготовленный запасъ воды имѣлъ при 25° электропроводность $2,0 \cdot 10^{-6}$, отбираемая же въ концѣ рабочего дня изъ сосуда порція имѣла электропроводность (при 25°) отъ $3,6 \cdot 10^{-6}$ до $4,2 \cdot 10^{-6}$.

Нагреваніе и охлажденіе испытуемой воды производилось точно такъ же, какъ въ опытахъ при атмосферномъ давленіи. Такъ какъ стеклянныя трубки-оболочки термоэлементовъ неоднократно трескались и ихъ приходилось замѣнять новыми, то и калировку термоэлементовъ приходилось производить повторно: противъ ожиданія результаты калировокъ показывали весьма удовлетворительное схождение, 1° водороднаго термометра соответствовали $19,15 \pm 0,10$ мм. шкалы.

Поддерживаніе постоянства давленія во время опытовъ охлажденія и нагреванія достигалось осторожнымъ подкручиваніемъ колеса насоса Кальете; давленіе отсчитывалось каждыя 2--3 минуты. Въ таблицѣ указано арифметическое среднее изъ отсчитанныхъ во время опытовъ давленій (уже исправленныхъ); отклоненія отъ средняго не превышали 1% .

При давленіяхъ выше 150 атм. всѣ мои опыты были неудачны; давленіе въ системѣ падало такъ быстро, что поддерживать его постоянство подкручиваніемъ винта становилось невозможнымъ (не хватало всего хода винта на цѣлый опытъ); кромѣ того, колесо шло весьма туго и давало не плавное регулированіе давленія, а рядъ отдѣльныхъ толчковъ, неблагоприятно отражавшихся на характерѣ температурныхъ кривыхъ. Наконецъ, въ двухъ изъ пяти поставленныхъ опы-

товъ были повреждены стеклянныя оболочки термоэлементовъ. Все это заставило ограничить применяемое давление 150 атмосферами.

Результаты опытовъ сведены въ нижеслѣдующей таблицѣ, гдѣ P исправленное давление въ атмосферахъ.

P	ϑ_1 ; ϑ_2	f	t_m	$t'_m - t_m$	$\frac{P-1}{t'_m - t_m}$
60.0	-0.4; +5.5	.025	2.72	1.24	47.6
61.2	-0.4; +5.7	.021	2.67	1.29	46.6
61.0	-0.4; +5.8	.016	2.67	1.29	46.5
57.4	-0.4; +6.2	.017	2.76	1.20	47.0
60.0	-0.6; +6.1	.038	2.74	1.22	48.4
62.8	-0.8; +6.3	.026	2.63	1.33	46.4
60.4	-0.7; +6.3	.032	2.72	1.24	47.9
60.0	-0.9; +6.3	.025	2.70	1.26	46.8
62.6	-0.9; +6.5	.031	2.62	1.34	46.0
100	-2.4; +6.0	.003	1.85	2.11	46.9
98	-2.1; +5.7	.022	1.86	2.10	46.2
99	-2.0; +5.8	.036	1.86	2.10	46.6
99	-2.2; +6.1	.025	1.85	2.09	46.9
97	-2.0; +6.0	.032	1.88	2.08	46.1
150	-2.9; +4.2	.024	0.69	3.27	45.6
148	-3.0; +4.5	.026	0.74	3.22	45.6
147	-3.1; +4.4	.017	0.76	3.20	45.6
149	-3.0; +4.5	.014	0.78	3.18	46.5
148	-3.0; +4.6	.035	0.79	3.17	46.4
148	-3.0; +4.4	.020	0.72	3.24	45.4

Арифметическое среднее изъ значений $\frac{P-1}{t'_m - t_m}$ равно $46,45 \pm 0,24$; относительная ошибка около $0,5\%$, т. е. значительно меньше ошибокъ эксперимента. Отсюда можно сдѣлать выводъ, что и въ моихъ опытахъ, въ предѣлахъ экспериментальныхъ ошибокъ, зависимость между давлениемъ и понижениемъ температуры максимальной плотности воды можетъ быть выражена прямой линіей.

Съ другой стороны, вычисленіе коэффициентовъ параболическаго интерполяціоннаго уравненія на основаніи всѣхъ

приведенныхъ въ таблицѣ 20 экспериментовъ (методомъ наименьшихъ квадратовъ) привело къ формулѣ:

$$P - 1 = (47,85 \pm 0,43) t_1 - (0,638 \pm 0,153) t_1^2.$$

Неувѣренность въ значеніяхъ $P - 1$ составляетъ при $t_1 = 1^\circ$ около $0,5$ атм., при $t_1 = 2^\circ$ — $1,5$ атм., при $t_1 = 3^\circ$ — $2,7$ атм., при $t_1 = 4^\circ$ — $4,1$ атм. Такимъ образомъ неувѣренность лежитъ въ предѣлахъ ошибокъ опыта, и на основаніи моихъ опытовъ, слѣдовательно, нельзя рѣшить вопроса, мѣняется ли t_m прямолинейно съ давлениемъ или нѣтъ. Если другія обстоятельства заставляютъ предполагать, что съ повышениемъ давления коэффициентъ $\frac{P-1}{t'_m - t_m}$ уменьшается, то это уменьшеніе, по крайней мѣрѣ при давленіяхъ до 150 атм., настолько незначительно, что безъ всякой ошибки для давленій не свыше нѣсколькихъ сотъ атмосферъ можно принять его постояннымъ. Коэффициентъ $\frac{P-1}{t'_m - t_m}$ близко подходитъ къ найденному Луссаной, значительно отличаясь, въ особенности выше 100 атм., отъ коэффициента Амага.

§ 20. Установка коэффициента $\frac{P-1}{t'_m - t_m} = 46,45 \pm 0,24$ даетъ возможность болѣе точнаго сравненія данныхъ моихъ экспериментовъ, произведенныхъ съ водными растворами при атмосферномъ давленіи, съ другими опытными опредѣленіями ΔK . Въ нижеслѣдующей таблицѣ сопоставлены для одноэквивалентныхъ растворовъ электролитовъ величины ΔK , вычисленныя изъ пониженія t_m , съ данными для ΔK , найденными изъ теплового расширенія и приведенными въ книгѣ Г. Таммана¹⁾ и въ монографіи Г. Ландезена²⁾. Полнаго схожденія величинъ нельзя было и ожидать, такъ какъ концентраціонный интервалъ въ моихъ опытахъ былъ значительно меньше, чѣмъ въ упомянутыхъ опытахъ теплового

¹⁾ G. Tamman. Über die Beziehungen..., стр. 70—79 (1907).

²⁾ Г. Ландезенъ. Исслѣдованія теплового расширенія водныхъ растворовъ, Юрьевъ (Дерптъ) 1905, стр. 142—148.

расширения. Мои числа для ΔK представляют результат прямолинейной экстраполяции. В таблицѣ въ графѣ: „ ΔK по тепловому расширенію“ указаны крайнія значенія ΔK для концентраціи отъ 0,1 до 1 норм., а если для этого интервала нѣтъ наблюдений, то приведено ΔK для наименьшей изъ болѣе высокыхъ концентраціи.

Значенія ΔK для одноэквивалентныхъ растворовъ.

Растворъ.	Значенія ΔK , вычисленные		Растворъ.	Значенія ΔK , вычисленные	
	по тепловому расширенію	по пониженію t_m		по тепловому расширенію	по пониженію t_m
HNO ₃ . . .	620—670	560	KNO ₃ . . .	740—800	600
H ₂ SO ₄ . . .	560—670	600	K ₂ SO ₄ . . .	600—640	670
HCl . . .	290—330	280	LiNO ₃ . . .	620—650 ¹⁾	
LiNO ₃ . . .	590	570	KCl . . .	450	530
Li ₂ SO ₄ . . .	370—420	460	Li ₂ SO ₄ . . .	500—530 ¹⁾	
LiCl . . .	210	290	CuSO ₄ . . .	500	550
	250—260 ¹⁾		MgSO ₄ . . .	380—480	460
NH ₄ NO ₃ . . .	620—670	620	MgCl ₂ . . .	220	310
(NH ₄) ₂ SO ₄ . . .	430—490	500	CaCl ₂ . . .	310	430
NH ₄ Cl . . .	300	330	ZnSO ₄ . . .	450—550	500
NaNO ₃ . . .	890—1000	890	ZnCl ₂ . . .	410	390
Na ₂ SO ₄ . . .	720—810	760	Sr(NO ₃) ₂ . . .	760	740
NaCl . . .	530—670	600	BaCl ₂ . . .	500—570	560

Значительное расхождение (свыше 50 атм.) вычисленныхъ по обоимъ способамъ ΔK замѣчается для растворовъ CaCl₂, MgCl₂, HNO₃. Для растворовъ первыхъ двухъ солей значенія ΔK вычислены изъ опытныхъ данныхъ Герлаха, не отличающихся особой точностью; растворы HNO₃ обнаруживаютъ нарастаніе вычисляемаго изъ пониженія температуры максимальной плотности ΔK съ концентраціей (0,18 норм.—560 атм., 0,27 норм.—570 атм.), такъ что по всей вѣроятности при непосредственномъ опредѣленіи t_m одно-эквивалентнаго

¹⁾ Вычислено изъ опредѣленій Г. Ландезена.

раствора получилось бы значеніе, совпадающее съ величиной ΔK , опредѣленной изъ теплового расширенія.

Полнаго совпаденія величинъ ΔK , вычисленныхъ обоими способами, все же нѣтъ. Выше указывалось, что два раствора съ одинаковымъ коэффициентомъ расширенія имѣютъ ту же температуру максимальной плотности лишь въ томъ случаѣ, если ихъ тепловое расширеніе можетъ быть выражено квадратной формулой; а такъ какъ квадратная формула удовлетворительно передаетъ тепловое расширеніе разбавленныхъ растворовъ лишь въ небольшомъ температурномъ интервалѣ, то приходится ожидать совпаденія лишь при сравненіи расширенія на протяжении небольшого числа градусовъ около t_m , и смотрѣть на совпаденіе въ болѣе широкомъ температурномъ интервалѣ, какъ на мало вѣроятную случайность. Для болѣе концентрированныхъ растворовъ кривыя теплового расширенія болѣе приближаются къ прямой и квадратная формула приложима на большомъ интервалѣ температуры; но здѣсь выступаетъ другое обстоятельство, радикально мѣняющее дѣло: при большихъ давленіяхъ исчезаетъ минимумъ объема воды, смѣняясъ какъ показали Бриджментъ, максимумомъ объема. Такимъ образомъ изученіе t_m водныхъ растворовъ способно дать указаніе на ΔK и на ходъ кривой теплового расширенія лишь вблизи t_m , и то только лишь для разбавленныхъ растворовъ; для болѣе концентрированныхъ растворовъ ΔK должно быть опредѣлено другими способами.

Х. Заключение.

Главный результатъ моихъ изслѣдованій по вопросу о температурѣ максимальной плотности водныхъ растворовъ можно резюмировать такимъ образомъ:

А. Въ разбавленныхъ водныхъ растворахъ однѣ и тѣ же причины вызываютъ отклоненія какъ осмотическаго давленія, такъ и прироста внутренняго давленія отъ простой пропорціональности концентраціи. Такими причинами могутъ

являться измененія величины молекулы раствореннаго тѣла (электролитическая диссоціація электролитовъ и образование полимерныхъ молекулъ въ растворахъ органическихъ веществъ) или молекулъ воды (растворы органическихъ веществъ).

Въ частности:

1) была установлена эмпирическая связь между понижениемъ температуры максимальной плотности и понижениемъ температуры замерзанія водныхъ растворовъ хлоридовъ, нитратовъ и сульфатовъ;

2) кромѣ вновь изслѣдованнаго максимума (на концентрационно-температурной кривой) растворовъ этилового спирта обнаруженъ таковой же для водныхъ растворовъ изопропилового и третичнаго бутилового спиртовъ;

3) сдѣлана попытка привести появленіе этого максимума въ причинную связь съ криоскопическими аномаліями указанныхъ растворовъ;

4) изученіемъ t_m 46 электролитовъ (хлоридовъ, нитратовъ и сульфатовъ) въ разбавленныхъ растворахъ было подтверждено (за весьма немногими исключеніями) положеніе Де-Копля о независимости A отъ концентраціи и объ ея аддитивномъ характерѣ. Попытка вычислить предѣльные значенія A при безконечномъ разбавленіи по недостаточной точности экспериментальнаго матеріала дала для 14 солей лишь ориентирующія данныя.

В. Опредѣленіе методомъ Де-Копля t_m воды при давленіи въ 60, 100 и 150 атм. позволило сравнить опредѣленные A съ ΔK , опредѣленными другими авторами по тепловому расширенію.

С. Разборъ причинъ расхожденія въ данныхъ для ΔK , полученныхъ двумя различными способами, привелъ къ заключенію, что изученіе t_m можетъ дать правильныя значенія ΔK лишь для сравнительно разбавленныхъ растворовъ.

Приложенія I и II.

Экспериментальный матеріалъ по температурамъ максимальной плотности водныхъ растворовъ.

Значеніе буквъ: p —вѣсъ безводной соли въ 100 гр. раствора (въ пустотѣ), n —число граммъ-эквивалентовъ соли въ 1000 граммахъ воды, ϑ_1 и ϑ_2 —температуры ваннъ (охладительной и нагревательной), t_m температура наибольшей плотности раствора по водородному термометру, f —средняя ошибка каждаго изъ приведенныхъ въ таблицахъ значеній t_m , вычисленная по формулѣ $f = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n(n-1)}}$; въ данномъ случаѣ $n=6$, такъ какъ каждое t_m вычисляется изъ ординатъ 6 точекъ пересѣченія кривыхъ охлажденія и нагреванія; $t'_m - t_m$ разность между температурой максимальной плотности воды и даннаго раствора, A —эквивалентное пониженіе t_m , равное $\frac{t'_m - t_m}{n}$, Δt (въ приложеніи II)—пониженіе температуры замерзанія раствора.

Приложеніе I.

Растворы солей сѣрной, азотной и соляной кислотъ.

Растворъ.	p	n	ϑ_1°	ϑ_2°	f	t_m	$t'_m - t_m$	A
1. H_2SO_4	—	1.514	-14.7;	0.0 ¹⁾	—	13.72 ± 0.17	17.72	11.7 ²⁾
Экв. вѣсъ =	—	0.7572	-5.6;	+0.08 ³⁾	—	5.02 ± 0.08	9.02	11.9 ²⁾
= 49.04	—	0.5048	-3.1;	+3.03 ³⁾	—	1.92 ± 0.08	5.92	11.5 ²⁾
	—	0.2524	0.0;	+6.58 ³⁾	—	+ 0.60	3.40	13.5 ²⁾
	—	0.251	+0.05;	+4.26 ³⁾	—	0.94	3.06	12.2 ²⁾
	—				—	0.96 ± 0.02	2.99	12.0 ⁴⁾
	0.977	0.2012	-0.5;	+3.0	0.14	1.44	1.42 ± 0.02	2.54
			-0.5;	+3.2	0.11	1.41		
	—	0.1262	0.0;	+5.45 ³⁾	—	2.18	1.82	14.4 ²⁾
	—	0.125	+0.05;	+4.26 ³⁾	—	2.42	1.58	12.6 ²⁾
					—	2.35 ± 0.05	1.60	12.8 ⁴⁾

¹⁾ Температурныя границы, въ которыхъ произведены отсчеты дилатометра; ²⁾ опредѣленія Дебра, Ann. phys. et chim. 70, 49 (1839); ³⁾ опредѣленія Козаржевскаго, см. выше § 5; ⁴⁾ перечисленные мною данныя Козаржевскаго, см. § 5.

Растворъ.	p	n	ϑ_1°	ϑ_2°	f	t_m	$t'_m - t_m$	A
1. H_2SO_4 Экв. вѣсъ = = 49.04	0.463	0.0948	0.0; + 5.5	0.11 2.69	2.70 ± 0.01	1.26	13.3	13.3
			0.0; + 5.4	0.10 2.70				
			0.0; + 5.5	0.11 2.70				
			0.0; + 5.4	0.08 2.71				
—	0.063	+ 0.05; + 4.26 ¹⁾	— 3.17	— 3.12 ± 0.16	0.83	13.3 ²⁾	13.3 ²⁾	
			— 3.12 ± 0.16					
2. Li_2SO_4 Экв. вѣсъ = = 55.03	1.685	0.3114	— 1.2; + 3.0	0.04 1.01	0.99 ± 0.01	2.97	9.5	9.5
			— 1.2; + 2.9	0.08 0.97				
			— 1.2; + 3.0	0.09 0.98				
			— 1.2; + 2.9	0.11 1.00				
	1.536	0.2634	— 0.5; + 3.1	0.04 1.25	1.23 ± 0.02	2.73	9.6	9.6
				0.04 1.22				
				0.08 1.24				
				0.06 1.21				
	0.826	0.1514	0.0; + 5.0	0.06 2.50	2.52 ± 0.02	1.44	9.5	9.5
				0.04 2.52				
0.405	0.0739	0.0; + 6.6	0.05 3.22	3.24 ± 0.02	0.72	9.7	9.7	
			0.07 3.25					
			0.07 3.24					
			0.05 3.26					
0.204	0.0372	0.0; + 7.2	0.07 3.61	3.59 ± 0.03	0.37	9.9	9.9	
			0.15 3.63					
			0.10 3.55					
			0.11 3.57					
3. $(NH_4)_2SO_4$ Экв. вѣсъ = = 66.07	1.597	0.2456	— 0.9; + 3.7	0.08 1.36	1.35 ± 0.01	2.61	10.6	
			— 0.9; + 3.7	0.04 1.35				
	1.336	0.2050	— 0.7; + 4.0	0.09 1.80	1.79 ± 0.01	2.17	10.6	10.6
				0.08 1.79				
				0.10 1.78				
				0.12 1.79				
	0.765	0.1164	— 0.4; + 5.9	0.07 2.74	2.73 ± 0.02	1.23	10.6	10.6
				0.09 2.70				
	0.415	0.063	+ 0.4; + 6.4	0.02 3.34	3.29 ± 0.03	0.67	10.6	10.6
				0.10 3.28				
0.19 3.23								
0.14 3.30								
0.240	0.0365	0.0; + 7.0	0.06 3.56	3.56 ± 0.02	0.40	11.0	11.0	
			0.07 3.59					
			0.03 3.55					
			0.09 3.58					

¹⁾ Температурныя границы дилатометрическихъ отсчетовъ; ²⁾ опредѣленія Козаржевскаго, см. § 5; ³⁾ перечисленные мною данныя Козаржевскаго, см. § 5.

Растворъ	p	n	ϑ_1°	ϑ_2°	f	t_m	$t'_m - t_m$	A	
4. Na_2SO_4 Экв. вѣсъ = = 71.03	—	1.0456	— 14.1; 0.0 ¹⁾	— 12.10	—	— 12.10	16.26	15.6 ²⁾	
			— 14.7; 0.0 ¹⁾						— 12.41
	—	0.5228	— 5.6; + 1.8 ³⁾	— 4.34	— 4.33 ± 0.01	8.33	16.0 ²⁾	16.0 ²⁾	
				— 5.4; + 1.9 ³⁾					— 4.31
	—	0.3485	— 2.5; + 3.0 ³⁾	— 1.47	— 1.51 ± 0.04	5.51	15.9 ²⁾	15.9 ²⁾	
				— 3.1; + 2.0 ³⁾					— 1.55
	—	0.251	— 0.10; + 4.29 ³⁾	— 0.58 ± 0.02	— 0.58 ± 0.02	4.53	18.1 ⁴⁾	18.1 ⁴⁾	
				— 0.58 ± 0.02					
	1.374	0.1962	— 1.0; + 2.5	0.07 + 0.76	+ 0.75 ± 0.03	3.21	16.4	16.4	
				0.12 0.69					
0.13 0.75									
— 1.5									
—	0.1742	0.0; + 6.6 ³⁾	1.15	1.73 ± 0.02	2.85	16.4 ²⁾	16.4 ²⁾		
			1.68						
—	0.125	— 0.10; + 4.29 ³⁾	1.73 ± 0.02	—	2.22	17.8 ⁴⁾	17.8 ⁴⁾		
			—						
0.675	0.0957	0.0; + 4.6	0.11 2.40	2.40 ± 0.01	1.56	16.3	16.3		
			0.06 2.41						
			0.09 2.38						
			0.06 2.39						
—	0.0871	0.0; + 5.5 ³⁾	2.52	2.77 ± 0.04	1.48	17.0 ²⁾	17.0 ²⁾		
			2.80						
—	0.063	— 0.10; + 4.29 ³⁾	2.77 ± 0.04	—	1.18	18.9 ⁴⁾	18.9 ⁴⁾		
			—						
0.327	0.0461	0.0; + 6.4	0.12 3.19	3.21 ± 0.03	0.75	16.3	16.3		
			0.10 3.19						
			0.12 3.25						
			0.11 3.23						
5. K_2SO_4 Экв. вѣсъ = = 87.13	—	0.8523	— 12.2; 0.0 ¹⁾	— 7.95	—	— 7.95	12.37	14.5 ²⁾	
			— 12.0; 0.0 ¹⁾						— 8.65
			— 10.4; 0.0 ¹⁾						— 8.45
			— 10.8; 0.0 ¹⁾						— 8.43
	—	0.4260	— 3.3; + 1.8 ³⁾	— 8.37 ± 0.21	— 2.14	6.28	14.8 ²⁾	14.8 ²⁾	
				— 5.4; + 1.9 ³⁾					— 2.42
	—	0.2839	— 2.5; + 3.0 ³⁾	— 2.28 ± 0.14	— 0.09	4.11	14.5 ²⁾	14.5 ²⁾	
				— 3.1; + 2.8 ³⁾					— 0.13
	1.811	0.2117	— 1.0; + 2.8	0.09 0.94	0.92 ± 0.01	3.04	14.4	14.4	
				0.09 0.93					
0.11 0.94									
0.05 0.90									
1.449	0.1700	— 0.9; + 4.1	0.14 1.47	—	—	—	—		
			0.12 1.50						

¹⁾ Температурныя границы, въ которыхъ произведены отсчеты дилатометровъ; ²⁾ опредѣленія Дебра, л. с.; ³⁾ опредѣленія Козаржевскаго, см. § 5; ⁴⁾ перечисленные мною данныя Козаржевскаго, см. § 5.

Растворь.	p	n	θ_1°	θ_2°	f	t_m	$t'_m - t_m$	A	
5. K_2SO_4 Экв. вѣсъ = 87.13	1.449	0.1700	-0.7; +4.0 -0.6; +3.6 -0.7; +3.6 -0.6; +3.7	0.10 0.08 0.13 0.07	1.48 1.47 1.44 1.46	1.47 ± 0.01	2.49	14.7	
	—	0.1420	0.0; +6.6 ¹⁾	—	—	1.91	2.09	14.7 ²⁾	
	0.710	0.0821	0.0; +5.6 0.0; +5.6 +0.2; +5.2 +0.3; +5.2	0.09 0.09 0.08 0.06	2.69 2.76 2.74 2.81	2.76 ± 0.04	1.20	14.6	
	—	0.0710	0.0; +5.5 ²⁾	—	—	2.92	1.08	14.9 ²⁾	
	0.342	0.0393	+0.1; +6.5 0.0; +6.8 +0.1; +6.8 +0.1; +6.7	0.12 0.08 0.09 0.15	3.40 3.36 3.42 3.45	3.40 ± 0.03	0.56	14.3	
	0.165	0.0189	0.0; +7.4 0.0; +7.2	0.12 0.09	3.70 3.68	3.69 ± 0.01	0.27	14.3	
	6. $CuSO_4$ Экв. вѣсъ = 79.82	—	0.894	—	—	—	-6	10	11 ²⁾
		—	0.466	—	—	—	-0.62	4.62	9.9 ²⁾
		—	0.417	—	—	—	-0.14	4.19	10.0 ²⁾
		1.915	0.2447	-1.6; +4.2 -1.8; +4.2 -1.8; +4.2 -1.6; +4.2	0.11 0.16 0.10 0.19	1.11 1.11 1.08 1.14	+1.11 ± 0.02	2.85	11.6
1.878		0.2399	-0.6; +3.5 -0.9; +3.5 -0.6; +3.0	0.25 0.22 0.14	1.14 1.16 1.19	1.16 ± 0.02	2.80	11.7	
1.214		0.1540	+0.2; +4.3 0.0; +4.2 +0.2; +3.8	0.12 0.09 0.13	2.13 2.13 2.10	2.12 ± 0.01	1.84	12.0	
0.753		0.0951	+0.1; +5.6 0.0; +5.6 +0.1; +5.5	0.10 0.16 0.15	2.85 2.81 2.83	2.83 ± 0.01	1.13	11.9	
0.672		0.0848	0.0; +6.0 0.0; +5.9 +0.1; +5.9 +0.1; +6.0	0.14 0.11 0.16 0.04	2.98 2.97 2.91 2.93	2.95 ± 0.02	1.01	11.9	
0.389		0.0489	0.0; +6.6 +0.1; +6.6 +0.1; +6.8 0.0; +6.7	0.05 0.12 0.11 0.05	3.38 3.37 3.36 3.37	3.37 ± 0.01	0.59	12.1	

¹⁾ Температурныя границы, въ которыхъ произведены отсчеты дилатометровъ; ²⁾ опредѣленія Дебрэ, 1. с.; ³⁾ опредѣленіе Луссаны, Nuov. Cim. (4) 2, 233 (1895).

Растворь.	p	n	θ_1°	θ_2°	f	t_m	$t'_m - t_m$	A		
7. Rb_2SO_4 Экв. вѣсъ = 133.48	2.418	0.1856	-1.0; +3.0 -1.0; +3.0 -1.0; +3.2 -1.0; +3.2	0.05 0.09 0.05 0.03	1.24 1.24 1.24 1.24	1.24 ± 0.00	2.72	14.7		
	1.200	0.0910	0.0; +5.2 0.0; +5.2 0.0; +5.3 0.0; +5.3	0.12 0.16 0.14 0.16	2.64 2.65 2.66 2.65	2.65 ± 0.01	1.34	14.4		
	0.591	0.0446	0.0; +6.6 0.0; +6.6 0.0; +6.7 0.0; +6.7	0.08 0.17 0.14 0.07	3.32 3.31 3.36 3.35	3.33 ± 0.02	0.63	14.2		
	8. Cs_2SO_4 Экв. вѣсъ = 180.84	1.704	0.0959	0.0; +5.2 +0.1; +5.4 0.0; +5.1 0.0; +5.1	0.10 0.07 0.06 0.06	2.50 2.51 2.52 2.54	2.53 ± 0.02	1.43	14.9	
		0.833	0.0465	0.0; +6.6 0.0; +6.5 0.0; +6.6 0.0; +6.6	0.14 0.14 0.11 0.04	3.30 3.29 3.27 3.26	3.27 ± 0.01	0.69	14.8	
	9. $BeSO_4$ Экв. вѣсъ = 52.6	0.416	0.0231	0.0; +7.1 0.0; +7.1 0.0; +7.3 0.0; +7.3	0.10 0.07 0.17 0.09	3.66 3.61 3.59 3.61	3.62 ± 0.02	0.34	14.7	
		9. $BeSO_4$ Экв. вѣсъ = 52.6	1.414	0.2727	-1.0; +5.1 -1.0; +5.2 -1.0; +5.3 -1.0; +5.3 -1.0; +5.3 -1.0; +5.3 -1.0; +5.3	0.12 0.15 0.25 0.21 0.15 0.16 0.12 0.18	2.24 2.20 2.18 2.22 2.18 2.16 2.18 2.16	2.19 ± 0.02	1.77	6.6
			0.680	0.1302	0.0; +6.1 0.0; +6.1 0.0; +6.3 0.0; +6.3	0.19 0.18 0.12 0.16	3.13 3.13 3.10 3.10	3.11 ± 0.02	0.85	6.5
			0.321	0.0631	0.0; +7.2 0.0; +7.2 0.0; +7.2 0.0; +7.2	0.05 0.12 0.09 0.16	3.55 3.54 3.53 3.51	3.54 ± 0.01	0.42	6.7
			10. $MgSO_4$ Экв. вѣсъ = 60.19	—	0.320	—	—	0.13	—	3.87

¹⁾ Опредѣленіе Де-Ланнуа, ZS. physik. Ch. 18, 143 (1895).

Растворъ.	p	n	ϑ_1°	ϑ_2°	f	t_m	$t'_m - t_m$	A	
10. $MgSO_4$ Экв. вѣсъ= =60.19	1.860	0.3149	-1.0; +3.2	+3.2	.008	1.05	1.01 ± 0.02	2.95	9.4
			-1.0; +3.2	+3.2	.007	1.03			
			-1.0; +3.1	+3.1	.009	1.01			
			-1.0; +3.0	+3.0	.005	0.98			
	1.745	0.2949	-0.7; +3.0	+3.0	.022	1.10	1.15 ± 0.03	2.81	9.5
			-0.7; +3.0	+3.0	.022	1.12			
			-0.7; +3.0	+3.0	.008	1.19			
			-0.7; +3.0	+3.0	.013	1.15			
	1.342	0.2259	-0.6; +4.0	+4.0	.008	1.84	1.83 ± 0.01	2.13	9.4
			-0.6; +4.0	+4.0	.010	1.83			
			-0.6; +4.1	+4.1	.003	1.82			
			-0.6; +4.1	+4.1	.004	1.83			
0.934	0.1566	-0.4; +5.4	+5.4	.011	2.47	2.47 ± 0.02	1.49	9.5	
		-0.5; +5.4	+5.4	.008	2.46				
		0.0; +5.0	+5.0	.030	2.50				
		0.0; +5.1	+5.1	.029	2.51				
0.451	0.0749	0.0; +6.5	+6.5	.027	3.23	3.20 ± 0.02	0.76	10.1	
		+0.1; +6.4	+6.4	.022	3.18				
0.227	0.0379	0.0; +7.1	+7.1	.014	3.63	3.62 ± 0.01	0.34	9.0	
		0.0; +7.1	+7.1	.008	3.61				
		0.0; +7.1	+7.1	.011	3.63				
		0.0; +7.2	+7.2	.012	3.62				
11. $CaSO_4$ Экв. вѣсъ= =68.08	0.184	0.0271	0.0; +7.2	+7.2	.009	3.64	3.63 ± 0.01	0.33	12.2
			0.0; +7.2	+7.2	.011	3.65			
			0.0; +7.4	+7.4	.011	3.62			
			0.0; +7.4	+7.4	.009	3.62			
12. $ZnSO_4$ Экв. вѣсъ= =80.72	2.383	0.3025	-2.5; +3.9	+3.9	.010	0.70	0.68 ± 0.03	3.28	10.9
			-3.0; +4.2	+4.2	.024	0.64			
			-2.9; +4.0	+4.0	.019	0.64			
			-2.8; +4.2	+4.2	.004	0.69			
2.095	0.2651	-1.0; +3.5	+3.5	.007	1.16	1.14 ± 0.02	2.82	10.7	
		-1.0; +3.4	+3.4	.007	1.16				
		-1.0; +3.3	+3.3	.003	1.13				
		-1.0; +3.4	+3.4	.003	1.13				
1.511	0.1901	-0.9; +4.7	+4.7	.006	1.94	1.89 ± 0.03	2.07	10.9	
		-0.8; +4.7	+4.7	.011	1.84				
		-0.8; +4.4	+4.4	.008	1.90				
		-0.9; +4.4	+4.4	.021	1.86				
0.807	0.1008	0.0; +5.0	+5.0	.007	2.88	2.89 ± 0.01	1.07	10.6	
		0.0; +5.6	+5.6	.008	2.90				
0.431	0.0536	0.0; +6.6	+6.6	.013	3.34	3.33 ± 0.01	0.63	11.7	
		0.0; +6.6	+6.6	.006	3.32				
		0.0; +6.6	+6.6	.018	3.34				
		0.0; +6.5	+6.5	.005	3.31				

Растворъ.	p	n	ϑ_1°	ϑ_2°	f	t_m	$t'_m - t_m$	A	
12. $ZnSO_4$ Экв. вѣсъ= =80.72	0.205	0.0254	0.0; +7.4	+7.4	.014	3.65	3.66 ± 0.02	0.30	11.8
			-0.1; +7.4	+7.4	.010	3.63			
			+0.2; +6.6	+6.6	.006	3.70			
			+0.4; +6.6	+6.6	.008	3.67			
13. $CdSO_4$ Экв. вѣсъ= =104.23	2.562	0.2523	-0.9; +3.7	+3.7	.020	1.44	1.41 ± 0.03	2.55	10.2
			-0.9; +4.0	+4.0	.018	1.38			
			-1.3; +3.7	+3.7	.018	1.44			
			-1.3; +4.0	+4.0	.011	1.47			
	1.243	0.1208	-0.9; +3.8	+3.8	.015	1.38	2.72 ± 0.01	1.24	10.3
			-0.6; +4.1	+4.1	.021	1.39			
			0.0; +5.4	+5.4	.017	2.73			
			0.0; +5.4	+5.4	.009	2.71			
0.605	0.0584	0.0; +5.5	+5.5	.014	2.73	3.37 ± 0.00	0.59	10.2	
		0.0; +5.5	+5.5	.008	2.72				
		0.0; +6.7	+6.7	.009	3.37				
		0.0; +6.7	+6.7	.113	3.37				
14. $Al_2(SO_4)_3$ Экв. вѣсъ= =57.1	1.899	0.3392	-1.0; +2.9	+2.9	.012	1.01	1.03 ± 0.01	2.93	8.6
			-1.0; +2.9	+2.9	.008	1.04			
			-1.0; +2.9	+2.9	.008	1.03			
			-1.0; +2.9	+2.9	.024	1.01			
0.859	0.1518	+0.1; +5.0	+5.0	.026	2.68	2.66 ± 0.02	1.30	8.6	
		0.0; +5.0	+5.0	.025	2.70				
		+0.2; +5.3	+5.3	.010	2.67				
		0.0; +5.5	+5.5	.012	2.63				
0.418	0.0735	-0.1; +5.4	+5.4	.029	2.68	3.34 ± 0.01	0.62	8.4	
		0.0; +5.4	+5.4	.010	2.63				
		0.0; +6.6	+6.6	.008	3.36				
		0.0; +6.6	+6.6	.003	3.33				
0.205	0.0360	0.0; +6.7	+6.7	.012	3.34	3.65 ± 0.01	0.31	8.6	
		0.0; +6.7	+6.7	.014	3.33				
		0.0; +7.3	+7.3	.012	3.68				
		0.0; +7.3	+7.3	.014	3.63				
15. $MnSO_4$ Экв. вѣсъ= =75.50	1.896	0.2557	0.0; +7.4	+7.4	.018	3.65	1.43 ± 0.01	2.53	9.9
			0.0; +7.4	+7.4	.012	3.65			
			-0.7; +3.5	+3.5	.013	1.44			
			-0.6; +3.5	+3.5	.010	1.44			
0.921	0.1231	-0.7; +3.6	+3.6	.007	1.43	2.70 ± 0.02	1.26	10.2	
		-0.6; +3.6	+3.6	.004	1.42				
		0.0; +5.4	+5.4	.007	2.72				
		0.0; +5.4	+5.4	.009	2.72				
			0.0; +5.5	+5.5	.007	2.69			
			0.0; +5.5	+5.5	.008	2.68			
			0.0; +5.5	+5.5	.008	2.68			
			0.0; +5.5	+5.5	.008	2.68			

Растворь.	p	n	θ_1°	θ_2°	f	t_m	$t'_m - t_m$	A
15. $MnSO_4$ Экв. вѣсъ = =75.50	0.453	0.0603	0.0; +6.7	.008	3.33	} 3.32 ± 0.01	0.64	10.6
			0.0; +6.7	.016	3.31			
			0.0; +6.6	.014	3.33			
			0.0; +6.6	.014	3.30			
16. $CoSO_4$ Экв. вѣсъ = =77.52	1.824	0.2397	0.0; +3.0	.004	1.45	} 1.43 ± 0.02	2.53	10.6
			-0.1; +3.0	.008	1.44			
			0.0; +3.0	.006	1.42			
			-0.1; +3.0	.012	1.41			
	1.536	0.2012	-0.2; +3.9	.011	1.78	} 1.78 ± 0.00	2.18	10.8
			-0.2; +3.9	.011	1.77			
			-0.2; +4.0	.016	1.78			
			-0.2; +4.0	.016	1.78			
	0.735	0.0955	0.0; +6.0	.008	2.95	} 2.95 ± 0.01	1.01	10.6
			0.0; +6.0	.007	2.96			
			0.0; +6.0	.018	2.95			
			0.0; +6.0	.021	2.93			
0.366	0.0474	0.0; +7.0	.013	3.48	} 3.47 ± 0.01	0.49	10.3	
		0.0; +7.0	.022	3.46				
		0.0; +7.0	.020	3.47				
		0.0; +7.0	.023	3.46				
0.181	0.0234	0.0; +7.5	.019	3.73	} 3.73 ± 0.02	0.23	9.8	
		0.0; +7.5	.020	3.76				
		0.0; +7.6	.023	3.73				
		0.0; +7.6	.024	3.70				
17. $NiSO_4$ Экв. вѣсъ = =77.37	1.667	0.2191	-0.6; +3.9	.003	1.65	} 1.63 ± 0.02	2.33	10.6
			-0.6; +3.9	.025	1.60			
			-0.4; +3.6	.003	1.62			
			-0.8; +3.9	.022	1.60			
			-0.7; +3.9	.017	1.62			
	-0.7; +3.9	.006	1.64					
	0.806	0.1051	0.0; +5.5	.008	2.83	} 2.85 ± 0.02	1.11	10.6
			0.0; +5.5	.004	2.85			
			0.0; +5.6	.009	2.89			
			0.0; +5.6	.011	2.87			
0.391	0.0507	0.0; +6.7	.007	3.45	} 3.45 ± 0.02	0.51	10.1	
		0.0; +6.7	.009	3.47				
		0.0; +6.8	.011	3.44				
		0.0; +6.8	.012	3.43				
0.189	0.0245	0.0; +7.1	.014	3.76	} 3.71 ± 0.04	0.25	10.2	
		-0.2; +7.1	.014	3.68				
		0.0; +7.5	.017	3.73				
		0.0; +7.5	.014	3.66				
18. HNO_3 Экв. вѣсъ = =63.02	1.687	0.2723	-1.3; +2.5	.017	0.62	} 0.65 ± 0.02	3.31	12.3
			-1.4; +2.6	.016	0.63			
			-1.4; +2.6	.003	0.66			
			-1.3; +2.7	.006	0.67			

Растворь.	p	n	θ_1°	θ_2°	f	t_m	$t'_m - t_m$	A
18. HNO_3 Экв. вѣсъ = =63.02	—	0.251	+0.09; +4.36 ¹⁾	—	1.06	} 0.98 ± 0.04	2.94	11.8 ²⁾
			—	—	0.98 ± 0.04			
	1.134	0.1820	-0.6; +4.1	.010	1.78	} 1.78 ± 0.01	2.18	12.0
			-0.6; +4.1	.017	1.78			
			-0.6; +4.0	.005	1.76			
			-0.7; +4.0	.007	1.79			
			-0.7; +4.1	.008	1.80			
			-0.7; +4.2	.012	1.78			
	—	0.125	+0.09; +4.36 ¹⁾	—	2.57	} 2.48 ± 0.16	1.43	11.4 ²⁾
			—	—	2.48 ± 0.16			
	0.545	0.0870	0.0; +5.6	.005	2.95	} 2.95 ± 0.01	1.01	11.6
			0.0; +5.8	.006	2.94			
—	0.063	+0.09; +4.36 ¹⁾	—	3.28	} 3.15 ± 0.06	0.72	11.5 ²⁾	
		—	—	3.15 ± 0.06				0.80
19. $LiNO_3$ Экв. вѣсъ = =69.01	1.651	0.2433	-0.8; +2.6	.018	0.95	} 0.95 ± 0.01	3.01	12.4
			-0.8; +2.6	.018	0.94			
			-0.8; +2.6	.006	0.96			
			-0.8; +2.7	.015	0.95			
			-0.8; +2.6	.016	0.93			
	-0.8; +2.5	.004	0.96					
	-0.8; +2.8	.010	0.92					
	0.812	0.1187	0.0; +5.0	.007	2.54	} 2.52 ± 0.01	1.44	12.1
			0.0; +5.0	.003	2.51			
			0.0; +5.0	.005	2.54			
0.0; +5.1			.007	2.52				
0.0; +5.0			.009	2.54				
0.0; +5.0	.002	2.52						
0.399	0.0581	0.0; +6.4	.004	3.26	} 3.25 ± 0.01	0.71	12.2	
		+0.1; +6.4	.003	3.24				
		—	—	0.58				
		—	—	—				
20. NH_4NO_3 Экв. вѣсъ = =80.05	2.019	—	-1.1; +2.4	.004	0.55	} 0.56 ± 0.01	3.40	13.2
			-1.1; +2.3	.006	0.55			
			-1.1; +2.1	.006	0.57			
	2.016	0.2573	-1.1; +2.3	.003	0.56	} 0.56 ± 0.01	3.40	13.2
			-1.1; +2.1	.014	0.55			
			-1.0; +2.3	.005	0.57			
			-1.0; +2.2	.007	0.56			
	-1.0; +2.3	.004	0.55					
	0.966	0.1215	0.0; +4.6	.004	2.35	} 2.36 ± 0.01	1.60	13.2
			0.0; +4.5	.007	2.38			
0.0; +4.6			.008	2.35				
0.0; +4.7			.005	2.36				

¹⁾ Температурные границы, въ которыхъ произведены отсчеты дилатометра; ²⁾ опредѣленія Козаржевскаго, см. выше, § 5; ³⁾ перечисленныя мною данныя Козаржевскаго, см. § 5. ⁴⁾ опредѣленіе Де-Ланнуа, l. c.

Растворъ.	p	n	ϑ_1°	ϑ_2°	f	t_m	$t'_m - t_m$	A			
20. NH_4NO_3 Экв. вѣсъ = = 80.05	0.459		0.0; + 6.3		.006 3.20	3.19 ± 0.01	0.77	13.4			
	0.457		0.0; + 6.3		.003 3.18						
	0.458	0.0575	0.0; + 6.1		.005 3.22						
			0.0; + 6.4		.005 3.19						
21. NaNO_3 Экв. вѣсъ = = 85.01	1.302	0.1551	- 0.5; + 2.5		.006 1.02	1.01 ± 0.02	2.95	19.0			
			- 0.6; + 2.5		.008 0.99						
			- 0.7; + 2.5		.009 1.02						
			- 0.5; + 2.6		.012 1.03						
			- 0.6; + 2.6		.004 1.00						
			- 0.7; + 2.6		.020 1.04						
			- 0.5; + 2.5		.010 1.02						
			- 0.6; + 2.5		.003 0.99						
			- 0.7; + 2.5		.012 1.02						
		0.1278							1.86	2.29	17.9 ¹⁾
	0.628	0.0743		0.0; + 5.0	.009 2.54				2.55 ± 0.01	1.41	19.0
				0.0; + 5.0	.011 2.56						
				0.0; + 5.1	.012 2.53						
			0.0; + 5.1	.011 2.56							
	0.0637				3.00	1.15	18.1 ¹⁾				
0.291	0.0343		0.0; + 6.5	.017 3.32	3.30 ± 0.02	0.66	19.2				
			0.0; + 6.5	.008 3.28							
			0.0; + 6.6	.005 3.31							
	0.0320				3.66	0.49	15.3 ¹⁾				
	0.0164				3.94	0.21	13.1 ¹⁾				
22. KNO_3 Экв. вѣсъ = = 101.11	1.686	0.1696	- 0.5; + 2.5		.012 1.03	1.04 ± 0.01	2.92	17.2			
			- 0.6; + 2.5		.011 1.03						
			- 0.5; + 2.5		.006 1.04						
			- 0.6; + 2.6		.006 1.04						
		0.129				1.84	2.21	17.2 ²⁾			
		0.1280				2.06	2.09	16.3 ¹⁾			
	0.829	0.0827		0.0; + 5.1	.008 2.50	2.52 ± 0.01	1.44	17.4			
				0.0; + 5.1	.007 2.51						
				0.0; + 5.0	.009 2.52						
				0.0; + 5.0	.009 2.52						
				0.0; + 5.0	.006 2.52						
			0.0; + 5.0	.005 2.52							
	0.064				2.89	1.16	18.1 ²⁾				
	0.0633				3.08	1.07	16.9 ¹⁾				
0.406	0.403		0.0; + 6.5	.014 3.25	3.26 ± 0.01	0.70	17.4				
			0.0; + 6.5	.010 3.27							
			0.0; + 6.5	.009 3.25							
			0.0; + 6.5	.010 3.27							
	0.0162				3.94	0.21	13.0 ¹⁾				

¹⁾ Определения Луссаны и Бодцолы, Atti Ist. Veneto, (7) 4, 791 (1893);
²⁾ определения Луссаны, I. с.

Растворъ:	p	n	ϑ_1°	ϑ_2°	f	t_m	$t'_m - t_m$	A	
23. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ Экв. вѣсъ = = 93.80.	2.365	0.2583	- 1.6; + 2.2		.021 0.29	0.29 ± 0.01	3.67	14.2	
			- 1.8; + 2.2		.019 0.28				
			- 1.7; + 2.2		.014 0.30				
			- 1.6; + 2.2		.017 0.29				
		1.696	0.1840	- 0.9; + 3.6		.011 1.34	1.33 ± 0.01	2.63	14.3
				- 1.0; + 3.7		.010 1.33			
				- 1.1; + 3.7		.006 1.32			
				- 1.1; + 3.9		.005 1.33			
		1.128	0.1217	0.0; + 4.4		.025 2.22	2.23 ± 0.01	1.73	14.2
				0.0; + 4.5		.013 2.22			
			0.0; + 4.5		.004 2.23				
			0.0; + 4.5		.015 2.24				
	0.551	0.0591	0.0; + 6.3		.014 3.13	3.11 ± 0.02	0.85	14.4	
			0.0; + 6.2		.003 3.10				
			0.0; + 6.2		.018 3.09				
	0.263	0.0282	0.0; + 7.0		.024 3.54	3.55 ± 0.01	0.41	14.5	
			0.0; + 7.2		.019 3.56				
24. RbNO_3 Экв. вѣсъ = = 147.46.	2.721	0.1898	- 1.0; + 2.4		.004 0.64	0.63 ± 0.01	3.33	17.6	
			- 1.0; + 2.4		.009 0.62				
			- 1.0; + 2.2		.005 0.64				
			- 1.0; + 2.2		.006 0.63				
			- 1.0; + 2.2		.002 0.64				
			- 1.0; + 2.2		.006 0.63				
		1.352	0.0929	0.0; + 4.6		.008 2.35	2.35 ± 0.01	1.61	17.3
				0.0; + 4.6		.005 2.36			
				0.0; + 4.6		.004 2.34			
				0.0; + 4.7		.004 2.35			
			0.0; + 4.6		.003 2.35				
			0.0; + 4.6		.004 2.36				
	0.650	0.0444	+ 0.1; + 6.1		.014 3.19	3.19 ± 0.01	0.77	17.4	
			0.0; + 6.2		.016 3.20				
			0.0; + 6.4		.010 3.18				
			0.0; + 6.3		.010 3.20				
25. CsNO_3 Экв. вѣсъ = = 194.82.	2.993	0.1584	- 0.8; + 3.2		.007 1.19	1.18 ± 0.01	2.78	17.6	
			- 0.8; + 3.2		.015 1.19				
			- 0.8; + 3.2		.010 1.18				
			- 0.7; + 3.0		.009 1.16				
	1.489	0.0776	- 0.0; + 5.1		.013 2.60	2.61 ± 0.01	1.35	17.4	
			- 0.0; + 5.2		.007 2.63				
			- 0.0; + 5.2		.006 2.60				

Растворь.	p	n	β_1°	β_2°	f	t_m	$t'_m - t_m$	A
25. CsNO ₃ Экв. вѣсъ = 194.82	0.796	0.0412	0.0; + 6.5	0.0; + 6.5	0.11 3.25)	3.25 ± 0.01	0.71	17.2
			0.0; + 6.5	0.0; + 6.5	0.14 3.24)			
			0.0; + 6.7	0.0; + 6.7	0.17 3.26)			
			0.0; + 6.6	0.0; + 6.6	0.21 3.26)			
	0.394	0.0204	0.0; + 7.3	0.0; + 7.3	0.18 3.62)	3.60 ± 0.02	0.36	17.7
			+ 1.0; + 6.3	+ 1.0; + 6.3	0.10 3.57)			
26. Be(NO ₃) ₂ Экв. вѣсъ = 66.6	2.022	0.3103	- 0.8; + 3.0	- 0.8; + 3.0	0.04 1.32)	1.32 ± 0.01	2.64	8.5
			- 0.6; + 3.0	- 0.6; + 3.0	0.07 1.34)			
			- 0.6; + 3.2	- 0.6; + 3.2	0.04 1.31)			
			- 0.6; + 3.2	- 0.6; + 3.2	0.06 1.32)			
	0.997	0.1482	0.0; + 5.3	0.0; + 5.3	0.09 2.69)	2.69 ± 0.01	1.27	8.6
			0.0; + 5.3	0.0; + 5.3	0.03 2.71)			
			0.0; + 5.4	0.0; + 5.4	0.05 2.67)			
			0.0; + 5.4	0.0; + 5.4	0.07 2.68)			
	0.484	0.0730	0.0; + 6.7	0.0; + 6.7	0.07 3.33)	3.33 ± 0.00	0.63	8.6
			0.0; + 6.7	0.0; + 6.7	0.09 3.33)			
			0.0; + 6.6	0.0; + 6.6	0.10 3.33)			
			0.0; + 6.7	0.0; + 6.7	0.07 3.33)			
27. Mg(NO ₃) ₂ Экв. вѣсъ = 74.17	1.741	0.2389	- 0.8; + 2.8	- 0.8; + 2.8	0.04 0.90)	0.90 ± 0.01	3.06	12.8
			- 0.8; + 2.8	- 0.8; + 2.8	0.04 0.89)			
			- 0.8; + 2.7	- 0.8; + 2.7	0.05 0.89)			
			- 0.8; + 2.6	- 0.8; + 2.6	0.12 0.92)			
			- 0.8; + 2.6	- 0.8; + 2.6	0.11 0.91)			
			- 0.8; + 2.6	- 0.8; + 2.6	0.11 0.91)			
			- 0.8; + 2.8	- 0.8; + 2.8	0.11 0.90)			
			- 0.8; + 2.8	- 0.8; + 2.8	0.11 0.90)			
			- 0.8; + 2.7	- 0.8; + 2.7	0.11 0.90)			
	0.847	0.1151	0.0; + 5.0	0.0; + 5.0	0.03 2.50)	2.50 ± 0.01	1.46	12.7
			0.0; + 5.0	0.0; + 5.0	0.05 2.50)			
			0.0; + 4.9	0.0; + 4.9	0.04 2.50)			
			0.0; + 4.9	0.0; + 4.9	0.08 2.52)			
	0.412	0.0558	0.0; + 6.4	0.0; + 6.4	0.03 3.25)	3.24 ± 0.01	0.72	12.9
			0.0; + 6.4	0.0; + 6.4	0.07 3.23)			
			0.0; + 6.4	0.0; + 6.4	0.01 3.24)			
			0.0; + 6.4	0.0; + 6.4	0.04 3.25)			
28. Ca(NO ₃) ₂ Экв. вѣсъ = 82.06	1.787	0.2217	- 1.1; + 2.6	- 1.1; + 2.6	0.03 0.70)	0.70 ± 0.01	3.26	14.7
			- 1.2; + 2.6	- 1.2; + 2.6	0.04 0.69)			
			- 1.1; + 2.5	- 1.1; + 2.5	0.05 0.70)			
			- 1.1; + 2.5	- 1.1; + 2.5	0.05 0.69)			

Растворь.	p	n	β_1	β_2	f	t_m	$t'_m - t_m$	A
28. Ca(NO ₃) ₂ Экв. вѣсъ = 82.06	0.678	0.1079	0.0; + 4.7	0.0; + 4.7	0.05 2.38)	2.38 ± 0.01	1.58	14.7
			0.0; + 4.7	0.0; + 4.7	0.09 2.37)			
			0.0; + 4.8	0.0; + 4.8	0.08 2.38)			
			0.0; + 4.7	0.0; + 4.7	0.07 2.37)			
	0.431	0.0527	0.0; + 6.3	0.0; + 6.3	0.06 3.18)	3.19 ± 0.02	0.77	14.6
			0.0; + 6.3	0.0; + 6.3	0.07 3.21)			
			0.0; + 6.4	0.0; + 6.4	0.06 3.18)			
			0.0; + 6.4	0.0; + 6.4	0.12 3.20)			
29. Zn(NO ₃) ₂ Экв. вѣсъ = 94.69	1.888	0.2024	- 0.7; + 3.0	- 0.7; + 3.0	0.07 1.17)	1.17 ± 0.01	2.79	13.8
			- 0.8; + 3.0	- 0.8; + 3.0	0.07 1.18)			
			- 0.8; + 3.1	- 0.8; + 3.1	0.06 1.17)			
			- 0.8; + 3.0	- 0.8; + 3.0	0.05 1.16)			
			- 0.8; + 3.1	- 0.8; + 3.1	0.11 1.18)			
	0.910	0.0970	+ 0.5; + 4.5	+ 0.5; + 4.5	0.03 2.62)	2.62 ± 0.00	1.34	13.8
			+ 0.5; + 4.5	+ 0.5; + 4.5	0.03 2.62)			
			+ 0.5; + 4.7	+ 0.5; + 4.7	0.06 2.62)			
			+ 0.5; + 4.7	+ 0.5; + 4.7	0.04 2.61)			
	0.451	0.0479	+ 0.5; + 6.1	+ 0.5; + 6.1	0.12 3.30)	3.31 ± 0.01	0.65	13.6
			+ 0.8; + 5.8	+ 0.8; + 5.8	0.06 3.30)			
			+ 0.7; + 5.8	+ 0.7; + 5.8	0.06 3.33)			
	0.203	0.0215	+ 1.0; + 6.2	+ 1.0; + 6.2	0.10 3.69)	3.67 ± 0.02	0.29	13.5
			+ 1.6; + 5.8	+ 1.6; + 5.8	0.07 3.66)			
30. Sr(NO ₃) ₂ Экв. вѣсъ = 105.82	—	0.2550	—	—	—	+ 0.20	3.95	15.5 ¹⁾
	1.793	0.1725	- 0.8; + 3.1	- 0.8; + 3.1	0.11 1.19)	1.18 ± 0.01	2.78	16.1
			- 0.8; + 3.1	- 0.8; + 3.1	0.09 1.16)			
			- 0.7; + 3.1	- 0.7; + 3.1	0.07 1.18)			
			- 0.8; + 3.0	- 0.8; + 3.0	0.07 1.18)			
			- 0.7; + 3.0	- 0.7; + 3.0	0.07 1.16)			
			- 0.7; + 3.0	- 0.7; + 3.0	0.03 1.18)			
	0.882	0.0841	0.0; + 5.1	0.0; + 5.1	0.09 2.62)	2.62 ± 0.01	1.36	16.2
			0.0; + 5.2	0.0; + 5.2	0.06 2.61)			
			0.0; + 5.2	0.0; + 5.2	0.11 2.63)			
	—	0.0639	—	—	—	3.22	0.93	14.6 ¹⁾
	0.422	0.0405	0.0; + 6.6	0.0; + 6.6	0.07 3.33)	3.33 ± 0.01	0.63	15.6
			0.0; + 6.5	0.0; + 6.5	0.18 3.33)			
			0.0; + 6.6	0.0; + 6.6	0.17 3.32)			
			0.0; + 6.5	0.0; + 6.5	0.11 3.32)			
	—	0.0319	—	—	—	3.67	0.48	15.0 ¹⁾

¹⁾ Определения Лусанны и Боццолы, 1. с.

Растворь.	p	n	ϑ_1	ϑ_2	f	t_m	$t'_m - t_m$	A	
31. Cd(NO ₃) ₂ Экв. вѣсъ = = 118.21	2.606	0.2264	-0.7; +2.9	.009	1.04	1.07 ± 0.01	2.89	12.8	
			-0.7; +2.9	.007	1.05				
			-0.7; +2.8	.001	1.08				
			-0.7; +2.8	.008	1.07				
	1.264	0.1082	0.0; +5.0	.003	2.58	2.58 ± 0.01	1.38	12.8	
			0.0; +5.0	.004	2.59				
			0.0; +5.2	.003	2.57				
			0.0; +5.2	.003	2.58				
	0.608	0.0517	0.0; +6.6	.012	3.32	3.32 ± 0.01	0.64	12.4	
			0.0; +6.6	.009	3.33				
			0.0; +6.7	.017	3.29				
			0.0; +6.7	.012	3.31				
0.303	0.0256	0.0; +7.2	.008	3.64	3.63 ± 0.01	0.33	12.9		
		0.0; +7.2	.011	3.62					
		-0.1; +7.3	.003	3.61					
		0.0; +7.3	.007	3.62					
32. Ba(NO ₃) ₂ Экв. вѣсъ = = 130.70	—	0.2553	—	—	0.52	3.63	14.2 ¹⁾		
			2.440	0.1913	-0.7; +2.5	.005	0.95	0.95 ± 0.01	3.01
	-0.7; +2.4	.019			0.92				
	-0.7; +2.5	.010			0.95				
	-0.7; +2.3	.006			0.95				
	—	—	—	-0.7; +2.5	.004	0.95	0.94	—	—
				-0.6; +2.6	.008	0.94			
				-0.7; +2.6	.009	0.94			
				-0.7; +2.6	.009	0.94			
	2.396	0.1878	-1.5; +3.5	.010	1.04	1.04 ± 0.01	2.92	15.6	
			-1.5; +3.5	.023	1.06				
			-1.5; +3.5	.009	1.03				
-1.5; +3.6			.018	1.05					
1.165	0.0902	0.0; +5.0	.015	2.48	2.47 ± 0.01	1.49	16.5		
		0.0; +5.0	.011	2.48					
		0.0; +5.0	.016	2.46					
		0.0; +4.9	.007	2.47					
1.130	0.0874	0.0; +5.0	.007	2.51	2.52 ± 0.01	1.44	16.5		
		0.0; +5.0	.013	2.53					
		0.0; +5.0	.007	2.51					
		0.0; +5.0	.014	2.52					
—	0.0643	—	—	3.34	0.81	12.6 ¹⁾			
		0.567	0.0437	0.0; +6.5	.015	3.19	3.20 ± 0.01	0.76	17.4
0.0; +6.4	.003			3.19					
0.0; +6.4	.014			3.21					
0.0; +6.4	.007			3.21					
—	0.0320	—	—	3.68	0.47	14.7 ¹⁾			

Растворь.	p	n	ϑ_1	ϑ_2	f	t_m	$t'_m - t_m$	A
33. Al(NO ₃) ₃ Экв. вѣсъ = = 71.0	1.940	0.2791	-0.7; +2.3	.004	0.73	0.73 ± 0.01	3.23	11.6
			-0.8; +2.2	.003	0.72			
			-0.8; +2.3	.004	0.74			
			-0.7; +2.2	.007	0.73			
	0.977	0.1392	0.0; +4.6	.004	2.38	2.37 ± 0.01	1.59	11.4
			0.0; +4.6	.005	2.37			
			0.0; +4.8	.004	2.37			
			0.0; +4.8	.007	2.36			
	0.551	0.0781	0.0; +6.2	.005	3.08	3.06 ± 0.01	0.90	11.5
			0.0; +6.1	.004	3.06			
			+0.5; +5.6	.003	3.07			
			+0.4; +5.6	.004	3.05			
34. Mn(NO ₃) ₂ Экв. вѣсъ = = 89.48	2.073	—	-1.0; +2.6	.015	0.83	0.81 ± 0.01	3.15	13.3
			-1.0; +2.6	.011	0.80			
	2.065	—	-1.0; +2.5	.008	0.82	0.81	—	—
			-0.9; +2.5	.006	0.81			
	2.069	0.2361	0.0; +5.0	.005	2.44	2.44 ± 0.00	1.52	13.2
			0.0; +5.0	.009	2.44			
			0.0; +4.9	.005	2.44			
			0.0; +4.9	.003	2.44			
	0.494	0.0554	0.0; +6.4	.010	3.20	3.23 ± 0.01	0.73	13.2
			0.0; +6.4	.009	3.22			
			0.0; +6.4	.013	3.23			
			0.0; +6.4	.013	3.24			
—	—	—	0.0; +6.3	.008	3.24	3.24	—	—
			0.0; +6.5	.015	3.24			
			0.0; +6.5	.015	3.24			
			0.0; +6.5	.015	3.24			
35. Co(NO ₃) ₂ Экв. вѣсъ = = 91.50	1.847	0.2056	-0.5; +2.5	.009	1.14	1.13 ± 0.01	2.83	13.8
			-0.5; +2.7	.007	1.12			
			-0.6; +2.8	.003	1.14			
			-0.5; +2.8	.004	1.12			
	1.528	0.1697	-0.6; +4.5	.005	1.64	1.64 ± 0.01	2.32	13.7
			-0.9; +4.3	.011	1.66			
			-0.3; +3.5	.007	1.63			
			-0.3; +3.6	.004	1.64			
	0.767	0.0844	0.0; +5.6	.012	2.79	2.79 ± 0.01	1.17	13.9
			0.0; +5.6	.017	2.80			
			0.0; +5.5	.011	2.78			
			0.0; +5.5	.011	2.78			
0.377	0.0414	0.0; +6.9	.006	3.41	3.40 ± 0.00	0.56	13.5	
		0.0; +6.8	.008	3.40				
		+1.0; +5.7	.004	3.40				
		+1.0; +5.8	.006	3.40				
0.185	0.0202	+1.0; +6.4	.016	3.68	3.70 ± 0.02	0.26	12.9	
		+1.0; +6.4	.012	3.72				

¹⁾ Определенія Луссаны и Боццолы, l. c.

Растворь.	p	n	θ_1^0 θ_2^0	f	t_m	$t'_m - t_m$	A			
36. Ni(NO ₃) ₂ Экв. вѣсъ = = 91.35	1.593	0.1772	-0.5; +3.2	0.19	1.50	2.47±0.03	2.49	14.1		
			-0.5; +3.3	0.12	1.50					
			-0.5; +3.5	0.10	1.45					
			-0.5; +3.4	0.07	1.44					
			-0.3; +3.6	0.06	1.53					
1.556	0.1730	-0.4; +3.6	0.06	1.53	1.54±0.01	2.42	14.0			
		-0.5; +3.6	0.11	1.55						
		0.0; +5.4	0.04	2.81						
0.758	0.0836	+0.1; +5.5	0.08	2.81	2.81±0.00	1.15	13.8			
		0.0; +5.6	0.05	2.80						
		0.0; +5.6	0.08	2.81						
0.370	0.0407	0.0; +6.7	0.06	3.40	3.39±0.01	0.57	14.0			
		0.0; +6.7	0.12	3.38						
		0.0; +6.8	0.08	3.38						
		0.0; +6.8	0.12	3.37						
0.182	0.0199	+0.4; -7.0	0.12	3.69	3.68±0.01	0.28	14.1			
		+0.4; -7.0	0.14	3.67						
		+0.4; -7.0	0.07	3.69						
		+0.4; -7.0	0.10	3.68						
37. HCl Экв. вѣсъ = = 36.47	—	—	-18.83; +16.75 ¹⁾	—	-26.25	30.25	10.1 ²⁾			
			-7.21; +30.0 ³⁾	—	-26.17±0.44	30.2	10.1 ³⁾			
			-9.39; +27.0 ⁴⁾	—	-14.45	18.45	9.2 ²⁾			
			-3.58; +30.35 ⁵⁾	—	-14.36	18.4	9.2 ³⁾			
			—	—	-10.64	14.64	8.6 ²⁾			
			—	—	-10.71	14.7	8.6 ³⁾			
			—	—	-2.16	6.16	6.6 ²⁾			
			—	—	-2.15±0.47	6.15	6.5 ³⁾			
			1.688	0.4709	-1.5; -3.5	0.10	1.06	1.04±0.03	2.92	6.2
					-1.5; -3.5	0.10	1.07			
-1.6; -3.5	0.06	1.07								
-1.4; -3.6	0.10	0.98								
-1.5; -3.5	0.11	1.01								
-1.5; -3.6	0.25	1.01								
—	0.417	-2.8; +30.37 ¹⁾	—	1.19	2.81	6.9 ²⁾				
		—	—	1.29±0.56	2.71	6.6 ³⁾				
		0.0; +4.61 ¹⁾	—	2.40	1.60	6.4 ⁴⁾				
0.798	0.2206	0.0; +5.3	0.12	2.71	2.70±0.02	1.26	5.7			
		0.0; +5.4	0.14	2.72						
		0.0; +5.3	0.10	2.68						
		0.0; +4.9	0.14	2.69						
		0.0; +4.9	0.14	2.69						

¹⁾ Температурныя границы, въ которыхъ произведены отсчеты дилатометра; ²⁾ опредѣленія Черная, Ж. Р. Х. О. 40, 519 (1908); ³⁾ перечисленные мною данныя Черная, см. выше § 10 и 16; ⁴⁾ опредѣленія Козаржевскаго и ⁵⁾ перечисленные мною его данныя, см. § 5 и § 16.

Растворь.	p	n	θ_1^0 θ_2^0	f	t_m	$t'_m - t_m$	A			
37. HCl Экв. вѣсъ = = 36.47	—	0.125	0.0; +4.61 ¹⁾	—	2.90	1.10	8.8 ²⁾			
			—	—	2.93±0.22	1.02	8.2 ³⁾			
			0.377	0.1038	0.0; +6.8	0.12	3.38	3.37±0.03	0.59	5.7
					0.0; +6.8	0.06	3.35			
					0.0; +6.5	0.26	3.42			
—	0.063	-0.03; +4.63 ¹⁾	—	3.46	0.54	8.6 ²⁾				
			—	3.79±0.12	0.16	3.2 ³⁾				
38. CuCl ₂ Экв. вѣсъ = = 67.25	2.146 2.152 1.029 1.035	0.3266	-1.0; +3.0	0.05	1.08	1.06±0.01	2.90	8.9		
			-1.0; +3.1	0.08	1.08					
			-1.0; +3.2	0.08	1.06					
			-0.9; +3.1	0.03	1.05					
—	—	0.1551	0.0; +5.1	0.05	2.62	2.63±0.02	1.33	8.6		
			0.0; +5.2	0.06	2.61					
			0.0; +5.4	0.03	2.65					
			0.0; +5.3	0.08	2.64					
39. CsCl Экв. вѣсъ = = 168.27	4.044	0.2504	-0.7; +2.7	0.06	0.99	0.98±0.02	2.98	11.9		
			-0.7; +2.7	0.07	0.96					
			-0.7; +2.8	0.12	1.01					
			-0.8; +2.7	0.05	0.98					
			0.0; +4.9	0.05	2.55					
—	—	0.1213	0.0; +4.9	0.07	2.56	2.54±0.01	1.42	11.7		
			0.0; +5.0	0.11	2.53					
			0.0; +5.0	0.08	2.53					
			0.0; +5.1	0.08	2.52					
			0.0; +5.0	0.12	2.53					
40. MgCl ₂ Экв. вѣсъ = = 47.62	2.330	0.5010	-1.2; +2.4	0.02	0.58	0.58±0.00	3.38	6.8		
			-1.3; +2.4	0.06	0.59					
			-1.2; +2.3	0.09	0.58					
			-1.2; +2.4	0.02	0.58					
			0.0; +5.0	0.05	2.39					
—	—	0.2336	0.0; +4.9	0.08	2.38	2.39±0.00	1.57	6.7		
			0.0; +4.8	0.07	2.39					
			0.0; +4.8	0.03	2.39					
			0.0; +5.0	0.05	2.39					
			0.0; +5.0	0.06	2.53					
41. ZnCl ₂ Экв. вѣсъ = = 68.15	2.488 2.483 1.207 1.204	0.3741	-0.8; +2.1	0.06	0.78	0.78±0.00	3.18	8.5		
			-1.0; +2.6	0.03	0.78					
			-1.0; +2.6	0.05	0.78					
			0.0; +5.1	0.03	2.56					
			0.0; +5.1	0.05	2.57					
—	—	0.1792	0.0; +4.9	0.08	2.53	2.56±0.02	1.40	7.8		
			0.0; +5.0	0.06	2.53					
			0.0; +5.0	0.06	2.53					

¹⁾ Температурныя границы отсчета дилатометровъ; ²⁾ опредѣленія Козаржевскаго; ³⁾ перечисленные мною данныя Козаржевскаго, см. § 5 и § 16; ⁴⁾ вѣсовое опредѣленіе; ⁵⁾ титриметрическое опредѣленіе.

Растворъ.	p	n	ϑ_1°	ϑ_2°	f	t_m	$t'_m - t_m$	A
42. SrCl_2 , Экв. вѣсъ = = 79.27	2.243	0.2890	-0.8; +2.4	.003	0.82	0.84 ± 0.02	3.12	10.8
			-0.7; +2.4	.010	0.82			
			-1.0; +2.4	.005	0.86			
			-1.1; +2.5	.009	0.87			
	0.870	0.1098	0.0; +5.4	.011	2.78	2.79 ± 0.01	1.17	10.6
			0.0; +5.5	.014	2.78			
			0.0; +5.6	.011	2.80			
			0.0; +5.6	.013	2.80			
43. CdCl_2 , Экв. вѣсъ = = 91.66	3.884	0.4409	-1.3; +2.1	.004	0.40	0.39 ± 0.01	3.57	8.1
			-1.3; +2.2	.004	0.39			
			-1.1; +1.8	.005	0.40			
			-1.1; +1.7	.004	0.39			
	1.878	0.2077	0.0; +4.5	.007	2.28	2.27 ± 0.01	1.69	8.1
			0.0; +4.6	.008	2.27			
			0.0; +4.6	.005	2.27			
			0.0; +4.5	.007	2.26			
44. MnCl_2 , Экв. вѣсъ = = 62.93	2.279	0.3705	-0.6; +3.3	.005	1.34	1.33 ± 0.01	2.63	7.1
			-0.6; +3.3	.006	1.32			
			-0.5; +3.2	.007	1.33			
			-0.5; +3.1	.008	1.33			
	1.114	0.1788	0.0; +5.3	.003	2.70	2.71 ± 0.01	1.25	7.0
			0.0; +5.4	.010	2.71			
			0.0; +5.4	.012	2.72			
			0.0; +5.4	.016	2.72			
45. CoCl_2 , Экв. вѣсъ = = 64.95	2.859	0.4532	-1.3; +1.8	.007	0.30	0.28 ± 0.02	3.68	8.1
			-1.2; +1.8	.011	0.28			
			-1.3; +1.8	.018	0.26			
			-1.3; +1.8	.006	0.26			
	1.828	0.2867	-0.6; +3.6	.007	1.59	1.60 ± 0.01	2.36	8.2
			-0.6; +3.7	.002	1.60			
			-0.5; +3.7	.007	1.59			
			-0.5; +3.7	.003	1.60			
	0.883	0.1372	0.0; +5.6	.005	2.87	2.87 ± 0.00	1.09	8.0
			0.0; +5.7	.008	2.87			
			0.0; +5.7	.005	2.87			
			0.0; +5.7	.010	2.87			
	—	0.0851	—	—	3.28	0.87	10.2 ¹⁾	
	—	0.0427	—	—	3.90	0.25	5.9 ¹⁾	
46. NiCl_2 , Экв. вѣсъ = = 64.78	2.104	0.3316	-0.8; +3.4	.017	1.30	1.27 ± 0.02	2.69	8.1
			-0.5; +3.1	.011	1.30			
			-0.6; +3.2	.009	1.26			
			-0.6; +3.2	.006	1.26			

¹⁾ Определения Луссаны и Боццолы, I. с.

Растворъ.	p	n	ϑ_1°	ϑ_2°	f	t_m	$t'_m - t_m$	A
46. NiCl_2 , Экв. вѣсъ = = 64.78	1.034	0.1613	0.0; +5.2	.010	2.64	2.65 ± 0.01	1.31	8.1
			0.0; +5.2	.007	2.63			
			0.0; +5.2	.011	2.65			
			0.0; +5.2	.005	2.66			
	—	0.0855	—	—	—	3.54	0.61	7.1 ¹⁾
	0.508	0.0785	0.0; +6.7	.006	3.34	3.32 ± 0.02	0.64	8.2
			0.0; +6.7	.013	3.34			
			0.0; +6.6	.009	3.29			
			0.0; +6.7	.006	3.31			
	—	0.0430	—	—	—	3.80	0.35	8.1 ¹⁾

¹⁾ Определения Луссаны и Боццолы, I. с.

Приложение II.

Растворы органическихъ летучихъ веществъ.

Растворъ.	n	Δt	ϑ_1°	ϑ_2°	f	t_m	$t'_m - t_m$	A
1. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Этиловый спиртъ. Молек. вѣсъ = = 46.05	3.721	—	—	—	—	-8.48	12.55	3.37 ¹⁾
	2.413	—	—	—	—	-1.278	5.250	2.18 ²⁾
	2.345	—	—	—	—	-0.19	4.26	1.82 ³⁾
	2.175	4.031	-2.9; +4.1	.011	0.48	0.50 ± 0.02	3.46	1.60
			-2.8; +4.2	.014	0.49			
			-2.9; +4.1	.009	0.52			
			-2.9; +4.3	.015	0.51			
	1.837	—	—	—	—	1.82	2.25	1.2 ¹⁾
	1.809	3.337	-1.3; +4.9	.020	1.80	1.76 ± 0.02	2.20	1.22
			-1.3; +4.8	.010	1.75			
			-1.2; +4.9	.012	1.77			
			-1.3; +4.7	.013	1.74			
			-1.2; +4.8	.009	1.75			
			-1.2; +4.8	.012	1.74			
	1.609	—	—	—	—	2.30	1.70	1.06 ³⁾

¹⁾ Определения Россетти, *Atti Ist. Veneto* (3) 13, 1046 (1868); ²⁾ вычисления Тумлирца, *Wien. Akad. Ber.* 119, 2a, 392 (1910); ³⁾ определения Дебра, I. с.

Раствор.	n	Δt	θ ₁ ^o	θ ₂ ^o	f	t _m	t' _m -t _m	A		
I. C ₂ H ₅ OH. Этиловый спирт. Мол. вѣсь= =46·05	1·442	2·624	0·0;	+ 5·6	·020	2·91	} 2·87±0·03	1·09	0·70	
			0·0;	+ 5·7	·015	2·83				
			0·0;	+ 5·8	·016	2·85				
			0·0;	+ 5·8	·019	2·88				
		1·428	—	—	—	2·85±0·18	1·13	0·79 ¹⁾		
		1·350	—	—	—	3·17	0·90	0·67 ²⁾		
		1·147	—	—	—	2·58	1·40	1·22 ³⁾		
		1·143	—	—	—	3·750	0·222	0·19 ⁴⁾		
		1·073	—	—	—	3·73	0·39	0·36 ⁵⁾		
		0·941	1·714	0·0;	+ 7·4	·012	3·94	} 3·91±0·02	0·05	0·05
				+ 0·1;	+ 7·5	·008	3·90			
				0·0;	+ 7·8	·007	3·90			
				0·0;	+ 7·8	·008	3·90			
		0·905	—	—	—	4·255	-0·283	-0·31 ¹⁾		
	0·856	—	—	—	4·02±0·25	-0·04	-0·05 ²⁾			
	0·672	—	—	—	4·450	-0·472	-0·70 ³⁾			
	0·558	—	—	—	4·39±0·06	-0·41	-0·74 ⁴⁾			
	0·557	—	—	—	4·30	-0·22	-0·38 ⁵⁾			
	0·523	—	—	—	4·30	-0·24	-0·46 ⁵⁾			
	0·483	0·875	+ 0·9;	+ 7·6	·006	4·33	} 4·34±0·01	-0·40	-0·83	
			+ 1·0;	+ 7·7	·005	4·35				
			+ 0·9;	+ 7·8	·003	4·34				
			+ 0·9;	+ 7·6	·010	4·35				
	0·443	—	—	—	4·376	-0·404	-0·91 ¹⁾			
	0·292	—	—	—	4·29±0·08	-0·21	-1·06 ²⁾			
	0·257	—	—	—	4·35	-0·23	-0·89 ³⁾			
	0·252	0·461	+ 1·1;	+ 7·6	·007	4·22	} 4·25±0·02	-0·29	-1·15	
			+ 1·1;	+ 7·6	·009	4·26				
			+ 0·8;	+ 7·4	·011	4·26				
			+ 0·7;	+ 7·6	·006	4·27				
	0·219	—	—	—	4·323	-0·351	-1·60 ¹⁾			
	0·209	—	—	—	4·15	-0·08	-0·38 ²⁾			
	0·139	—	—	—	4·16±0·32	-0·18	-1·29 ³⁾			
	0·127	—	—	—	4·23	-0·11	-0·87 ⁴⁾			
	0·020	—	—	—	4·12	-0·14	-7·2 ⁵⁾			

¹⁾ Определения Де-Коппа, С. R. 115, 652 (1892); ²⁾ Россетти, I. c.;
³⁾ Крейтлингъ, диссертация (Erlangen 1892); ⁴⁾ вычисления Тумлирца, I. c.;
⁵⁾ определения Цинелли, Nuov. Cim. (4) 3, 141 (1896); ⁶⁾ Петтинелли и
Маролли, Riv. scient.-industr. Firenze 28, 64 (1897).

Раствор.	n	Δt	θ ₁ ^o	θ ₂ ^o	f	t _m	t' _m -t _m	A		
2.n-C ₂ H ₅ OH. Норм. пропан- лов. спирт. Мол. вѣсь= =60·06	1·358	—	—	—	—	0·24	3·88	2·86 ¹⁾		
	1·107	2·007	-1·6;	+ 4·5	·024	1·57	} 1·52±0·02	2·44	2·20	
			-1·6;	+ 4·5	·012	1·53				
			-1·6;	+ 4·5	·022	1·50				
			-1·6;	+ 4·5	·014	1·50				
			-1·6;	+ 4·6	·014	1·51				
						·009	1·51			
		0·870	1·588	-0·5;	+ 5·1	·012	2·40	} 2·41±0·03	1·55	1·78
				-0·5;	+ 5·3	·017	2·44			
				-0·5;	+ 5·4	·025	2·46			
				-0·5;	+ 5·3	·018	2·37			
		0·676	1·216	-0·6;	+ 6·4	·011	3·13	} 3·13±0·01	0·83	1·23
				-0·8;	+ 6·4	·015	3·14			
				-0·9;	+ 7·0	·009	3·11			
			-0·9;	+ 7·0	·014	3·13				
	0·652	—	—	—	—	3·23	0·89	1·36 ¹⁾		
	0·623	—	—	—	—	3·30	0·72	1·16 ¹⁾		
	0·491	0·892	0·0;	+ 7·5	·020	3·51	} 3·53±0·02	0·43	0·88	
			0·0;	+ 7·6	·012	3·55				
	0·334	0·608	0·0;	+ 7·8	·017	3·81	} 3·80±0·02	0·16	0·48	
			0·0;	+ 7·8	·009	3·78				
			0·0;	+ 7·6	·014	3·81				
			0·0;	+ 7·6	·029	3·83				
	0·319	—	—	—	—	3·93	0·19	0·60 ¹⁾		
	0·223	0·406	+ 1·0;	+ 7·0	·015	3·90	} 3·90±0·01	0·06	0·27	
			+ 1·0;	+ 7·0	·011	3·91				
			+ 1·0;	+ 6·8	·015	3·89				
			+ 1·0;	+ 6·8	·011	3·91				
	0·168	0·308	0·0;	+ 8·0	·011	3·96	} 3·95±0·01	0·01	0·06	
			0·0;	+ 8·0	·011	3·92				
			0·0;	+ 8·0	·012	3·95				
			0·0;	+ 7·9	·014	3·96				
			0·0;	+ 7·8	·014	3·96				
			0·0;	+ 8·0	·023	3·95				
	0·158	—	—	—	—	4·05	0·07	0·44 ¹⁾		
	0·066	0·121	+ 1·0;	+ 7·0	·009	3·96	} 3·96±0·02	0·00	0·00	
			+ 1·0;	+ 7·0	·009	3·97				
			+ 1·0;	+ 7·0	·013	3·93				
			+ 1·0;	+ 7·1	·010	3·99				
			+ 1·0;	+ 7·1	·008	3·97				
			+ 1·0;	+ 7·1	·021	4·01				
			+ 1·0;	+ 7·0	·012	3·95				
			+ 1·0;	+ 7·0	·004	3·96				
			+ 1·0;	+ 7·0	·009	3·96				

¹⁾ Определения Цинелли, I. c.

Растворь.	n	Δt	θ ₁ [°]	θ ₂ [°]	f	t _m	t' _m -t _m	A	
3. i. C ₃ H ₇ OH. Изопропило- вый спиртъ. Мол. вѣсь= =60·06	1·529	2·842	-2·4;	+3·8	·019	0·77	0·74±0·02	3·22	2·11
			-2·4;	+3·6	·030	0·69			
			-2·4;	+3·9	·022	0·74			
			-2·4;	+4·0	·015	0·73			
			-2·4;	+4·0	·010	0·76			
			-2·4;	+4·0	·025	0·75			
	1·032	1·894	0·0;	+5·7	·033	2·80	2·80±0·02	1·16	1·12
0·0;			+5·8	·029	2·84				
0·0;			+6·0	·017	2·80				
0·0;			+6·0	·015	2·81				
0·0;			+6·0	·017	2·78				
			0·0;	+6·0	·010	2·78			
	0·757	1·383	0·0;	+7·1	·009	3·65	3·64±0·01	0·32	0·42
0·0;			+7·1	·018	3·66				
0·0;			+7·2	·006	3·64				
0·0;			+7·3	·006	3·64				
					0·0;	+7·3			
	0·422	0·755	0·6;	+7·4	·011	4·20	4·19±0·01	-0·23	-0·55
1·0;			+7·3	·010	4·18				
1·0;			+7·3	·016	4·20				
1·0;			+7·1	·006	4·20				
1·0;			+7·1	·012	4·22				
			1·0;	+7·1	·007	4·17			
			1·0;	+7·4	·004	4·18			
	0·150	0·262	1·0;	+7·0	·014	4·19	4·19±0·01	-0·23	-1·53
1·0;			+7·0	·009	4·19				
1·0;			+7·2	·004	4·18				
1·0;			+7·2	·018	4·22				
1·0;			+7·3	·010	4·17				
			1·0;	+7·2	·014	4·20			
	0·079	0·136	1·0;	+7·0	·006	4·13	4·12±0·01	-0·16	-2·02
1·0;			+7·0	·006	4·12				
1·0;			+7·2	·013	4·11				
1·0;			+7·2	·014	4·11				
					1·0;	+7·2			
4. n. C ₄ H ₉ OH. Норм. бутя- лов. спиртъ. Мол. вѣсь= =74·08	0·681	1·228	-1·8;	+5·0	·012	1·48	1·47±0·02	2·49	3·66
			-1·6;	+4·8	·021	1·52			
			-1·6;	+4·8	·006	1·46			
			-1·5;	+4·6	·008	1·48			
						0·0;			
			0·0;	+5·7	·012	2·79			
			0·0;	+5·6	·011	2·78			
			0·0;	+5·6	·010	2·78			
	0·421	0·770	0·0;	+5·7	·010	2·79	2·78±0·01	1·18	2·80
0·0;			+5·7	·012	2·79				
0·0;			+5·6	·011	2·78				
0·0;			+5·6	·010	2·78				
					0·0;	+5·6			
	0·155	0·292	+0·5;	+6·7	·031	3·75	3·75±0·01	0·21	1·35
+0·5;			+6·7	·031	3·75				
+0·5;			+6·5	·022	3·77				
+0·5;			+6·9	·028	3·74				
+0·5;			+6·9	·027	3·75				
			+0·5;	+7·0	·026	3·76			

Растворь.	n	Δt	θ ₁ [°]	θ ₂ [°]	f	t _m	t' _m -t _m	A	
4. n. C ₄ H ₉ OH. Норм. бутя- ловый спиртъ. Молек. вѣсь= =74·08	0·049	0·098	+1·0;	+7·0	·023	3·87	3·92±0·01	0·04	0·81
			+1·0;	+7·0	·042	3·93			
			+1·0;	+6·7	·007	3·92			
			+1·0;	+6·7	·015	3·92			
			+1·0;	+6·8	·007	3·94			
			+1·0;	+6·8	·019	3·94			
5. i. C ₄ H ₉ OH. Изобутило- вый спиртъ. Мол. вѣсь= =74·08	0·910	1·683	-2·4;	+3·2	·005	0·45	0·43±0·02	3·53	3·88
			-1·8;	+3·0	·015	0·42			
			-2·4;	+3·2	·007	0·42			
			-2·0;	+3·4	·013	0·41			
						0·0;			
			0·0;	+6·0	·010	2·78			
	0·609	1·134	-1·1;	+5·2	·007	1·89	1·90±0·01	2·06	3·38
-1·2;			+5·2	·009	1·90				
-1·1;			+5·2	·003	1·90				
-1·1;			+4·9	·012	1·90				
-1·2;			+4·9	·011	1·90				
			-1·1;	+4·9	·010	1·92			
	0·280	0·524	-1·0;	+7·0	·013	3·37	3·37±0·00	0·59	2·11
-0·9;			+7·2	·019	3·37				
-1·0;			+7·8	·016	3·37				
-0·9;			+7·6	·013	3·36				
					0·0;	+8·0			
			-0·2;	+8·0	·021	3·82			
			-0·4;	+8·0	·018	3·82			
			0·0;	+7·7	·017	3·79			
			0·0;	+7·7	·010	3·78			
			0·0;	+7·8	·012	3·77			
			0·0;	+7·6	·012	3·79			
	0·071	0·137	0·0;	+8·0	·020	3·90	3·86±0·01	0·07	0·98
0·0;			+8·0	·016	3·88				
0·0;			+7·8	·014	3·88				
0·0;			+7·8	·023	3·90				
					0·0;	+7·8			
6. n. C ₄ H ₉ OH. Вторичный бутиловый спиртъ. Мол. вѣсь= =74·08	0·413	0·753	-0·5;	+6·3	·009	3·10	3·07±0·02	0·89	2·15
			-0·5;	+6·3	·014	3·09			
			-0·5;	+6·5	·006	3·06			
			-0·5;	+6·5	·003	3·06			
						0·0;			
			0·0;	+7·1	·009	3·62			
			0·0;	+7·1	·014	3·62			
			0·0;	+7·1	·009	3·63			
	0·108	0·204	+0·5;	+7·1	·018	3·92	3·91±0·01	+0·05	+0·54
+0·5;			+7·1	·013	3·92				
+0·5;			+7·1	·013	3·89				
+0·5;			+7·1	·014	3·90				
					0·0;	+6·8			
			0·0;	+6·8	·008	3·95			
			0·0;	+6·8	·008	3·98			
			0·0;	+6·8	·005	3·97			
	0·048	0·091	+1·0;	+6·8	·006	3·97	3·97±0·01	-0·01	-0·21
+1·0;			+6·8	·008	3·95				
+1·0;			+6·8	·008	3·98				
+1·0;			+6·8	·005	3·97				
					0·0;	+6·8			

Растворь.	n	Δt	θ ₁ ^o	θ ₂ ^o	f	t _m	t' _m -t _m	A		
7. C ₂ H ₅ OH. Третичный бутиловый спиртъ. Мол. вѣсъ = = 74.08	0.724	1.369	-0.4;	6.2	0.15	3.04	3.04±0.00	0.92	1.27	
			-0.4;	6.2	0.18	3.04				
			-0.4;	6.3	0.10	3.04				
			-0.2;	6.3	0.21	3.04				
		0.590	1.108	0.0;	6.9	0.18	3.59	3.57±0.01	0.39	0.66
				0.0;	7.2	0.13	3.56			
				0.0;	7.1	0.10	3.58			
				0.0;	7.1	0.21	3.56			
		0.479	0.901	-0.5;	7.0	0.09	3.93	3.93±0.01	0.03	0.06
				-0.8;	7.0	0.18	3.94			
				-0.6;	7.1	0.13	3.93			
				-0.6;	7.2	0.32	3.92			
		0.357	0.670	-1.0;	6.9	0.12	4.03	4.03±0.01	-0.07	-0.18
				-1.1;	6.9	0.27	4.05			
				-1.0;	6.9	0.13	4.03			
			-1.1;	7.0	0.12	4.02				
	0.243	0.453	-1.0;	7.0	0.17	4.18	4.16±0.02	-0.20	-0.82	
			-1.0;	7.0	0.22	4.14				
			-1.0;	7.0	0.22	4.18				
			-1.0;	7.1	0.22	4.14				
			-1.0;	7.1	0.27	4.18				
			-1.0;	7.1	0.34	4.17				
	0.135	0.251	-1.0;	7.0	0.23	4.18	4.17±0.00	-0.21	-1.56	
			-1.1;	7.2	0.25	4.17				
			-1.0;	7.3	0.27	4.17				
			-1.1;	7.2	0.24	4.17				
	0.066	0.123	+1.0;	+6.8	0.11	4.15	4.15±0.01	-0.19	-2.88	
			+1.0;	+6.8	0.19	4.14				
			+1.0;	+7.0	0.17	4.17				
			+1.0;	+7.1	0.17	4.14				
			+1.0;	+7.1	0.17	4.14				
8. (CH ₃) ₂ CO. Ацетонъ. Мол. вѣсъ = = 58.05	0.597	1.068	-1.0;	2.6	0.08	0.80	0.81±0.01	3.15	5.28	
			-1.0;	2.5	0.08	0.79				
			-0.9;	2.6	0.03	0.83				
			-1.0;	2.6	0.05	0.81				
		0.413	0.747	-0.5;	4.0	0.10	1.92	1.88±0.03	2.08	5.04
				-0.4;	4.1	0.05	1.87			
				-0.5;	4.2	0.13	1.88			
				-0.5;	4.2	0.24	1.83			
		0.251	0.459	0.0;	5.5	0.07	2.76	2.78±0.02	1.18	4.70
				0.0;	5.6	0.09	2.77			
			0.0;	5.4	0.05	2.79				
			0.0;	5.6	0.04	2.80				
			0.0;	5.6	0.04	2.80				
	0.123	0.225	0.0;	6.9	0.05	3.47	3.47±0.01	0.49	3.99	
			0.0;	6.8	0.07	3.46				
			0.0;	6.7	0.09	3.47				
			0.0;	6.8	0.19	3.48				
			0.0;	6.8	0.19	3.48				

Растворь.	n	Δt	θ ₁ ^o	θ ₂ ^o	f	t _m	t' _m -t _m	A	
9. (C ₂ H ₅) ₂ O. Этиловый эфиръ. Мол. вѣсъ = = 74.08	0.775	—	—	—	—	1.3	2.7	3.5 ¹⁾	
	0.738	1.353	-1.5;	+2.7	0.07	0.55	0.56±0.01	3.40	4.60
			-1.5;	+2.8	0.14	0.58			
			-1.5;	+2.9	0.15	0.56			
	0.580	1.068	-1.0;	+4.0	0.25	1.70	1.67±0.02	2.29	3.95
			-1.0;	+4.0	0.08	1.64			
			-1.0;	+4.2	0.09	1.67			
			-1.0;	+4.4	0.22	1.69			
	0.582	—	—	—	—	2.5	1.5	2.6 ¹⁾	
	0.446	0.827	-0.6;	+5.5	0.10	2.50	2.52±0.02	1.44	3.23
			-0.4;	+5.5	0.10	2.51			
			0.0;	+5.0	0.11	2.54			
			0.0;	+5.0	0.15	2.53			
	0.388	—	—	—	—	3.5	0.5	1.3 ¹⁾	
	0.353	0.646	0.0;	+6.0	0.10	3.05	3.03±0.02	0.93	2.64
			0.0;	+6.4	0.21	3.00			
			0.0;	+6.0	0.18	3.01			
	0.257	0.463	0.0;	+6.8	0.10	3.55	3.52±0.02	0.44	1.71
			+0.2;	6.8	0.09	3.50			
			+0.4;	6.3	0.11	3.51			
			+0.6;	6.3	0.08	3.50			
			+0.6;	6.4	0.12	3.55			
			+0.6;	6.5	0.13	3.50			
	0.220	0.398	0.0;	+6.4	0.22	3.60	3.63±0.02	0.33	1.50
			1.0;	6.4	0.14	3.59			
			0.9;	6.4	0.21	3.65			
			1.0;	6.4	0.13	3.64			
			+0.9;	+6.4	0.12	3.62			
	0.194	—	—	—	—	3.9	0.1	0.50	
	0.172	0.306	0.0;	+7.6	0.11	3.70	3.71±0.02	0.25	1.45
			+0.7;	7.0	0.23	3.73			
			0.7;	7.0	0.19	3.70			
			0.0;	6.7	0.12	3.68			
			0.7;	6.7	0.16	3.72			
			+0.7;	6.7	0.13	3.69			
			0.8;	6.7	0.14	3.71			
			0.7;	6.7	0.15	3.74			
			0.7;	6.7	0.12	3.73			

1) Определения Норта, Maandbl. v. Natuurwet. 20, 79 (1896).

Растворь.	n	Δt	θ_1°	θ_2°	f	t_m	$t'_m - t_m$	A
9. $(C_2H_5)_2O$ Этиловый эфирь. Молек. вѣсъ = = 74.08	0.136	--	--	--	--	3.90	0.18	1.3 ¹⁾
	0.114	0.206	1.0;	6.6	0.14	3.82	3.83 ± 0.00	0.13
			1.0;	6.6	0.09	3.83		
			1.0;	6.6	0.17	3.83		
			1.0;	6.6	0.09	3.83		
	0.061	0.115	1.0;	7.0	0.09	3.92	3.92 ± 0.00	0.04
			1.0;	7.0	0.08	3.92		
			1.0;	6.8	0.09	3.92		
			1.0;	6.8	0.07	3.91		

Приложение III.

Обзоръ числовыхъ данныхъ по t_m водныхъ растворовъ нѣкоторыхъ хлоридовъ и растворовъ метиловаго спирта.

Растворь.	n	t_m	$t'_m - t_m$	A	Авторь.
LiCl Экв. вѣсъ = = 42.46	0.0988	3.422	0.560	5.7	Де-Коппэ, С. R. 128, 1559 (1899)
	0.2320	2.617	1.365	5.9	
	0.4995	0.980	3.002	6.0	
	1.0212	-2.325	6.307	6.2	
	1.3028	-4.115	8.097	6.2	
NH₄Cl Экв. вѣсъ = = 53.50	0.122	3.29	0.83	6.8	Цинелли, Nuov. Cim. (4), 3, 141 (1896).
	0.1899	2.640	1.342	7.1	Де-Коппэ, С. R. 131, 178 (1900)
	0.200	2.68	1.41	7.1	Героза и Май, Acad. Linc. (4), 4, 134 (1887).
	0.233	2.42	1.70	7.3	Цинелли, l. c.
	0.469	0.74	3.38	7.4	
	0.5407	0.055	3.927	7.3	Де-Коппэ, l. c.
NaCl Экв. вѣсъ = = 58.46	0.085	3.35	0.70	8.2	Луссана, Nuov. Cim. (4) 2, 233 (1895).
	0.086	3.00	1.07	12.4	Россетти, Atti Ist. Veneto (3) XIII, 1046 (1868).

¹⁾ Определенія Петтгнелли и Маролли, l. c.

Растворь.	n	t_m	$t'_m - t_m$	A	Авторь.
NaCl Экв. вѣсъ = = 58.46	0.1007	2.675	1.307	13.0	Де-Коппэ, С. R. 128, 1559 (1899).
	0.173	1.77	2.30	13.3	Россетти, l. c.
	0.178	2.11	1.89	10.6	Нейманъ, Диссертация (1861).
	0.200	1.51	2.58	12.9	Героза и Май, l. c.
	0.2020	1.293	2.689	13.3	Де-Коппэ, l. c.
	0.2117	1.19	2.81	13.3	Депрэ, Ann. phys. et chim. 70, 49 (1839).
	0.246	0.77	3.28	13.3	Луссана, l. c.
	0.2983	-0.037	3.945	13.2	Де-Коппэ, l. c.
	0.349	-0.58	4.65	13.1	Россетти, l. c.
	0.351	0.27	3.73	10.6	Нейманъ, l. c.
	0.4007	-1.342	5.324	13.3	Де-Коппэ, l. c.
	0.4236	-1.69	5.69	13.4	Депрэ, l. c.
	0.5020	-2.662	6.664	13.2	Де-Коппэ, l. c.
	0.529	-2.10	6.10	11.5	Нейманъ, l. c.
	0.529	-3.24	7.31	13.8	Россетти, l. c.
	0.6353	-4.75	8.75	13.8	Депрэ, l. c.
	0.713	-5.63	9.70	13.6	Россетти, l. c.
	1.091	-11.07	15.14	13.9	Россетти, l. c.
	1.2706	-16.0	20.0	15.7	Депрэ, l. c.
	1.287	-13.69	17.76	13.8	Россетти, l. c.
	1.488	-16.62	20.69	13.9	Россетти, l. c.
KCl Экв. вѣсъ = = 74.56	0.0095	3.856	0.126	13.3	Де-Коппэ, С. R. 128, 1559 (1899)
	0.0302	3.630	0.352	11.7	» » » » » » »
	0.1000	2.65	1.34	13.4	» » Bull. Soc. Vaud. (3) 29, 1 (1893).
	0.1025	2.771	1.211	11.8	Де-Коппэ, С. R. ib.
	0.1998	1.634	2.348	11.8	» » » » »
	0.200	1.83	2.26	11.3	Героза и Май, l. c.
	0.2002	1.33	2.66	13.3	Де-Коппэ, Bull. Soc. Vaud. ib.
	0.2967	0.566	3.416	11.5	» » » С. R. l. c.
	0.4115	-0.704	4.686	11.4	» » » » » » »
RbCl Экв. вѣсъ = = 120.91	0.1080	2.725	1.257	11.6	Де-Коппэ, С. R. 128, 1559 (1899)
	0.3492	-0.071	4.053	11.6	
	0.5004	-1.926	5.908	11.8	
CaCl₂ Экв. вѣсъ = = 55.51	0.0862	3.206	0.776	9.0	Де-Коппэ, С. R. 134, 1559 (1902).
	0.1115	3.24	0.76	6.8	Депрэ, l. c.
	0.1488	2.645	1.337	9.0	Де-Коппэ, l. c.
	0.2230	2.05	1.95	8.8	Депрэ, l. c.
	0.2999	1.234	2.748	9.2	Де-Коппэ, l. c.
	0.4460	0.06	3.94	8.8	Депрэ, l. c.
	0.6690	-2.43	6.43	9.6	» » »
	1.3378	-10.43	14.43	10.8	» » »

Растворъ.	n	t_m	$t'_m - t_m$	A	Авторъ.
BaCl_2	0.0646	3.207	0.775	12.0	Де-Коппа, C.R. 125, 533 (1897).
Экв. вѣсъ =	0.1001	2.785	1.197	12.0	
=104.15	0.2000	1.572	2.410	12.1	
	0.4007	-0.843	4.825	12.0	
CH_3OH	1.643	2.56	1.56	0.95	Цинелли, I. c.
Мол. вѣсъ =	0.966	4.08	0.00	0.0	Петтинелли и Маролли, I. c.
=32.03	0.801	3.78	0.34	+0.42	Цинелли, I. c.
	0.637	4.08	0.00	0.0	Петтинелли и Маролли, I. c.
	0.475	4.034	+0.036	+0.08	Моретто, Nuov. Cim. (4), 6, 198 (1897).
	0.411	4.086	-0.016	-0.04	» »
	0.395	4.10	+0.02	+0.05	Цинелли, I. c.
	0.347	4.111	-0.041	-0.12	Моретто, I. c.
	0.315	4.136	-0.066	-0.21	» »
	0.315	4.08	0.00	0.0	Петтинелли и Маролли, I. c.
	0.283	4.132	-0.062	-0.22	Моретто, I. c.
	0.252	4.130	-0.060	-0.24	» »
	0.195	4.14	-0.02	-0.10	Цинелли, I. c.
	0.188	4.122	-0.052	-0.28	Моретто, I. c.
	0.094	4.089	-0.019	-0.20	» »

Приложение IV.

Криоскопическія данныя, по которымъ построены кривыя замерзанія для растворовъ изслѣдованныхъ кислотъ и солей.

Въ этихъ таблицахъ: m — концентрація въ граммъ-молекулахъ на 1000 гр. воды, c — концентрація въ граммъ-молекулахъ на литръ раствора, p — процентное содержаніе солей въ растворѣ. Перечисленныя мною концентраціи заключены въ квадратныя скобки.

1. H_2SO_4	m	Δt_0	
	0.369	—	1.37° S. U. Pickering, Physikalisch-chemische Tabellen von Landolt, III Ausg. (1905), S. 492.
	0.1654	—	0.630
	0.0842	—	0.333
	0.03704	—	0.1582

2. Li_2SO_4	m	Δt_0	
	0.8662	—	3.754 По моимъ опредѣленіямъ.
	0.2718	—	1.181
	0.1059	—	0.489
	0.0536	—	0.247
3. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	c	p	Δt_0
	0.0300	[0.396]	— 0.148
	0.0700	[0.921]	— 0.316
	0.200	[2.603]	— 0.829
	0.10	[1.313]	— 0.437
	0.20	[2.603]	— 0.829
	0.25	[3.244]	— 1.026
	0.05	[0.658]	— 0.240
	0.10	[1.313]	— 0.469
	0.20	[2.603]	— 0.818
	H. Jones & E. Mackay, Americ. chem. Journ. 9, 115 (1897).		
	H. Jones & C. Carrol, Amer. chem. Journ. 28, 288 (1902).		
	H. Jones und F. Getman, ZS. physik. Ch. 46, 273 (1903).		
4. Na_2SO_4	c	m	Δt_0
	0.0100	[0.0100]	— 0.0509
	0.0500	[0.0501]	— 0.2297
	0.100	[0.1003]	— 0.4340
	0.200	[0.2007]	— 0.8141
	E. Loomis, W. A. 57, 503 (1896).		
5. K_2SO_4	c	m	Δt_0
	0.200	[0.2018]	— 0.8134°
	0.100	[0.1004]	— 0.4317
	0.0200	[0.0200]	— 0.0952
	0.0500	[0.0501]	— 0.230
	H. Jones & E. Mackay, Amer. chem. J. 19, 114 (1897).		
	0.00867	[0.0087]	— 0.0428
	R. Abegg, ZS. phys. Ch. 20, 224 (1896).		
6. CuSO_4	m	Δt_0	
	0.2074	—	0.405°
	L. Kahlenberg, J. Phys. Chem. 5, 355 (1901).		
	0.1051	—	0.240
	F. Raoult, ZS. phys. Ch. 2, 489 (1888).		
	0.01463	—	0.0379
	H. Hausrath, D. A. 9, 544 (1902).		
7. Rb_2SO_4			
	0.1605	—	0.683°
	Опредѣлено мною.		
	0.0928	—	0.435
	0.0455	—	0.237
	0.0223	—	0.123
8. Cs_2SO_4			
	0.1592	—	0.669°
	Опредѣлено мною.		
	0.0480	—	0.229
	0.0232	—	0.115
	0.0116	—	0.063
9. BeSO_4			
	0.2975	—	0.614°
	Опредѣлено мною.		
	0.1363	—	0.297
	0.0651	—	0.148
	0.0316	—	0.082

10. MgSO_4 c m Δt_0
 0.2000 [0.2004] — 0.4158° E. Loomis, W. A. 51, 516 (1894).
 0.0900 [0.0901] — 0.2035
 0.0300 [0.0300] — 0.0742
 0.0100 [0.0100] — 0.0266
11. ZnSO_4 c m Δt_0
 0.406 [0.4064] — 0.697° H. Jones & F. Getman, ZS. phys. Ch. 49, 418 (1904).
 0.203 [0.2032] — 0.372
 0.102 [0.102] — 0.194
 0.051 [0.051] — 0.094
 — 0.1278 — 0.285 F. Raoult, ZS. phys. Ch. 2, 489 (1888).
 Определенное S. Arrhenius (ZS. phys. Ch. 2, 497, 1888) Δt_0 , равное — 0.367° при $c = 0.172$ лежит на 0.04° ниже проведенной по вышеуказанным точкам кривой.
12. CdSO_4 c m Δt_0
 — 0.4129 — 0.742° L. Kahlenberg, J. phys. Chem. 5, 354 (1901).
 — 0.1473 — 0.313
 0.1246 [0.1265] — 0.283 B. Redlich. Dissert. 1899, стр. 28. Berlin.
 0.0157 [0.0157] — 0.043
 0.0416 [0.0419] — 0.108 S. Arrhenius, ZS. phys. Ch. 2, 497 (1888).
13. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ c m Δt_0
 0.1086 [0.1118] — 0.438° H. Jones & E. Mackay, Amer. chem. J. 19, 114 (1897).
 0.0543 [0.0551] — 0.245
 0.0261 [0.0264] — 0.127
 0.0131 [0.0132] — 0.073
14. MnSO_4 m Δt_0
 0.3389 — 0.687° L. Kahlenberg, J. phys. Chem. 5, 354 (1901).
 0.1656 — 0.361
 0.1285 — 0.293
 0.0616 — 0.145 Определено мною.
15. CoSO_4 m Δt_0
 0.3177 — 0.600° L. Kahlenberg, J. phys. Chem. 5, 355 (1901).
 0.1923 — 0.390
 0.0939 — 0.209
 0.1200 — 0.259 Определено мною.
 0.0971 — 0.214
 0.0478 — 0.116

16. NiSO_4 0.3809 — 0.779 L. Kahlenberg, J. phys. Chem. 5, 354 (1901).
 0.2798 — 0.557
 0.1527 — 0.351
 0.1096 — 0.260 Определено мною.
 0.0526 — 0.133
17. HNO_3 c m Δt_0
 0.75 [0.767] — 2.766° H. Jones & J. Pearce, Amer. Chem. J. 38, 731 (1907).
 0.50 [0.507] — 1.798
 0.25 [0.252] — 0.8869
 0.10 [0.100] — 0.3547
 0.075 [0.075] — 0.2678
 m Δt_0
 0.0398 — 0.135° W. Biltz, ZS. phys. Ch. 40, 202 (1902).
 0.1670 — 0.559
 0.4726 — 1.583
18. LiNO_3 c m Δt_0
 0.0100 [0.0100] — 0.0358° E. Loomis, W. A. 57, 505 (1896).
 0.0250 [0.0250] — 0.0873
 0.0500 [0.0501] — 0.1737
 0.1000 [0.1006] — 0.3424
 0.2000 [0.2020] — 0.6641
 0.500 [0.513] — 1.629 H. Jones & B. Caldwell, Amer. Chem. J. 25, 387 (1901).
19. NH_4NO_3 c m Δt_0
 0.0500 [0.0501] — 0.1722° E. Loomis, W. A. 57, 505 (1896).
 0.2000 [0.2017] — 0.6689
 0.500 [0.509] — 1.621 H. Jones, I. Barnes, E. Hyde, Amer. Chem. J. 27, 28 (1902).
20. NaNO_3 c m Δt_0
 0.0500 [0.0501] — 0.1705° E. Loomis, W. A. 57, 502 (1896).
 0.100 [0.1012] — 0.3314
 0.200 [0.2024] — 0.6388
 0.250 [0.253] — 0.771 H. Jones, J. Barnes, E. Hyde, Amer. Chem. J. 27, 27 (1902).
 0.500 [0.506] — 1.470
21. KNO_3 c m Δt_0
 0.0250 [0.0250] — 0.1385° H. Jones & J. Pearce, Amer. Chem. J. 38, 718 (1907).
 0.0500 [0.0501] — 0.2554
 0.0750 [0.0752] — 0.3698
 0.250 [0.2516] — 1.221
22. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ c m Δt_0
 0.0250 [0.0250] — 0.1385° H. Jones & J. Pearce, Amer. Chem. J. 38, 718 (1907).
 0.0500 [0.0501] — 0.2554
 0.0750 [0.0752] — 0.3698
 0.250 [0.2516] — 1.221

	<i>m</i>	Δt_0	
23. RbNO₃	0.3880 — 1.162 ⁰ 0.1161 — 0.385 0.0393 — 0.141		W. Biltz, ZS. phys. Ch. 40, 217 (1902).
24. CsNO₃	0.2987 — 0.907 ⁰ 0.2100 — 0.662 0.1421 — 0.460 0.0988 — 0.331 0.0465 — 0.164		W. Biltz, ZS. phys. Ch. 40, 218 (1902).
25. Be(NO₃)₂	0.2604 — 1.193 ⁰ 0.1552 — 0.717 0.0618 — 0.290		Определено мною.
26. Mg(NO₃)₂	0.200 [0.2015] — 0.9988 ⁰ 0.150 [0.1508] — 0.7449 0.100 [0.1004] — 0.4909 0.050 [0.0501] — 0.2497		H. Jones & J. Pearce, Amer. Ch. J. 38, 706 (1907).
27. Ca(NO₃)₂	0.250 [0.2526] — 1.1424 ⁰ 0.125 [0.1257] — 0.5752 0.050 [0.0500] — 0.2405		H. Jones & J. Pearce, Amer. Ch. Journ. 38, 703 (1907).
28. Zn(NO₃)₂	0.258 [0.260] — 1.281 ⁰ 0.129 [0.130] — 0.633 0.065 [0.065] — 0.322		H. Jones u. F. Getman, ZS. phys. Ch. 49, 417 (1904).
29. Sr(NO₃)₂	0.250 [0.2527] — 1.0817 ⁰ 0.100 [0.1004] — 0.4587 0.075 [0.0752] — 0.3492 0.050 [0.0501] — 0.2402 0.025 [0.0250] — 0.1304		H. Jones & J. Pearce, Amer. Ch. J. 38, 705 (1907).

	<i>c</i>	<i>m</i>	Δt^0	
30. Cd(NO₃)₂	0.3882 [0.3427] — 1.802 ⁰ 0.1691 [0.1700] — 0.865 0.0845 [0.0849] — 0.443 0.0488 [0.0490] — 0.2508			H. Jones u. F. Getman, ZS. phys. Ch. 49, 419 (1904). H. Jones, ZS. phys. Ch. 11, 545 (1893).
31. Ba(NO₃)₂	0.150 [0.1512] — 0.5994 ⁰ 0.100 [0.1005] — 0.4202 0.075 [0.0753] — 0.3270 0.050 [0.0501] — 0.2328 0.025 [0.0250] — 0.1248			H. Jones & J. Pearce, Amer. Ch. J. 38, 708 (1907).
32. Al(NO₃)₃	0.2132 [0.2159] — 1.410 ⁰ 0.1066 [0.1073] — 0.652 0.0533 [0.0536] — 0.333			H. Jones u. F. Getman, ZS. phys. Ch. 49, 422 (1904).
33. Mn(NO₃)₂	0.27 [0.274] — 1.43 0.18 [0.181] — 0.88 0.09 [0.090] — 0.46			H. Jones & H. Basset, Amer. Ch. J. 33, 565 (1905).
34. Co(NO₃)₂	0.250 [0.2526] — 1.2705 ⁰ 0.100 [0.1003] — 0.5005 0.075 [0.0752] — 0.3812 0.050 [0.0501] — 0.2572 0.025 [0.0250] — 0.1341			H. Jones & J. Pearce, Amer. Ch. J. 38, 714 (1907).
35. Ni(NO₃)₂	0.250 [0.2519] — 1.251 ⁰ 0.100 [0.1018] — 0.4960 0.075 [0.0752] — 0.3664 0.050 [0.0501] — 0.2487 0.025 [0.0250] — 0.1299			H. Jones & J. Pearce, Amer. Ch. J. 38, 720 (1907).

И. Jones и H. Basset [Amer. Ch. J. 34, 308 (1905)] находят более высокия температуры замерзаний, но дают их не точнѣ второго знака послѣ запятой.

	<i>c</i>	<i>m</i>	Δt_0		
36. HCl.	1.50 [1.545]	--	6.452°	H. Jones & J. Pearce, Amer. Ch. J. 38, 729 (1907).	
	1.00 [1.019]	--	3.975	Построенная по этим данным кривая не пересекает продолженную кривую t_m .	
	0.75 [0.761]	--	2.852		
	0.50 [0.505]	--	1.841		
	0.25 [0.251]	--	0.8862		
	0.10 [0.100]	--	0.3567		
	<i>m</i>	Δt_0			
37. LiCl	0.2938	--	1.0377°	H. Jahn, ZS. phys. Ch. 50, 135 (1905).	
	0.2544	--	0.8879		
	0.2038	--	0.7093		
	0.1508	--	0.5232		
	0.0973	--	0.3431		
	1.917	--	8.57	Мои определения; концентрация определены анализом сосуществующего с выделенным льдом раствора. Построенная по этим данным кривая не пересекает продолженную кривую t_m .	
	1.588	--	6.587		
	1.519	--	6.218		
	1.175	--	4.625		
	0.7277	--	2.713		
	0.5311	--	1.941		
	0.3382	--	1.217		
	<i>m</i>	Δt_0			
38. NH ₄ Cl	1.0525	--	3.510°	W. Biltz, ZS. phys. Ch. 40, 198 (1902).	
	0.7975	--	2.658		
	0.5418	--	1.845		
	0.2620	--	0.889		
	0.0410	--	0.139		
39. KCl	0.476	--	1.605°	W. Kistiakowsky, ZS. phys. Ch. 6, 109 (1890).	
	0.3139	--	1.070	W. Biltz, ZS. phys. Ch. 40, 198 (1902).	
	0.112	--	0.334	M. Roloff, ZS. phys. Ch. 18, 578 (1895).	
	0.0585	--	0.2026	F. Raoult, ZS. phys. Ch. 27, 646 (1898).	
	<i>c</i>	<i>m</i>	Δt_0		
40. NaCl	0.4293	[0.433]	--	1.448°	H. Jones, ZS. phys. Ch. 11, 113 (1893).
	0.2325	[0.234]	--	0.795	
	--	0.3010	--	1.0243	H. Jahn, ZS. phys. Ch. 50, 136 (1905).
	--	0.2528	--	0.8612	
	--	0.2011	--	0.6895	
	--	0.1505	--	0.5169	
	<i>c</i>	<i>m</i>	Δt_0		
41. CuCl ₂	0.500	[0.510]	--	2.669°	H. Jones & J. Pearce, Amer. Ch. J. 38, 716 (1907).
	0.250	[0.2508]	--	1.2237	
	0.100	[0.1001]	--	0.4867	
	0.075	[0.0751]	--	0.3708	

	<i>m</i>	Δt_0			
42. RbCl	0.5866	--	1.927°	W. Biltz, ZS. phys. Ch. 40, 198 (1902).	
	0.4061	--	1.347		
	0.2404	--	0.812		
	0.1095	--	0.379		
	<i>m</i>	Δt_0			
43. CsCl	0.5351	--	1.745°	W. Biltz, ZS. phys. Ch. 40, 198 (1902).	
	0.2366	--	0.797		
	0.2079	--	0.6927	H. Jahn, ZS. phys. Ch. 50, 139 (1905).	
	0.1566	--	0.5281		
	0.1041	--	0.3572		
	<i>c</i>	<i>m</i>	Δt_0		
44. MgCl ₂	0.500	[0.5046]	--	2.6768°	H. Jones & J. Pearce, Amer. Ch. J. 38, 699 (1907).
	0.250	[0.2507]	--	1.2352	
	0.0999	[0.1001]	--	0.5133	
	<i>c</i>	<i>m</i>	Δt_0		
45. ZnCl ₂	--	0.4572	--	2.340°	W. Biltz, ZS. phys. Ch. 40, 199 (1902).
	--	0.3234	--	1.629	
	--	0.0821	--	0.406	
	0.197	[0.200]	--	1.020	V. Chambers & J. Frazer, Amer. Ch. J. 23, 512 (1900).
	0.0986	[0.100]	--	0.509	
	<i>m</i>	Δt_0			
46. CdCl ₂	0.4767	--	1.550°	W. Kistiakowsky, ZS. phys. Ch. 6, 109 (1890).	
	0.236	--	0.842		
	0.118	--	0.460		
	<i>c</i>	<i>m</i>	Δt_0		
47. MnCl ₂	0.532	[0.540]	--	2.790°	H. Jones & H. Basset, Amer. Ch. J. 33, 561 (1905).
	0.400	[0.405]	--	2.004	
	0.266	[0.268]	--	1.259	
	0.133	[0.134]	--	0.639	
	0.106	[0.106]	--	0.508	
	0.053	[0.053]	--	0.255	
	<i>c</i>	<i>m</i>	Δt_0		
48. CoCl ₂	--	0.4399	--	2.331°	W. Biltz, ZS. phys. Ch. 40, 200 (1902).
	--	0.2369	--	1.192	
	--	0.1094	--	0.538	
	0.1918	[0.1926]	--	0.946	H. Jones & H. Basset, Amer. Ch. J. 33, 566 (1905).
	0.1279	[0.1283]	--	0.631	
	0.0639	[0.0640]	--	0.325	

	<i>c</i>	<i>m</i>	Δt_0	
49. NiCl ₂	—	0.3903	—	2.030° W. Biltz, ZS. phys. Ch. 40, 200 (1902).
	—	0.1708	—	0.839
	—	0.0638	—	0.312
	0.297	[0.298]	—	1.585 H. Jones & H. Basset, Amer. Ch. J. 33, 570 (1905).
	0.223	[0.224]	—	1.170
	0.149	[0.149]	—	0.768
	0.074	[0.074]	—	0.380
50. SrCl ₂	<i>c</i>	<i>m</i>	Δt_0	
	0.2500	[0.2549]	—	1.1957 H. Jones & H. Pearce, Amer. Ch. J. 38, 697 (1907).
	0.1000	[0.1002]	—	0.4890
	0.0708	[0.0709]	—	0.3472
	0.0501	[0.0502]	—	0.2476
51. CaCl ₂	<i>c</i>	<i>m</i>	Δt_0	
	0.500	[0.5050]	—	2.6270° H. Jones & J. Pearce, Amer. Ch. J. 38, 695 (1907).
	0.250	[0.2510]	—	1.2335
	0.100	[0.1001]	—	0.4852
	0.075	[0.0750]	—	0.3651
52. BaCl ₂	<i>c</i>	<i>m</i>	Δt_0	
	0.250	[0.2516]	—	1.1669° H. Jones & J. Pearce, Amer. Ch. J. 38, 700 (1907).
	0.100	[0.1003]	—	0.4792
	0.075	[0.0751]	—	0.3613
	0.050	[0.0500]	—	0.2477

Приложение V.

Криоскопія водныхъ растворовъ изслѣдованныхъ органическихъ веществъ.

Значеніе буквъ: *m*—концентрація въ граммъ-молекулахъ на 1000 гр. воды, *c*—концентрація въ граммъ-молекулахъ на литръ раствора, 100 *N*—концентрація въ молекулярныхъ процентахъ, *E*—молекулярное пониженіе температуры замерзанія, равно $\frac{\Delta t}{m}$. Перечисленные мною концентрации заключены въ квадратныя скобки.

1. C ₂ H ₅ OH	<i>c</i>	<i>m</i>	Δt	<i>E</i>	
	—	1.760	3.215	1.82	R. Abegg, ZS. physik. Ch. 15, 217 (1894).
	—	2.336	4.35	1.85	
	—	3.003	5.605	1.874	
	—	3.905	7.49	1.926	
	2.00	[2.256]	4.010	1.78	H. Jones & F. Getman, Amer. Ch. J. 32, 312 (1904).
2. n.C ₃ H ₇ OH.	<i>c</i>	<i>m</i>	Δt	<i>E</i>	
	—	1.09	1.953	1.79	R. Abegg, l. c.
	—	2.37	4.263	1.80	
	—	3.90	7.143	1.84	
	0.5	[0.519]	0.890	1.72	H. Jones & F. Getman, l. c., p. 313.
	1.0	[1.078]	1.900	1.76	
	2.0	[2.326]	4.160	1.79	
	3.0	[3.794]	7.100	1.87	
3. i.C ₃ H ₇ OH.	<i>m</i>	Δt	<i>E</i>		
	1.084	1.845	1.71	R. Abegg, l. c.	
	2.362	4.125	1.75		
	3.896	7.343	1.89		
	0.349	0.619	1.77	Моя опредѣленія.	
	0.601	1.098	1.83		
	0.873	1.598	1.83		
1.402	2.598	1.85			
2.926	5.582	1.91			
4. n.C ₄ H ₉ OH.	<i>m</i>	Δt	<i>E</i>		
	0.089	0.167	1.87	Моя опредѣленія.	
	0.169	0.320	1.89		
	0.294	0.545	1.85		
	0.495	0.900	1.82		
	0.577	1.038	1.80		
	0.936	1.652	1.77		
5. i.C ₄ H ₉ OH.	<i>m</i>	Δt	<i>E</i>		
	0.152	0.278	1.83	Моя опредѣленія.	
	0.362	0.677	1.87		
	0.678	1.260	1.86		
	0.910	1.683	1.85		
	1.263	2.309	1.83		
6. sec.C ₄ H ₉ OH.	<i>m</i>	Δt	<i>E</i>		
	0.063	0.119	1.90	Моя опредѣленія.	
	0.136	0.256	1.88		
	0.237	0.446	1.88		
	0.371	0.684	1.84		
	0.588	1.070	1.82		
	1.130	2.041	1.81		

	<i>m</i>	<i>100 N</i>	Δt	<i>E</i>	
7. $t.C_2H_5OH.$	0.504	0.899	0.951	1.89	Неопубликованные определения В. А. Кистяковского.
	1.067	1.886	2.018	1.89	
	2.073	3.600	4.315	2.08	
	2.364	4.085	4.99	2.11	
	3.686	6.227	8.98	2.44	
	0.371	0.664	0.696	1.88	Мои определения.
	0.575	1.025	1.079	1.88	
	0.791	1.405	1.501	1.90	
	0.930	1.648	1.772	1.91	
	1.053	1.861	2.036	1.93	
	3.546	6.005	8.454	2.38	

	<i>c</i>	<i>m</i>	<i>100 N</i>	Δt	<i>E</i>	
8. $(CH_3)_2CO.$	—	0.519	0.926	0.92	1.77	R. Abegg, l. c.
	—	1.078	1.905	1.898	1.76	
	—	2.336	4.038	4.077	1.75	
	—	3.825	6.446	6.55	1.72	
	—	5.616	9.187	9.32	1.67	
	0.5	[0.518]	0.925	0.930	1.79	H. Jones & F. Getman, l. c., p. 315.
	1.0	[1.073]	1.896	1.919	1.79	
	2.0	[2.309]	3.993	4.110	1.78	
	3.0	[3.754]	6.334	6.800	1.81	
	4.0	[5.458]	8.952	9.700	1.78	

	<i>m</i>	Δt	<i>E</i>	
9. $(C_2H_5)_2O.$	0.1011	0.1734	1.72	E. Loomis, ZS. physik. Ch. 32, 602 (1900).
	0.2038	0.3468	1.70	
	0.118	0.22	1.87	S. Arrhenius, ZS. physik. Ch. 2, 495 (1888).
	0.235	0.42	1.79	
	0.388	0.73	1.88	
	0.776	1.51	1.95	

Насыщенный раствор эфира замерзает по Нернсту (W. Nernst, ZS. physik. Ch. 6, 29, 1890) при -3.853° . Экстраполируя определения Клобби (E. Klobbie, ZS. physik. Ch. 24, 620, 1897) по растворимости эфира в воде, я нахожу, что при -3.85° в 100 гр. воды растворяется 14,7 гр. эфира, откуда для насыщенного раствора вычисляется $E = 1.94$.