

Приложеніе къ книжкѣ четвертой
„Извѣстій Томскаго Технологическаго Института Императора Николая II“.



КЪ ВОПРОСУ

о соотношеніи между парціальной плотностію растворителя
въ растворѣ и упруностію пара раствора.

ИЗСЛѢДОВАНИЕ

Я. И. Михайленко.

КІЕВЪ.

Лито-Типографія И. И. Чоколова, Фундуклеевская улица, д. № 22.

1905.



Вопросъ о соотношеніи между парціальными плотностями растворителя въ жидкой и парообразной фазахъ, которому посвящено данное изслѣдованіе, представляетъ собою часть болѣе общей темы—о соотношеніи между парціальною плотностію растворителя въ растворѣ и осмотическимъ давленіемъ раствореннаго тѣла.

Объ темы почти не затронуты въ современной химической литературѣ. Работы Nernst'a, Donnan'a, Chagru и др. должно считать лишь замѣтками или случайными мыслями и, во всякомъ случаѣ, не попытками систематической разработки опредѣленно намѣченной задачи. Nernst, формулируя свое извѣстное положеніе, что упругость пара раствора пропорціональна дѣйствующей массѣ растворителя, едва ли сознавалъ, что этимъ положеніемъ онъ дѣлалъ первый шагъ къ постановкѣ вопроса объ измѣненіи плотности жидкости силами осмотического давленія—по крайней мѣрѣ, терминъ „парціальная плотность растворителя въ растворѣ“ вводится, какъ кажется, впервые въ этой книгѣ.

Къ изслѣдованію задачи—выразить парціальную плотность растворителя въ растворѣ, какъ функцію осмотического давленія—я былъ приведенъ въ 1898 году наблюденіемъ приближительнаго равенства уд. парціальныхъ плотностей растворителя въ растворѣ и въ парахъ, наблюденіемъ, сдѣланнымъ мною для водныхъ растворовъ солей вполнѣ самостоятельно. За періодъ 1898г.—1905г. мной былъ данъ рядъ статей, въ которыхъ эта тема была подвергнута уже систематической разработкѣ. Эти работы продолжаются и въ настоящее время. Часть этихъ статей вошла въ эту книгу, какъ матеріалы. Не вошли двѣ работы: 1) „Методы опредѣленія упругости пара растворовъ“. Кіевъ 1901г. и 2) „Соотношеніе между упругостію пара раствора и его осмотическимъ давленіемъ“. Кіевъ 1904 г.

Предлагаемая книга содержитъ въ себѣ выводъ въ приближенномъ видѣ соотношенія между парціальною плотностію растворителя въ растворѣ и упругостію его пара и, кромѣ того, изслѣдованіе конкретныхъ случаевъ, въ какихъ выведенное соотношеніе оказалось примѣнимымъ, въ какихъ—нѣтъ. Для такого изслѣдованія необходимо было собрать и разчестъ громадный опытный матеріалъ, который отчасти былъ собранъ въ литературѣ, отчасти былъ добытъ собственными работами по измѣренію плотности и упругости пара растворовъ. При собираніи опытнаго матеріала и при оцѣнкѣ данныхъ упругости пара, полученныхъ разными изслѣдователями и разными методами, явилась необходимая работа „Методы опредѣленія упругости пара растворовъ“, которая представляла собою классификацію и описаніе методовъ измѣренія упругости пара растворовъ и списокъ работъ, и которая при дальнѣйшемъ собираніи и оцѣнкѣ опытнаго матеріала по упругости пара растворовъ оказала мнѣ большую услугу.

Главы первая и вторая книги содержат въ себѣ выводы отыскиваемого соотношенія, теоретическія изслѣдованія и соображенія и провѣрку ихъ на опытномъ матеріалѣ; большая часть содержимаго этихъ главъ появляется въ печати въ первый разъ.

Главы третья и четвертая содержатъ въ себѣ изложеніе собственныхъ опытовъ измѣренія плотности и упругости пара растворовъ. Измѣренія уд. вѣса растворовъ и упругости пара растворовъ въ органическихъ растворителяхъ, а также изслѣдованіе о температурахъ пара и кипящей жидкости появляются въ печати впервые.

Выводомъ въ приближенномъ видѣ соотношенія между плотностями растворителя въ жидкой и парообразной фазахъ я не считаю поставленную задачу исчерпанной. Подготовительныя работы по нахожденію этого соотношенія въ точной формѣ, а также по установленію функціональной зависимости между парціальной плотностію жидкости - растворителя и осмотическимъ давленіемъ идутъ. Одна изъ нихъ „Соотношеніе между упругостью пара раствора и его осмотическимъ давленіемъ“, дающая выводъ этого соотношенія въ точной формѣ, уже напечатана, другіе заканчиваются. Остается также незаконченной разработка задачи вычисленія молекулярнаго вѣса по плотности раствора, рѣшеніе которой тѣсно связано съ рѣшеніемъ предъидущихъ общихъ задачъ. Эти изслѣдованія, когда они будутъ закончены, составятъ содержаніе слѣдующаго труда.

Томскъ, 21 Января 1905 г.

Глава I.

Выводъ соотношенія между парціальной плотностію растворителя въ растворѣ и упругостію его пара приложеніемъ закона дѣйствующихъ массъ къ равновѣсію между растворомъ и его паромъ.

Опредѣленія понятій раствора и химическаго соединенія. Въ химіи различаютъ два типа физически однородныхъ ассоціацій нѣсколькихъ тѣлъ: 1) растворъ и 2) химическое соединеніе.

Растворъ опредѣляютъ какъ физически однородную ассоціацію нѣсколькихъ тѣлъ, отношеніе между массами которыхъ можетъ измѣняться *непрерывно* безъ нарушенія однородности ассоціаціи.

Химическое соединеніе опредѣляютъ какъ физически однородную ассоціацію, отношеніе между массами компонентовъ которой можетъ мѣняться лишь прерывисто, именно, слѣдуя закону павъ.

Разграниченіе между этими двумя типами ассоціацій, установившееся въ химіи уже издавна, не можетъ быть, однако, понято непремѣнно въ томъ смыслѣ, что оба типа этихъ ассоціацій по существу отличны другъ отъ друга. Напротивъ, какъ раньше, такъ и въ настоящее время можно отмѣтить постоянное стремленіе разсматривать оба типа ассоціацій въ связи другъ съ другомъ. Такъ, *химическая теорія раствора* стремится представить растворъ какъ химическое соединеніе въ состояніи разложенія; т. наз. *физическая теорія раствора*, напротивъ, стремится представить химическое соединеніе какъ находящуюся въ особыхъ условіяхъ, такъ сказать, фиксированную нѣкими силами равновѣсную систему—по существу ту же, что и растворъ. Въ общемъ и та и другая теоріи, хотя и разными путями, идутъ къ одной и той же цѣли, именно, доказать, что разграниченіе между растворомъ и химическимъ соединеніемъ есть чисто формальное, служащее лишь для цѣлей классификаціи и что оба типа ассоціацій суть отдѣльные случаи равновѣсія между компонентами ассоціаціи—равновѣсія, подчиняющагося и въ томъ и въ другомъ случаѣ однимъ и тѣмъ же общимъ законамъ.

Парціальная плотность растворителя. Одно изъ существенныхъ свойствъ той ассоціаціи, которая названа растворомъ, есть полная его *однородность*. Если исключить всякое дѣйствіе на растворъ внѣшнихъ силъ, напр., силы тяжести, магнитныхъ и электрическихъ силъ, капиллярности и другихъ, то каждый данный объемъ раствора, при прочихъ равныхъ

условіяхъ, какъ по своимъ физическимъ свойствамъ, напр., плотности, цвѣту, показателю преломленія и т. д., такъ и по составу, идентиченъ всякому другому объему этого же раствора. Если въ какомъ либо мѣстѣ раствора измѣнить соотношеніе между составляющими этотъ растворъ компонентами, напр., прибавить или убавить того или другого компонента, то тотчасъ же въ растворѣ начинается передвиженіе массъ, результатъ каковаго передвиженія есть возстановленіе прежней однородности раствора.

При изслѣдованіи раствора могутъ быть приняты двѣ точки зрѣнія. Первая состоитъ въ томъ, чтобы на растворъ смотрѣть какъ на новое тѣло, въ которомъ нѣтъ тѣхъ *индивидуумовъ*, которые послужили для образованія раствора—растворъ есть *новый индивидуумъ*, т. е. новая комбинація атомовъ, раньше комбинированныхъ въ видѣ отдѣльныхъ тѣлъ. Вторая точка зрѣнія состоитъ въ томъ, чтобы на растворъ смотрѣть какъ на ассоціацію не атомовъ, а *индивидуумовъ*—слѣдовательно, въ растворѣ принимается существованіе индивидуумовъ (молекулъ), послужившихъ для образованія раствора, какъ таковыхъ. И та и другая точки зрѣнія представляютъ два логическихъ приема анализа явленія раствора; онѣ не противорѣчатъ другъ другу, хотя и различны, и ведутъ къ одной и той же цѣли—дать возможно подробную и точную схему явленія. Изслѣдователь можетъ пользоваться равно обоими приемами, смотря по тому, какой изъ нихъ въ приложеніи къ данному частному случаю будетъ проще или плодотворнѣе. Въ данномъ изслѣдованіи принята вторая точка зрѣнія на растворъ, именно, что растворъ есть *ассоціація химическихъ индивидуумовъ*.

Изъ опредѣленія „раствора“, какъ вполне *однородной* ассоціаціи тѣлъ, слѣдуетъ, что каждый изъ компонентовъ этой ассоціаціи распределенъ вполне равномерно въ томъ объемѣ, который занимаетъ растворъ; значитъ, объемъ его есть въ то же время объемъ всей ассоціаціи. Такъ какъ отношеніе между объемомъ и массой мы называемъ вообще *плотностію*, то отношеніе между массой даннаго компонента ассоціаціи и тѣмъ объемомъ, въ которомъ онъ распределенъ, можно назвать *парціальною плотностію* даннаго компонента въ растворѣ, т. е. плотностію на то время, когда онъ участвуетъ въ ассоціаціи. Такъ какъ объемъ раствора вообще *иной*, чѣмъ объемъ каждаго изъ ингредиентовъ раствора, то въ актѣ растворенія всѣ, образующія растворъ тѣла, мѣняютъ свою *плотность*, подобно тому какъ газъ мѣняетъ свою плотность въ зависимости отъ давленія, подъ которымъ онъ находится.

Если извѣстны плотность раствора и его составъ, то *парціальная плотность въ растворѣ* (въ жидкой фазѣ раствора) какаго-либо компонента A_1 , A_2 и т. д. раствора выразится такъ:

$$s_{A_1} = S \times \frac{c_{A_1}}{100 + c_{A_1} + c_{A_2} + \dots} \quad s_{A_2} = S \times \frac{c_{A_2}}{100 + c_{A_1} + c_{A_2} + \dots} \text{ и т. д.}; \quad (1)$$

$$\text{или } s_{A_1} = S \times \frac{\pi_{A_1}}{100}; \quad s_{A_2} = S \times \frac{\pi_{A_2}}{100} \dots \text{ и т. д.}$$

Здѣсь обозначаютъ:

S —уд. вѣсъ раствора;

s_{A_1} , s_{A_2} , парціальныя плотности въ растворѣ компонентовъ A_1 , A_2 ;

c_{A_1} , c_{A_2} , отношенія между массами компонентовъ A_1 , A_2 и мас-

сой какого либо произвольно выбраннаго компонента смѣси принятой за сто; π_{A_1} , π_{A_2} и т. д. содержаніе компонентовъ A_1 , A_2 и т. д. въ 100 в. ч. *раствора*.

Парціальная плотность, какъ это очевидно изъ способа вычисленія ея, есть понятіе аналогичное понятію обычной плотности.

Какъ извѣстно, кромѣ обычнаго понятія плотности въ теоретической химіи вводится еще понятіе *истинной плотности*. Именно, согласно атомно-молекулярной теоріи матеріи, масса наполняетъ занимаемый ею объемъ не непрерывно; между атомами и молекулами остаются промежутки. Поэтому, видимый объемъ, занимаемый массой, складывается изъ собственного объема (волюма), занимаемаго атомами и молекулами, и объема, въ которомъ эти молекулы и атомы совершаютъ свои колебанія (коволюма). *Истинная плотность* соединенія будетъ, слѣдовательно, отношеніе между массой и тѣмъ объемомъ, который занимаютъ гипотетическія молекулы даннаго соединенія. Для вычисленія этого объема теоретическая химія предлагаетъ, какъ извѣстно, рядъ способовъ.

Подъ *парціальной* плотностью—понятіемъ, съ которымъ будемъ оперировать въ этомъ изслѣдованіи—подразумѣвается отношеніе между массой компонента раствора и тѣмъ *видимымъ* объемомъ, который она занимаетъ. Какимъ образомъ эта масса помѣщена въ объемъ раствора—состоитъ ли она изъ молекулъ, которыя распределены въ промежуткахъ между молекулами другихъ компонентовъ смѣси или же она проникаетъ массы этихъ компонентовъ—этого понятіе парціальной плотности не касается.

Въ нѣкоторыхъ отдѣльныхъ случаяхъ только что высказаннаго понятія парціальной плотности окажется недостаточно; въ этихъ случаяхъ мы прибѣгнемъ къ понятію „истинной“ парціальной плотности.

Вычисленіе парціальной плотности растворенныхъ тѣлъ по формуламъ (1) покажетъ, что твердыя тѣла при раствореніи мѣняютъ свою плотность до плотности растянутыхъ жидкостей или сгущенныхъ и разжиженныхъ газовъ, т. е. до той плотности, какую имѣло бы данное твердое тѣло, если бы при помощи какихъ либо силъ при температурѣ раствора его превратить въ жидкость или паръ, которыя затѣмъ при помощи тѣхъ же силъ сжать или растянуть.

Жидкости при актѣ растворенія мѣняютъ свою плотность до плотности растянутыхъ жидкостей или сгущенныхъ и разжиженныхъ газовъ.

Газообразныя тѣла, растворяясь, или уменьшаютъ свою плотность, или увеличиваютъ.

Измѣненіе тѣлами плотности въ актѣ ассоціаціи по типу раствора есть одинъ изъ характернѣйшихъ признаковъ ассоціаціи этого типа. Въ теоріи растворовъ этотъ признакъ можно принять центральнымъ и пытаться представить всѣ другія свойства раствора, какъ такъ или иначе связанные съ величиной этого измѣненія плотности.

Въ предлагаемой работѣ и сдѣлана одна такая попытка, именно, попытка представить величину упругости пара раствора какъ функцію измѣненной плотности растворителя въ растворѣ.

Парціальная уд. плотность растворителя въ жидкой фазѣ равна уд. плотности растворителя въ газообразной фазѣ. Пусть дана ассоціація по типу раствора двухъ тѣлъ; одно изъ этихъ тѣлъ пусть будетъ непременно *летучая* жидкость, другое тѣло—*нелетучая* жидкость или *нелетучее* твердое тѣло.

Согласно общепринятой номенклатурѣ, то' тѣло, которое съ данной массой другого тѣла можетъ образовать растворъ въ количествахъ, измѣняющихся до безконечности, называется *растворителемъ*. То тѣло, которое съ данной массой другого тѣла можетъ образовать растворъ въ количествахъ, измѣняющихся въ нѣкоторыхъ предѣлахъ, наз. *раствореннымъ тѣломъ*.

Такое разграниченіе между раствореннымъ тѣломъ и растворителемъ не должно, однако, быть понято въ томъ смыслѣ, что между раствореннымъ тѣломъ и растворителемъ существуетъ глубокое различіе. Разграниченіе это основано на чисто случайномъ признакѣ. Дѣйствительно, если тѣла образуютъ другъ съ другомъ растворы во всѣхъ отношеніяхъ, то такое разграниченіе само собою исчезаетъ. Болѣе правильно принять, что всѣ компоненты, участвующіе въ ассоціаціи раствора, играютъ одинаковую роль въ этой ассоціаціи, и разницы между раствореннымъ тѣломъ и растворителемъ по существу нѣтъ. Такимъ образомъ, съ этой точки зрѣнія употребленіе термина *растворитель* казалось бы излишнимъ и даже не желательнымъ. Но, съ другой стороны, значеніе каждаго члена въ данной ассоціаціи опредѣляется прежде всего его массой и затѣмъ уже его индивидуальными качествами. Такъ какъ нѣтъ термина, который бы указывалъ на массу тѣла, участвующаго въ ассоціаціи, то можетъ быть полезно было бы оставить терминъ *растворитель* для обозначенія массы компонента, т. е. примѣнять его къ тому компоненту, который находится въ громадномъ избыткѣ, и измѣненную плотность котораго можно разсматривать какъ плотность растянутой жидкости. Въ этомъ и только въ этомъ смыслѣ ниже будетъ употребляться терминъ *растворитель*.

Итакъ, при раствореніи нелетучаго тѣла въ летучемъ растворителѣ измѣняется плотность растворителя. Если составъ раствора выраженъ отношеніемъ (с) массы раствореннаго тѣла къ массѣ растворителя, принятой за 100, то *плотность растворителя въ растворѣ* s_1 (*парціальная плотность растворителя*) согласно уравненію (1) выразится такъ:

$$s_1 = S \times \frac{100}{100 + c} \quad (2)$$

Если составъ раствора выраженъ содержаніемъ раствореннаго тѣла въ 100 в. ч. раствора (π), то плотность растворителя въ растворѣ выразится такъ:

$$s_1 = S \times \frac{100 - \pi}{100} \quad (3)$$

Напр., парціальная плотность 31,64% воднаго раствора тростниковаго сахара, плотность котораго при 17,5° равна 1,13759, вычислится такъ:

$$s_1 = 1,13759 \times \frac{100 - 31,64}{100} = 0,77766,$$

т. е. вода въ этомъ растворѣ является съ сильно уменьшенной плотностію; она является какъ бы *растянутой* нѣкими силами.

Равновѣсіе между жидкостію и ея паромъ мы представляемъ себѣ какъ подвижное равновѣсіе:

Жидкость $\xleftarrow{\hspace{1cm}} \xrightarrow{\hspace{1cm}}$ Паръ.

Именно, мы предполагаемъ, что въ единицу времени столько же жидкости испаряется, сколько пара конденсируется въ жидкость. Если черезъ V назовемъ скорость парообразования, а черезъ V' —скорость паросгущенія, то въ случаѣ равновѣсія:

$$V = V'.$$

Сдѣлаемъ предположеніе, что въ равновѣсной системѣ, состоящей изъ раствора и пара растворителя, паръ находится въ равновѣсіи *не съ ассоціаціей—растворъ*, но съ *чистымъ жидкимъ растворителемъ*, измѣнившимъ лишь свою плотность (вслѣдствіе растворенія въ немъ посторонняго тѣла). Предположимъ также, что скорость парообразования и паросгущенія при неизмѣнной температурѣ пропорціональны массѣ въ единицѣ объема. Тогда:

$$V_0 = K s_0 \quad V'_0 = K' \partial_0$$

$$V_1 = K s_1 \quad V'_1 = K' \partial_1$$

$$V_2 = K s_2 \quad V'_2 = K' \partial_2$$

.

и т. д., гдѣ

$s_0, s_1, s_2 \dots$ суть парціальныя плотности растворителя въ растворѣ;

$\partial_0, \partial_1, \partial_2 \dots$ — плотности пара;

K и K' — постоянныя величины (коэффициенты пропорціональности).

Когда наступитъ равновѣсіе,

$$K s_0 = K' \partial_0$$

$$K s_1 = K' \partial_1$$

.

и т. д.

А отсюда слѣдуетъ, что

$$\frac{s_1}{s_0} = \frac{\partial_1}{\partial_0} \quad \text{и} \quad (4)$$

$$\frac{s_1}{\partial_1} = \frac{s_0}{\partial_0} = \text{Const.} \quad (5)$$

т. е. отношеніе между плотностями растворителя въ жидкой и газообразной фазахъ остается неизмѣннымъ для цѣлаго ряда растворовъ и по величинѣ равно отношенію между плотностями жидкости и пара для чистаго растворителя.

Такъ какъ безъ большой ошибки можно положить, что

$$\frac{\partial_1}{\partial_0} = \frac{p_1}{p_0}, \quad \text{то}$$

выраженіе (4) можетъ быть написано такъ:

$$\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0} \quad \text{или} \quad (6)$$

$$\frac{s_0 - s_1}{s_0} = \frac{p_0 - p_1}{p_0} \quad (7)$$

Эти выраженія и устанавливають соотношеніе между плотностью раствора и упругостью его пара. Ихъ удобно формулировать такъ: *относительная (удѣльная) упругость пара раствора по величинѣ равна относительной (удѣльной) плотности растворителя въ жидкой фазѣ раствора (его парціальной плотности) и относительное пониженіе упругости пара раствора равно относительному пониженію плотности растворителя, претерпѣваемому имъ въ актѣ растворенія.*

Выраженія (4), (5), (6), (7) такимъ же точно образомъ могутъ быть выведены, очевидно, и для какого либо другого компонента раствора, напр., A_2 и др., конечно, при томъ предположеніи, что другіе компоненты раствора нелетучи.

Для того случая, когда первый компонентъ раствора есть жидкость, а второй компонентъ газъ выраженіе (6) давно извѣстно подъ именемъ закона Генри и выражается такъ, что *растворимость газа пропорціональна давленію газа.*

Исходя изъ закона Генри, выраженія (4) (5) (6) (7) въ примѣненіи къ растворителю могутъ быть выведены слѣдующимъ образомъ.

Пусть данъ растворъ, напр., пара эфира въ нитробензолѣ. Упругость пара эфира надъ растворомъ пусть будетъ p_1 . Содержаніе эфира въ единицѣ объема жидкой фазы раствора пусть будетъ s_1 .

По закону Генри

$$s_1 = \alpha p_1, \quad \text{гдѣ}$$

α есть величина постоянная.

Будемъ постепенно увеличивать содержаніе эфира въ растворѣ; такъ какъ эфиръ съ нитробензоломъ смѣшиваются во всѣхъ отношеніяхъ, то концентрацію эфира въ жидкой фазѣ можно непрерывно увеличивать до величины безконечно мало отличающейся отъ концентраціи чистаго жидкаго эфира, т. е. величины s_0 . Во время такого постепеннаго увеличенія концентраціи эфира, эфиръ изъ раствореннаго тѣла станетъ, наконецъ, растворителемъ, и, если на всемъ протяженіи увеличенія концентраціи эфира въ жидкой фазѣ α останется неизмѣннымъ, то, такъ какъ переходъ отъ раствора къ чистой жидкости можетъ быть совершенъ непрерывно, она сохранитъ ту же величину и для чистаго эфира, т. е.

$$s_0 = \alpha p_0$$

А отсюда слѣдуетъ, что:

$$\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0} \quad (6)$$

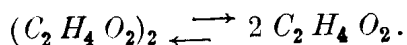
Величина α называется коэффициентомъ растворимости пара или газа. Изъ предыдущаго слѣдуетъ, что для тѣхъ паръ тѣлъ, для которыхъ законъ Генри оправдывается въ широкомъ интервалѣ концентрацій, нужно ожидать, что *коэффициентъ растворимости газа будетъ равенъ или очень близокъ къ отношенію между плотностями сгущеннаго въ жидкость пара или газа и его насыщеннаго пара.*

Обсужденіе вывода отношенія $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$. Выраженія (4) (5) (6) и (7) выведены при томъ предположеніи, что законъ дѣйствующихъ массъ приложимъ къ случаю равновѣсія между растворомъ и его паромъ.

Но законъ дѣйствующихъ массъ можетъ быть выведенъ изъ двухъ началъ термодинамики лишь для вещества въ состояніи безконечнаго разжиженія (разжиженныхъ газовъ и разбавленныхъ растворовъ). Въ приложеніи къ реальнымъ газамъ и крѣпкимъ растворамъ законъ дѣйствующихъ массъ долженъ имѣть болѣе сложное выраженіе. Слѣдовательно, нельзя ожидать, что равенство (6) будетъ строго точно, такъ какъ при выводѣ его законъ дѣйствующихъ массъ былъ приложенъ къ *растворителю*, т. е. къ тому компоненту раствора, концентрація котораго (пространственная) есть концентрація порядка сильно сжатыхъ газовъ или растянутыхъ жидкостей. Однако, можно надѣяться, что этотъ поправочный членъ не будетъ очень великъ, такъ какъ опытъ показываетъ, что приложеніе закона дѣйствующихъ массъ въ простой его формулировкѣ къ даже очень крѣпкимъ растворамъ все таки даетъ вполне удовлетворительные результаты. Какъ на примѣръ, можно указать на приложеніе закона дѣйствующихъ массъ къ реакціи образованія сложныхъ эфировъ изъ кислотъ и спиртовъ.

Второе допущеніе, сдѣланное при выводѣ уравненія (6)—это то, что молекулярный вѣсъ растворителя въ жидкой и газообразной фазѣ принятъ одинаковымъ, т. е. сдѣлано предположеніе, что растворитель не ассоціированъ. Дѣйствительно, если бы растворитель былъ ассоціированъ, т. е. если бы его жидкая и газообразная фазы представляли бы смѣси простыхъ и полимерныхъ молекулъ, то при всякомъ измѣненіи объема растворителя, происходящемъ при измѣненіи концентраціи раствора, равновѣсіе между простыми и полимерными молекулами нарушилось бы; въ растворѣ каждой новой концентраціи растворитель представлялъ какъ бы новое тѣло. Очевидно, постоянныя процессовъ испаренія и конденсаціи мѣнялись бы также съ концентраціей раствора и выводъ уравненія (6) былъ бы невѣренъ.

Пусть въ жидкой фазѣ растворитель, напр., уксусная к-та состоитъ изъ двойныхъ молекулъ $(C_2H_4O_2)_2$, а въ парообразной фазѣ изъ простыхъ молекулъ $C_2H_4O_2$. Разъ въ жидкой фазѣ находятся двойныя молекулы $(C_2H_4O_2)_2$, то, согласно правилу фазъ, они будутъ находиться, хотя бы и въ ничтожно маломъ количествѣ, и въ парообразной фазѣ, и между этими молекулами и простыми въ парообразной фазѣ должно установиться равновѣсіе по уравненію:



Прилагая законъ дѣйствующихъ массъ къ этой равновѣсной системѣ, получимъ:

$$C_{C_2H_4O_2}^{'2} = K C_{(C_2H_4O_2)_2}^{'}, \quad (8)$$

гдѣ $C_{C_2H_4O_2}^{'}$ и $C_{(C_2H_4O_2)_2}^{'}$ суть пространственные концентрации соотвѣтствующихъ молекулъ въ газообразной фазѣ.

Между концентраціями двойныхъ молекулъ въ жидкой фазѣ и двойныхъ молекулъ въ газообразной фазѣ существуетъ слѣдующая градація:

$$C_{(C_2H_4O_2)_2} = K_1 C_{(C_2H_4O_2)_2}^{'},$$

гдѣ K_1 пусть будетъ постоянная, а $C_{(C_2H_4O_2)_2}^{'}$ — концентрація двойныхъ молекулъ въ жидкой фазѣ.

Выразивъ въ уравненіи (8) концентрацію двойныхъ молекулъ въ парообразной фазѣ черезъ концентрацію двойныхъ молекулъ въ жидкой фазѣ получимъ:

$$\frac{C_{C_2H_4O_2}^{'2}}{C_{(C_2H_4O_2)_2}^{'}} = \frac{K}{K_1} = Const. \quad (9)$$

Въ жидкой фазѣ кромѣ двойныхъ молекулъ по правилу фазъ должны существовать и простыя молекулы, подобно тому, какъ въ парообразной фазѣ кромѣ простыхъ молекулъ должны существовать двойныя. Принявъ, что въ жидкой фазѣ число простыхъ молекулъ, а въ газообразной фазѣ число двойныхъ молекулъ ничтожно, можно плотность растворителя въ жидкой фазѣ положить пропорціональной концентраціи двойныхъ молекулъ, т. е. величинѣ $C_{(C_2H_4O_2)_2}^{'}$, а упругость пара растворителя въ газообразной фазѣ — пропорціональной числу простыхъ молекулъ въ газообразной фазѣ, т. е. величинѣ $C_{C_2H_4O_2}^{'}$. Тогда уравненіе (9) можно написать такъ:

$$\frac{p^2}{s} = Const.$$

А отсюда слѣдуетъ, что

$$\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1^2}{p_0^2} = Const. \quad (10)$$

Итакъ, для того случая, когда растворитель въ жидкой фазѣ состоитъ только изъ двойныхъ молекулъ, а въ газообразной фазѣ — только изъ простыхъ молекулъ, соотношеніе между упругостью пара раствора и парціальною плотностью растворителя въ растворѣ принимаетъ форму (10). Если и въ жидкой и въ газообразной фазѣ число неассоціированныхъ и ассоціированныхъ молекулъ значительно, это же соотношеніе принимаетъ новую еще болѣе сложную форму.

Только что приведенныя замѣчанія о выводѣ равенства $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ можно формулировать такимъ образомъ: равенство $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ строго точно въ

томъ случаѣ, если растворитель *совершенно не ассоціированъ* и если растворитель *подчиняется законамъ идеальныхъ газовъ* даже въ пространственныхъ концентраціяхъ, близкихъ къ пространственной концентраціи его жидкаго состоянія.

Отступленіе реальныхъ газовъ отъ законовъ Маріотта-Бойля, Гей-Люссака и Авогадро, какъ извѣстно, объясняется двоякимъ образомъ: или объемомъ молекулъ газа и притяженіемъ между ними (Ван-дер-Ваальсъ), или ассоціаціей молекулъ газа (Планкъ).

Если остановиться на второй схемѣ, то заключеніе о выводѣ равенства (6) можетъ быть сформулировано общѣе, именно, такъ: равенство $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ будетъ строго точно для случая растворовъ въ жидкостяхъ *совершенно не ассоціированныхъ*; если растворитель *ассоціированъ*, равенство (6) будетъ *или неточно или невѣрно*—въ зависимости отъ степени ассоціаціи растворителя. Степень ассоціаціи раствореннаго тѣла, очевидно, *не вліяетъ* на выводъ равенства (6).

Къ этимъ замѣчаніямъ нужно прибавить еще одно, именно: вѣрно ли допущеніе, что паръ раствора нелетучаго тѣла въ летучемъ растворителѣ находится въ равновѣсіи *только съ растворителемъ* въ жидкой фазѣ, а не съ цѣлымъ растворомъ; иначе, *природа* раствореннаго тѣла и его *концентрація* оказываютъ свою долю вліянія на величину упругости пара раствора или нѣтъ? Напримѣръ, растворы двухъ разныхъ тѣлъ въ одномъ и томъ же растворителѣ, въ которыхъ растворитель имѣетъ одну и ту же парціальную плотность, будутъ имѣть одинаковую или разную упругость пара?

На это замѣчаніе можно было бы отвѣтить, что если бы на равновѣсіе между жидкимъ растворителемъ и его паромъ оказывало вліяніе растворенное тѣло (его природа и концентрація), то это значило бы, что активная масса даннаго тѣла опредѣляется не одной его пространственной концентраціей, но зависитъ еще и отъ природы и концентраціи другихъ присутствующихъ въ той же средѣ тѣлъ, и прежде всего, конечно, отъ природы самого растворителя. Съ одной стороны, ежедневное примѣненіе закона дѣйствующихъ массъ въ его обычной формулировкѣ къ цѣлому ряду частей очень сложныхъ равновѣсныхъ системъ съ результатами вполне удовлетворительными какъ будто совершенно устраняетъ приведенное выше опасеніе. Съ другой стороны, рядъ такихъ фактовъ, какъ вліяніе среды на скорость реакціи (Меншуткинъ), явленіе неодинаковой растворимости одного и того же тѣла въ одинаковыхъ объемахъ различныхъ растворителей, явленія распредѣленія, подмѣченное вліяніе индифферентныхъ тѣлъ на различные равновѣсныя системы и т. д., не позволяютъ и совершенно выпускать изъ виду это замѣчаніе. Возможно, что, именно, для разбираемаго частнаго случая равновѣсія вліяніемъ природы и концентраціи растворенныхъ тѣлъ и нельзя будетъ пренебречь.

Положимъ, что природа и концентрація раствореннаго тѣла оказываютъ вліяніе на скорость перехода жидкаго растворителя въ парообразное состояніе.

Тогда, скорость парообразования V выразится такъ:

$$V = K_1 s_{A_1} \times K_2 s_{A_2}$$

гдѣ s_{A_1} и s_{A_2} суть парціальныя плотности растворителя и раствореннаго

тѣла, а K_1 и K_2 — постоянныя, зависящія только отъ природы пары тѣлъ, образующихъ растворъ.

Скорость процесса конденсаціи пара V' выразится:

$$V' = K'_1 p_1$$

Отсюда для случая равновѣсія получается:

$$K_1 s_{A_1} \times K_2 s_{A_2} = K'_1 p_1 \quad \text{или}$$

$$\frac{s_{A_1} \times s_{A_2}}{p_1} = \frac{K'_1}{K_1 \times K_2} = \text{Const.} \quad (11)$$

Итакъ, въ томъ случаѣ, если бы на равновѣсіе между паромъ и растворителемъ оказывали вліяніе природа и концентрація раствореннаго тѣла, то соотношеніе между плотностію раствора и упругостію его пара выразилось бы равенствомъ (11).

Какъ выражается дѣйствительное соотношеніе между плотностію раствора и упругостію его пара, иначе, между плотностію растворителя въ жидкой и газообразной фазѣ—въ одной изъ тѣхъ формулировокъ, которыя только что разобраны, или въ болѣе сложной формѣ—на это можетъ отвѣтить лишь проведенный въ широкихъ размѣрахъ опытъ.

Термодинамически выводъ соотношенія между парціальной плотностію растворителя въ растворѣ и упругостію его пара былъ сдѣланъ Н. Н. Шиллеромъ: именно, онъ показалъ, что для тѣхъ растворовъ, для которыхъ вѣренъ законъ Бабо, это соотношеніе выражается равенствомъ:

$$\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0} \quad ^1)$$

Опытная провѣрка возможныхъ соотношеній между плотностію растворителя въ растворѣ и упругостію его пара. При опытной провѣркѣ выведенныхъ выше возможныхъ соотношеній между плотностями растворителя въ жидкой и газообразной фазахъ раствора пришлось натолкнуться на цѣлый рядъ трудностей.

Числовыхъ данныхъ величинъ упругости пара растворовъ оказалось въ литературѣ сравнительно очень небольшое количество; въ то время какъ удѣльные вѣса чаще всего были опредѣлены при температурахъ 0° , 15° и 25° , упругости пара растворовъ чаще всего были измѣрены при температурахъ близкихъ къ температурамъ кипѣнія растворителей; данныя измѣренія величинъ упругости пара оказались содержащими вообще большую ошибку, иногда въ такомъ размѣрѣ, что упругости пара однихъ и тѣхъ же растворовъ, сдѣланныя разными авторами или разными методами, совершенно не сходились другъ съ другомъ; наконецъ, систематическихъ измѣреній уд. вѣса растворовъ въ органическихъ растворителяхъ въ литературѣ почти не оказалось; случайныя же одиночныя измѣренія были разсѣяны въ статьяхъ на самыя разнообразныя темы—разыскивать ихъ за отсутствіемъ руководящаго признака было очень затруднительно.

¹⁾ Шиллеръ. Ж. Р. Ф. Х. О. 30, 79. 1898; 31, 93. 1899.

Такъ какъ величины упругости пара и величины парціальной плотности необходимо было сравнивать при одной и той же температурѣ, то я для избѣжанія перечисленій, которыя къ тому же не всегда возможно было сдѣлать за неизвѣстностью коэффиціентовъ расширенія растворовъ, принялъ, что *относительная упругость пара растворовъ не зависитъ отъ температуры* (законъ Бабо).

Какъ извѣстно, положеніе это во всей строгости примѣнимо только къ тѣмъ растворамъ, разбавленіе которыхъ сопровождается нулевымъ тепловымъ эффектомъ (Кирхгофъ). Такихъ растворовъ найдется едва ли много. Но опытъ показываетъ (Эмденъ), что вліяніе теплового эффекта разбавленія на величину относительной упругости пара раствора настолько мало, что даже въ случаѣ водныхъ растворовъ солей, разбавленіе которыхъ сопровождается вообще яснымъ теплотнымъ эффектомъ, методъ измѣренія упругости пара въ однихъ случаяхъ совершенно не въ состояніи его обнаружить, въ другихъ случаяхъ поправкой можно пренебречь; кромѣ того, разбавленіе растворовъ въ органическихъ растворителяхъ въ большинствѣ случаевъ сопровождается совершенно ничтожнымъ тепловымъ эффектомъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ близкимъ къ нулю (Linebarger). Такимъ образомъ, ошибка, сдѣланная введеніемъ въ вычисленія закона Бабо, не могла замѣтно повліять на результаты сравненій.

Въ таблицѣ I сравнены водные растворы солей, кристаллизующихся безъ кристаллизаціонной воды.

Удѣльные вѣса (S) для данной концентраціи (c) вычислялись по параболамъ, выведеннымъ Д. И. Менделѣевымъ изъ сличенія уд. вѣсовъ, опредѣленныхъ разными изслѣдователями ¹⁾. Точность, съ которой даны уд. вѣса $\pm 0,0002$. Концентрація растворовъ (c) выражена отношеніемъ массы раствореннаго тѣла къ массѣ растворителя, принятой за 100.

Плотность растворителя въ растворѣ (парціальная плотность) вычислялась по формулѣ:

$$s_1 = S \times \frac{100}{100 + c} \quad (12)$$

Данный упругости пара растворовъ взяты изъ работъ Emden'a ²⁾ и Tammann'a ³⁾. Вѣроятная ошибка въ опредѣленіи относительной упругости пара больше $\pm 0,001$.

¹⁾ Менделѣевъ. Изслѣдованіе водныхъ растворовъ по удѣльному вѣсу. 1887.

²⁾ Emden, Wied. Ann. 31, 145. 1887.

³⁾ Tammann, Wied. Ann. 24, 523. 1885.

Водные растворы.

Растворы электролитовъ.

1. Соли, кристаллизующіяся безъ кристаллизаціонной воды.

ТАБЛИЦА I.

c	S_{40}^{150}	s_1^{150}	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	Имя наблюдателя упругости пара.
		<i>Хлористый калий KCl.</i>			Emden
10,051	1,0588	0,9621	0,9629	0,956	
20,040	1,1112	0,9256	0,9264	0,909	
		<i>Бромистый калий KBr.</i>			Tammann
24,63	1,1577	0,9289	0,9297	0,934	
35,4	1,2174	0,8991	0,8998	0,903	
68,57	1,3691	0,8125	0,8131	0,816	
		<i>Иодистый калий KI.</i>			Tammann
13,09	1,0910	0,9647	0,9655	0,978	
35,97	1,2349	0,9082	0,9089	0,930	
96,34	1,5326	0,7806	0,7812	0,792	
		<i>Хлористый натрий NaCl.</i>			Emden
5,067	1,0339	0,9840	0,9848	0,967	
14,705	1,0939	0,9537	0,9545	0,906	
26,636	1,1583	0,9147	0,9155	0,819	
		<i>Бромистый натрий NaBr.</i>			Tammann
18,24	1,1299	0,9556	0,9564	0,947	
31,93	1,2225	0,9267	0,9274	0,889	
41,01	1,2717	0,9018	0,9026	0,845	
		<i>Иодистый натрий NaI.</i>			Tammann
13,22	1,0701	0,9451	0,9459	0,973	
43,97	1,3023	0,9046	0,9053	0,882	
57,48	1,3777	0,8748	0,8755	0,836	

c	$S \frac{15^0}{4^0}$	$s_1 \frac{15^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	Имя наблюдателя упругости пара.
		<i>Хлористый аммоний NH_4Cl.</i>			
6,06	1,0168	0,9587	0,9594	0,969	Tammann
28,52	1,0644	0,8282	0,8289	0,836	
24,38	1,0572	0,8500	0,8506	0,862	
		<i>Бромистый аммоний NH_4Br.</i>			
14,52	1,0726	0,9366	0,9374	0,956	Tammann
28,87	1,1377	0,8828	0,8835	0,905	
		<i>Азотнокислый калий KNO_3.</i>			
5,029	1,0296	0,9803	0,9811	0,983	Emden
14,885	1,0844	0,9436	0,9445	0,956	
25,011	1,1348	0,9077	0,9085	0,932	
		<i>Азотнокислый натрий $NaNO_3$.</i>			
9,976	1,0618	0,9656	0,9665	0,956	Emden
19,680	1,1169	0,9330	0,9340	0,926	
41,75	1,2238	0,8634	0,8642	0,853	
		<i>Азотнокислый литий $LiNO_3$.</i>			
15,92	1,0847	0,9357	0,9365	0,916	Tammann
59,06	1,2608	0,7927	0,7933	0,632	
		<i>Сернокислый калий K_2SO_4.</i>			
5,008	1,0382	0,9883	0,9893	0,983	Emden
10,021	1,0750	0,9774	0,9783	0,974	
		<i>Хромово-кислый калий K_2CrO_4.</i>			
25,35	1,1767	0,9387	0,9405	0,950	Tammann
48,90	1,3091	0,8792	0,8808	0,895	
67,83	1,3963	0,8130	0,8145	0,850	

c	$S \frac{15^0}{4^0}$	$s_1 \frac{15^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	Имя наблюдателя упругости пара.
		<i>Сернокислый аммоній $(NH_4)_2SO_4$.</i>			
13,93	1,0711	0,9402	0,9411	0,966	Tammann
33,20	1,1479	0,8618	0,8625	0,922	

Данныя, приведенныя въ таблицѣ I, показываютъ, что для водныхъ растворовъ солей, кристаллизующихся безъ кристаллизаціонной воды, можно принять, что равенство $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ удовлетворяется приблизительно, и тѣмъ лучше, чѣмъ разбавленнѣе растворъ. Для разбавленныхъ растворовъ отступленія лежатъ въ предѣлахъ ошибокъ опыта. Для однихъ солей $\frac{p_1}{p_0}$ больше $\frac{s_1}{s_0}$, для другихъ оно меньше. Сравнительно слишкомъ большія отступленія наблюдаются для растворовъ хлористаго натрія.

Другія вѣроятныя соотношенія между парціальной плотностію растворителя и упругостію его пара—формулы (10) и (11) — совершенно не удовлетворяются, какъ это легко видѣть изъ нижеслѣдующаго сравненія для растворовъ бромистаго калия.

ТАБЛИЦА II.

Бромистый калий KBr.

c	$S \frac{15^0}{4^0}$	$s_1 \frac{15^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	$\frac{p_1^2}{p_0^2}$	$\frac{s_1 s_2}{p_1}$
24,63	1,1577	0,9289	0,9297	0,934	0,8721	0,1018
35,40	1,2174	0,8991	0,8998	0,903	0,8154	0,3168
68,57	1,3691	0,8125	0,8131	0,816	0,6659	0,5541

2. Соли, кристаллизующіяся съ кристаллизаціонной водой.

Въ таблицѣ III сдѣлано сравненіе для солей, кристаллизующихся изъ водныхъ растворовъ въ видѣ гидратовъ. При вычисленіи парціальной плотности по формулѣ (12) предполагалось, что въ растворѣ находятся то тѣ, то другіе гидраты.

ТАБЛИЦА III.

c	$S \frac{15^0}{4^0}$	$s_1 \frac{15^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	Имя наблюдателя упругости пара.
<i>Сернокислый цинкъ $ZnSO_4$.</i>					
14,865 $ZnSO_4$	} 1,1436	0,9956	0,9964	} 0,976	Emden
29,988 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$		0,8798	0,8805		
16,80 $ZnSO_4 \cdot H_2O$		0,9795	0,9802		
26,654 $ZnSO_4$	} 1,2503	0,9872	0,9880	} 0,959	„
60,036 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$		0,7812	0,7818		
30,54 $ZnSO_4 \cdot H_2O$		0,9579	0,9585		
<i>Сернокислая медь $CuSO_4$.</i>					
6,156 $CuSO_4$	} 1,0606	0,9991	0,9998	} 0,989	Emden
9,998 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$		0,9643	0,9651		
6,901 $CuSO_4 \cdot H_2O$		0,9921	0,9929		
11,916 $CuSO_4$	} 1,1160	0,9971	0,9979	} 0,982	„
19,990 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$		0,9301	0,9308		
13,45 $CuSO_4 \cdot H_2O$		0,9837	0,9845		
16,778 $CuSO_4$	} 1,1611	0,9943	0,9006	} 0,976	„
28,922 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$		0,9951	0,9014		
18,60 $CuSO_4 \cdot H_2O$		0,9790	0,9798		
<i>Хлористый кальций $CaCl_2$.</i>					
12,55 $CaCl_2$	} 1,0955	0,9728	0,9736	} 0,931	Emden
28,22 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$		0,8549	0,8556		
17,15 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$		0,9351	0,9359		
19,99 $CaCl_2$	} 1,1461	0,9552	0,9557	} 0,882	„
48,96 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$		0,7694	0,7700		
27,45 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$		0,8993	0,9000		

c	$S \frac{15^0}{4^0}$	$s_1 \frac{15^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	Имя наблюдателя упругости пара.
20,211 $CaCl_2$	1,1476	0,9546	0,9554	0,877	„
49,64 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$		0,7669	0,7675		
28,64 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$		0,8921	0,8928		
<i>Хлористый магний $MgCl_2$.</i>					
10,73 $MgCl_2$	1,0815	0,9767	0,9775	0,937	Tammann
26,13 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$		0,8575	0,8581		
14,43 $MgCl_2 \cdot 2H_2O$		0,9449	0,9456		
19,00 $MgCl_2$	1,1385	0,9566	0,9574	0,864	„
51,80 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$		0,7500	0,7506		
26,20 $MgCl_2 \cdot 2H_2O$		0,8876	0,8882		
36,09 $MgCl_2$	1,2410	0,9119	0,9126	0,653	„
13,08 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$		0,5376	0,5380		
49,77 $MgCl_2 \cdot 2H_2O$		0,7870	0,7876		
<i>Хлористый барий $BaCl_2$.</i>					
11,10 $BaCl_2$	1,0937	0,9847	0,9854	0,975	Tammann
13,27 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$		0,9656	0,9663		
12,30 $BaCl_2 \cdot H_2O$		0,9750	0,9757		
31,50 $BaCl_2$	1,2533	0,9530	0,9537	0,921	Tammann
39,10 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$		0,9010	0,9017		
35,20 $BaCl_2 \cdot H_2O$		0,9268	0,9275		

Изъ таблицы III слѣдуетъ, что равенство $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ рѣзко не оправдывается, если при вычисленіи s_1 принимать, что эти соли находятся въ растворѣ въ безводномъ состояніи или въ видѣ тѣхъ гидратовъ, въ которыхъ онѣ кристаллизуются изъ насыщенныхъ растворовъ.

Для растворовъ хлористаго кальція и хлористаго магнія равенство $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ оправдывается лишь въ томъ случаѣ, если принять, что въ рас-

творѣ находятся гидраты $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; для растворовъ сѣрно-кислой мѣди и сѣрнокислаго цинка это равенство оправдывается, если принять, что въ растворѣ находятся гидраты $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, т. е. въ ненасыщенныхъ растворахъ находятся наиболее прочныя гидраты, могущіе устоять противъ диссоціирующей способности растворителя.

Отсюда слѣдуетъ, что сравненіе парціальной плотности растворителя въ жидкой фазѣ съ упругостью его пара можетъ служить методомъ для рѣшенія вопроса, въ какомъ состояніи растворенное тѣло находится въ растворѣ.

Вопросъ о томъ, въ какомъ состояніи находятся растворенныя тѣла, принадлежитъ къ числу вопросовъ настолько же интересныхъ и важныхъ, насколько темныхъ, запутанныхъ и до сихъ поръ упорно не поддающихся окончательному рѣшенію. Параллельно двумъ главнымъ точкамъ зрѣнія на растворы можно отмѣтить и два теченія мысли въ вопросѣ о состояніи растворенныхъ тѣлъ. Защитники химической теоріи растворовъ (Менделѣевъ, Пиккерингъ, Каленбергъ, Джонсъ) пытаются доказать, что растворенныя тѣла находятся въ растворѣ въ видѣ нейтральныхъ молекулъ, связанныхъ химически съ растворителемъ, именно, гидратовъ и сольватовъ¹⁾. Творцы физической теоріи растворовъ принимаютъ, что растворенныя тѣла находятся въ растворѣ или въ видѣ іоновъ или въ видѣ нейтральныхъ молекулъ не связанныхъ химически съ растворителемъ. Ни тотъ ни другой взглядъ не исчерпываютъ вопроса о состояніи растворенныхъ тѣлъ. Возможно, что растворенныя тѣла находятся въ растворѣ въ видѣ гидратированныхъ іоновъ²⁾.

Методъ сравненія парціальныхъ плотностей растворителя въ жидкой и газообразной фазахъ, не затрогивая совершенно вопроса въ какомъ состояніи находится растворенное тѣло—въ видѣ іоновъ или въ видѣ нейтральныхъ молекулъ—рѣшаетъ вопросъ о томъ, весь ли растворитель раствора ассоціированъ съ раствореннымъ тѣломъ по типу раствора, или часть его ассоціирована по типу химическаго соединенія. Между ассоціаціями того и другого типа мы проводимъ рѣзкую границу и, очевидно, вполне возможно, что часть растворителя будетъ ассоціирована по одному типу, часть же—по другому.

Разница между растворителемъ, ассоціированнымъ съ раствореннымъ тѣломъ по типу химическаго соединенія и по типу раствора, можетъ быть пояснена такъ. Въ тѣхъ случаяхъ, когда часть растворителя раствора связана химически, мы не можемъ раздѣлить растворитель и растворенное тѣло процессомъ обратимымъ во всѣхъ своихъ частяхъ и непрерывнымъ; когда будетъ удаленъ весь растворитель и останется только химическое соединеніе его съ растворителемъ, процессъ долженъ быть прерванъ и начать новый процессъ, одинъ или нѣсколько послѣдовательныхъ, смотря по характеру гидрата; каждый изъ этихъ процессовъ въ свою очередь будетъ также непрерывнымъ и обратимымъ.

1) Терминъ „сольватъ“ только на дняхъ появился въ химической литературѣ для обозначенія соединеній аналогичныхъ гидратамъ, но съ растворителемъ инымъ, чѣмъ вода.

2) Въ послѣднее время можно отмѣтить нѣкоторое движеніе въ пользу принятія гидратированныхъ іоновъ; таковы работы: *Vaillant*, *Comptes rendus*, 138, 1210; *Livingston Morgan und Kanolt*, *Zeitschr. phys. Chem.* 48, 365. 1904; *Iones und Getman*, *Zeitschr. phys. Chem.* 49, 385. 1904.

Если сравненіе парціальныхъ плотностей растворителя въ жидкой и газообразной фазахъ дастъ отвѣтъ, что часть растворителя связана химически, изслѣдованіе электропроводности покажетъ далѣе, связанъ ли этотъ растворитель съ *нейтральными молекулами* раствореннаго тѣла или съ *ионами*.

Вычисленіе количества растворителя (x), связаннаго съ раствореннымъ тѣломъ, а, слѣдовательно, и комплекса ($c+x$), который находится въ растворѣ, по методу сравненія парціальныхъ плотностей растворителя въ жидкой и газообразной фазахъ раствора производится такъ.

Пусть при раствореніи (c) в. ч. тѣла въ 100 в. ч. растворителя, (x) вѣсовыхъ единицъ растворителя вступаютъ во взаимодействіе съ (c) в. ч. раствореннаго тѣла.

$$\text{Тогда } s_1 = \frac{100-x}{V}, \text{ гдѣ}$$

V есть объемъ раствора.

$$\text{Положимъ } \frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0} = \mu.$$

$$\text{Такъ какъ } V = \frac{100+c}{S},$$

то отсюда слѣдуетъ, что

$$x = 100 - \mu \frac{s_0}{S} (100+c) \quad (13)$$

Напримѣръ, вычисленіе x по формулѣ (13) для растворовъ сѣрнокислаго цинка и хлористаго кальція даетъ слѣдующіе результаты.

Для раствора *сѣрнокислаго цинка*, содержащаго 14,865 грм. безводной соли на 100 грм. воды:

$$\frac{p_1}{p_0} = \mu = 0,976 \text{ (Emden);}$$

$$S \frac{15^0}{4^0} = 1,1436;$$

отсюда

$$x = 100 - 0,976 \times \frac{0,9992}{1,1436} \times 114,865 = 2,05 \text{ грм.}$$

Слѣдовательно, въ растворѣ съ 14,865 грм. сѣрнокислаго цинка химически связано 2,05 грм. воды, а съ молекулой $ZnSO_4(161)$ связано 22 гр., т. е. одна молекула ($H_2O=18$).

Для раствора хлористаго кальція, содержащаго 12,55 грм. безводной соли на 100 грм. воды:

$$\frac{p_1}{p_0} = \mu = 0,931 \text{ (Emden);}$$

$$S \frac{15^{\circ}}{4^{\circ}} = 1,0955.$$

Отсюда

$$x = 100 - 0,931 \times \frac{0,9992}{1,0955} \times 112,5 = 4,41 \text{ грм.};$$

съ молекулой же CaCl_2 (111) химически связано—38 т. е. двѣ молекулы воды ($2\text{H}_2\text{O}=36$).

Итакъ, вычисленіе количества воды, связанной въ растворѣ химически съ молекулами солей, кристаллизующихся съ кристаллизаціонной водой, даетъ тотъ любопытный результатъ, что въ растворѣ вовсе не находятся высшіе гидраты, какъ казалось бы, а, наоборотъ, или безводныя соли или наиболѣе прочныя гидраты, т. е. избытокъ воды дѣйствуетъ не гидратирующимъ, а *диссоціирующимъ* образомъ.

Фактъ этотъ я думаю пояснить слѣдующимъ образомъ. Въ недавнее время Шиллеромъ показано, что давленіемъ на поверхность раздѣла между жидкостью и ея паромъ упругость пара жидкости повышается ¹⁾. Тотъ же выводъ можетъ быть приложенъ и къ кристаллогидратамъ, именно, въ такой формѣ: давленіе на кристаллогидратъ повышаетъ упругость его диссоціаціи. Жидкости можно разсматривать какъ сильно сжатые газы, заключенные какъ бы въ сосудахъ, стѣнки которыхъ, способныя выдержать громадныя давленія, состоятъ изъ поверхностнаго слоя жидкости. Манометръ, опущенный въ жидкость, потому не открываетъ этого давленія, что при погруженіи манометра въ жидкость поверхностный слой жидкости *не нарушается*; тамъ, гдѣ помѣщенъ манометръ, жидкость только *отодвигается*—мѣняется лишь форма сосуда, но сосудъ попрежнему остается цѣлымъ и замкнутымъ. Частица же кристаллогидрата, проникая дѣйствительно *въ среду жидкости* за эту оболочку, попадаетъ въ атмосферу сильнаго давленія, результатъ котораго и есть диссоціація кристаллогидрата. Чѣмъ концентрированнѣе растворъ, тѣмъ менѣе концентрированъ *растворитель*, тѣмъ его *парціальное давленіе меньше*. При извѣстной степени концентраціи наступаетъ, наконецъ, моментъ, когда это давленіе не въ состояніи диссоціировать кристаллогидратъ—кристаллогидратъ остается не диссоціированнымъ. Такимъ образомъ возможно, что въ крѣпкихъ растворахъ находятся кристаллогидраты съ высшимъ содержаніемъ воды и вполнѣ понятно, что, именно, эти гидраты будутъ кристаллизоваться изъ насыщенныхъ растворовъ.

Изслѣдованіе вопроса о гидратаціи (сольваціи) растворенныхъ тѣлъ не составляетъ главной задачи этого труда. Вопросъ этотъ очень сложенъ, имѣетъ свою обширную литературу и заслуживаетъ спеціальнаго изслѣдованія. Примѣненіе найденнаго метода къ ряду конкретныхъ случаевъ и сравненіе полученныхъ результатовъ съ результатами другихъ методовъ также не вошло въ нашъ трудъ, такъ какъ это опять слишкомъ раздвинуло бы рамки и объемъ труда. Такое изслѣдованіе можетъ быть составить содержаніе одной изъ будущихъ работъ. Здѣсь я хотѣлъ бы указать только на то, что общій выводъ, данный методомъ, именно, что съ разбавленіемъ гидратація падаетъ, находитъ себѣ подтвержденіе въ рядѣ работъ другихъ

¹⁾ Шиллеръ, Ж. Р. Ф. Х. О. 29, 7. 1897; Wied. Ann. 60, 755. 1897; Киевск. Унив. Извѣстія 1897.

ислѣдователей, пришедшихъ къ тому же выводу совершенно другими приемами. Такъ, *Smits*¹⁾, обсуждая результаты своихъ работъ по измѣренію упругости пара растворовъ, говоритъ: „Bei kleinen concentrationen kommt Hydratbildung nicht“... „Bei grösseren konzentrationen nimmt die Hydratbildung zu“....

*Bancroft*²⁾, возражая Нернсту (*Theoretische Chemie* 430) о вліяніи концентраціи на гидратацию, утверждаетъ, что съ разбавленіемъ раствора происходитъ разложеніе гидратовъ.

Къ тѣмъ же выводамъ пришли *Jones und Getman*³⁾, вычислявшіе гидраты по температурѣ замерзанія растворовъ.

Lobry de Bruyn и *Lobry de Bruyn u. Iungius*⁴⁾, изслѣдуя состояніе гидратовъ $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ и $NiSO_4 \cdot 3H_2O$ въ растворахъ въ метиловомъ спиртѣ и получивъ тотъ результатъ, что въ этихъ растворахъ существуетъ *наиболѣе прочный* гидратъ $NiSO_4 \cdot H_2O$, перенесли то же заключеніе и на водные растворы.

*Colson*⁵⁾, изслѣдуя химическія отношенія водныхъ растворовъ сѣрноокислаго цинка, придаетъ ему формулу $HSO_4 \cdot Zn-O-Zn$, SO_4H , которая можетъ быть представлена какъ гидратъ $(ZnSO_4)_2 \cdot H_2O$.

Водные растворы неэлектролитовъ.

Растворы тростниковаго сахара.

Упругости пара водныхъ растворовъ сахара были измѣрены мною.⁶⁾

Парціальная плотность высчитывалась по формулѣ:

$$s_1 = S \times \frac{100 - \pi}{100}, \quad \text{гдѣ} \quad (14)$$

S —плотность раствора,

π —содержаніе сахара въ 100 в. ч. раствора.

Плотности сахарныхъ растворовъ взяты изъ „Таблицъ“ *Landolt und Börnstein*.

1) *Smits*, Zeitschr. phys. Chem. 51, 42. 1905.

2) *Bancroft*, The Journ. of. phys. Chem. 3, 551. 1899.

3) *Jones u. Getman*, Zeitschr. phys. Chem. 49, 385. 1904.

4) *Lobry de Bruyn, Lobry de Bruyn u. Ingus*. Rec. trav. chim. Pays-Bas. 22, 421. 1903.

5) *Colson*, Comptes rendus 139, 199. 1904.

6) Я. И. Михайленко. Объ упругости пара водныхъ растворовъ тростниковаго сахара. 1900.

ТАБЛИЦА IV.

Водные растворы тростникового сахара.

Концентрація		$S \frac{17,5^0}{17,5^0}$	$s_1 \frac{17,5^0}{17,5^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	V_{sp}	V_{mol}
п = числу граммол. на 1000 гр. воды.	π%						
п	%						
0,200	6,40	1,02535	0,95950	0,9595	0,9961	0,5585	191,0
0,800	21,48	1,08995	0,85583	0,8558	0,9846	0,5587	191,2
1,400	31,64	1,13759	0,77766	0,7777	0,9720	0,5554	190,0
1,800	38,10	1,16971	0,72405	0,7240	0,9635	0,5578	190,7
2,400	45,08	1,20618	0,66243	0,6624	0,9443	0,5507	188,1
3,000	50,64	1,23610	0,610139	0,6101	0,9287	0,5481	187,4

Изъ таблицы очевидно, что равенство $\frac{p_1}{p_0} = \frac{s_1}{s_0}$ для сахарныхъ растворовъ *рѣзко не удовлетворяется*. Еще болѣе рѣзко не удовлетворяются и другія вѣроятныя формы соотношеній между упругостью пара и парціальной плотностью [равенства (10) и (11)].

Такъ какъ вышеприведенное равенство, какъ это слѣдуетъ изъ предыдущаго, достаточно близко удовлетворяется для цѣлаго ряда водныхъ растворовъ солей, то важно было бы выяснитъ причины, почему оно не удовлетворяется для водныхъ растворовъ сахара.

На точность равенства $\frac{p_1}{p_0} = \frac{s_1}{s_0}$ можетъ вліять, какъ это только что было показано, образованіе въ растворѣ гидратовъ.

Если растворенное тѣло образуетъ гидратъ, то парціальная плотность, вычисленная по формулѣ $s_1 = S \times \frac{100 - \pi}{100}$, будетъ *не вѣрна*, слѣдовательно, будетъ невѣрно и отношеніе $\frac{s_1}{s_0}$.

Дѣйствительно, пусть π вѣсовыхъ частей тѣла растворены въ 100—π в. ч. растворителя. Пусть на образованіе гидрата тратится x вѣс. частей растворителя. Тогда парціальная плотность, очевидно, выразится такъ:

$$s_1 = S \times \frac{(100 - x) - \pi}{100} \quad (15)$$

Если сравнить формулы (14) и (15), то очевидно, что величина s_1 , вычисленная по формулѣ (15), будетъ меньше, чѣмъ s_1 , вычисленная по формулѣ (14).

Напримѣръ, если въ 100 граммахъ воды растворить безводной соли хлористаго кальція 12,555 грм., то парціальная плотность, вычисленная по формулѣ (14), будетъ:

$$s_1 = 1,0955 \times \frac{100 - 11,26}{100} = 0,9728.$$

Если сдѣлать предположеніе, что въ растворѣ образовался гидратъ $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, то парціальная плотность, вычисленная по формулѣ (15), будетъ:

$$s_1 = 1,0955 \times \frac{100 - 22,01}{100} = 0,8549.$$

Но для сахарныхъ растворовъ величина s_1 , вычисленная по формулѣ (14), слишкомъ мала; образованіе же гидрата еще болѣе понизило бы ее. Слѣдовательно, причина разницы—не гидратація.

Нельзя объяснить разницу и предположеніемъ гидролиза.

Дѣло обстоитъ такъ, какъ будто бы количество воды, содержащееся въ единицѣ объема раствора, занимаетъ не весь объемъ, а *только нѣкоторую его часть, другая же часть занята сахаромъ; иначе—молекулы сахара не проницаемы для воды.*

Если остановиться на томъ предположеніи, что растворенное тѣло занимаетъ въ растворѣ нѣкоторый объемъ, непроницаемый для растворителя, то для вычисленія парціального объема (s_1) можно пользоваться формулой (14) лишь только въ томъ случаѣ, если этимъ объемомъ можно пренебречь, напр., въ случаѣ разбавленныхъ растворовъ, или, если истинный удѣльный объемъ раствореннаго тѣла невеликъ. Въ другихъ случаяхъ, въ формулу вычисленія парціальной плотности нужно ввести поправку на этотъ объемъ.

Именно, если въ 100— π гр. растворителя растворить π граммовъ вещества и если уд. объемъ (объемъ 1 грамма) вещества въ растворѣ обозначить черезъ V_{sp} , то парціальная плотность растворителя выразится такъ:

$$s_1 = S \times \frac{100 - \pi}{100 - \pi S V_{sp}} \quad (16)$$

Изъ формулы очевидно, что поправка будетъ тѣмъ больше, чѣмъ больше величина $\pi S V_{sp}$, т. е. чѣмъ крѣпче растворъ ($\pi^0/0$), чѣмъ больше истинный удѣльный объемъ раствореннаго тѣла (V_{sp}) и чѣмъ выше удѣльный вѣсъ раствора (S). Величина V_{sp} по условію не должна зависѣть отъ концентраціи.

Попробуемъ вычислить величину V_{sp} (истинный удѣльный объемъ раствореннаго тѣла въ растворѣ) и V_{mol} (истинный молекулярный объемъ раствореннаго тѣла въ растворѣ) для растворовъ сахара.

Величину V_{sp} найдемъ изъ слѣдующаго равенства:

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{s_1}{s_0} = \frac{S(100 - \pi)}{s_0(100 - \pi S V_{sp})}.$$

Если принять, что равенство $\frac{p_1}{p_0} = \frac{s_1}{s_0}$ имѣетъ мѣсто, тогда *истинный уд. объемъ* V_{sp} равенъ:

$$V_{sp} = \frac{100}{\pi S} - \frac{p_0}{p_1} \times \frac{(100 - \pi)}{\pi s_0} \quad (17)$$

А V_{mol} , т. е. *истинный молекулярный объемъ*, равенъ:

$$V_{mol} = V_{sp} \times M, \quad (18)$$

если черезъ M обозначить молекулярный вѣсъ.

Въ таблицѣ IV приведены эти величины подъ знаками V_{sp} и V_{mol} .

Какъ видимъ, *истинный* удѣльный, а слѣдовательно, и молекулярный объемъ сахара очень мало мѣняются съ концентраціей. Нѣсколько меньшія величины для очень крѣпкихъ растворовъ я объяснилъ бы скорѣе ошибками въ опредѣленіи отношенія $\frac{p_1}{p_0}$ для крѣпкихъ растворовъ, чѣмъ дѣйствительнымъ измѣненіемъ удѣльнаго объема съ концентраціей.

Истинный молекулярный объемъ сахара, высчитанный изъ атомныхъ объемовъ, принимая для сахара обычную структурную формулу, а для атомныхъ объемовъ числа Траубэ¹⁾, = 221,9.

Сахаръ былъ первымъ воднымъ растворомъ неэлектролита, изслѣдованнымъ мною въ смыслѣ равенства $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$. Подобныя же отношенія показываютъ, повидимому, водные растворы и другихъ неэлектролитовъ.

Въ таблицахъ V и VI приведены данныя для водныхъ растворовъ *глицерина* и *мочевины*.

ТАБЛИЦА V.

Водные растворы глицерина.

n=числу грамм- мол. въ литрѣ.	$\pi^{\circ}/_0$	$S \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}$	$s_1 \frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}$	$\frac{p_1}{p_0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	V_{sp}	V_{mol}
n	$\%_0$						
1,0277	8,64	1,0211	0,9329	0,9820	0,9329	0,5669	52,16
0,5038	4,430	1,0108	0,9660	0,9912	0,9660	0,5647	51,95
0,2441	2,195	1,0054	0,9834	0,9956	0,9834	0,5545	51,01
0,1180	1,074	1,0027	0,9920	0,9979	0,9920	0,5514	50,74

¹⁾ Biltz, Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung. 1898.

$S \frac{15^0}{15^0}$ взяты изъ „Таблицъ“ *Landolt und Börnstein*;

$s_1 \frac{15^0}{15^0}$ вычислены по формулѣ $s_1 = S \times \frac{100 - \pi}{100}$;

$\frac{p_1}{p_0}$ вычислены по наблюденіямъ *Dieterici*, Wied. Ann. **67**. 865. 1899.

V_{sp} и V_{mol} имѣютъ тоже значеніе, что и въ таблицѣ IV.

Истинный молекулярный объемъ глицерина, высчитанный изъ атомныхъ объемовъ, принимая числа Траубэ, =61,4.

ТАБЛИЦА VI.

Водные растворы мочевины.

$\pi^0/0$	$S \frac{15^0}{4^0}$	$s_1 \frac{15^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	V_{sp}	V_{mol}
0,8228	1,00148	0,99320	0,9940	0,9975	0,5	30
6,09	1,01619	0,95430	0,9551	0,9824	0,4347	26,08 ¹⁾

$S \frac{15^0}{4^0}$ наблюдаемы *Traube*, Liebig's Ann. **290**. 94, 1896.

$\frac{p_1}{p_0}$ интерполированы по наблюденіемъ *Dieterici*, Wied. Ann. **67**. 865, 1899.

Остальные обозначенія тѣже, что и въ предыдущей таблицѣ.

Истинный молекулярный объемъ мочевины, высчитанный изъ атомныхъ объемовъ, принимая числа Траубэ, =30,8.

Характерно, что во всѣхъ трехъ случаяхъ для истиннаго удѣльнаго объема (V_{sp}) высчитывается почти одно и тоже число (около 0,5), хотя сами тѣла и относятся къ разнымъ классамъ и имѣютъ разный молекулярный вѣсъ (342, 92, 60). Т. е. какъ будто поправка на каждый граммъ раствореннаго тѣла для всѣхъ водныхъ растворовъ одна и таже, независимо отъ природы раствореннаго тѣла.

¹⁾ Сравнительно большая разниа между молекулярными объемами глицерина, вычисленными для разныхъ концентрацій, здѣсь можетъ быть объяснена тѣмъ, что мочевиная въ водныхъ растворахъ подвергается гидролизу.

Гипотеза о кажущемся и истинномъ объемѣ не находится въ противорѣчій съ тѣми представленіями о строеніи матеріи, которыя можно считать общепринятыми.

Такъ, *Traube* ¹⁾, изслѣдуя отклоненія отъ правила Коппа, состояшаго въ томъ, что *молекулярный объемъ сложнаго тѣла въ жидкомъ состояніи равенъ суммѣ атомныхъ объемовъ элементовъ его составляющихъ*, пришелъ къ заключенію, что въ видимомъ объемѣ жидкостей нужно различать объемъ, занятый собственно молекулами даннаго тѣла (*истинный объемъ*) и объемъ, въ которомъ молекулы совершаютъ свои колебанія (*коволлюмъ*).

Klausius и *Mossotti*, изучая діэлектрическія свойства тѣлъ, пришли къ аналогичному выводу и дали формулу для вычисленія *истиннаго* объема вещества по его діэлектрической постоянной.

H. A. Lorentz и *L. Lorentz* ²⁾ вывели формулу для вычисленія *истиннаго* объема по показателю преломленія свѣтовой волны.

Канонниковъ ³⁾ посвящаетъ рядъ статей вычисленію „Истинной плотности химическихъ соединений и ея отношенію къ ихъ составу и строенію“.

Кинетическая теорія газовъ и жидкостей также трактуетъ объ *истинномъ* объемѣ и даетъ способы вычислить его, и т. д.

Гипотеза объ истинномъ объемѣ примѣнена здѣсь, какъ гипотеза простѣйшая. Насколько она окажется плодотворной и представитъ ли поправка на объемъ, занимаемый раствореннымъ тѣломъ, тотъ поправочный членъ, который оставалось найти, чтобы окончательно установить соотношеніе между плотностями растворителя въ жидкой и газообразной фазѣ, или этотъ поправочный членъ нужно искать еще и въ другихъ свойствахъ растворителя—это покажутъ дальнѣйшія изслѣдованія въ этомъ же направленіи.

Здѣсь замѣтимъ лишь, что для водныхъ растворовъ, кромѣ того, должны быть приняты во вниманіе и тѣ, до послѣдняго времени мало изслѣдованныя молекулярныя измѣненія, которыя, несомнѣнно, претерпѣваетъ вода, когда въ ней что либо растворяютъ. Въ настоящее время гипотезой объ ассоціаціи воды (*Röntgen*, *de Coppet*, *Witt*, *Sutherland*) эти загадочныя явленія начинаютъ мало по малу освѣщаться, и, можетъ быть, въ ближайшемъ будущемъ ихъ удастся ввести въ расчетъ.

Водные растворы коллоидовъ.

Изслѣдованіе парціальной плотности коллоидовъ представляло особый интересъ. Какъ извѣстно, коллоидальные растворы часто разсматриваются какъ переходъ отъ настоящихъ растворовъ къ настоящимъ эмульсіямъ. Пониженія растворенными коллоидами упругости пара и температуры замерзанія растворителя настолько ничтожны, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ ихъ совершенно не удастся обнаружить.

¹⁾ *Traube*, Grundriss der physikalischen Chemie. 1904.

²⁾ Wied. Ann. II, 70.

³⁾ *Канонниковъ*. Ж. Р. Ф. X. О. 31 (1) 573, 1899; 32 (1) 639, 1900; 33 (1) 61; (1) 95; (1) 743. 1901.

Если бы при вычисленіи парціальной плотности растворителя въ коллоидальныхъ растворахъ оказалось, что парціальная плотность растворителя въ растворѣ *равна* или очень близка къ плотности чистаго растворителя, то это указало бы на то, что коллоидальные растворы по существу суть настоящіе растворы и формула (14), принятая для вычисленія парціальной плотности растворителя, вообще вѣрна. Если бы при вычисленіи парціальной плотности растворителя въ растворѣ оказалось, что его парціальная плотность *значительно ниже* парціальной плотности чистаго растворителя, то это могло служить указаніемъ или на то, что формула (14), принятая для вычисленія парціальной плотности вообще не вѣрна, или, что коллоиды суть настоящіе эмульсіи.

Такъ какъ въ литературѣ мнѣ не удалось найти соответствующаго матеріала, то изслѣдованы лишь одни водные растворы *таннина*.

Уд. вѣса водныхъ растворовъ таннина были опредѣлены по моему предложенію моимъ сотрудникомъ по измѣренію уд. вѣса и упругости пара растворовъ іода въ органическихъ растворителяхъ студ. Цельтнеромъ. Матеріаломъ для изслѣдованія служилъ препаратъ изъ фабрики С. А. F. Kahlbaum, очищенный особыми приемами. Онъ сушился въ эксикаторѣ надъ фосфорнымъ ангидридомъ, затѣмъ приготавлился растворъ.

Уд. вѣса были измѣрены при 25° при помощи видоизмѣненныхъ мною пикнометровъ Менделѣева, при соблюденіи всѣхъ предосторожностей и со всѣми поправками, подробно описанными въ III-й главѣ этой книги.

Упругости пара водныхъ растворовъ таннина были вычислены мною по извѣстной формулѣ:

$$\frac{n_1}{n_1+n_2} = \frac{p_0-p_1}{p_0}, \quad (19)$$

въ которой n_1 обозначаетъ число молекулъ раствореннаго тѣла, n_2 —число молекулъ растворителя, p_0 —упругость пара чистаго растворителя, p_1 —упругость пара раствора.

Вычисленіе упругости пара водныхъ растворовъ таннина по этой формулѣ требуетъ знанія молекулярнаго вѣса таннина. Въ литературѣ мы находимъ цѣлый рядъ чиселъ молекулярнаго вѣса таннина, опредѣленныхъ различными авторами по пониженію температуры замерзанія его растворовъ; именно: 1322 (Сабанѣевъ) ¹⁾, 2643 (Paterno), 3700 (Paterno) ²⁾. Разницы обуславливаются, съ одной стороны, тѣмъ, что таннинъ представляетъ собою смѣсь химическихъ индивидуумовъ, что не даетъ гарантіи въ томъ, что матеріалъ, употребленный для изслѣдованія, всегда имѣлъ одинъ и тотъ же составъ, съ другой стороны—вліяніемъ на результатъ ошибокъ измѣренія величины пониженія температуры замерзанія, величины крайне малой.

Для вычисленія относительной величины упругости пара $\frac{p_1}{p_0}$ растворовъ таннина я принялъ молекулярный вѣсъ таннина=2000.

Въ таблицѣ VII сведены: уд. вѣса $S \cdot \frac{25^\circ}{4^\circ}$, парціальные плотности

¹⁾ Сабанѣевъ, Журн. Русск. Физико-Хим. Общ. 1890.

²⁾ Paterno, Zeitschr. phys. Chem. 4, 457. 1889.

$s_1 \frac{250}{40}$, относительная упругость пара $\frac{p_1}{p_0}$ и истинный уд. объемъ танина въ растворѣ V_{sp} , вычисленный по формулѣ (17).

ТАБЛИЦА VII.

Водные растворы танина.

$\pi\%$	$S \frac{250}{40}$	$s_1 \frac{250}{40}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	V_{sp}
2,256	1,00601	0,9838	0,9865	0,9998	0,59
6,614	1,02341	0,9558	0,9582	0,9995	0,66
7,567	1,02729	0,9496	0,9523	0,9993	0,61
10,01	1,03722	0,9333	0,9360	0,9990	0,61
15,40	1,06001	0,8968	0,8995	0,9984	0,61
20,17	1,08131	0,8632	0,8658	0,9977	0,61
25,41	1,10475	0,8053	0,8076	0,9969	0,61
29,84	1,12619	0,7722	0,7745	0,9962	0,61
35,80	1,14806	0,7371	0,7393	0,9950	0,63
40,24	1,16930	0,6987	0,7008	0,9940	0,63

Сравненіе удѣльныхъ парціальныхъ плотностей воды въ жидкой и газообразной фазѣ для водныхъ растворовъ танина, какъ это слѣдуетъ изъ таблицы VII, въ общемъ даетъ тѣ же результаты, что и соотвѣствующія

сравненія для водныхъ растворовъ неэлектролитовъ. Равенство $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$

рѣзко не удовлетворяется, если при вычисленіи парціальной плотности не ввести поправки на объемъ молекулъ танина. Если ввести такую поправку, то уд. объемъ танина, вычисленный по формулѣ (17), оказывается величиной *независимой* отъ концентрации раствора и очень близкой (0,61) къ уд. объему, вычисляемому для неэлектролитовъ (0,55). Можно думать, что и эта сравнительно небольшая разница обязана тому, что принятый молекулярный вѣсъ танина не совсѣмъ точно соотвѣтствуетъ дѣйствительности (больше).

Исслѣдованныхъ случаевъ водныхъ растворовъ неэлектролитовъ, конечно, слишкомъ недостаточно (болѣе обширнаго матеріала мнѣ не удалось отыскать), чтобы сдѣланные выводы считать окончательными. Тѣмъ не менѣе, эти выводы, можетъ быть, послужатъ поводомъ и возбудителемъ къ дальнѣйшимъ работамъ по измѣренію уд. вѣсовъ и упругости пара растворовъ.

Растворы въ органическихъ растворителяхъ.

1) Растворитель не ассоціированъ; растворенное тѣло не летуче.

ТАБЛИЦА VIII.

Растворы въ эфирѣ.

c	$S \frac{12,9^0}{4^0}$	$s_1 \frac{12,9^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	Имя наблюдателя упругости пара и плотности.
<i>Нафталинъ $C_{10}H_8$.</i>					
0	0,7206	0,7206	1,0000	1,0000	Noyes und Abbot 1)
1	0,7232	0,7165	0,9943	0,993	
5	0,7330	0,6981	0,9688	0,970	
10	0,7443	0,6766	0,9390	0,945	
20	0,7663	0,6386	0,8862	0,901	
24	0,7746	0,6247	0,8669	0,885	
<i>Азобензолъ $C_{12}H_{10}N_2$.</i>					
0	0,7206	0,7206	1,0000	1,0000	Noyes und Abbot 1)
1	0,7234	0,7163	0,9940	0,995	
5	0,7345	0,6995	0,9707	0,980	
10	0,7473	0,6794	0,9428	0,962	
20	0,7704	0,6420	0,8909	0,929	
<i>Бензофенонъ $C_{13}H_{10}O$.</i>					
0	0,7210	0,7210	1,0000	1,0000	Goodwin und Bur- gers 2)
1	0,7236	0,7164	0,9937	0,996	
5	0,7351	0,7001	0,9710	0,979	
10	0,7492	0,6811	0,9446	0,962	
20	0,7741	0,6451	0,8947	0,933	

1) Noyes und Abbot, Zeitschr. phys. Chemie 23, 56. 1897.

2) Goodwin und Burgers, Zeitschr. phys. Chemie 28, 99.

c	$S \frac{12,90}{4^0}$	$s_1 \frac{12,90}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	Имя наблюдателя упругости пара и плотности.
<i>Дифениламинъ $C_{12}H_{11}N$.</i>					
0	0,7210	0,7210	1,0000	1,0000	Goodwin und Bur- gers. (loco cit).
1	0,7238	0,7166	0,9939	0,995	
5	0,7357	0,7007	0,9718	0,976	
10	0,7494	0,6813	0,9449	0,955	
16	0,7645	0,6591	0,9141	0,931	

Анилинъ $C_6H_5NH_2$.

$\pi\%$ въс. проц.	$S \frac{15^0}{4^0}$	$s_1 \frac{15^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	Имя наблюдателя упругости пара и плотности.
0	0,7195	0,7195	1,0000	1,000	Raoult ¹⁾ $\left(\frac{p_1}{p_0}\right)$
4,8	0,7334	0,6982	0,9700	0,960	
9,5	0,7476	0,6766	0,9403	0,919	Михайленко ²⁾ $\left(S \frac{15^0}{4^0}\right)$
18,1	0,7721	0,6323	0,8789	0,846	
24,5	0,7909	0,5971	0,8289	0,803	
55,3	0,8829	0,3947	0,5485	0,576	
73,4	0,9382	0,2496	0,347	0,404	

Нитробензолъ $C_6H_5NO_2$.

0	0,71948	0,71948	1,0000	1,0000	Михайленко ²⁾ и Цельтнеръ $\left(\frac{p_1}{p_0}\right)$;
1,718	0,72539	0,71293	0,9908	—	
9,701	0,75361	0,68050	0,9458	0,943	
17,064	0,78077	0,64754	0,8999	0,902	
22,33	0,80136	0,62240	0,8652	0,874	
25,14	0,80991	0,61093	0,8489	0,859	Михайленко ²⁾ $\left(S \frac{15^0}{4^0}\right)$
49,82	0,91908	0,46117	0,6410	0,719	
69,13	1,01806	0,31422	0,4366	0,571	
74,12	1,04546	0,27058	0,3761	0,517	
90,75	1,14602	0,10600	0,1473	0,268	
98,89	1,20060	0,01371	0,0190	—	
100,00	1,20851	0,0000	—	—	

¹⁾ Raoult, Zeitschr. phys. Chem. 2, 353. 1888. ²⁾ Главы III и IV.

Иодъ.

$\pi^0/\%$	$S \frac{25^0}{4^0}$	$s_1 \frac{25^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	Имя наблюдателей упругости пара и плотности.
0	0,70811	0,70811	1,0000	1,0000	Михайленко и Цельтнеръ ¹⁾ $\left(\frac{p_1}{p_0} \text{ и } S \frac{25^0}{4^0} \right)$
0,70	9,71217	0,70719	0,9986	0,9978	
1,83	0,71988	0,70670	0,9979	0,9945	
3,10	0,72757	0,70498	0,9956	0,9905	
3,65	0,73090	0,70421	0,9945	0,9887	
4,82	0,73848	0,70288	—	0,9850	
4,915	0,73912	0,70281	0,9924	0,9847	
6,13	0,74733	0,70154	0,9906	0,9808	
7,37	0,75504	0,69941	0,9876	0,9770	
8,03	0,76184	0,70069	0,9895	0,9748	

ТАБЛИЦА IX.

Растворы іода въ строуглеродъ (CS₂).

$\pi^0/\%$	$S \frac{25^0}{4^0}$	$s_1 \frac{25^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	V_{sp}	Имя наблюдателя упругости пара и плотности.
0	1,25589	1,25589	1,0000	1,0000	—	Михайленко и Цельтнеръ ¹⁾ $\left(\frac{p_1}{p_0} \text{ и } S \frac{25^0}{4^0} \right)$
0,60	1,26112	1,25361	0,9982	0,9985	0,1	
1,13	1,26574	1,25142	0,9964	0,9974	0,06	
2,02	1,27297	1,24719	0,9930	0,9948	0,07	
2,82	1,28096	1,24487	1,9912	0,9926	0,05	
3,34	1,28571	1,24272	0,9895	0,9912	0,05	
4,83	1,30003	1,23727	0,9852	0,9870	0,03	
5,85	1,30934	1,23256	0,98145	0,9840	0,04	
6,12	1,31199	1,23166	0,9807	0,9832	0,03	
6,48	1,31526	1,23001	0,9794	0,9821	0,04	
9,07	1,34088	1,21920	0,9708	0,9742	0,03	
11,85	1,36913	1,20695	0,9610	0,9652	0,03.	

¹⁾ Главы III и IV.

ТАБЛИЦА X.

Растворы іода въ хлороформѣ (CHCl_3).

$\pi^\circ/\%$	$S \frac{25^\circ}{4^\circ}$	$s_1 \frac{25^\circ}{4^\circ}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	V_{sp}	Имя наблюдателя упругости пара и плотности.
0	1,47896	1,47896	1,0000	1,000	—	Михайленко и Яворскій ¹⁾
0,782	1 48654	1,47492	0,9988	0,9980	0,04	$\left(S \frac{25^\circ}{4^\circ} \right)$
1,748	1,49536	1,46922	0,9931	0,9955	0,06	Михайленко и Цельтнеръ ¹⁾
2,792	1,50503	1,46301	0,9890	0,9927	0,05	$\left(\frac{p_1}{p_0} \right)$.

Изъ данныхъ, приведенныхъ въ табл. VIII—X слѣдуетъ, что для растворовъ нелетучихъ тѣлъ въ неассоциированныхъ растворителяхъ соотношение между плотностями растворителя въ жидкой и газообразной фазѣ выражается, повидимому, въ простѣйшей формѣ, именно, равенствомъ $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ (6).

Отклоненія отъ равенства (6) кажутся тѣмъ больше, чѣмъ растворъ концентрированнѣе; для растворовъ разбавленныхъ разница лежитъ въ предѣлахъ ошибокъ наблюденія: при безконечномъ разведеніи она, вѣроятно, равна нулю.

Такимъ образомъ, законъ, выражаемый приближенно равенствомъ (6), относится, повидимому, къ числу такихъ же законовъ, какъ и тѣ законы, которымъ подчиняется вещество въ состояніи большого разсѣянія или разжиженія (законъ Маріотта-Бойля, Гей-Люссака и Авогадро); именно, онъ строго точенъ лишь въ предѣльномъ, идеальномъ случаѣ; въ каждомъ же дѣйствительномъ, реальномъ случаѣ наблюдаются большія или меньшія отклоненія, въ зависимости отъ природы тѣлъ, съ которыми производится опытъ.

Если ближе изслѣдовать на приведенномъ въ таблицахъ VIII—X матеріалѣ отношенія величинъ $\frac{s_1}{s_0}$ и $\frac{p_1}{p_0}$, то легко замѣтить, что во всѣхъ случаяхъ, за исключеніемъ одного (растворы іода въ эфирѣ), $\frac{p_1}{p_0}$ больше $\frac{s_1}{s_0}$. Такое явленіе и притомъ въ очень рѣзко выраженной формѣ было уже

разъ наблюдаемо; именно, при водныхъ растворахъ неэлектролитовъ и коллоидовъ. Тамъ было показано, что это отклоненіе отъ равенства (6) можетъ быть учтено съ помощью нѣкоторой *постоянной*, которая предположительно была сравнена съ истиннымъ молекулярнымъ объемомъ раствореннаго тѣла и обозначена V_{sp} . Аналогичный подсчетъ былъ выполненъ и здѣсь для растворовъ іода въ строуглеродѣ и хлороформѣ и былъ полученъ интересный

¹⁾ Главы III и IV.

результатъ. Величина V_{sp} высчитывалась по формулѣ (17) и приведена въ таблицахъ IX и X рядомъ съ величинами $\frac{p_1}{p_0}$. Какъ видимъ, она *очень мала*

и колеблется между однѣми и тѣми же предѣлами, какъ для растворовъ іода въ хлороформѣ, такъ и для растворовъ іода въ сѣроуглеродѣ. Несомнѣнно, что и здѣсь её нужно признать независимой отъ концентраціи, хотя, вслѣдствіе незначительности самой величины, ошибки опыта отражаются на ней большимъ процентнымъ колебаніемъ ея. Если принять, что величина V_{sp} въ среднемъ равна 0,05, то истинный молекулярный объемъ молекулы іода вычислится въ 12,70 к. см. Величина эта удивительно близка къ атомному объему іода въ *соединеніяхъ*, для котораго Traube даетъ число 13,45 к. см.

Такія же вычисленія были сдѣланы для растворовъ въ эфирѣ нафталина, азобензола, бензофенона и дифениламина. Для бензофенона полученъ истинный молекулярный объемъ—45,5, для азобензола—54,6, для дифениламина—25,35; для нафталина не получено постоянной величины уд. объема ¹⁾. Полученныя для истиннаго молекулярнаго объема числа въ двухъ случаяхъ очень хорошо сходятся съ числами, высчитываемыми для истиннаго молекулярнаго объема по методу Канонникова ²⁾. Именно, для азобензола по Канонникову высчитывается истинный молекулярный объемъ 55,6, для бензофенона—40,02. Истинный молекулярный объемъ дифениламина, вычисленный по методу Канонникова (52,92), однако, оказался почти въ два раза больше вычисленнаго здѣсь (25,35).

Для растворовъ іода въ эфирѣ отношеніе $\frac{s_1}{s_0} > \frac{p_1}{p_0}$. Это можетъ служить указаніемъ на то, что часть растворителя образуетъ съ растворомъ *химическое соединеніе*. На стр. 18 былъ данъ приемъ, какъ вычислить количество этого связаннаго химически растворителя, если извѣстны удѣльный вѣсъ и относительная величина упругости пара раствора. Эти вычисленія были проведены и здѣсь и полученные результаты сведены въ таблицѣ XI.

Часть растворителя, связанная съ раствореннымъ тѣломъ по типу химическаго соединенія (x), вычислялась по формулѣ:

$$x = (100 - \pi) - \frac{p_1}{p_0} \cdot \frac{s_0}{S} \times 100, \quad \text{гдѣ} \quad (20)$$

π обозначаетъ концентрацію раствора въ вѣсовыхъ процентахъ;

S — плотность раствора;

s_0 — плотность чистаго растворителя;

$\frac{p_1}{p_0}$ — относительную упругость пара раствора.

¹⁾ Можетъ быть это обусловливается ошибками опыта, можетъ быть другими еще неизвѣстными причинами. Последнюю мысль высказали сами авторы (Goodwin und Burgers), у которыхъ взяты данныя упругости пара эфирныхъ растворовъ нафталина; они замѣтили, что при повтореніи опытовъ измѣренія упругости пара не всегда получаются одинаковыя числа.

²⁾ Канонниковъ, loco cit.

Количество растворенного тѣла, связанное съ молекулой растворителя (Y_{mol}), вычислено по формулѣ:

$$Y_{mol} = \frac{\pi}{x} \times 74. \quad (21)$$

ТАБЛИЦА XI.

$\pi^0/0$	S_{40}^{250}	$\frac{p_1}{p_0}$	x	Y_{mol}	Наблюдатели упру- гости пара и плот- ности.
0,70	0,71217	0,9978	0,100	518	Михайленко и Цельтнеръ. 1)
1,83	0,71988	0,9945	0,36	376	
3,10	0,72757	0,9905	0,52	370	
3,65	0,73090	0,9887	0,54	500	
4,82	0,73848	0,9850	0,73	488	
4,91	0,73912	0,9847	0,75	484	
6,13	0,74733	0,9808	0,93	488	
7,37	0,75504	0,9770	0,97	562	
8,03	0,76184	0,9748	1,36	437	

Особый интересъ для изслѣдователя соотношенія между парціальною плотностью растворителя въ растворѣ и упругостью пара раствора представляли смѣси эфира съ анилиномъ и нитробензоломъ. Именно, на случаѣ этихъ растворовъ можно было прослѣдить форму этого соотношенія для бесконечно широкаго интервала концентрацій. Для большей наглядности я воспользовался графическимъ методомъ (Рис. 1). По оси абсциссъ отложены величины парціаль-ной плотности эфира въ жидкой фазѣ $\left(\frac{s_1}{s_0}\right)$, по осямъ ординатъ отложены величины относительной упругости пара эфира $\left(\frac{p_1}{p_0}\right)^2$. Еслибы соотношеніе $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ удовлетворялось строго, всѣ точки величинъ $\frac{p_1}{p_0}$ расположились бы на діагонали; въ противномъ случаѣ онѣ расположатся въ большемъ или меньшемъ отдаленіи отъ діагонали.

1) Главы III и IV.

2) Всѣ кривыя, которыя помѣщены здѣсь, возможно тщательно вычерчены сначала въ большомъ масштабѣ; затѣмъ уже они фотографически уменьшены до масштаба текста.

Какъ показываютъ (рис. 1) кривыя относительныхъ упругостей пара эфира, какъ въ смѣсахъ эфира съ анилиномъ, такъ и въ смѣсахъ эфира съ нитробензоломъ идутъ сначала по одну сторону діагонали, затѣмъ, *пересѣкая діагональ*, переходятъ на другую сторону. Такимъ образомъ, для той и другой смѣси существуетъ одна, и только одна концентрація, когда соотношеніе $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ строго точно. Для всѣхъ другихъ концентрацій кривыя удѣльныхъ упругостей отходятъ отъ діагонали. Кривая уд. упругостей пара эфира смѣсей изъ эфира и анилина почти на всемъ

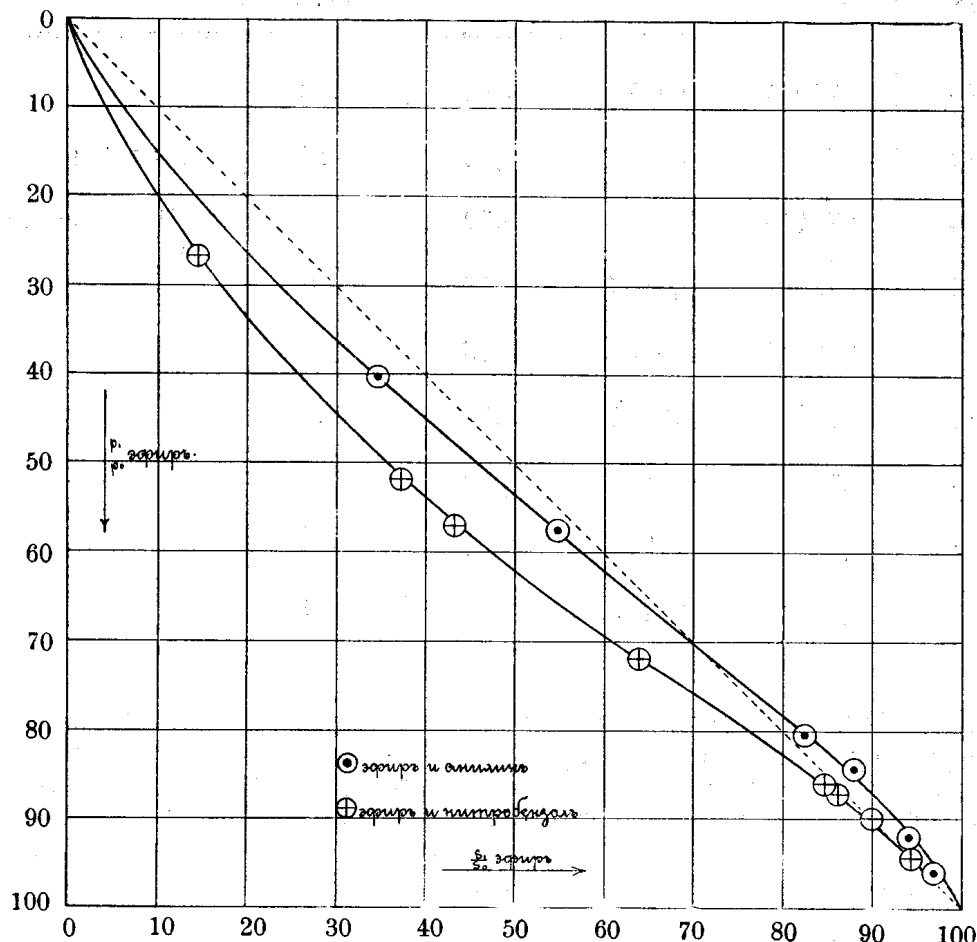


Рис 1.

протяженіи проходитъ къ діагонали гораздо ближе, чѣмъ соответствующая кривая смѣсей эфира и нитробензола. Исключеніе составляютъ слабые растворы: для слабыхъ растворовъ смѣсей эфира и нитробензола кривая уд. упругостей эфира лежитъ очень близко къ діагонали (на чертежѣ она совпадаетъ съ діагональю). Какимъ образомъ точки пересѣченія кривыми діагонали связаны съ другими свойствами образующихъ смѣсь жидкостей—это за недостаткомъ опытнаго матеріала пока остается открытымъ вопросомъ.

2. Смѣси летучихъ не ассоціированныхъ жидкостей.

Удалось изслѣдовать слѣдующія пары смѣсей летучихъ не ассоціированныхъ жидкостей; именно, смѣси *бензола и хлорбензола*, смѣси *бензола и бромбензола* и смѣси *бензола и хлороформа*. Парціальныя упрукости компонентовъ смѣсей были измѣрены Linebarger'омъ ¹⁾ по методу, описанному мною въ моемъ обзорѣ методовъ измѣренія упрукости пара растворовъ подъ именемъ метода „плотностей“ или метода „изотермической перегонки въ струѣ газа“; парціальная упрукость пара того и другого компонента вычислялась Linebarger'омъ на основаніи анализа перегона. Удѣльные вѣса смѣсей были измѣрены мной (глава III).

Измѣренія упрукости пара были произведены при температурѣ 34,8°; измѣренія удѣльнаго вѣса при темп. 25°. Сравненіе относительныхъ упрукостей пара съ уд. парціальными плотностями оказалось, однако, возможнымъ сдѣлать, такъ какъ и здѣсь, какъ это утверждаетъ Linebarger на основаніи прямыхъ опытовъ, относительную парціальную упрукость пара компонентовъ смѣси можно считать не зависящей отъ температуры.

Результаты сравненія сведены въ таблицѣ XII. Приведенныя въ этой таблицѣ величины относительной упрукости пара $\frac{p_1}{p_0}$ суть оригинальныя числа; относительныя парціальныя плотности $\frac{s_1}{s_0}$ найдены путемъ графической интерполяціи числовыхъ данныхъ моихъ измѣреній.

ТАБЛИЦА XII.

Бензолъ C₆H₆ и хлорбензолъ C₆H₅Cl.

$\% \text{ Mol } C_6H_5Cl$	$\frac{p_1}{p_0} \text{ бенз.}$	$\frac{s_1}{s_0} \text{ бенз.}$	$\frac{p_1}{p_0} \text{ хлорбенз.}$	$\frac{s_1}{s_0} \text{ хлорбенз.}$	Имя наблюдателей упругости пара и плотности.
0	1,0000	1,0000	0	0	Linebarger $\left. \begin{array}{l} p_1 \text{ бенз.} \\ p_1 \text{ хлорбенз.} \end{array} \right\} \text{ при } 34,8^\circ$
15,18	0,8568	0,828	0,0837	0,172	
29,08	0,6966	0,678	0,3251	0,322	
65,06	0,3528	0,318	0,6059	0,682	
79,21	0,1919	0,186	0,9408	0,814	
100,0	0	0	1,0000	1,000	Михайленко ²⁾ $S \frac{25^\circ}{4^\circ}$

¹⁾ Linebarger, The Journal Amer. Chem. Soc. 17, 615. 1895.

²⁾ Глава III.

Бензолъ C_6H_6 и бромбензолъ C_6H_5Br .

$\%_{C_6H_5Br}^{Mol}$	$\frac{p_1}{p_0}$ бенз.	$\frac{s_1}{s_0}$ бенз.	$\frac{p_1}{p_0}$ бромбенз.	$\frac{s_1}{s_0}$ бромбенз.	Имя наблюдателей упругости пара и плотности.
30,33	0,8141	0,659	0,3250	0,341	тѣ-же

Бензолъ C_6H_6 и хлороформъ $CHCl_3$.

$\%_{CHCl_3}^{Mol}$	$\frac{p_1}{p_0}$ бенз.	$\frac{s_1}{s_0}$ бенз.	$\frac{p_1}{p_0}$ хлороф.	$\frac{s_1}{s_0}$ хлороф.	Имя наблюдателей упругости пара и плотности.
0	1,0000	1,000	0	0	тѣ-же
16,97	0,8494	0,843	0,1369	0,157	
50,53	0,5110	0,519	0,4520	0,481	
59,47	0,4071	0,421	0,5609	0,579	
100,00	0	0	1,000	1,000	

Изъ данныхъ, приведенныхъ въ таблицѣ XII, слѣдуетъ, что для случая смѣсей летучихъ жидкостей соотношеніе между парціальными плотностями обоихъ компонентовъ въ жидкой и газообразной фазѣ, повидимому, выражается не всегда въ той простой формѣ, которая наблюдалась раньше для случая растворовъ, когда одинъ изъ компонентовъ смѣси не летучъ.

Чтобы наглядно представить законъ измѣненія парціальной упругости пара того и другого компонента смѣси съ измѣненіемъ парціальной плотности этого компонента въ жидкой фазѣ и здѣсь были вычерчены кривыя (рис. 2). На оси абсциссъ отложены величины, пропорціональныя парціальнымъ плотностямъ компонента въ жидкой фазѣ; на осяхъ ординатъ отложены величины, пропорціональныя парціальнымъ упругостямъ пара этого же компонента.

Если бы удовлетворялось точно равенство $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$, то всѣ точки пересѣченія легли бы на діагоналяхъ прямоугольника (обозначенныхъ на чертежѣ пунктиромъ). Приблизительно это имѣетъ мѣсто лишь для парціальныхъ упругостей пара бензола надъ смѣсями бензола и хлороформа. Кривая парціальныхъ упругостей пара хлороформа уже не совпадаетъ съ діагональю; она, впрочемъ, проходитъ очень недалеко отъ нея.

Болѣе сложны соотношенія при смѣсяхъ бензола съ хлорбензоломъ; именно, кривая парціальныхъ упругостей хлорбензола *пересѣкаетъ диагональ дважды*. Очень жаль, что недостатокъ наблюденій не позволяетъ установить этотъ крайне любопытный фактъ прочно. Въ то же время кривая пар-

ціальнихъ упружостей пара бензола для этихъ же смѣсей идетъ все время по *одну сторону* діагонали и притомъ очень близко къ ней.

Такимъ образомъ, если не простыя, то, во всякомъ случаѣ, очень приближающіяся къ простымъ отношенія наблюдаются все же для одного изъ трехъ изслѣдованныхъ случаевъ, именно, для смѣсей бензола съ хлороформомъ.

Можно думать, что для тѣхъ паръ жидкостей, для которыхъ парціальная упружность пара есть линейная функція молекулярной концентрации

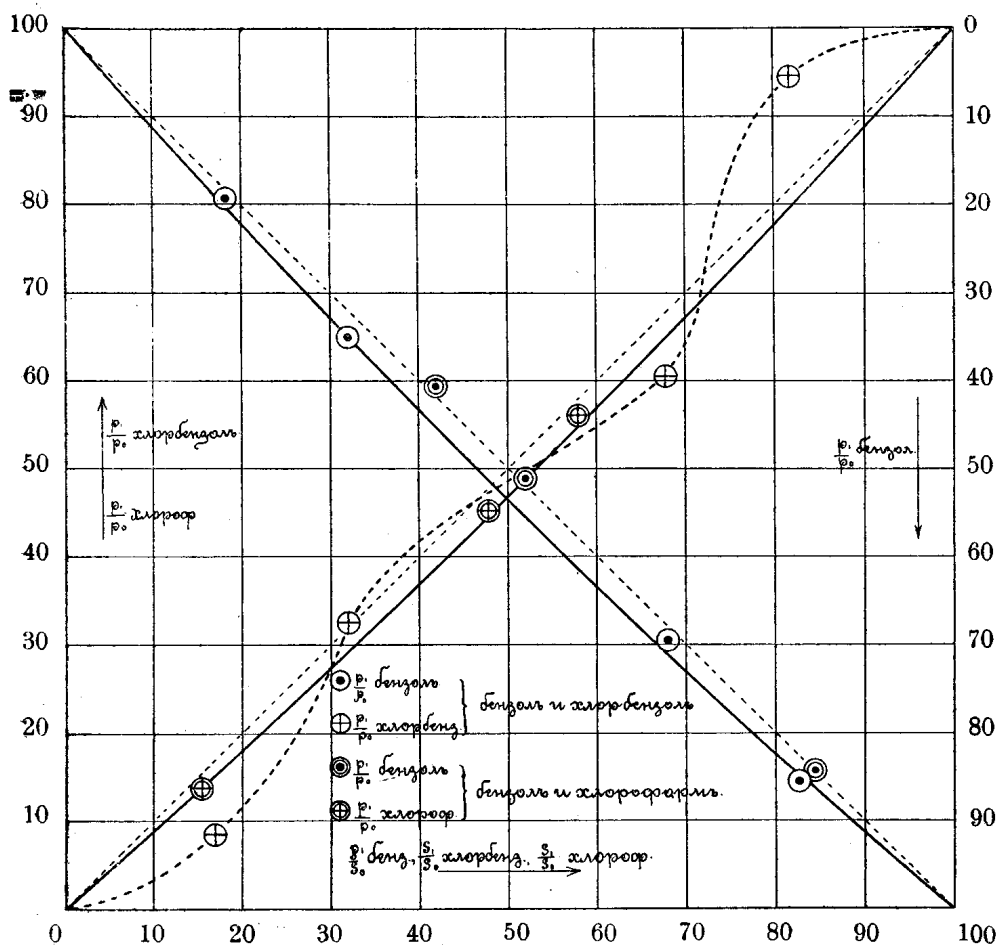


Рис. 2.

ихъ смѣсей, каковы смѣси бромистаго этилена и бромистаго пропилена (Zawidzki)¹⁾ и хлористаго метила и угольнаго ангидрида (Hartmann)²⁾, уравненіе $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ будетъ *точно* удовлетворяться для обоихъ компонентовъ смѣси³⁾.

1) Zawidzki, Zeitschr. phys. Ch. 35, 129. 1900.

2) Hartmann, Comm. Phys. Labor. Leiden. № 2, 43. 1898.

3) Кстати, къ числу такихъ смѣсей Завидскій *ошибочно* (очевидно положась на рефератъ работы Linebarger'a) причисляетъ смѣси бензола и хлорбензола и бензола и бромбензола. Это совершенно не вѣрно, какъ это легко доказать числовыми данными изъ оригинальной статьи.

3. Смѣси ассоціированныхъ жидкостей.

Изъ смѣсей такихъ жидкостей были изслѣдованы смѣси бензола съ уксусной кислотой. Бензолъ относится къ числу жидкостей не ассоціированныхъ или, вѣрнѣе, мало ассоціированныхъ (Траубе факторъ ассоціаціи бензола опредѣляетъ числомъ 1,18). Уксусная к-та, напротивъ, и въ жидкомъ и въ газообразномъ состояніи сильно ассоціирована.

Для уксусной кислоты въ состояніи жидкости Рамзай и Шильдс¹⁾ по методу „поверхностнаго натяженія“ опредѣлили факторъ ассоціаціи числомъ 2,06 при температурѣ 20°. Траубе²⁾, измѣряющій степень ассоціаціи жидкостей по методу „молекулярныхъ объемовъ“, для жидкой уксусной к-ты даетъ факторъ ассоціаціи 1,56. Съ помощью теоріи Вандер-Ваальса тотъ же факторъ ассоціаціи для жидкой уксусной к-ты вычисляется 3,36—3,49. Наконецъ, Linebarger³⁾ молекулярный вѣсъ жидкой уксусной к-ты опредѣляетъ между 240—244 и т. д. Разные методы, такимъ образомъ, опредѣляютъ степень ассоціаціи жидкой уксусной к-ты очень различно; но всѣ они сходятся въ томъ, что уксусная к-та въ жидкомъ состояніи ассоціирована.

Въ растворенномъ состояніи, по крайней мѣрѣ въ растворахъ въ бензолѣ, уксусная кислота также ассоціирована; именно, данныя измѣренія температуры замерзанія бензольныхъ растворовъ уксусной к-ты Рауля⁴⁾, Гентшеля⁵⁾ и Бэкмана⁶⁾ согласно показываютъ, что уксусная к-та даже и при очень сильномъ разбавленіи состоитъ въ растворѣ изъ двойныхъ молекулъ. То, что уксусная к-та въ состояніи пара также ассоціирована, представляетъ давно и хорошо извѣстный фактъ.

Бензолъ въ растворахъ въ уксусной кислотѣ по Бэкману⁷⁾ не ассоціированъ.

Парціальныя упругости пара бензола и уксусной к-ты надъ смѣсями бензола съ уксусной к-той были измѣрены Завидскимъ⁸⁾ при температурѣ 49,99°. Данная имъ парціальная упругость пара уксусной кислоты соответствуетъ *общей* упругости—т. е. суммѣ упругости двойныхъ и простыхъ молекулъ, находящихся въ газообразной фазѣ. Кромѣ того, тѣ-же парціальныя упругости пара бензола и уксусной к-ты были измѣрены Linebarger'омъ⁹⁾ при темп. 35° и 20°. И въ его данныхъ парціальная упругость пара уксусной к-ты соответствуетъ общей упругости.

Измѣренія плотности жидкихъ смѣсей бензола съ уксусной к-той были произведены мной при темп. 25° (глава III).

Въ таблицѣ XIII концентрація раствора дана въ вѣсовыхъ процентахъ (π%), т. е. содержаніемъ числа граммовъ к-ты въ 100 граммахъ раствора;

¹⁾ Ramsay und Shields, Zeitschr. phys. Chem. 12, 433. 1893; Ramsay, Zeitschr. phys. Chem. 15. 109.

²⁾ Hertz, Über Moleculargrösse der Körper in festen und flüssigen Aggregatzustände. 1899.

³⁾ Linebarger, The Journal Amer. Chem. Soc. 17, 615. 1895.

⁴⁾ Raoult, Ann. de Chim. et de phys. (6) 2, 77. 1884.

⁵⁾ Hentschel, Zeitschr. phys. Chem. 2, 308. 1888.

⁶⁾ Beckmann, Zeitschr. phys. Chem. 2, 729. 1888.

⁷⁾ Beckmann, Zeitschr. phys. Chem. 2, 734. 1888.

⁸⁾ Zawidzki, Zeitschr. phys. Chem. 35, 129. 1900.

⁹⁾ Linebarger, loco cit.

относительныя парціальныя упрукости пара обоихъ компонентовъ смѣси $\left(\frac{p_1}{p_0} \text{ бензолъ и } \frac{p_1}{p_0} \text{ к-та}\right)$ суть оригинальныя числа; относительныя парціальныя плотности $\left(\frac{s_1}{s_0} \text{ бензолъ и } \frac{s_1}{s_0} \text{ к-та}\right)$ получены графической интерполяціей найденныхъ мною величинъ уд. вѣса.

ТАБЛИЦА XIII.

Смѣси бензола съ уксусной кислотой. (1)

$\pi^0/0$ кислоты.	$\frac{p_1}{p_0}$ бенз.	$\frac{s_1}{s_0}$ бенз.	$\frac{p_1}{p_0}$ к-та	$\frac{s_1}{s_0}$ к-та	Имя наблюдателя упругости пара и плотности.
0	1,000	1,0000	0	0	
1,7	0,9954	0,985	0,065	0,014	
4,1	0,9685	0,964	0,1179	0,034	
5,0	0,9629	0,9565	0,1309	0,0415	
10,0	0,9343	0,912	0,2078	0,084	Zawidzky ¹⁾
13,77	0,9164	0,878	0,2563	0,117	$\left. \begin{array}{l} p_1 \text{ бенз.} \\ p_1 \text{ к-та} \end{array} \right\} 49,99^0$
20,9	0,8678	0,8135	0,3321	0,179	
25,35	0,8412	0,773	0,3701	0,218	Михайленко ²⁾
35,7	0,7907	0,676	0,4477	0,313	$S \frac{25^0}{4^0}$
41,36	0,7521	0,622	0,4892	0,3665	
43,6	0,7323	0,601	0,5181	0,3875	
65,30	0,5736	0,3845	0,6552	0,605	
68,0	0,6642	0,3565	0,6642	0,634	
72,42	0,5058	0,310	0,7256	0,681	
88,10	0,2819	0,138	0,9152	0,8575	
98,5	0,0498	0,0175	0,9874	0,9815	
100	0	0	1,0000	1,0000	

¹⁾ Loco cit.

²⁾ Глава III.

ТАБЛИЦА XIV.

Смеси бензола с уксусной кислотой. (2)

$\pi^0/\%$ кислоты	$\frac{p_1}{p_0}$ бенз.	$\frac{s_1}{s_0}$ бенз.	$\frac{p_1}{p_0}$ к-та	$\frac{s_1}{s_0}$ к-та	Имя наблюдателя упругости пара и плотности.
0	1,0000	1,000	0	0	Linebarger 1) p_1 бенз. } p_1 к-та } при 35° Михайленко 2) $S \frac{25^0}{4^0}$
6,44	0,9587	0,944	0,1321	0,053	
15,17	0,8896	0,866	0,2415	0,129	
37,10	0,8013	0,663	0,3963	0,326	
43,99	0,7293	0,597	0,4982	0,3915	
49,86	0,7062	0,540	0,5283	0,449	
53,24	0,6683	0,507	0,5623	0,481	
54,65	0,6663	0,493	0,5774	0,495	
56,60	0,6575	0,473	0,6189	0,515	
73,87	0,4979	0,294	0,6944	0,697	
80,0	0,4062	0,227	0,8416	0,764	
100,0	0	0	1,0000	1,000	

ТАБЛИЦА XV.

Смеси бензола с уксусной кислотой. (3)

$\pi^0/\%$ кислота.	$\frac{p_1}{p_0}$ бенз.	$\frac{s_1}{s_0}$ бенз.	$\frac{p_1}{p_0}$ к-та	$\frac{s_1}{s_0}$ к-та	Имя наблюдателя упругости пара и плотности
0	1,0000	1,0000	0	0	Linebarger 1) p_1 бенз. } p_1 к-та } при 20° Михайленко 2) $S \frac{25^0}{4^0}$
53,24	0,6422	0,507	0,5640	0,481	
80,00	0,4365	0,227	0,7777	0,764	
97,28	0,0820	0,032	0,9743	0,967	
100,00	0	0	1,0000	1,000	

1) Лосо cit.
2) Глава III.

Изъ данныхъ, приведенныхъ въ таблицахъ XIII—XV, а также изъ чертежа (3), построеннаго точно также какъ и предыдущіе, очевидно, что соотношеніе между парціальной упругостью пара, какъ ассоціированнаго такъ и не ассоціированнаго компонента раствора и его парціальной плотностью въ жидкой фазѣ выражается сложнѣе, чѣмъ во всѣхъ предыдущихъ случаяхъ.

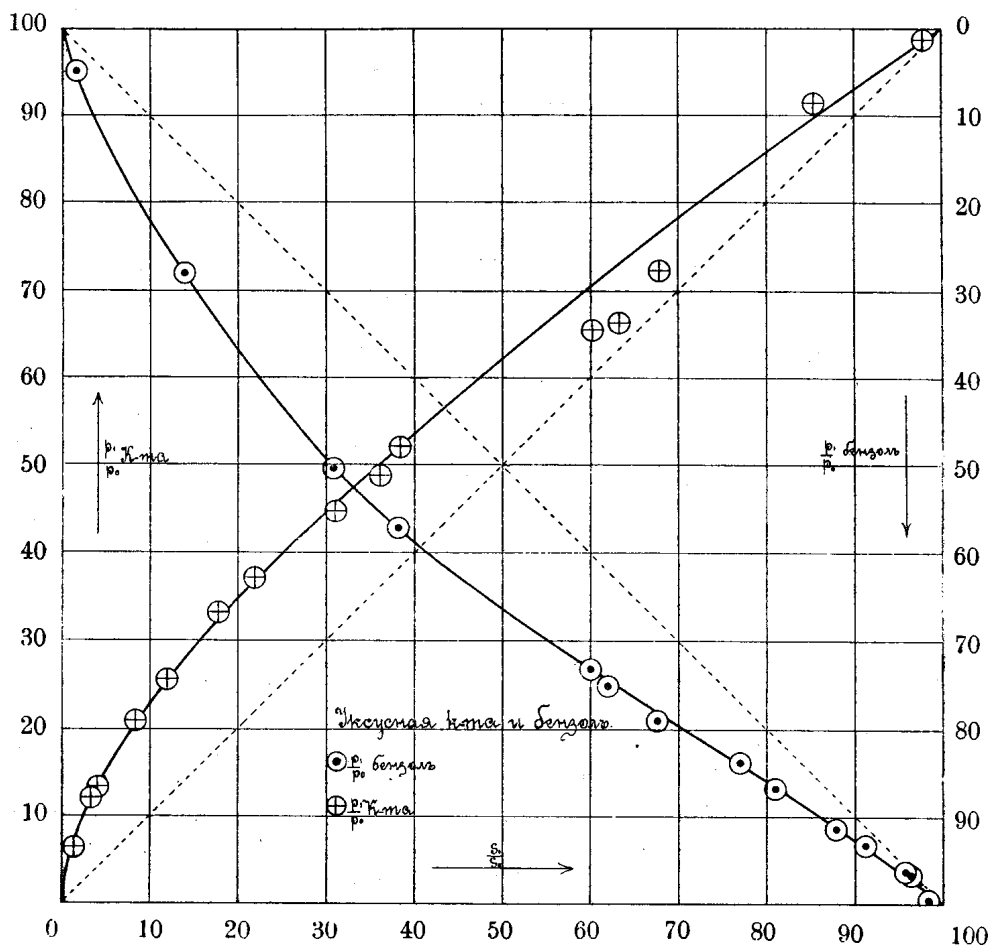


Рис 3.

Чертежъ (3), кромѣ того, позволяетъ отмѣтить, что ни та ни другая кривая не пересекаютъ діагонали, и, что кривая парціальныхъ упругостей пара бензола имѣетъ болѣе правильную форму, хотя и лежитъ дальше отъ діагонали, чѣмъ соответствующая кривая парціальныхъ упругостей пара уксусной кислоты.

Глава II.

Соотношенія между парціальной плотностью растворителя въ растворѣ и другими величинами.

Соотношенія между величиной парціальной плотности растворителя въ жидкой фазѣ и другими величинами раствора могутъ быть изслѣдуемы съ двухъ точекъ зрѣнія: съ точки зрѣнія полученія косвеннымъ путемъ данныхъ для сужденія о формѣ соотношенія между парціальной плотностью и упругостью пара, и съ точки зрѣнія установленія связи между парціальной плотностью и другими измѣримыми свойствами раствора. При обработкѣ матеріала, собраннаго въ этой главѣ, имѣлись въ виду обѣ эти точки зрѣнія.

Парціальная плотность и температура.

Какъ извѣстно, величина относительной упругости пара растворовъ мѣняется съ температурой сравнительно мало. Это обстоятельство было замѣчено еще Бабо¹⁾ и формулировано имъ въ томъ смыслѣ, что величина относительной упругости пара растворовъ *не зависитъ отъ температуры*. Это и есть законъ Бабо и выражается онъ обыкновенно такъ:

$$\frac{p_1}{p_0} = \text{Const.}, \quad \text{гдѣ}$$

p_1 есть упругость пара раствора,

p_0 — упругость пара чистаго растворителя.

Вскорѣ Кирхгоффъ²⁾ съ помощью методовъ термодинамики показалъ, что между величиной относительной упругости пара растворовъ и теплотой разбавленія растворовъ существуетъ причинная связь, и, что законъ Бабо строго точенъ лишь для того случая, когда теплота разбавленія раствора равна нулю. Если теплота разбавленія раствора имѣетъ нѣкоторую величину, все равно положительную или отрицательную, то отъ закона Бабо должны наблюдаться большія или меньшія отступленія.

¹⁾ *Babo*, Jaresber. f. Chem. 1, 93. 1847.

²⁾ *Kirchhoff*, Poggend. Ann. 103, 177—206. 1858.

Впослѣдствіи законъ Бабо подвергался много разъ и теоретическому изслѣдованію и экспериментальной провѣркѣ. Таковы, напр., работы Планка¹⁾, Дюгема²⁾, Аронса³⁾, Таммана⁴⁾, Дитерици⁵⁾, Юптнера⁶⁾ и др. Всѣ эти изслѣдованія, въ общемъ подтвердивъ выводы Кирхгоффа, въ тоже время показали, что величина теплоты разбавленія раствора численно мало отражается на величинѣ относительной упругости пара растворовъ, и, чтобы замѣтить это вліяніе, необходимо, чтобы теплота разбавленія достигала большихъ величинъ. Тамъ, гдѣ теплота разбавленія имѣетъ небольшую величину, это вліяніе или совершенно не удается констатировать или, если удастся, то только съ примѣненіемъ очень точныхъ методовъ измѣренія упругости пара. Укажемъ, напр., на работу Эмдена⁷⁾, изслѣдовавшаго упругости пара водныхъ растворовъ ряда солей въ предѣлахъ 20°—100° и показавшаго, что отклоненія отъ средней вели-

чины $\frac{p_1}{p_0}$ колеблются неправильно въ ту и другую сторону около нѣкоторой постоянной—слѣдовательно, лежатъ въ предѣлахъ ошибокъ опыта; еще укажемъ на работу Рауля⁸⁾ надъ упругостью пара растворовъ органическихъ веществъ въ эфирѣ, получившаго тѣ же результаты, что и Эмденъ; на работы Дитерици⁹⁾ и др. Мои измѣренія упругости пара водныхъ растворовъ сахара и растворовъ въ органическихъ растворителяхъ (Глава IV) дали такіе же результаты.

Итакъ, отношеніе $\frac{p_1}{p_0}$ въ большинствѣ случаевъ (за исключеніемъ тѣхъ растворовъ, теплота разбавленія которыхъ очень велика) можно считать независимымъ отъ температуры, по крайней мѣрѣ, при той средней точности, которой достигаютъ наши методы измѣренія упругости пара.

Если принять, что равенство $\frac{p_1}{p_0} = \frac{s_1}{s_0}$ вѣрно, то отсюда слѣдуетъ, что:

$$\frac{s_1}{s_0} = \text{Const.} \quad (22)$$

т. е. величина относительной парціальной плотности растворителя въ растворѣ не зависитъ (мало зависитъ) отъ температуры. Это есть законъ Бабо въ примѣненіи къ растворителю въ жидкой фазѣ.

Изслѣдованіе вліянія температуры на удѣльную парціальную плотность растворителя получаетъ, такимъ образомъ, новый интересъ. Именно, кромѣ того, что оно можетъ служить для провѣрки равенства $\frac{p_1}{p_0} = \frac{s_1}{s_0}$ въ тѣхъ

1) *Plank*, Wied. Ann. 30, 562. 1887.

2) *Duhem*, Compt. rend. 104, 683. 1887.

3) *Arons*, Wied. Ann. 25, 408. 1885.

4) *Tammann*, Wied. Ann. 36, 693. 1889.

5) *Dieterici*, Wied. Ann. 45, 207. 1892.

6) *Juptner*, Zeitschr. phys. Chem. 38, 76.

7) *Emden*, Wied. Ann. 38, 447. 1889.

8) *Raoult*, Ann. de chim. et phys. [6], 15, 375. 1888.

9) *Dieterici*, Wied. Ann. 50, 47. 1893.

случаяхъ, когда неизвѣстна упругость пара растворовъ, оно имѣетъ еще и самостоятельный интересъ—интересъ выясненія, находится ли уд. парціальная плотность растворителя въ растворѣ въ причинной связи съ теплотой разбавленія раствора или нѣтъ.

Результаты вычисленія парціальныхъ плотностей растворителя въ растворѣ при разныхъ температурахъ сведены въ таблицахъ XVI, XVII и XVIII.

Въ таблицѣ XVI удѣльные вѣса водныхъ растворовъ хлористаго натрія и удѣльные вѣса чистой воды взяты изъ работы *Герлаха*¹⁾. Въ таблицахъ XVII и XVIII опытные данныя взяты изъ работы *Tammann und Hirschberg*, Zeitschr. phys. chem. **13**, 543. 1894.

Удѣльные вѣса водныхъ растворовъ хлористаго литія взяты изъ книги *Менделѣева*, Изслѣдованіе водныхъ растворовъ по удѣльному вѣсу. 1887

Составъ раствора выраженъ въ вѣсовыхъ процентахъ ($\pi^0/0$) или отношеніемъ между массой соли и массой растворителя, принятаго за 100 (с).

Для сравненія приведена таблица упругостей пара воднаго раствора хлористаго натрія, взятая изъ вышецитированной работы Эмдена (таблица XIX).

ТАБЛИЦА XVI.

Хлористый натрій NaCl.							
$\pi=1^0/0$				$\pi=5^0/0$			
Темп.	$S \frac{t^0}{15^0}$	$s_1 \frac{t^0}{15^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	Темп.	$S \frac{t^0}{15^0}$	$s_1 \frac{t^0}{15^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$
0°	1,0083	0,9979	0,9972	0°	1,03877	0,9868	0,9861
10°	1,0079	0,9978	0,9972	10°	1,03737	0,9855	0,9849
20°	1,0065	0,9964	0,9970	20°	1,03495	0,9832	0,9838
30°	1,0036	0,9936	0,9970	30°	1,03166	0,9800	0,9834
40°	1,0001	0,9901	0,9969	40°	1,02788	0,9765	0,9832
50	0,9960	0,9861	0,9969	50°	1,02342	0,9722	0,9830
60°	0,9908	0,9809	0,9941	80°	1,00632	0,9560	0,9831
70°	0,9851	0,9753	0,9969	90°	0,99997	0,9500	0,9835
80°	0,9789	0,9690	0,9967	100°	0,99385	0,9441	0,9841
90°	0,9727	0,9630	0,9970				
100°	0,9663	0,9566	0,9970				

$\pi=10^0/0$				$\pi=25^0/0$			
Темп.	$S \frac{t^0}{15^0}$	$s_1 \frac{t^0}{15^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	Темп.	$S \frac{t^0}{15^0}$	$s_1 \frac{t^0}{15^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$
0°	1,07764	0,9699	0,9692	0°	1,19897	0,8992	0,8986
30°	1,06824	0,9614	0,9647	30°	1,18439	0,8883	0,8913
70°	1,04779	0,9430	0,9639	70°	1,16144	0,8711	0,8904
100°	1,02947	0,9054	0,9657	100°	1,14338	0,8575	0,8938

1) *Gerlach*, Specifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen. 1859

Хлористый литий LiCl.

$\pi=4,21.$				$\pi=11,90.$			
Темп.	$S \frac{t^0}{40}$	$s_1 \frac{t^0}{40}$	$\frac{s_1}{s_0}$	Темп.	$S \frac{t^0}{40}$	$s_1 \frac{t^0}{40}$	$\frac{s_1}{s_0}$
0°	1,0258	0,9825	0,9827	0°	1,0711	0,9436	0,9438
20°	1,0230	0,9799	0,9817	20°	1,0670	0,9400	0,9417
40°	1,0169	0,9741	0,9788	40°	1,0607	0,9345	0,9390
60°	1,0082	0,9657	0,9820	60°	1,0527	0,9274	0,9431
80°	0,9976	0,9556	0,9832	80°	1,0430	0,9189	0,9454
100°	0,9850	0,9436	0,9843	100°	1,0322	0,9094	0,9486

$\pi=35,84.$

Темп.	$s \frac{t^0}{40}$	$s_1 \frac{t^0}{40}$	$\frac{s_1}{s_0}$
20°	1,2212	0,7837	0,7851
40°	1,2144	0,7794	0,7831
60°	1,2070	0,7746	0,7877
80°	1,1991	0,7696	0,7918
100°	1,1907	0,7642	0,7971

ТАБЛИЦА XVII.

Спиртовые растворы.

c	$S \frac{10^0}{10^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$S \frac{20^0}{20^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$S \frac{30^0}{30^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$
-----	-----------------------	-------------------	-----------------------	-------------------	-----------------------	-------------------

Уксуснокислый калий.

0	0,9894	1,0000	0,9788	1,0000	0,9680	1,0000
4,61	0,9897	0,9562	0,9793	0,9564	0,9689	0,9568
8,03	0,9899	0,9261	0,9797	0,9267	0,9695	0,9273
12,26	0,9902	0,8915	0,9799	0,8918	0,9701	0,8927

Салициловая кислота.

5,90	0,9897	0,9446	0,9792	0,9447	0,9687	0,9450
15,90	0,9901	0,8634	0,9799	0,8638	0,9697	0,8644
33,30	0,9904	0,7509	0,9809	0,7519	0,9710	0,7524

Сулема.

12,0	0,9894	0,8929	0,9790	0,8930	0,9684	0,8932
25,09	0,9895	0,7995	0,9793	0,8003	0,9689	0,8006
35,70	0,9897	0,7371	0,9795	0,7374	0,9691	0,7377

ТАБЛИЦА XVIII.

Эфирные растворы.

c	$S \frac{10^0}{10^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$S \frac{20^0}{20^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$S \frac{30^0}{30^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$
-----	-----------------------	-------------------	-----------------------	-------------------	-----------------------	-------------------

Бензойная кислота.

0	0,9849	1,0000	0,9695	1,0000	0,9537	1,0000
10,14	0,9859	0,9088	0,9712	0,9096	0,9565	0,9109
20,28	0,9868	0,8330	0,9728	0,8342	0,9594	0,8364

Салициловая кислота.

33,19	0,9876	0,7528	0,9749	0,7550	0,96190	0,7573
-------	--------	--------	--------	--------	---------	--------

Нафталинъ.

15,54	0,9863	0,8666	0,9722	0,8682	0,9580	0,8695
28,80	0,9867	0,7778	0,9734	0,7795	0,9597	0,7814

Сулема.

5,70	0,9851	0,9463	0,9697	0,9463	0,9539	0,9463
------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

ТАБЛИЦА XIX.

*Хлористый натрій NaCl.
c=5,067 (Emden).*

t^0	p_0	p_1	$\frac{p_1}{p_0}$
18,92	16,32	15,8	0,938
25,44	24,28	23,4	0,963
30,13	31,91	31,8	0,965
35,56	45,71	44,3	0,969
40,88	57,67	55,55	0,963
44,92	71,19	69,5	0,976

t°	p_0	p_1	$\frac{p_1}{p_0}$
44,69	90,61	87,3	0,963
55,09	117,91	113,6	0,963
60,09	149,21	144,7	0,969
64,48	183,10	177,9	0,971
70,85	241,26	234,3	0,971
75,86	298,37	289,7	0,971
82,33	388,71	262,7	0,967
85,99	449,34	434,41	0,966
91,36	525,55	534,2	0,966

Изъ числовыхъ данныхъ таблицъ XVI, XVII и XVIII слѣдуетъ, что въ то время, какъ температура мѣняется отъ 0° до 100° , а уд. вѣса и парціальныя плотности мѣняются на 5% ихъ первоначальной величины, относительная парціальная плотность колеблется сравнительно въ очень небольшихъ предѣлахъ. Въ общемъ картина таже, что и при вычисленіи величинъ относительной упругости пара.

Такимъ образомъ, законъ Бабо, повидимому, можетъ быть перенесенъ и на парціальныя плотности растворителя въ жидкой фазѣ.

Разсматривая ближе численныя величины относительной парціальной плотности, приведенныя въ таблицѣ XVI, мы не имѣемъ, однако, права считать отношеніе $\frac{s_1}{s_0}$ постояннымъ.

Дѣйствительно, уд. вѣса даны съ точностью $\pm 0,0002$. Слѣдовательно, ошибка опыта можетъ вліять лишь на четвертую десятичную отношенія $\frac{s_1}{s_0}$; мы же видимъ, что съ температурой мѣняется третья десятичная и притомъ правильно, такъ что между 60° и 70° находится *minimum*.

На это обстоятельство было обращено мною вниманіе еще въ моей первой статьѣ ¹⁾ и тогда же указано, что этотъ „любопытный minimum“ отношенія $\frac{s_1}{s_0}$ заслуживаетъ спеціальнаго изслѣдованія.

Такія изслѣдованія не заставили себя долго ждать и здѣсь я хочу показать, что результатъ ихъ должно разсматривать какъ новое доказательство правильности вывода приложимости закона Бабо къ парціальнымъ плотностямъ растворителя въ жидкой фазѣ.

Выше уже было указано, что законъ Бабо въ примѣненіи къ упругости пара растворовъ строго точенъ лишь въ томъ случаѣ, когда теплота разбавленія раствора равна нулю и что въ томъ случаѣ, когда она не равна нулю, между теплотой разбавленія и относительной величиной пониженія упругости

¹⁾ Я. И. Михайленко. О связи между упругостью пара и плотностію. Унив. Изв. Кіевъ. 1898 года.

пара раствора существуетъ нѣкоторое соотношеніе, которое формулировано Кирхгофомъ въ такой формѣ ¹⁾:

$$\frac{dQ(x)}{dx} = -RT^2 \frac{d \ln \frac{p_0}{p_1}}{dT}, \text{ гдѣ} \quad (23)$$

$dQ(x)$ есть теплота растворенія молекулы вещества до „разбавленія“ x ²⁾;

T — абсолютная температура;

R — газовая константа;

p_0 — упругость пара раствора;

p_1 — упругость пара растворителя.

Изъ уравненія (23) слѣдуетъ, что при *нарастаніи* съ температурой величины $\ln \frac{p_0}{p_1}$, которую можно положить безъ большой ошибки равной

$\frac{p_0 - p_1}{p_0}$, т. е. относительному пониженію упругости пара раствора, *теплота*

разбавленія должна быть *отрицательна*; при *падении* съ температурой ве-

личины $\ln \frac{p_0}{p_1}$ — теплота разбавленія должна быть *положительна*. Если

содержаніе закона Бабо можетъ быть перенесено на растворитель въ жидкой фазѣ, то, очевидно, и величина относительнаго пониженія парціальной плотности растворителя будетъ такимъ же образомъ связана съ теплотой разбавленія раствора. А отсюда слѣдуетъ, что наблюденный для растворовъ *NaCl* *minimum* относительной парціальной плотности долженъ соответствовать *нулевой теплотѣ разбавленія раствора*; далѣе, для температуръ, когда относительныя парціальныя плотности растутъ съ температурой, теплота разбавленія раствора должна быть *отрицательная*; для тѣхъ температуръ, когда парціальныя плотности падаютъ съ температурой, теплота разбавленія раствора должна быть *положительная*.

Эти предсказанія нашли себѣ полное и не только качественное, но, по-видимому, и количественное подтвержденіе въ недавно произведенныхъ интересныхъ опытахъ Кольсона ³⁾. Именно, онъ нашелъ, что теплота разбавленія водныхъ растворовъ солей *NaCl*, *KCl*, *NaNO₃* и *KNO₃* мѣняетъ свой знакъ съ температурой; для каждаго раствора существуетъ одна температура, при которой эта теплота разбавленія есть нуль. Для растворовъ *NaCl* эта температура лежитъ по опытамъ Кольсона при 52°; для водныхъ растворовъ *KCl* она лежитъ при 64,5°; для растворовъ *NaNO₃* — при 116°; конецъ, для растворовъ *KNO₃* — при 122° (два послѣднія числа найдены экстраполяціей). Сравнивая результаты опытовъ Кольсона съ ходомъ измѣненія величинъ парціальнаго пониженія плотности, находимъ полное согласованіе въ смыслѣ закона Бабо.

Въ таблицѣ XX соединены тепловые эффекты разбавленія растворовъ изслѣдованныхъ Кольсономъ солей при разныхъ температурахъ, причемъ *A* обозначаетъ пониженіе или повышеніе температуры при разбавленіи 100 к. см. насыщеннаго раствора соли 400 к. см. воды.

Въ таблицѣ XXI приведенъ ходъ измѣненія съ температурой величинъ относительной парціальной плотности $\frac{s_0 - s_1}{s_0}$ для растворовъ тѣхъ же солей.

¹⁾ Kirchhoff, Poggend. Ann. 103, 177.

²⁾ Теплота разбавленія, слѣдовательно, будетъ $Q(x_2) - Q(x_1)$.

³⁾ Colson, Comptes rend. 133, 585 и 1207. 1901.

Парціальныя плотности вычислены по даннымъ, взятымъ изъ книги Д. Менделѣва, Изслѣдованіе водныхъ растворовъ по уд. вѣсу. 1887.

ТАБЛИЦА XX.

<i>NaCl</i>		<i>KCl</i>		<i>NaNO₃</i>		<i>KNO₃</i>	
Темп.	<i>A</i>	Темп.	<i>A</i>	Темп.	<i>A</i>		
15,0°	--0,715°	13,4°	—0,465°	14,4°	—2,33°	41,5°	—0,39°
36,7	—0,25	29,0	—0,31	18,0	—2,22	49,3	—0,35
43,8	—0,15	40,3	—0,21	29,3	—1,94	57,2	—0,31
46,6	—0,085	41,5	—0,20	42,0	—1,62	88,0	—0,16
53,5	+0,03	46,3	—0,145	89,7	—0,63	92,0	—0,145
54,2	+0,03	56,3	—0,07	92,7	—0,59		
		92,8	+0,18				

ТАБЛИЦА XXI.

<i>NaCl</i> $\pi=50/0$		<i>KCl</i> $\pi=$		<i>NaNO₃</i> $\pi=14,90/0$		<i>KNO₃</i> $\pi=10,80/0$	
t^0	$\frac{s_0-s_1}{s_0}$	t^0	$\frac{s_0-s_1}{s_0}$	t^0	$\frac{s_0-s_1}{s_0}$	t^0	$\frac{s_0-s_1}{s_0}$
0°	0,0139	—	—	0°	0,0532	—	—
10	0,0151	10°	0,0192	19,5	0,0586	19,5°	0,0461
20	0,0162	19,5	0,0198	40	0,0619	40	0,0481
30	0,0166	40	0,0205	60	0,0637	60	0,0488
40	0,0168	60	0,0205	80	0,0643	80	0,0491
50	0,0170	80	0,0201	100	0,0644	100	0,0492
80	0,0169	100	0,0198				
90	0,0165						
100	0,0169						

Какъ показываютъ данныя таблицъ XX и XXI, дѣйствительно, относительныя пониженія упругости пара *слѣдуютъ за теплотами разбавленія въ смыслѣ правила Кирхгоффа*. При растворахъ $NaCl$ и KCl maximum'ы величинъ относительной парціальной плотности лежатъ въ тѣхъ же предѣлахъ температуры, гдѣ лежитъ нуль теплотъ разбавленія. Для растворовъ $NaNO_3$ и KNO_3 относительныя величины пониженія парціальной плотности растворителя *растутъ* непрерывно; ихъ maximum лежитъ за температурой 100° . Совершенно согласно съ этимъ и нулевая теплота разбавленія также лежитъ за предѣлами 100° .

Попытка перенести содержаніе закона Бабо на парціальныя плотности растворителя въ жидкой фазѣ, сколько мнѣ извѣстно, здѣсь дѣлается впервые. Полученные результаты даютъ право надѣяться, что болѣе обширныя и болѣе подробныя изслѣдованія по приложенію закона Бабо къ жидкой фазѣ раствора внесутъ новое оживленіе въ разработку сложныхъ и трудныхъ вопросовъ по соотношенію между температурою и объемомъ растворовъ и будутъ побудительнымъ стимуломъ къ практическимъ работамъ по измѣренію коэффициентовъ расширенія отъ теплоты растворовъ веществъ въ органическихъ растворителяхъ, каковыхъ измѣреній въ настоящее время почти не имѣется. Можно надѣяться также, что законъ Бабо въ изслѣдованіяхъ въ этой области принесетъ свою пользу и какъ руководящій принципъ.

Пока, закономъ Бабо, въ приложеніи къ жидкой фазѣ, можно воспользоваться для *приблизительнаго* вычисленія уд. вѣсовъ растворовъ при различныхъ температурахъ, а, слѣдовательно, и ихъ коэффициентовъ расширенія отъ теплоты. Именно, пусть данъ растворъ, концентрація котораго, выраженная въ вѣсовыхъ процентахъ есть $\pi\%$; уд. вѣсъ этого раствора при какой либо

температурѣ есть $S \frac{t^0}{4^0}$.

Парціальная плотность этого раствора $s_1 \frac{t^0}{4^0}$ тогда будетъ:

$$s_1 \frac{t^0}{4^0} = S \frac{t^0}{4^0} \times \frac{100 - \pi}{100}.$$

Если принять, что $\frac{s_1}{s_0}$ неизмѣняется съ температурой, то уд. вѣсъ этого же раствора при какой либо другой температурѣ t_1 вычислится изъ уравненія:

$$S \frac{t_1}{4^0} = K \times \frac{100}{100 - \pi} \times s_0 \frac{t_1}{4^0}, \quad \text{гдѣ} \quad (24)$$

K есть постоянная, равная $\frac{s_1}{s_0}$ для этого раствора.

Съ помощью уравненій (22) и (24) легко также показать, что, если законъ Бабо имѣетъ мѣсто для какого-либо раствора, то этотъ растворъ долженъ расширяться отъ теплоты *по тому же закону, что и растворитель*.



Парціальная плотность и осмотическое давление.

Определение и классификация осмотического давления. Если в сосуде AB (рис. 4), закрытом с двух концов двигающимися без трения поршнями и разделенном на две половины перегородкой, проницаемой для данной жидкости, находится эта жидкость, то, в случае равновесия, к обоим поршням должны быть приложены *равные* силы ($P=P'$), какой угодно величины, но не меньше упругости насыщенного пара этой жидкости при температурѣ опыта.



Рис. 4.

Если в одномъ отдѣленіи сосуда находится одинъ растворъ, а въ другомъ отдѣленіи другой растворъ изъ тѣхъ же тѣлъ, но другой концентрации, или, вообще, растворъ какого угодно другого тѣла въ томъ же растворителѣ, или чистый растворитель, и, если перегородка проницаема для растворителя, но непроницаема для раствореннаго тѣла,—то, в случае равновесія, къ поршнямъ должны быть приложены вообще *разные* силы ($P \neq P'$).

Равновѣсіе двухъ растворовъ, отдѣленныхъ перегородкой, проницаемой для растворителя, но непроницаемой для растворенныхъ тѣлъ, называется *осмотическимъ равновѣсіемъ*.

Разность приложенныхъ силъ называется *осмотическимъ давленіемъ*.

Осмотическое равновѣсіе, очевидно, есть частный случай равновѣсія двухъ фазъ, находящихся подъ *разными* давленіями. Полупроницаемая перегородка, съ одной стороны, позволяетъ осуществить эту разницу давленій, съ другой стороны, даетъ возможность растворителю переходить изъ одной фазы въ другую. Если давленіе на какую либо фазу измѣнится, то начинается переходъ растворителя изъ одной фазы въ другую—*диффузионный* или, иначе, *осмотическій* токъ растворителя изъ одного отдѣленія сосуда въ другое, который прекращается лишь тогда, когда, вслѣдствіе наступившаго измѣненія концентрации того и другого раствора, наступитъ новое равновѣсіе при новой разности давленій.

Мы различаемъ слѣдующіе случаи осмотическихъ равновѣсій.

1) Въ одномъ отдѣленіи сосуда AB находится *растворъ* (B), въ другомъ отдѣленіи—*чистый растворитель* (A). Приложенныя силы въ состояніи равновѣсія суть P и P' :

а) пусть растворитель находится подъ давленіемъ собственного пара, т. е. $P'=p_0$; тогда, какъ это показываетъ опытъ, P есть всегда величина *положительная* и всегда $P > p_0$; слѣдовательно, $P - p_0 = Q_1$ *есть также величина положительная*; т. е. чтобы удержать растворъ въ осмотическомъ равновѣсіи съ чистымъ растворителемъ, находящимся подъ давленіемъ собственного пара, къ *раствору* нужно приложить нѣкоторое поло-

жительное давление, иначе, нужно *растворъ сжать*; осмотическое давление Q_1 будемъ называть *положительнымъ осмотическимъ давлениемъ на растворъ*;

b) пусть *растворъ* находится подъ давлениемъ собственного пара, т. е. $P=p_1$; тогда, какъ это показываетъ опытъ, P' есть всегда величина отрицательная; $P'-p_1=Q_2$ есть также величина отрицательная; т. е. чтобы растворъ, находящийся подъ давлениемъ собственного пара, могъ находиться въ осмотическомъ равновѣсїи съ чистымъ растворителемъ—къ растворителю нужно приложить нѣкоторое отрицательное давление, иначе, *растворитель нужно растянуть*; осмотическое давление $P'-p_1=Q_2$ мы будемъ называть *отрицательнымъ осмотическимъ давлениемъ на растворитель*;

с) въ общемъ случаѣ, если P' , давление на растворитель, *положительно*, т. е., если *растворитель сжатъ*, то $P-P'=Q_1$, т. е. осмотическое давление всегда *положительно*; если P' есть величина отрицательная, т. е. если *растворитель растянутъ*, то $P'-P=Q_2$, т. е. осмотическое давление всегда *отрицательно*; величина P при этомъ можетъ быть положительная или отрицательная, но Q_2 есть всегда величина отрицательная.

2) Въ *обоихъ* отдѣленіяхъ сосуда находятся *растворы А и В*. Приложенныя силы въ состояніи осмотическаго равновѣсія суть P' и P . Если обѣ приложенныя силы P и P' положительны, то *большее* давление приходится на тотъ растворъ, упругость пара котораго въ пустотѣ *меньше* ¹⁾.

Соотношеніе между осмотическимъ давлениемъ и парціальной плотностью растворителя въ растворѣ. Между осмотическимъ давлениемъ и другими величинами раствора съ помощью методовъ термодинамики можетъ быть выведено нѣкоторое соотношеніе, которое въ наиболѣе точной формѣ въ общемъ видѣ выражается слѣдующимъ равенствомъ:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{s_{P_0}} + \frac{1}{s_{P_0}^2} \pi \frac{\partial s_{P_0}}{\partial \pi} \right) (P-p_1) \left(1 - \frac{P+p_1-2P_0}{2} k \right) + \\ & + \frac{1}{s_{P_0}} \pi \frac{\partial k}{\partial \pi} \frac{P^2-p_1^2-2P_0(P-p_1)}{2} - \\ & - \left(\frac{1}{s'_{P_0}} + \frac{1}{s'^2_{P_0}} \pi' \frac{\partial s'_{P_0}}{\partial \pi'} \right) (P'-p'_1) \left(1 - \frac{P'+p'_1-2P_0}{2} k' \right) - \\ & - \frac{1}{s'_{P_0}} \pi' \frac{\partial k'}{\partial \pi'} \frac{P'^2-p'^2_1-2P_0(P'-p'_1)}{2} = \int_p^{p'} v dp. \quad ^2) \quad (25) \end{aligned}$$

Въ этой формулѣ P и P' суть тѣ давления, которыя должно приложить къ растворамъ, чтобы они находились другъ съ другомъ въ осмотическомъ равновѣсїи при томъ непремѣнномъ условїи, что концентрація растворовъ можетъ мѣняться лишь вслѣдствіе прибыли или убыли *какой либо одной* составной части раствора.

¹⁾ Болѣе подробное обоснованіе этой классификаціи и понятія отрицательнаго осмотическаго давления даны въ моей статьѣ: *Я. И. Михайленко. Соотношеніе между упругостью пара раствора и его осмотическимъ давлениемъ. Кіевъ. 1902.*

²⁾ Выраженіе это различными приемами выведено мною въ вышецитированной статьѣ.

s_{P_0} и s'_{P_0} суть уд. вѣса обоихъ растворовъ, измѣренные при какомъ либо произвольно выбранномъ давленіи P_0 ; k и k' суть коэффициенты сжатія растворовъ; p_1 и p'_1 суть упрукости пара обоихъ растворовъ въ томъ случаѣ, когда къ поверхности раздѣла не приложено постороннихъ силъ.

π и π' содержаніе растворенныхъ тѣлъ въ 100 в. ч. *раствора*.

$P - P' = Q$ есть осмотическое давленіе.

Если допустить, что насыщенные пары подчиняются закону Бойля-Мариотта и Гей-Люссака и, кромѣ того, предположить, что уд. вѣса s и s' измѣрены при давленіи, равномъ упрукости насыщеннаго пара растворовъ, то уравненіе (25) приметъ слѣдующій болѣе простой видъ:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{s} + \frac{1}{s^2} \pi \frac{\partial s}{\partial \pi} \right) (P - p_1) \left(1 - \frac{P - p_1}{2} k \right) + \frac{1}{s} \pi \frac{\partial k}{\partial \pi} \frac{(P - p_1)^2}{2} - \\ & - \left(\frac{1}{s'} + \frac{1}{s'^2} \pi' \frac{\partial s'}{\partial \pi'} \right) (P' - p'_1) \left(1 - \frac{P' - p'_1}{2} k' \right) - \frac{1}{s'} \pi' \frac{\partial k'}{\partial \pi'} \frac{(P' - p'_1)^2}{2} = \\ & = RT \ln \frac{p'_1}{p_1}. \end{aligned} \quad (26)$$

Въ отдѣльныхъ частныхъ случаяхъ формула (26) упрощается еще болѣе. Именно:

1) Пусть растворъ, упрукость пара котораго p_1 , находится въ осмотическомъ равновѣсїи съ чистымъ растворителемъ, находящимся *подъ давленіемъ собственнаго пара*. Тогда въ уравненіи (26) члены, содержащіе множителемъ $\frac{\partial s'}{\partial \pi'}$ и $\frac{\partial k'}{\partial \pi'}$ сдѣлаются равными 0, членъ $\frac{1}{s'}$ сдѣлается равнымъ V_0 , т. е. удѣльному объему чистаго растворителя, P' будетъ равно $p'_1 = p_0$ и уравненіе (26) приметъ видъ:

$$\left(\frac{1}{s} + \frac{1}{s^2} \pi \frac{\partial s}{\partial \pi} \right) (P - p_1) \left(1 - \frac{P - p_1}{2} k \right) + \frac{1}{s} \pi \frac{\partial k}{\partial \pi} \frac{(P - p_1)^2}{2} = RT \ln \frac{p_0}{p_1}. \quad (27)$$

2) Пусть растворитель находится въ равновѣсїи съ растворомъ, который *находится подъ давленіемъ собственнаго пара* p_1 .

Въ этомъ случаѣ въ уравненіи (26) нужно положить: $P = p_1$, $p'_1 = p_0$, $\frac{\partial s'}{\partial \pi'}$ и $\frac{\partial k'}{\partial \pi'}$ станутъ равными 0, наконецъ $\frac{1}{s'} = V_0$; уравненіе (26) тогда приметъ видъ:

$$- V_0 (P' - p_0) \left(1 - \frac{P' - p_0}{2} k_0 \right) = RT \ln \frac{p_0}{p_1}. \quad (28)$$

Если въ уравненіяхъ (25), (26), (27) и (28) замѣнить величину $\frac{p_0}{p_1}$ равной ей величиной $\frac{s_0}{s_1}$, то тѣ же уравненія представятъ намъ соотношенія между *осмотическимъ давленіемъ* и *парціальной плотностью* растворителя въ растворѣ.

Въ случаѣ разбавленныхъ растворовъ уравненія (27) и (28) примутъ еще болѣе простую форму. Именно, если пренебречь сжатіемъ растворовъ и положить, что уд. вѣсъ раствора равенъ уд. вѣсу чистаго растворителя, то членъ $\frac{1}{s^2} \pi \frac{\partial s}{\partial \pi}$ станетъ равенъ 0, $\frac{1}{s}$ будетъ равно удѣльному объему чистаго растворителя V_0 и члены, содержащіе множителемъ k , обратятся въ нуль.

Можно безъ большой ошибки также положить, что

$$P - p_1 = p_0 - P' = \pm Q \text{ (осмотическое давленіе);}$$

тогда оба уравненія (27) и (28) превратятся въ уравненіе:

$$\pm V_0 Q = RT \ln \frac{p_0}{p_1}, \quad (29)$$

т. е. въ извѣстное уравненіе Ван'т-Гоффа.

Принявъ, что $\frac{p_1}{p_0} = \frac{s_1}{s_0}$, изъ уравненія (29) получимъ:

$$\pm V_0 Q = RT \ln \frac{s_0}{s_1}, \quad (30)$$

откуда

$$\pm Q = \frac{0,0821 \cdot T \cdot 1000 \cdot s_0}{M_0} \cdot \frac{s_0 - s_1}{s_0} \text{ Athm.} \quad (31)$$

Въ этомъ послѣднемъ уравненіи 0,0821 есть газовая константа для того случая, когда давленіе выражено въ атмосферахъ, а объемъ въ литрахъ; M есть молекулярный вѣсъ растворителя, а s_0 — плотность растворителя въ жидкомъ состояніи; членъ $\ln \frac{s_0}{s_1}$ положенъ равнымъ $\frac{s_0 - s_1}{s_0}$.

Вычисленіе осмотическаго давленія по пониженію парціальной плотности растворителя. Въ таблицѣ XXII приведены вычисленія осмотическаго давленія по формулѣ (31). Для сравненія, рядомъ приведены величины осмотическаго давленія тѣхъ же растворовъ, вычисленныя по формулѣ:

$$Q = \frac{0,0821 \cdot T \cdot 1000 \cdot s_0}{M_0} \times \frac{p_0 - p_1}{p_0} \quad (32)$$

ТАБЛИЦА XXII.

π^0_0	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	Q Athm. по пониже- нiю парц. плотности.	Q Athm. по пониже- нiю упру- го- сти пара.	Имя наблюдателя упругости пара и плотности
<i>Растворы нафталина въ эфирѣ $C_{10}H_8$; $M=128.1$</i>					
0,99	0,9943	0,993	1,308	1,574	Noyes und Abbot (loco cit.)
4,76	0,9688	0,970	7,367	6,978	
9,09	0,9390	0,945	14,87	13,23	
16,66	0,8862	0,901	27,61	24,01	
<i>Растворы iода въ хлороформѣ.</i>					Михайленко и Цельтнеръ $\left(\frac{p_1}{p_0}\right)$
0,782	0,9988	0,9980	0,3640	0,6066	Михайленко и Яворскiй $\left(\frac{s_1}{s_0}\right)$ (Главы III и IV).
1,748	0,9931	0,9955	2,0928	1,3649	
2,792	0,9890	0,9927	3,3364	2,2142	
<i>Растворы iода въ стронглеродѣ.</i>					
0,60	0,9982	0,9985	0,7277	0,6064	Михайленко и Цельтнеръ (Главы III и IV).
1,13	0,9964	0,9974	1,4555	1,0512	
2,02	0,9931	0,9948	2,7897	2,102	
2,82	0,9912	0,9926	3,5578	2,9918	
3,34	0,9895	0,9912	4,2451	3,5578	
4,83	0,9851	0,9870	6,0241	5,2558	
5,85	0,9814	0,9840	7,5198	6,4687	
6,12	0,9807	0,9832	7,8030	6,7922	
6,48	0,9794	0,9821	8,3286	7,2368	
9,07	0,9708	0,9742	11,8054	10,4310	
11,85	0,9610	0,9652	15,7674	14,0697	

1) Для растворовъ нафталина въ эфирѣ осмотическое давленіе вычислено по формуламъ: $Q' = \frac{0,0821 \cdot T \cdot 1000 \cdot s_0}{M_0} \times \frac{s_0 - s_1}{s_1}$; $Q' = \frac{0,0821 \cdot T \cdot 1000 \cdot s_0}{M_0} \times \frac{p_0 - p_1}{p_1}$.

Приведеніе бѣльшаго числа сравнительныхъ вычисленій нахожу излишнимъ. Очевидно, чѣмъ ближе другъ къ другу отношенія $\frac{s_1}{s_0}$ и $\frac{p_1}{p_0}$, тѣмъ ближе будутъ и величины осмотическаго давленія, вычисленныя по пониженію парціальнаго плотности и по пониженію упругости пара. Для тѣхъ случаевъ когда $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ оба метода, конечно, дадутъ идентичные результаты.

По поводу этихъ вычисленій укажемъ лишь на одну особенность конструкций формулъ (31) и (32). Именно, при вычисленіи осмотическаго давленія по этимъ формуламъ приходится очень большую величину

$$\frac{0,0821 \cdot T \cdot 1000 \cdot s_0}{M_0}$$

множить на очень малую величину $\frac{p_0 - p_1}{p_0}$ или $\frac{s_0 - s_1}{s_0}$. Слѣдствіемъ этого является то, что сравнительно очень небольшія ошибки въ измѣреніи упругости пара и плотности сильно отражаются на величинѣ вычисляемаго осмотическаго давленія. Безъ сомнѣнія, отчасти, и этому обстоятельству слѣдуетъ приписать то, что разница между величинами осмотическаго давленія, вычисленнаго по двумъ методамъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ значительно превышаетъ 100%.

Другая особенность формулъ (31) и (32) состоитъ въ томъ, что членъ $\frac{0,0821 \cdot T_0 \cdot 1.000 \cdot s_0}{M_0}$ есть ничто иное, какъ гипотетическое газовое давленіе

растворителя при томъ предположеніи, что этотъ послѣдній подчиняется законамъ идеальныхъ газовъ и сжать до уд. объема его жидкаго состоянія.

Члены $\frac{s_0 - s_1}{s_0}$ и $\frac{p_0 - p_1}{p_0}$ опредѣляютъ, какую часть этого давленія представляетъ осмотическое давленіе раствореннаго тѣла. Слѣдовательно, формулами (31) и (32) *осмотическое давленіе раствореннаго тѣла представляется какъ часть газоваго давленія растворителя при температурѣ опыта сжатого до объема, какой онъ имѣетъ въ жидкомъ состояніи и при томъ предположеніи, что онъ подчиняется законамъ идеальныхъ газовъ.* Чѣмъ концентрированнѣе растворъ, тѣмъ осмотическое давленіе будетъ ближе къ идеальному газовому давленію растворителя, и для растворовъ, по своей концентраціи безконечно мало отличающихся отъ концентраціи чистаго раствореннаго тѣла, *осмотическое давленіе раствореннаго тѣла будетъ безконечно мало отличаться отъ идеальнаго газоваго давленія растворителя.* Иначе, если есть растворы, осмотическое давленіе которыхъ можетъ быть высчитано по формуламъ (31) и (32) въ предѣлахъ всевозможныхъ концентрацій, то идеальныя газовыя давленія раствореннаго тѣла и растворителя въ жидкомъ состояніи будутъ равны, а, слѣдовательно, *ихъ плотности будутъ относиться, какъ ихъ молекулярныя вѣсы.* Такіе растворы будутъ при всевозможныхъ концентраціяхъ относиться, какъ безконечно разбавленные растворы, и, вмѣстѣ съ Нернстомъ, ихъ можно назвать *идеальными растворами.*

Чтобы составить себѣ нѣкоторое сужденіе о томъ, существуютъ ли такіе растворы, и насколько существующіе растворы уклоняются отъ зако-

новъ идеальныхъ растворовъ, въ таблицѣ XXIII вычислены осмотическія давленія по формулѣ (32) для смѣсей тѣхъ паръ жидкостей, уд. вѣса которыхъ измѣрены мной (глава III).

Въ таблицѣ XXIII сопоставлены осмотическія давленія растворовъ нитробензола въ эфирѣ, вычисленные по формуламъ (31) и (32), и рядомъ съ ними газовое давленіе, вычисленное для идеальнаго газа съ молекулярнымъ вѣсомъ 123, при темп. 15° и плотности, равной парціальной плотности нитробензола въ растворѣ. Отношеніе между плотностями эфира и нитробензола при 15° — $\frac{0,7196}{1,2085} = 0,5957$; отношеніе между молекулярными вѣсами —

$$\frac{74}{123} = 0,6016.$$

Численные величины уд. вѣса и упрукости пара опредѣлены мною (глава III и IV).

ТАБЛИЦА XXIII.

Эфиръ и нитробензолъ. $(C_2H_5)_2O$ —74; $C_6H_5.NO_2$ —123.

$\pi\%$ $C_6H_5.NO_2$	$S \frac{15^\circ}{4^\circ}$	$\frac{s_1}{s_0}$ эфиръ	$\frac{p_1}{p_0}$ эфиръ	Q по пониже- нію парц. плотности эфира.	Q' по пониж. упруг. пара эфира.	Q'' газовое дав- леніе ни- тробензола.
0	0,7195	1,0000	1,0000	—	—	—
1,71	0,7254	0,9908	—	2,115	—	2,39
9,70	0,7536	0,9458	0,951	12,46	11,26	14,04
17,06	0,7808	0,8999	0,913	23,01	20,69	25,58
22,33	0,8014	0,8652	0,886	30,99	26,21	34,37
25,14	0,8099	0,8489	0,871	34,74	29,65	38,22
49,82	0,9191	0,6410	0,734	82,53	61,15	87,97
69,13	1,0181	0,4366	0,584	129,52	95,63	135,21
74,12	1,0455	0,3761	0,532	143,43	107,59	148,89
90,75	1,1460	0,1473	0,268	196,32	168,28	199,79
98,86	1,2006	0,0190	—	225,53	—	228,01
100	1,2085	0	0	—	—	232,16

Въ таблицахъ XXIV—XXVIII сопоставлены величины осмотического давления, вычисленные по пониженію плотности того и другого компонента въ растворѣ. Въ графѣ подѣ знакомъ Q приведены величины осмотического давления раствора по отношенію къ первому компоненту смѣси; подѣ знакомъ Q' приведены величины осмотического давления того же раствора, но по отношенію ко второму компоненту смѣси. Рядомъ помѣщены упругости идеальнаго газа того же молекулярнаго вѣса, что тотъ или другой компонентъ смѣси, при температурѣ раствора, и той пространственной концентрации, которую данный компонентъ имѣетъ въ растворѣ.

ТАБЛИЦА XXIV.

Бензолъ и бромистый этиленъ. C_6H_6 —78; $C_2H_4Br_2$ —188.

$\pi\%$ $C_2H_4Br_2$	$\frac{s_1}{s_0}$ бенз.	Q по пони- плотности бензола.	Q газовое дав- леніе бром. этилена.	$\frac{s_1}{s_0}$ бром. этил.	Q' по пони- женію плот- ности бром. этилена.	Q' газовое давление бензола.
0	1,0000	Athm. 0	Athm. 0	0	Athm. 282,18	Athm. 274,07
0,98	0,9954	1,261	1,12	0,0040	281,04	272,91
4,77	0,9793	5,675	5,58	0,0198	276,58	268,52
8,33	0,9634	10,35	9,97	0,0353	272,26	264,17
8,02	0,9649	9,62	9,58	0,0339	272,60	264,59
19,51	0,9082	24,59	25,06	0,0888	257,11	249,05
29,51	0,8537	40,11	40,64	0,1440	241,53	234,09
36,81	0,8078	52,69	53,53	0,1898	228,61	221,51
35,39	0,8171	50,15	50,91	—	—	224,05
47,23	0,7355	72,52	74,37	0,2645	207,53	201,68
56,63	0,6531	95,11	97,01	0,3535	182,42	179,10
69,56	0,5186	131,99	134,97	0,4783	147,21	142,19
81,70	0,3564	176,46	180,98	0,6415	101,15	97,71
88,99	0,2344	209,91	215,51	0,7638	66,64	64,27
98,97	0,0250	267,30	274,94	0,9745	7,19	6,89
100	0	274,09	282,18	1,0000	0	0

ТАБЛИЦА XXV.

Бензолъ и хлороформъ; C_6H_6 —78; $CHCl_3$ —119.

$\pi^{\circ}/_0$ $CHCl_3$	$\frac{s_1}{s_0}$ бенз.	Q по пониж. плотности бензола.	Q газов. давл. $CHCl_3$.	$\frac{s_1}{s_0}$ хлороф.	Q' по пониж. плотности хлороф.	Q' газов. давл. ление C_6H_6 .
		Athm.	Athm.		Athm.	Athm.
0	1,0000	0	0	0	303,33	274,07
1,45	0,9911	2,45	2,61	0,0086	300,81	271,70
7,07	0,9563	11,98	13,03	0,0430	290,39	262,21
12,36	0,9223	21,29	23,29	0,0767	273,77	252,88
20,31	0,8672	36,39	39,60	0,1305	263,83	237,73
43,11	0,6898	85,01	93,62	0,3085	209,82	189,07
61,60	0,5125	133,60	147,30	0,4854	156,14	140,49
79,06	0,3090	189,39	209,07	0,6891	94,33	84,72
88,65	0,1780	225,29	249,10	0,8209	54,34	48,79
94,85	0,0841	245,31	277,62	0,9147	25,88	23,06
98,04	0,0327	265,11	293,37	0,9667	10,10	8,97
98,90	0,0185	269,06	297,70	0,9811	5,73	5,06
100	0	274,07	303,33	1,0000	0	0

ТАБЛИЦА XXVI.

Бензолъ и хлорбензолъ; C_6H_6 —78; C_6H_5Cl —112,5.

$\pi^{\circ}/_0$ C_6H_5Cl	$\frac{s_1}{s_0}$ бенз.	Q по понижен. плотности бензола.	Q газов. давл. ние хлорбен- зола.	$\frac{s_1}{s_0}$ хлорбенз.	Q' по пониж. плотности хлорбенз.	Q' газовое давл. ление бен- зола.
		Athm.	Athm.		Athm.	Athm.
0	1,0000	0	0	0	239,44	274,07
2,33	0,9813	5,12	4,449	0,0186	234,98	268,95
4,90	0,9605	10,82	9,408	0,0393	230,03	263,26
7,98	0,9354	17,70	15,41	0,0644	224,02	256,38
24,12	0,7984	55,25	48,22	0,2015	191,19	218,81
29,67	0,7471	69,32	59,89	0,2501	179,55	204,79
36,83	0,6833	86,80	75,71	0,3169	163,56	187,29
47,36	0,5832	114,23	99,72	0,4164	139,73	159,84

$\pi^0/\%$ $C_6H_5.Cl$	$\frac{s_1}{s_0}$ бенз.	Q по понижен. плотности бензола.	Q газов. давлени- е хлорбен- зола.	$\frac{s_1}{s_0}$ хлорбенз.	Q' по понижен. плотности хлорбенз	Q' газовое давлени- е бен- зола.
60,48	0,4513	150,40	131,28	0,5482	108,18	123,70
70,86	0,3412	180,55	157,66	0,6584	81,79	93,51
80,0	0,2396	208,4	182,02	0,7602	57,42	64,14
89,01,	0,1346	237,18	207,17	0,8652	32,28	36,87
95,22	0,0594	257,79	225,16	0,9399	14,39	16,28
98,66	0,0167	269,49	235,38	0,9827	4,14	4,59
100	0	274,07	239,46	1,0000	0	0

ТАБЛИЦА XXVII.

Бензолъ и бромбензолъ; C_6H_6 —78; C_6H_5Br —157.

$\pi^0/\%$ C_6H_5Br	$\frac{s_1}{s_0}$ бенз.	Q по понижен. плотности бензола.	Q газовое давлени- е бром- бензола.	$\frac{s_1}{s_0}$ бромбенз.	Q' по понижен. плотн бром- бензола.	Q' газовое давлени- е бен- зола.
0	1,0000	Athm. 0	Athm. 0	0	Athm. 231,69	Athm. 274,07
1,53	0,9911	2,44	2,07	0,0084	229,63	271,63
4,29	0,9743	7,04	5,94	0,0257	225,74	267,06
12,98	0,9194	22,09	18,68	0,0806	208,17	251,97
18,32	0,8835	31,93	26,99	0,1165	204,70	242,15
30,37	0,7960	55,91	47,27	0,2040	184,42	218,15
41,09	0,7091	79,73	67,36	0,2907	164,34	194,35
54,56	0,5826	114,39	95,26	0,4111	136,44	159,68
63,70	0,4923	139,15	117,65	0,5077	114,08	134,91
79,44	0,3057	190,29	160,86	0,6941	70,87	83,77
88,95	0,1742	226,33	191,39	0,8258	40,36	47,74
95,22	0,0786	246,78	213,47	0,9213	18,23	21,55
99,01	0,0168	269,47	227,88	0,9831	3,91	4,60
100	0	274,07	231,69	1,0000	0	0

ТАБЛИЦА XXVIII.

Четыреххлористый углеродъ и анилинъ; CCl_4 —153,8; $C_6H_5.NH_2$ —93.

π_0 $C_6H_5.NH_2$	$\frac{s_1}{s_0} CCl_4$	Q по пони- ж. плот- ности CCl_4 .	Q газовое да- вление ани- лина	$\frac{s_1}{s_0}$ анил.	Q' по пони- ж. плот- ности анилина.	Q'' газовое да- вление CCl_4
0	1,0000	Athm. 0	Athm. 0	0	Athm. 266,87	Athm. 252,05
1,48	0,9768	5,85	6,11	0,0229	261,38	246,82
5,80	0,9131	21,90	23,41	0,0875	244,08	230,15
11,57	0,8316	42,44	45,37	0,1696	222,14	209,69
20,24	0,7186	70,92	75,91	0,2838	191,58	181,15
31,26	0,5871	104,07	111,25	0,4159	156,25	144,63
37,46	0,5188	121,29	129,56	0,4844	137,92	130,81
51,37	0,3791	156,50	166,91	0,6240	100,58	95,55
56,46	0,3320	168,37	179,47	0,6710	88,01	83,69
68,72	0,2265	194,96	207,49	0,7757	60,00	57,10
83,29	0,1142	223,27	237,73	0,8872	30,17	28,78
94,52	0,0359	243,00	257,98	0,9645	9,49	9,26
88,91	0,0741	228,05	247,91	0,9268	19,58	18,69
98,96	0,0128	248,83	265,6	0,9931	1,84	1,68
100	0	252,05	266,87	1,0000	0	0

Выясненіе связи между осмотическимъ давленіемъ и парціальною плотностью растворителя. Чтобы выяснитъ ближе, почему парціальная плотность того или другого компонента въ растворѣ можетъ служить мѣрой осмотическаго давленія, проведемъ слѣдующій рядъ разсужденій.

1. Пусть въ сосудѣ, закрытомъ двумя двигающимися безъ тренія поршнями (рис. 4), и раздѣленномъ перегородкой на двѣ половины, находится сильно сжатый (до плотности порядка плотностей жидкостей) газъ.

Пусть перегородка проницаема для этого газа. Тогда, въ случаѣ равновѣсія, къ обоимъ поршнямъ нужно приложить равныя и дѣйствующія въ противоположныя стороны силы $P=P'$.

Величина этихъ силъ опредѣляется температурой и пространственной концентраціей газа, иначе, величиной его плотности. Принимая, что газъ подчиняется законамъ идеальныхъ газовъ, получимъ:



Рис. 4.

$$P = P' = \frac{RT s_0}{M_0} \quad \text{или}$$

$$P = P' = \frac{0.0821 \cdot T \cdot 1000 \cdot s_0}{M_0} \text{ Athm. , гдѣ } (33)$$

T есть абсолютная температура;

M_0 —молекулярный вѣсъ газа;

s_0 —плотность газа при давленіи P и температурѣ T .

Введемъ въ отдѣленіе B нѣкоторое вѣсовое количество (g) новаго газа, не вступающаго съ первымъ въ химическое взаимодействие, но образующаго съ нимъ растворъ. Пусть перегородка непроницаема для этого газа. Тогда равновѣсіе нарушится. Въ первый моментъ, пока не начался осмотическій токъ, давленіе въ отдѣленіи B возрастетъ и поршень, къ которому приложена сила P , будетъ двигаться до тѣхъ поръ, пока сумма парціальныхъ упругостей обоихъ газовъ, наполняющихъ отдѣленіе B , не уравнивается силѣ P . Въ это время парціальная плотность газа, служащаго растворителемъ, понизится до величины s_1 , а его парціальное давленіе понизится до величины P_1 :

$$P_1 = \frac{0.0821 \cdot T \cdot 1000 \cdot s_1}{M_0} \quad (34)$$

Въ слѣдующій моментъ начнется осмотическій токъ изъ отдѣленія A въ отдѣленіе B . Чтобы предупредить этотъ токъ, мы должны, какъ это показываетъ опытъ, сдѣлать одно изъ двухъ: или приложить къ поршню B нѣкоторую силу Q , дѣйствующую въ томъ же направленіи, что и сила P , или же мы должны къ поршню A приложить нѣкоторую силу q_1 , дѣйствующую въ направленіи *обратномъ* дѣйствію силы P' . Т. е., чтобы возстановить равновѣсіе, нарушенное прибавленіемъ въ отдѣленіе B посторонняго газа, мы должны или сжать растворъ газовъ въ отдѣленіи B , или растянуть газъ растворитель въ отдѣленіи A .

Сдѣлаемъ предположеніе, что величина силы q_1 такова, что поршень A передвинется влѣво настолько, что парціальная плотность газа въ отдѣленіи A станетъ равной s_1 , т. е., парціальной плотности газа растворителя въ отдѣленіи B . Силы, приложенныя къ обоимъ поршнямъ, теперь будутъ таковы: въ поршню A будетъ приложена сила $P' - q_1 = P_1$, къ поршню B —сила P . Осмотическое давленіе будетъ равно:

$$P - (P' - q_1) = P - P_1 = q_1. \quad (35)$$

Подставивъ въ равенство (35) значенія величинъ P и P_1 изъ уравненій (33) и (34) получимъ:

$$q_1 = \frac{0,0821 \cdot T \cdot 1000}{M_0} \times (s_0 - s_1) \quad (36)$$

Уравненіе это идентично съ уравненіемъ (31).

Допустимъ также, что величина силы q , которую необходимо приложить къ поршню B , чтобы возстановить равновѣсіе, когда въ отдѣленіе B прибавленъ посторонній газъ, такова, что поршень B передвинется на прежнее мѣсто и парціальная плотность газа растворителя приметъ свою первоначальную величину. Тогда къ поршню B будутъ приложены силы $P+q$, къ поршню A —сила P' . (Осмотическое давленіе равно $P+q-P'=q$.)

Величина силы q равна упругости прибавленнаго газа въ томъ случаѣ, когда его масса (g) занимаетъ объемъ, равный объему отдѣленія B при томъ положеніи поршня, когда уд. парціальная плотность газа растворителя имѣетъ величину s_0 .

Въ томъ положеніи поршня, когда газъ растворитель имѣетъ парціальную плотность s_1 , давленіе прибавленнаго газа будетъ имѣть величину $q \frac{s_1}{s_0}$. Но величина

$$q \frac{s_1}{s_0} = q_1 \quad (37)$$

Подставивъ въ уравненіе (36) значеніе q_1 изъ уравненія (37), получимъ:

$$q = \frac{0,0821 \cdot T \cdot 1000}{M_0} (s_0 - s_1) \frac{s_0}{s_1} \quad (38)$$

Въ случаѣ разбавленныхъ растворовъ членъ $\frac{s_0}{s_1}$ можно положить равнымъ единицѣ; тогда равенство (38) также обратится въ равенство (31).

Итакъ, если принять, что растворы могутъ быть сравнены съ сильно сжатыми газами, и что осмотическое давленіе можетъ быть отождествленно съ силами, дѣйствующими на *растворитель* или *растворъ* и измѣняющими парціальную плотность растворителя до величины *одинаковой* по ту и другую сторону полупроницаемой перегородки, то для осмотического давленія получается *тоже выраженіе, которое получается съ помощью равенства*

$\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ изъ извѣстной формулы Вант' Гоффа, дающей соотношеніе между осмотическимъ давленіемъ и величиной пониженія упругости пара раствора.

2. Пусть въ извѣстной схемѣ Арреніуса (рис. 5) полупроницаемая перегородка (a) помѣщена въ верхней части трубки и на нее налить очень тонкій слой раствора. Самая трубка наполнена чистымъ растворителемъ и открытымъ концомъ опрокинута въ растворитель. Въ случаѣ равновѣсія осмотическое давленіе, очевидно, равно вѣсу столба чистаго растворителя высоты h плюсъ разность упругостей пара у верхняго и нижняго конца трубки. Такъ какъ величина упругости пара у нижняго конца трубки, на уровнѣ (b), равна p_0 , т. е. упругости пара чистаго растворителя, и величина упругости пара у верхняго конца трубки, на уровнѣ (a), равна p_1 ,

т. е. упругости пара раствора, то высота h может быть вычислена, а, следовательно, может быть вычисленъ и вѣсъ столба жидкости высоты h , т. е. осмотическое давленіе.

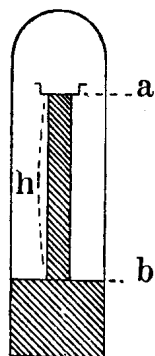


Рис. 5.

Если произвести эти вычисления, то для осмотического давленія мы получимъ выраженіе ¹⁾, идентичное съ выраженіемъ, получаемымъ изъ равенства (28). Это осмотическое давленіе опредѣлено выше какъ *отрицательное* осмотическое давленіе, т. е. какъ то давленіе, которое должно быть приложено къ *растворителю*, именно, которымъ должно *растянуть растворитель*, чтобы этотъ послѣдній могъ находиться въ осмотическомъ равновѣсіи съ растворомъ.

Если при вычисленіи вѣса столба жидкости пренебречь сжатіемъ жидкости, то для осмотического давленія получится выраженіе, идентичное съ выраженіемъ (29), т. е., въ этомъ случаѣ отрицательное осмотическое давленіе (давленіе на растворитель) вычисляется равнымъ положительному осмотическому давленію (давленію на растворъ).

Сдѣлаемъ попытку вычислить осмотическое давленіе схемы иначе.

Столбъ жидкости, наполняющей трубку, должно считать какъ бы прилипшимъ къ полупроницаемой перегородкѣ своимъ верхнимъ концомъ и свободно висѣющимъ въ трубкѣ. Не разрывается этотъ подвѣшенный столбъ жидкости вслѣдствіе силъ сцепленія между частицами жидкости. И, такъ какъ жидкость есть тяжелая жидкость, то, очевидно, вѣсъ нижележащаго столба жидкости долженъ дѣйствовать на вышележащіе слои растягивающимъ образомъ, вслѣдствіе чего плотность жидкости должна постепенно увеличиваться сверху внизъ. Именно, на горизонтѣ (a) она должна имѣть минимальную величину, на горизонтѣ (b) плотность ея должна быть нормальна, т. е., равна плотности жидкости подъ давленіемъ ея собственного пара.

Сила, которая дѣйствуетъ на бесконечно тонкій слой жидкости, прилипающей непосредственно къ полупроницаемой перегородкѣ, равна вѣсу столба жидкости h минусъ давленіе пара на горизонтѣ нижняго конца трубки. Обозначимъ эту силу черезъ P' . Обозначимъ уд. вѣсъ жидкости подъ давленіемъ p_0 , равнымъ упругости пара жидкости при температурѣ опыта, черезъ s_0 и коэффициентъ упругости при ея растяженіи черезъ $\frac{1}{k}$. Тогда, принявъ простѣйшую зависимость между объемомъ растягиваемой жидкости и растягивающими силами, плотность слоя, прилегающаго непосредственно къ полупроницаемой перегородкѣ (s_1'), вычислится слѣдующимъ образомъ:

$$s_1' = \frac{s_0}{1 - k(P' - p_0)} \quad (39)$$

Сдѣлаемъ предположеніе, что плотность слоя, прилегающаго непосредственно къ перегородкѣ (s_1'), равна *парціальній плотности растворителя*

¹⁾ Я. И. Михайленко. Соотношеніе между упругостью пара раствора и его осмотическимъ давленіемъ. Кіевъ. 1902.

въ растворѣ (s_1). Тогда давленіе, которымъ растянуть слой жидкости у перепонки, съ помощью формулы (39) вычислится такъ:

$$P = \frac{s_1 - s_0}{s_1 k} + p_0 \quad (40)$$

А осмотическое давленіе (q) выразится такъ:

$$q = -\frac{s_0 - s_1}{s_1 k} + p_0 - p_1 \quad (41)$$

Пренебрежемъ членомъ $p_0 - p_1$. Тогда уравненіе (41) приметъ видъ:

$$q = -\frac{s_0 - s_1}{s_1 k} \quad (42)$$

гдѣ q есть давленіе, растягивающее растворитель.

Сравнимъ уравненіе (42) съ уравненіемъ (31), для чего проведемъ слѣдующій рядъ разсужденій. Допустимъ, что жидкости можно разсматривать какъ сильно сжатые газы; тогда можно написать слѣдующія уравненія:

$$Q_0 \frac{1}{s_0} = RT$$

$$Q_1 \frac{1}{s_1} = RT$$

гдѣ Q_0 и Q_1 суть тѣ давленія, которыя должно приложить къ одному грамму растворителя въ состояніи газа, чтобы сжать его до объема $\frac{1}{s_0}$ и до объема $\frac{1}{s_1}$. А отсюда слѣдуетъ, что

$$\frac{Q_0}{Q_1} = \frac{s_0}{s_1} \quad (43)$$

Но коэффициентъ растяженія жидкости k раньше мы опредѣлили такъ:

$$k = \frac{s_1 - s_0}{s_1 (Q_1 - Q_0)} \quad (44)$$

Воспользовавшись уравненіемъ (43) и выразивъ въ уравненіи (44) величины s_0 и s_1 черезъ Q_0 и Q_1 , получимъ

$$k = \frac{1}{Q_1} \quad (45)$$

Наконецъ, вычисливъ величину Q_1 изъ извѣстнаго уравненія для газовъ и подставивъ её въ уравненіе (42), получимъ:

$$q = -\frac{0,0821 \cdot T \cdot 1000 \cdot s_1}{M_0} \times \frac{s_0 - s_1}{s_1} \quad (46)$$

А это уравненіе идентично съ уравненіемъ (31).

Итакъ, воспользовавшись измѣненной схемой Аррениуса для отысканія соотношенія между осмотическимъ давленіемъ и парціальной плотностью растворителя въ растворѣ, мы доказали, что, если растворитель находится въ осмотическомъ равновѣсіи съ растворомъ, то къ нему приложены силы, равныя по величинѣ осмотическому давленію и дѣйствующія на растворитель растягивающимъ образомъ. Далѣе, сдѣлавъ допущеніе, что растворитель можетъ находиться въ осмотическомъ равновѣсіи съ растворомъ лишь въ томъ случаѣ, когда его плотность, измѣненная осмотическими силами будетъ *равна парціальной плотности растворителя въ растворѣ и что жидкости можно условно разсматривать какъ сильно сжатые газы*, мы получили для осмотического давленія тоже выраженіе, которое получается изъ извѣстной формулы Ван'т-Гоффа при условіи, что $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$.

Но можно ли говорить о растяженіи жидкостей и существуютъ ли жидкости несжимаемыя и не растягиваемыя?

Явленія капиллярности и цѣлый рядъ прямыхъ опытовъ доказываютъ, что въ извѣстныхъ предѣлахъ жидкости, дѣйствительно, могутъ быть растянуты. Таковы наблюденія Бертелло ¹⁾, Мозера ²⁾, Гельмгольца ³⁾ и др. Worthington ⁴⁾ показалъ, что отрицательное давленіе можно осуществить въ предѣлахъ даже до—17 Athm. и съ достаточной точностью измѣрить коэффициентъ растяженія. При этомъ оказалось, что для спирта въ предѣлахъ +12 и —17 Athm. коэффициентъ упругости его и при растяженіи и при сжатіи остается неизмѣннымъ. Т. е. по величинѣ коэффициентъ растяженія спирта равенъ его коэффициенту сжатія.

Жидкостей абсолютно не упругихъ, т. е. не способныхъ ни сжиматься, ни растягиваться, весьма вѣроятно, нѣтъ, какъ нѣтъ тѣлъ абсолютно нелетучихъ, абсолютно нерастворимыхъ и т. д.

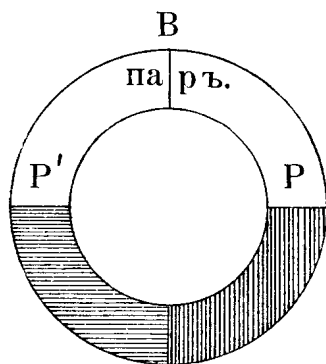


Рис. 6.

3. Пусть въ кольцеобразномъ (Рис. 6) сосудѣ находится растворъ и растворитель въ осмотическомъ равновѣсіи другъ съ другомъ. Осмотическое равновѣсіе осуществляется съ помощью двухъ перегородокъ одной (А), проницаемой для жидкаго растворителя, другой (В), проницаемой для пара растворителя; послѣдняя перегородка позволяетъ къ жидкости и къ раствору прикладывать разныя силы Р и Р'.

Докажемъ слѣдующія два положенія:

1) если жидкость находится подъ давленіемъ собственного пара, т. е., если $P' = p_0$, то къ раствору должно приложить силу $P = q + p_0$, т. е., упругость пара надъ растворомъ, находящимся въ равновѣсіи съ чистымъ растворителемъ, *равна упругости пара чистаго растворителя*;

2) если растворъ находится подъ давленіемъ собственного пара, т. е., если $P = p_1$, то къ растворителю должно приложить силу $P = p_1 - q$, т. е.,

¹⁾ Berhelot, Ann. de chim. phys. 30. 1850.

²⁾ Moser, Poggend. Ann. 160. 133. 1877.

³⁾ Helmholtz, Gesamm. Abhandl. III. 264.

⁴⁾ Worthington, Trans. of the Royal. Soc. 183, 355. 1893.

упругость пара растворителя, находящагося въ равновѣсіи съ не сжатымъ растворомъ, должна *быть равна упругости пара раствора* p_1 .

Оба эти утвержденія вытекаютъ какъ слѣдствія изъ второго положенія термодинамики. Дѣйствительно, если бы, въ случаѣ равновѣсія между растворомъ и жидкостью упругость пара въ одномъ отдѣленіи сосуда была иная, чѣмъ въ другомъ, то происходила бы дистилляція изъ одного отдѣленія сосуда въ другой, результатомъ чего было бы т. н. *perpetuum mobile* второго рода. А это противорѣчило бы второму положенію термодинамики.

Изъ только что доказанныхъ положеній слѣдуетъ, что, если къ раствору, упругость пара котораго есть p_1 , приложить силу q (именно, *сжать* растворъ), то упругость пара раствора *повышается*. Если по величинѣ сила q равна осмотическому давленію раствора, когда растворъ находится въ равновѣсіи съ чистымъ растворителемъ, находящимся подъ давленіемъ собственнаго пара, то упругость пара раствора повышается до величины, *равной упругости пара чистаго растворителя*. Если къ жидкости приложить силы q , дѣйствующія на жидкость *растягивающимъ* образомъ, то упругость пара жидкости *понижается*; если по величинѣ сила q равна осмотическому давленію въ томъ случаѣ, когда растворитель находится въ осмотическомъ равновѣсіи съ растворомъ, находящимся подъ давленіемъ собственнаго пара, то упругость пара жидкости понижается до величины, *равной упругости пара раствора*. Слѣдовательно, осмотическое давленіе можно опредѣлять еще такъ: *осмотическое давленіе есть то давленіе, которое нужно приложить къ жидкости (къ поверхности раздѣла между жидкостью и паромъ), чтобы повысить или понизить упругость пара жидкости или раствора до величины, равной упругости пара той жидкости или раствора, съ которыми данная жидкость находится въ осмотическомъ равновѣсіи*.

Такъ какъ между величиной осмотическаго давленія и величиной упругости пара раствора уже извѣстно соотношеніе, то, очевидно, этимъ соотношеніемъ можно воспользоваться, чтобы установить соотношеніе между величиной силъ, приложенныхъ къ поверхности жидкости и повышеніемъ или пониженіемъ упругости ея пара (Кистяковский)¹⁾. Т. е. этимъ соотношеніемъ можно воспользоваться, чтобы вычислить повышеніе упругости пара, напр., раствора, находящагося въ обыкновенномъ сосудѣ и къ поверхности раздѣла между жидкостью и паромъ котораго приложены нѣкоторыя силы, направленные въ жидкость или изъ жидкости.

Очевидно, это искомое соотношеніе будетъ имѣть форму идентичную съ формулами, дающими соотношеніе между осмотическимъ давленіемъ и пониженіемъ упругости пара растворителя, вслѣдствіе растворенія въ немъ посторонняго тѣла, т. е., съ формулами (25), (26), (27) и (28).

Тотъ фактъ, что равновѣсіе между жидкостью и ея паромъ нарушается внѣшними вліяніями, напр., капиллярностію, было замѣчено уже давно²⁾. Но только въ послѣднее время, когда этимъ вопросомъ занялся Н. Н. Шиллеръ, можно считать окончательно выясненнымъ, что всѣ относящіяся сюда наблюденія можно представить въ нѣкоторой общей формѣ, именно, такой: равновѣсіе между жидкостью и ея паромъ нарушается всякими внѣшними силами, напр., давленіемъ, электрическими, капиллярными силами и т. д., приложенными къ жидкости, но не къ пару. Выраженія соотношенія между величиной приложенныхъ силъ и величиной измѣненія упругости насыщеннаго пара жидкости, производимаго ими, были выведены Н. Н. Шиллеромъ раз-

¹⁾ Кистяковский. Ж. Р. Ф. X. О. 29, 273, 1897.

²⁾ Thomson, Phil. Mag. (4) 42, 448. 1871.

личными путями: всѣ они оказались, дѣйствительно, *идентичными* съ выраженіями (27) и (28). Обратнo, мною показано, что пользуясь закономъ измѣненія упругости насыщеннаго пара жидкости силами, приложенными къ поверхности раздѣла между жидкостью и ея паромъ, для величинъ осмотическаго давленія выводятся тѣже выраженія, что и другими путями ¹⁾.

Итакъ, пониженіе упругости пара жидкости—растворителя, вслѣдствіе растворенія въ этой жидкости посторонняго тѣла, мы можемъ *отождествить съ дѣйствіемъ на жидкость нѣкоторыхъ силъ, направленныхъ изъ жидкости наружу*. По своей величинѣ силы эти, какъ это показываетъ прямой опытъ (по крайней мѣрѣ, для разбавленныхъ растворовъ) равны *упругости раствореннаго тѣла въ пустотѣ* при томъ состояніи разсѣянія, въ которомъ это послѣднее находится въ растворѣ.

Только что приведенныя разсужденія приводятъ къ слѣдующей схемѣ явленія растворенія, осмотическаго тока и равновѣсія силъ для растворовъ въ присутствіи и отсутствіи полупроницаемой перегородки.

Явленіе растворенія. Пусть данъ нѣкоторый объемъ тѣла *A*, помѣщенный въ средѣ другого тѣла *B*. Если тѣло *B* *проницаемо* для тѣла *A*—можетъ его растворять—то массы тѣла *A* начнутъ передвигаться отъ мѣстъ бѣльшей пространственной концентраціи тѣла въ мѣста меньшей пространственной концентраціи. Въ тоже время тоже самое будетъ происходить и съ веществомъ *B*. Если вещество *A* *проницаемо* для вещества *B*—можетъ съ нимъ смѣшиваться—то начнется теченіе массъ вещества *B* отъ мѣстъ бѣльшей пространственной концентраціи этихъ массъ въ мѣста меньшей пространственной концентраціи. Оба эти, одновременно идущіе, процесса будутъ продолжаться до тѣхъ поръ, пока оба вещества не наполняютъ занимаемаго ими пространства вполне *равномѣрно*, или, пока не раздѣлятся, въ зависимости отъ температуры, давленія и другихъ условій опыта, на то или другое число физически вполне однородныхъ фазъ. Тогда наступитъ равновѣсіе.

Эта картина явленій растворенія идентична съ механизмомъ дезаггрегаціи тѣлъ, происходящей въ пустотѣ или въ атмосферѣ газа, и наводитъ на предположеніе, что и явленія растворенія обусловливаются той же причиной, что и явленія физической дезаггрегаціи въ пустотѣ и въ газахъ, и, по существу, вѣроятно, тождественны съ этими послѣдними. Т. е. явленія растворенія суть тѣ же явленія физической дезаггрегаціи (измѣненія состоянія), но происходящія въ средѣ другого тѣла (растворителя). То обстоятельство, что явленія дезаггрегаціи въ средѣ растворителя заходятъ значительно далѣе, чѣмъ въ пустотѣ, и, вообще, находятся въ зависимости отъ природы растворителя можетъ быть объяснено тѣмъ, что въ средѣ растворителя вещество находится подъ очень *сильнымъ давленіемъ*, что, какъ это было выяснено подробнѣе на стр. 19, способствуетъ равномѣрному распредѣленію вещества въ данномъ объемѣ и мѣшаетъ образованію фазъ.

¹⁾ Poyting, Phil. Mg. (5) 12, 32. 1881.

Н. Н. Шиллеръ, О. Р. Н. О. Л. Е. (7) 1890; Ж. Р. Ф. Х. О. 29, 7. 1897; Wied.

Ann. 53. 396. 1894; 60. 755. 1897. Кіевск. Унив. Извѣстія 1897. Arch. Neerl. (2) 6, 497.

Кистяковский, Ж. Р. Ф. Х. О. 29, 273. 1897.

Hall. Journ. of phys. Chem. 34, 452. 1899.

Lewis, Zeitschr. phys. Chem. 35, 343. 1900.

Я. И. Михайленко, Соотношеніе между упругостью пара раствора и его осмотическимъ давленіемъ. 1902.

Осмотическое давленіе. Представимъ себѣ нѣкоторый объемъ смѣси тѣла A и B помѣщеннымъ въ массу тѣла A и отдѣленнымъ со всѣхъ сторонъ отъ массы тѣла A перепонкой, проницаемой для тѣла A , но непроницаемой для тѣла B . Такъ какъ перепонка непроницаема для тѣла B , то, очевидно, передвиженія массъ тѣла B по другую сторону перепонки не можетъ быть. Такъ какъ перепонка проницаема для тѣла A , то передвиженіе массъ тѣла A , очевидно, возможно; это передвиженіе будетъ совершаться по общему закону отъ мѣстъ бѣльшей пространственной концентраціи массъ A въ мѣста меньшей пространственной концентраціи и будетъ продолжаться до тѣхъ поръ, пока не произойдетъ полное уравненіе пространственныхъ концентрацій массъ тѣла A , или, пока не образуется опредѣленное число фазъ, соотвѣтственно условіямъ опыта. Подъ послѣдними словами я понимаю наступленіе явленія, аналогичнаго явленію распредѣленія; т. е. допускается возможность, что тѣло A (растворитель) можетъ *распредѣлиться* между тѣломъ B и пустотой, аналогично сильно сжатому газу, растворенному въ нелетучемъ растворителѣ, причемъ между пространственными концентраціями тѣла A по ту и другую стороны полупроницаемой перегородки установится нѣкоторое паденіе концентрацій. Какая изъ этихъ альтернативъ имѣетъ мѣсто—это пока не вполне ясно. Мы примемъ болѣе простѣйшую, т. е. предположимъ, что передвиженіе массъ тѣла A закончится тогда, когда пространственная концентрація его, а также и упругость пара по ту и другую стороны перегородки, будутъ имѣть *одну и ту же величину*. Такъ какъ передвиженіе массъ происходило въ объемъ, окруженный полупроницаемой перегородкой, то въ этомъ объемѣ растворитель сжать—къ нему *приложены силы*, повысившія его упругость пара съ величины p_1 (упругость пара раствора) до величины p_0 (упругость пара растворителя), и его парціальная плотность съ величины s_1 до величины s_0 . Такъ какъ растворитель есть тѣло упругое, то давленіе, сообщенное ему, передается и на полупроницаемую перегородку—это и есть *осмотическое давленіе*.

Давитъ ли растворенное тѣло на полупроницаемую перегородку?

Можно было бы думать, что массы раствореннаго тѣла, встрѣчая на своемъ пути непроницаемую для нихъ перегородку, даютъ на нее аналогично газу, встрѣчающему на своемъ пути непроницаемыя стѣнки. Я думаю, что этого нѣтъ и доказательствомъ этому, по моему мнѣнію, можетъ служить слѣдующее. Въ схемѣ Дюгема (измѣненной схемѣ Аррениуса), которой мы пользовались нѣсколько выше (рис. 5), растворъ находится въ осмотическомъ равновѣсіи съ растворителемъ, къ которому приложены силы, растягивающія этотъ растворитель. Такъ какъ столбъ жидкости растворителя является въ этой схемѣ какъ бы подвѣшеннымъ къ полупроницаемой перегородкѣ, то, если и можно говорить о давленіи на перегородку, то только о такомъ, которое по знаку противоположно тому давленію, которое производило бы на перегородку растворенное тѣло, находящееся въ сосудѣ по другую сторону перегородки, если бы только оно способно было производить такое давленіе.

Итакъ, растворенное тѣло производитъ давленіе не на перегородку, а на *растворитель*. Результатомъ этого давленія является пониженіе упругости пара растворителя и пониженіе его парціальной плотности. Давленіе въ ячейкѣ съ полупроницаемыми стѣнками есть опять давленіе на *растворитель*; по величинѣ это давленіе *равно* давленію *раствореннаго тѣла на растворитель*; вотъ почему упругость пара растворителя и его парціальная плотность возвращаются къ первоначальной величинѣ. Въ общемъ можно говорить, что осмотическое давленіе уравновѣшиваетъ давленіе раствореннаго тѣла. Но нельзя говорить, что осмотическое давленіе есть давленіе раствореннаго тѣла на полупроницаемую перегородку.

Равновѣсіе раствора въ сосудѣ съ непроницаемыми стѣнками. Пусть явленіе растворенія происходитъ въ средѣ растворителя, заключеннаго въ сосудѣ съ обыкновенными стѣнками. Положимъ для простоты, что растворенное тѣло нелетуче. Когда закончились всѣ передвиженія массъ, характеризующія актъ растворенія, и растворитель и растворенное тѣло наполняютъ занимаемое жидкостью пространство равномерно. Пространственные концентрации и растворителя и раствореннаго тѣла приняли свои конечныя значенія и больше уже не измѣняются. Всѣ силы, приложенныя къ массамъ растворителя и раствореннаго тѣла, находятся въ равновѣсіи. Къ поверхности растворителя приложена сила, равная упругости пара раствора (p_1). Другихъ внѣшнихъ силъ къ *раствору не приложено* (дѣйствіе силы тяжести для большаго простоты разсмотрѣнія мы исключимъ).

Такъ какъ одно изъ основныхъ свойствъ вещества, въ какомъ физическомъ состояніи оно ни находилось бы, состоитъ въ томъ, что оно стремится увеличить свой объемъ, и, чтобы удержать данную массу вещества въ неизмѣнномъ объемѣ, необходимо приложить къ этой массѣ нѣкоторую силу не меньше упругости даннаго индивидуума въ газообразномъ состояніи, или упругости его испаренія, или упругости его улетучиванія, то является вопросъ—какія же силы приложены къ растворенному тѣлу, которое раньше въ актѣ растворенія увеличивало свой объемъ, а теперь, когда раствореніе закончилось, перестало его увеличивать; каковы эти силы по величинѣ и гдѣ ихъ искать. Изъ того факта, что упругость пара растворителя, послѣ того какъ въ немъ растворено постороннее тѣло, уменьшилась, на основаніи предъидущаго, слѣдуетъ, что къ растворителю *приложены силы*. Такъ какъ къ раствору, находящемуся подъ давленіемъ собственнаго пара, никакихъ другихъ внѣшнихъ силъ, кромѣ силъ упругости собственнаго пара, не приложено, то силъ, измѣнившихъ упругость пара растворителя, негдѣ больше искать, какъ въ *растворенномъ тѣлѣ*. Именно, это тѣ силы, которыми было обусловлено явленіе растворенія этого тѣла, вообще силы, обуславливающія явленіе разсѣянія вещества.

Итакъ, къ *растворителю* приложены силы, равныя упругости раствореннаго тѣла при температурѣ опыта и въ той пространственной концентраціи, которую онъ имѣетъ въ растворѣ. Эти силы измѣнили плотность растворителя, именно, въ смыслѣ пониженія, а также и упругость пара—вообще нарушили равновѣсіе между жидкостью и паромъ.

Такъ какъ растворитель есть тѣло упругое, то дѣйствіе силъ на растворитель должно вызвать въ растворителѣ упругія силы. *Эти упругія силы и уравниваютъ силы разсѣянія раствореннаго тѣла.*

Итакъ, когда растворъ находится въ сосудѣ съ обыкновенными стѣнками подъ давленіемъ, равнымъ упругости собственнаго пара (или подъ атмосфернымъ), давленіе разсѣянія раствореннаго тѣла (осмотическое давленіе) уравнивается упругими силами растворителя. Парціальная упругость пара растворителя и парціальная плотность растворителя въ жидкой фазѣ измѣнены давленіемъ разсѣянія (осмотическимъ давленіемъ) раствореннаго тѣла.

Схему равновѣсія силъ раствора, находящагося въ сосудѣ съ обыкновенными стѣнками, пояснимъ слѣдующимъ сравненіемъ. Сплошной упругій шаръ изъ каучука пусть представляетъ собою чистый растворитель. Заложимъ въ толщѣ такого шара въ разныхъ направленіяхъ рядъ сильныхъ пружинъ. Эти пружины, стремясь развернуться, будутъ растягивать каучуковый шаръ съ большей или меньшей интенсивностью, въ зависимости отъ силы пружинъ; когда каучуковый шаръ растянется, между упругими силами пружинъ

жинъ и каучука наступить равновѣсіе. Такой каучуковый шаръ съ заложенными въ немъ пружинами представляетъ растворъ.

Сдѣлаемъ нѣсколько выводовъ, вытекающихъ какъ *слѣдствія* изъ только что набросанной механической схемы явленія растворенія и равновѣсія силъ въ отсутствіи и въ присутствіи полупроницаемой перегородки. *Именно:* 1) выведемъ вѣроятное вполне точное соотношеніе между парціальною плотностью растворителя въ жидкой фазѣ и упругостью его пара; 2) вычислимъ вѣроятный истинный удѣльный объемъ раствореннаго тѣла въ растворъ; 3) наконецъ, отыщемъ соотношеніе между парціальною плотностью растворителя въ растворъ и коэффициентомъ сжатія раствора.

Точная форма соотношенія между парціальною плотностью растворителя въ жидкой фазѣ и упругостью его пара. Возвратимся опять къ схемѣ Дюгема (рис. 5). Пусть растворъ, упругость пара котораго p_1 , находится въ осмотическомъ равновѣсіи съ чистымъ растворителемъ. Сила, которую нужно приложить въ этомъ случаѣ къ растворителю (P'), можетъ быть вычислена совершенно точно съ помощью соотношенія (28) и приближенно по формулѣ (29).

Примемъ, что между измѣненіемъ уд. объема растворителя и величиной силъ, дѣйствующихъ на него растягивающимъ образомъ существуетъ простѣйшая зависимость. Тогда измѣненная силой P' плотность бесконечно тонкаго слоя чистаго растворителя, прилегающаго непосредственно къ полупроницаемой перегородкѣ (s'_1), вычислится по формулѣ:

$$s'_1 = \frac{s_0}{1 - k (P' - p_0)} \quad (47)$$

гдѣ s_0 плотность растворителя подъ давленіемъ собственнаго пара;

$\frac{1}{k}$ — коэффициентъ упругости;

P' — сила, приложенная къ растворителю и дѣйствующая на растворитель растягивающимъ образомъ.

Величину P' вычислимъ по простѣйшей формулѣ (29). Тогда, подставивъ въ формулу (47) вмѣсто величины P' ея значеніе, получимъ:

$$s'_1 = \frac{s_0}{1 - k \left(-s_0 R T \ln \frac{p_0}{p_1} - p_0 \right)} \quad (48)$$

Если вѣрно, что $s'_1 = s_1$, т. е. если вѣрно, что плотность растворителя въ растворѣ *равна* плотности чистаго растворителя, находящагося съ нимъ въ осмотическомъ равновѣсіи, то выраженіе (48) представитъ намъ соотношеніе между величиной парціальной плотности растворителя въ растворѣ и величиной упругости его пара.

Выраженіе (48) можетъ быть выведено въ *строго точной* формѣ, если при вычисленіи P' воспользоваться формулой (28), и, если извѣстенъ коэффициентъ упругости растворителя, когда его растягиваютъ. Такъ какъ числовыхъ данныхъ изслѣдованій по растягиванію жидкостей, кромѣ указанія Worthington'a ¹⁾, что коэффициентъ упругости спирта при растяженіи и при

¹⁾ Lozo ict.

сдавливаніи остается неизмѣннымъ, мнѣ не удалось разыскать, и такъ какъ пока все еще остается не выясненнымъ, дѣйствительно ли $s'_1 = s_1$ и владѣемъ ли мы способами вычислить вполне точно s_1 , то болѣе подробное изслѣдованіе соотношенія (48), которому я придаю особое значеніе, я предполагаю представить въ другомъ мѣстѣ. Здѣсь же я ограничусь тѣмъ, что покажу, въ какомъ случаѣ и при какихъ условіяхъ выраженіе (48) превращается въ выраженіе $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$.

Напишемъ выраженіе (48) въ упрощенной формѣ:

$$s'_1 = \frac{s_0}{1 - k \left(-s_0 RT \frac{p_0 - p_1}{p_0} - p_0 \right)} \quad (49)$$

Изъ этого уравненія, произведя преобразование, и отбросивъ величину $p_0 k$, какъ очень малую, получимъ:

$$ks'_1 RT \frac{p_0 - p_1}{p_0} = \frac{s_0 - s_1}{s_0} \quad (50).$$

А отсюда слѣдуетъ, что соотношеніе $\frac{s'_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ имѣетъ мѣсто въ томъ случаѣ, если

$$RTs'_1 = \frac{1}{k} \quad (51)$$

т. е. въ томъ случаѣ, если при растяженіи жидкости относятся какъ сильно сгущенные газы, подчиняющіеся законамъ Мариотта—Гей Люссака. Этотъ выводъ однажды уже былъ полученъ, и при томъ путемъ совершенно отличнымъ отъ только что использованнаго (стр. 65.)

Особенное значеніе выраженію (48) я придаю по слѣдующимъ причинамъ:

1) приведенныя выше опытные данныя показываютъ, что равенство $\frac{p_1}{p_0} = \frac{s_1}{s_0}$ приближенно удовлетворяется въ случаѣ неассоціированныхъ растворителей и, повидимому, тѣмъ лучше, чѣмъ менѣе ассоціированъ растворитель; а это говоритъ за то, что $s'_1 = s_1$, т. е., что осмотическое равновѣсіе наступаетъ въ томъ случаѣ, когда растворитель по ту и по другую стороны полупроницаемой перегородки имѣетъ *одинаковую* плотность, и, что вычисленіе парціальной плотности растворителя въ растворѣ безъ грубой ошибки во многихъ случаяхъ можетъ быть произведено по тѣмъ формуламъ, которыми я пользовался въ текстѣ;

2) разъ это такъ, то, если коэффициентъ упругости k извѣстенъ изъ опыта или вычисленъ при помощи уравненія, напр., Ван—дер—Ваальса, то извѣстна и поправка равенства $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$; знаніе же этой поправки даетъ въ руки очень точный и практически важный способъ вычисленія изъ плот-

ности упругости пара растворовъ, а также осмотическаго давленія и молекулярнаго вѣса растворенныхъ тѣлъ;

3) уравненіе (50) показываетъ, что неточность равенства $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ коренится въ томъ, что сильно сжатые газы отступаютъ отъ законовъ идеальныхъ газовъ; т. е., поправочный коэффициентъ для каждаго растворителя имѣетъ свое особое значеніе и связанъ съ величинами a (притяженіе между молекулами газа) и b (объемъ его молекулъ) уравненія Ван-дер-Ваальса;

4) такъ какъ равенство $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ выводится приложеніемъ закона дѣйствующихъ массъ къ равновѣсію между жидкостью и паромъ, то изъ уравненія (50) слѣдуетъ также, что законъ дѣйствующихъ массъ въ его обычной формулировкѣ не можетъ быть приложенъ къ веществамъ въ пространственной концентраціи близкой къ пространственной концентраціи жидкостей, и, что въ поправочные члены должны и здѣсь войти постоянныя a и b уравненія Ван-дер-Ваальса.

Вычисленіе молекулярнаго объема растворенныхъ тѣлъ. При опытной провѣркѣ соотношенія $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ оказалось, что вѣроятныя причины отклоненій лежатъ не только въ томъ, что растянутыя жидкости, какъ это только что было выяснено, отступаютъ отъ законовъ идеальныхъ газовъ, но и въ томъ, что при вычисленіи парціальной плотности растворителя въ растворѣ предполагалось, что объемъ, занимаемый растворомъ, есть въ то же время объемъ, занимаемый растворителемъ, т. е. игнорировался объемъ, занимаемый молекулами раствореннаго тѣла. Принявъ, что при вычисленіи парціальной плотности растворителя въ растворѣ необходимо принять во вниманіе и объемъ раствореннаго тѣла, и положивъ, что отступленія отъ равенства $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ могутъ служить мѣрой этого объема, выше были вычислены вѣроятныя молекулярныя объемы нѣкоторыхъ неэлектролитовъ. Теперь мы попробуемъ вычислить эти же молекулярныя объемы другимъ путемъ, именно, исходя изъ положенія, что плотности растворителя по ту и другую стороны полупроницаемой перегородки равны, если растворъ находится въ осмотическомъ равновѣсіи съ чистымъ растворителемъ, и, что въ растворѣ растворитель растянутъ осмотическими силами.

Литръ воднаго раствора, содержащій въ растворенномъ состояніи 1 граммомолекулу сахара (342 гр.), вѣситъ 1132 гр. Слѣдовательно, въ литрѣ такого раствора содержится 342 гр. сахара и 790 гр. воды. Если бы вода не находилась подъ дѣйствіемъ какихъ-либо силъ, то она заняла бы объемъ 790,2 к. см. (разсчетъ сдѣланъ для температуры 12°). Но къ водѣ приложены силы осмотическаго давленія раствореннаго тѣла, именно, приблизительно 22,42 Athm. Такъ какъ эти силы дѣйствуютъ въ сторону увеличенія объема, то объемъ 790 гр. воды въ растворѣ будетъ болѣе. Именно, принимая, что коэффициентъ упругости жидкости остается неизмѣннымъ и при сжатіи и при растяженіи, получимъ число—791.

Итакъ, вода, входящая въ составъ раствора, занимаетъ объемъ 791 к. см.; самый же растворъ занимаетъ объемъ 1000 к. см. Слѣдовательно,

1000—791=209 к. см. занимают 342 гр. растворенного тѣла. Иначе, 209 к. см. есть *объемъ молекулы сахара*.

Если растворъ сахара, о которомъ идетъ рѣчь, привести въ соприкосновение при помощи полупроницаемой перегородки съ чистой водой, то равновѣсіе будетъ лишь тогда, когда мы къ раствору приложимъ давленіе приблизительно равное 22,42 Athm. Приложенное давленіе теперь *уравновѣситъ осмотическое давленіе* растворенного тѣла и вода въ растворѣ приметъ тотъ объемъ, какой она имѣетъ, когда на нее не дѣйствуютъ постороннія силы. Одинъ литръ раствора сахара подъ давленіемъ 22,42 Athm. 1) займетъ объемъ $1000 - 1000 \times 34,3 \cdot 10^{-6} \cdot 22,42 = 999,3$ к. см. Въ этомъ растворѣ вода, согласно предыдущему, занимаетъ объемъ 790,2 к. см. Слѣдовательно, $999,3$ к. см.— $790,2$ к. см.= $209,1$ к. см. есть опять *объемъ молекулы сахара*.

Аналогичныя вычисленія, произведенныя для раствора 1 граммомолекулы мочевины въ литрѣ раствора, дали для молекулярнаго объема мочевины число 40,6; для молекулярнаго объема резорцина получено число 86,3 к. см. и т. д.

Числа эти близки и идутъ въ томъ же порядкѣ, какъ и числа молекулярныхъ объемовъ, вычисляемые изъ атомныхъ объемовъ элементовъ. Такъ, принявъ вмѣстѣ съ Траубе 2) для атомныхъ объемовъ числа: для углерода—9,9, для водорода—3,1, для азота—1,5 и для кислорода—2,3, получимъ слѣдующіе молекулярные объемы: сахара—221,9 к. см., мочевины—30,8 к. см., резорцина—74,5 к. см. 3)

При только что проведенномъ вычисленіи молекулярныхъ объемовъ было принято, что коэффициентъ упругости воды при растяженіи и при сжатіи одинъ и тотъ же.

Вычисленіе коэффициентовъ сжатія растворовъ. Чтобы найти соотношение между коэффициентами сжатія растворовъ и коэффициентомъ сжатія растворителя, проведемъ въ общемъ видѣ слѣдующія разсужденія. Пусть данъ нѣкоторый объемъ раствора, содержащій, напр., граммомолекулу раствореннаго тѣла и находящійся подъ давленіемъ собственнаго пара. Если принять, что объемъ раствора равенъ объему растворителя, содержащагося въ данномъ растворѣ и растянутаго осмотическимъ давленіемъ раствореннаго тѣла (P'), + объемъ раствореннаго тѣла, то объемъ раствора при давленіи p_1 выразится такъ:

$$V_s = V_{p_0} [1 - k_0 (P - p_0)] + V_M, \text{ гдѣ} \quad (52)$$

V_s есть объемъ раствора при давленіи p_1 ;

V_{p_0} есть объемъ растворителя, содержащійся въ объемѣ даннаго раствора при давленіи p_0 ;

k —коэффициентъ растяженія растворителя;

1) Мы оставили безъ вниманія вліяніе на осмотическое давленіе температуры и измѣненія объема вслѣдствіе сжатія.

2) Traube, Über der Raum der Atome. 1899.

3) Мнѣ хотѣлось бы здѣсь еще разъ указать на то, на что разъ я уже обращалъ вниманіе; именно, что вычисленіе молекулярныхъ объемовъ есть лишь одинъ изъ путей исканія поправки равенства $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$; возможно, что эта поправка найдется и безъ гипотезы объ молекулярномъ объемѣ растворенныхъ тѣлъ.

P' давление разсѣянія (осмотическое давление) раствореннаго тѣла въ то время, когда растворъ занимаетъ объемъ V_{p_1} ;

p_0 —упругость пара растворителя;

V_M —объемъ молекулы раствореннаго тѣла.

Приложимъ къ раствору давление P равное давлению, при которомъ растворъ будетъ находиться въ осмотическомъ равновѣсіи съ чистымъ растворителемъ, находящимся подъ давлениемъ собственнаго пара. Согласно нашей схемѣ, растворитель при этомъ займетъ тотъ же объемъ, который онъ имѣлъ бы, если бы находился подъ давлениемъ собственнаго пара (p_0), т. е. V_{p_0} . Слѣдовательно, объемъ раствора, сжатого давлениемъ P , можно выразить такъ:

$$V_{p_0} + V_{1M} = V_s [1 - k_1(P - p_1)], \text{ гдѣ } \quad (53)$$

k_1 есть коэффициентъ сжатія раствора;

V_{1M} есть объемъ молекулы раствореннаго тѣла подъ давлениемъ P .

Положивъ, что $V_M = V_{1M}$ т. е., что истинный объемъ молекулы подъ давлениемъ не измѣняется или измѣняется только ничтожно, изъ уравненій (52) и (53) получаемъ:

$$-V_{p_0}k_0(P - p_0) - V_s k_1(P - p_1) = 0 \quad (54)$$

Давление P' есть давление разсѣянія раствореннаго тѣла въ томъ случаѣ, когда оно занимаетъ объемъ V_s ; давление P есть давление разсѣянія раствореннаго тѣла въ томъ случаѣ, когда оно занимаетъ объемъ $V_s [1 - k_1(P - p_1)]$. Если давление разсѣянія раствореннаго тѣла не очень велико, можно безъ большой ошибки положить:

$$P - p_0 = P - p_1 \quad (55)$$

Тогда уравненіе (54) превращается:

$$-V_{p_0}k_0 = V_s k_1 \quad (56)$$

Наконецъ, принявъ, что коэффициентъ упругости остается неизмѣннымъ при сжатіи и при растяженіи жидкостей, т. е. что $k_0 = -k_0$, получаемъ:

$$\frac{V_{p_0}}{V_s} = \frac{k_1}{k_0}, \text{ откуда} \quad (57)$$

$$k_1 = k_0 \times \frac{V_{p_0}}{V_s}$$

Т. е. коэффициентъ сжатія раствора относится къ коэффициенту сжатія растворителя, какъ объемъ раствора относится къ объему чистаго растворителя, содержащагося въ данномъ растворе.

Если сдѣлать предположеніе, что объемъ раствора есть въ то же время объемъ, занимаемый растворителемъ въ растворѣ, т. е., если парціальную

плотность растворителя въ растворѣ вычислять по формуламъ (1), то соотношенія (57) могутъ быть представлены въ такой формѣ:

$$\frac{s_1}{s_0} = \frac{k_1}{k_0} \quad \text{и}$$

$$k_1 = k_0 \times \frac{s_1}{s_0} \quad (58)$$

Т. е. коэффициентъ сжатія раствора относится къ коэффициенту сжатія чистаго растворителя, какъ парціальная плотность растворителя въ растворѣ относится къ плотности чистаго растворителя.

Итакъ, уравненія (57) и (58) позволяютъ вычислять коэффициенты сжатія раствора по удѣльному объему раствора и по парціальной плотности растворителя въ растворѣ.

Въ нижеслѣдующей таблицѣ произведены эти вычисления для нѣкоторыхъ неэлектролитовъ.

ТАБЛИЦА XXIX.

Растворенныя тѣла.	Число граммол. въ литрѣ раствора.	Плот- ность.	$\frac{V_{p_0}}{V_s}$	$\frac{k_1}{k_0}$ (опытъ)	$\frac{V_{p_0}}{k_0} \cdot 10^{-3}$	$k_1 \cdot 10^{-3}$ прямой опытъ.
Мочевина	1	1,0183	0,958	0,925	44,5	43,0
Ацетонъ	1	0,9948	0,936	0,936	43,5	43,6
Спиртъ	1	0,9920	0,946	0,950	44,0	44,2
„ „	2	0,9851	0,893	0,909	41,5	42,3
Резорцинъ	1	1,0228	0,913	0,922	42,46	42,9
Сахаръ	1	1,1320	0,790	0,746	36,73	34,7

Изъ таблицы видно, что отношенія $\frac{V_{p_0}}{V_s}$ и $\frac{k_1}{k_0}$ вообще близки и вычисленные по (форм. 57) коэффициенты сжатія также близки къ наблюдаемымъ. Полнаго совпаденія нѣтъ. Несомнѣнно, однако, то, что измѣненія коэффициентовъ сжатія жидкости и парціальнаго уд. объема ея, вслѣдствіе растворенія въ жидкости посторонняго тѣла, одного порядка и идутъ параллельно. Соотношенія эти вполнѣ ясно выступаютъ, если сравнимъ вещества, молекулярныя вѣса которыхъ значительно разнятся, напр., ацетонъ (60) и сахаръ (342).

Обратимъ вниманіе еще на одно изъ слѣдствій изъ равенствъ (57) и (58).

Такъ какъ, по условію, парціальная плотность растворителя въ растворѣ всегда меньше плотности чистаго растворителя и объемъ раствора всегда больше объема чистаго растворителя, содержащагося въ растворѣ (иначе, произошло бы химическое взаимодѣйствіе, а не раствореніе), то, если соот-

ношенія (57) и (58) вѣрны; коэффициентъ сжатія раствора долженъ быть всегда меньше коэффициента сжатія чистаго растворителя.

Находящіяся въ моемъ распоряженіи опытные данныя, повидимому, подтверждаютъ это. Напримѣръ, коэффициентъ сжатія воды равенъ $46,5 \times 10^{-6}$; коэффициентъ сжатія ацетона— 109×10^{-6} ; коэффициентъ сжатія спирта— $94,5 \times 10^{-6}$. Можно было бы ожидать, что для смѣсей ацетона и спирта съ водой коэффициенты сжатія будутъ лежать между предѣлами коэффициентовъ сжатія чистыхъ жидкостей, т. е., съ увеличеніемъ въ смѣси содержанія спирта или ацетона коэффициенты сжатія должны возрастать. Опытъ показываетъ, что они *уменьшаются* и приблизительно въ томъ отношеніи, какъ этого требуетъ уравненіе (57).

Этимъ я пока закончу свою главу о соотношеніи между парціальной плотностью и осмотическимъ давленіемъ, предполагая въ ближайшемъ будущемъ еще разъ и въ болѣе широкихъ размѣрахъ обратиться къ изслѣдованію намѣченныхъ соотношеній.

Парціальная плотность и концентрація.

Стехиометрическія соотношенія. Терминъ „концентрація“ употребляется въ разныхъ смыслахъ. Чаще всего подъ концентраціей подразумѣваютъ соотношеніе между массами тѣлъ, образующихъ растворъ. При этомъ или массу растворителя приравниваютъ къ 100, или даютъ соотношеніе между массой даннаго компонента раствора и всей массой раствора. Массы того и другого компонента мѣряютъ или граммами или молекулами.¹⁾

При этомъ опредѣленіи концентраціи, ассоціаціи данныхъ тѣлъ фиксируется лишь одно условіе—именно, что при данныхъ условіяхъ температуры и давленія эти массы образуютъ *растворъ*, т. е. физически однородное тѣло, отношеніе между массами котораго, безъ нарушенія однородности, могутъ мѣняться въ ту и другую сторону непрерывно—въ извѣстныхъ предѣлахъ или до безконечности.

Въ такомъ опредѣленіи концентраціи коренится функціональная зависимость между *концентраціей* и *способностью данныхъ тѣлъ образовывать растворъ*. Если тѣла способны образовывать растворъ во всѣхъ отношеніяхъ, то рядъ чиселъ, дающихъ концентрацію, будетъ или безконеченъ, или будетъ образовывать рядъ между 0 и 100, смотря потому, какъ выражена концентрація—отношеніемъ между массами компонентовъ, или отношеніемъ между массой даннаго компонента и массой раствора, приравненной къ 100. Если тѣла способны образовывать растворъ лишь въ извѣстныхъ предѣлахъ, то соответствующимъ образомъ численные величины, дающія концентрацію, будутъ находиться также между нѣкими предѣлами.

Между численными величинами, представляющими ряды концентрацій растворовъ различныхъ тѣлъ, можно искать стехиометрическія соотношенія

¹⁾ Когда дѣло идетъ о растворахъ *однихъ и техъ же* тѣлъ все равно въ какихъ единицахъ измѣрять ихъ массы; когда же нужно сравнивать растворы *разныхъ тѣлъ*, измѣреніе массъ въ эквивалентахъ или молекулахъ представляетъ извѣстные преимущества.

(пока они неизвѣстны); но можно напередъ предсказать, что эти стехіометрическія соотношенія будутъ иного рода, чѣмъ стехіометрическія соотношенія ряда „концентрацій“ тѣлъ, образующихъ ассоціацію по типу химическаго соединенія. Дѣйствительно, въ опредѣленіи химическаго соединенія заключается, кромѣ физической однородности, еще одно условіе, какого нѣтъ въ опредѣленіи раствора—именно, „физическая индивидуальность“; т. е. тѣла, образующія ассоціаціи по типу химическаго соединенія, не только физически однородны, но имѣютъ, кромѣ того, еще фиксированную опредѣленную кристаллическую форму, опредѣленную температуру кипѣнія и др. „недѣлимые“¹⁾ свойства. Стехіометрическія соотношенія въ рядѣ „концентрацій“ химическихъ соединеній общеизвѣстны и составляютъ ядро тѣхъ основныхъ законовъ, которые опредѣлили весь характеръ научной дисциплины химіи періода послѣ Лавуазье.

Но при опредѣленіи концентраціи раствора, кромѣ того условія, что эта ассоціація есть ассоціація по типу раствора, раствору можно фиксировать еще и другія условія. Напримѣръ, можно поставить условіемъ, чтобы сравнивались концентрации ряда растворовъ, поставленныхъ въ такія условія, чтобы *они имѣли одну и ту же упругость пара*, т. е. сравнивать растворы, къ которымъ приложены силы, равныя осмотическому давленію раствореннаго тѣла. Можно фиксировать сравниваемымъ растворамъ *опредѣленный объемъ*, т. е. сравнивать одинаковые объемы растворовъ и т. д.

Можно ожидать, что при такомъ способѣ сравненія вообще легче могутъ быть открыты различнаго рода стехіометрическія законности. Напримѣръ, если сравнивать растворы, къ которымъ приложены силы, равныя осмотическому давленію растворенныхъ тѣлъ, то удѣльный объемъ, какъ это предсказываетъ изложенная выше схема равновѣсія силъ въ растворѣ въ отсутствіи полупроницаемой перегородки, долженъ представиться для растворовъ всѣхъ тѣлъ *линейной функціей концентраціи*.

Можно ожидать также, что при такомъ способѣ сравненія, когда ряду растворовъ фиксируется „одно и тоже недѣлимое свойство“, т. е., когда самый рядъ становится какъ бы недѣлимымъ—стехіометрическія соотношенія будутъ аналогичны стехіометрическимъ соотношеніямъ *химическихъ соединеній*. Мы покажемъ сейчасъ, что, если раствору фиксировать опредѣленный объемъ, то въ нѣкоторой мѣрѣ эти предсказанія, дѣйствительно, оправдываются.

Парціальная плотность того или другого компонента раствора иначе есть содержаніе этого компонента въ *единицѣ* объема раствора. Рядъ чиселъ парціальной плотности раствора, слѣдовательно, даетъ содержаніе того и другого компонента въ растворѣ при томъ условіи, что сравниваются всегда *одинаковые объемы растворовъ*. Съ помощью этого ряда чиселъ легко произвести вычисленія, *какой массой раствореннаго тѣла нужно замѣнить молекулу растворителя въ растворѣ, чтобы объемъ раствора при этомъ не измѣнился*.

Такія вычисленія и сдѣланы въ таблицахъ XXX—XLVII для ряда растворовъ и смѣсей, плотность которыхъ измѣрена мной (глава III). Въ таблицахъ XXX—XLVII содержатся слѣдующія графы:
π⁰/₀—концентрація въ вѣсовыхъ процентахъ;

¹⁾ Я. И. Михайленко. О формулировкѣ простѣйшихъ законовъ о вѣсовыхъ отношеніяхъ, въ которыхъ элементы вступаютъ въ химическое взаимодействие; о недѣлимости химическаго пая. Кіевъ. 1900.

$S \frac{t^0}{4^0}$ — уд. вѣсъ раствора;

$s_1 \frac{t^0}{4^0}$ — парціальная плотность того и другого компонента смѣси;

$\frac{s'_1}{s_0 - s_1} \times M$ — количество второго компонента, замѣщающее въ растворѣ молекулу перваго компонента, при условіи, что при такой замѣнѣ объемъ раствора не измѣняется;

(s_0 есть уд. вѣсъ перваго компонента, s_1 — парціальная плотность этого компонента въ растворѣ, s'_0 — уд. в. второго компонента раствора, s'_1 — парціальная плотность второго компонента въ растворѣ, M — молекулярный вѣсъ того или другого компонента).

ТАВЛИЦА XXX.

Эфиръ и анилинъ. $(C_2H_5)_2O=74,08$; $C_6H_5.NH_2=93,10$.

$\pi^0/0$	$S \frac{15^0}{4^0}$	$s_1 \frac{15^0}{4^0}$ эфир.	$s_1 \frac{15^0}{4^0}$ анил.	$\frac{s_1 \text{ анил.}}{s_0 - s_1 \text{ эф.}} \times 74.$	$\frac{s_1 \text{ эфир.}}{s'_0 - s_1 \text{ анил.}} \times 93.$
0	0,7195	0,7195	0		
1,45	0,7239	0,7127	0,0112	115,0	65,36
2,59	0,7267	0,7079	0,0188	119,9	65,38
12,46	0,7556	0,6622	0,0934	120,6	66,06
17,25	0,7898	0,6360	0,1338	118,6	66,32
24,86	0,7921	0,5952	0,1969	117,2	66,79
52,75	0,8752	0,4135	0,4617	111,6	68,20
72,64	0,9368	0,2563	0,6805	108,7	69,07
92,07	0,9991	0,0792	0,9199	106,3	69,68
98,78	1,0216	0,0124	1,0092	105,6	70,32
100	1,0256	0	1,0256		

ТАБЛИЦА XXXI.

Эфиръ и нитробензолъ ($C_2H_5)_2O$ —74,08; $C_6H_5 \cdot NO_2$ —123,08.

$\pi^0/\%$	$S \frac{15^0}{4^0}$	$s_1 \frac{15^0}{4^0}$ эфиръ	$s_1 \frac{15^0}{4^0}$ нитрб.	$\frac{s_1 \text{ нитрб.}}{s_0 - s_1 \text{ эф.}} \times 74$	$\frac{s_1 \text{ эфиръ}}{s'_0 - s_1 \text{ нитрб.}} \times 123$
0	0,7195	0,7195	0		
1,72	0,7254	0,7129	0,0125	140	73,3
9,70	0,7536	0,6805	0,0731	138	73,7
17,06	0,7808	0,6475	0,1332	137	74,1
22,33	0,8014	0,6224	0,1790	136	74,4
25,14	0,9099	0,6109	0,1990	135	74,5
49,82	0,9191	0,4612	0,4579	131	75,6
69,13	0,0181	0,3142	0,7038	128	76,6
74,12	1,0455	0,2706	0,7749	127	76,8
90,75	1,1460	0,1060	1,0400	125	77,4
98,86	1,2006	0,0137	1,1869	124	77,8
100	1,2085	0	1,2085		

ТАБЛИЦА XXXII.

Бензолъ и бромистый этиленъ. C_6H_6 —78; $C_2H_4Br_2$ —188.

$\pi^0/\%$ $C_2H_4Br_2$	$S \frac{25^0}{4^0}$	$s_1 \frac{25^0}{4^0}$ бенз.	$s_1 \frac{25^0}{4^0}$ бр. эт.	$\frac{s_1 \text{ бр. эт.}}{s_0 - s_1 \text{ бенз.}} \times 78$	$\frac{s_1 \text{ бенз.}}{s'_0 - s_1 \text{ бр. эт.}} \times 188$
0	0,8741	0,8741	0		
0,98	0,8787	0,8700	0,0864	164,37	74,48
4,77	0,8989	0,8561	0,0429	175,90	75,72
8,33	0,9188	0,8422	0,0766	187,30	75,70
8,02	0,9170	0,8435	0,0736	187,61	75,71
19,51	0,9866	0,7940	0,1926	187,55	75,56
29,51	1,0586	0,7463	0,3123	190,60	75,60
36,81	1,1176	0,7062	0,4114	191,12	75,57
35,39	1,1055	0,7143	0,3912	190,94	75,57
47,23	1,2141	0,6430	0,5715	192,89	75,72
56,63	1,3165	0,5710	0,7455	191,84	75,45
69,56	1,4904	0,4533	1,0371	192,23	75,34
81,70	1,7022	0,3115	1,3907	192,80	75,32
88,99	1,8610	0,2049	1,6561	193,03	75,22
98,97	2,1346	0,0298	2,1127	193,39	74,46
100	2,1682	0	2,1682		

ТАБЛИЦА XXXIII.

Бензолъ и хлороформъ. C_6H_6 —78; $CHCl_3$ —119,3.

$\tau^0_{CHCl_3}$	$S \frac{25^0}{4^0}$	$s_1 \frac{25^0}{4^0} \text{ бенз.}$	$s_1 \frac{25^0}{4^0} \text{ хлороф.}$	$\frac{s_1 \text{ хлороф.}}{s_0 - s_1 \text{ бенз.}} \times 78$	$\frac{s_1 \text{ бенз.}}{s_0 - s_1' \text{ хлор.}} \times 119,3$
0	0,8739	0,8739	0	—	—
1,45	0,8790	0,8662	0,0127	129,32	70,45
7,07	0,8995	0,8359	0,0636	130,79	70,43
12,35	0,9198	0,8062	0,1136	130,92	70,41
20,31	0,9511	0,7579	0,1932	129,93	70,29
43,11	1,0595	0,6028	0,4567	131,41	70,30
61,60	1,1664	0,4479	0,7185	131,56	70,20
79,06	1,2899	0,2701	1,0198	131,74	70,08
88,65	1,3706	0,1556	1,2150	131,94	70,15
94,85	1,4277	0,0735	1,3542	131,97	69,92
98,04	1,4596	0,0286	1,4310	132,05	70,20
98,90	1,4682	0,0161	1,4521	132,05	70,06
100	1,4796	0	1,4796		

ТАБЛИЦА XXXIV.

Бензолъ и хлорбензолъ. C_6H_6 —78; C_6H_5Cl —112,5.

$\tau^0_{C_6H_5Cl}$	$S \frac{25^0}{4^0}$	$s_1 \frac{25^0}{4^0} \text{ бенз.}$	$s_1 \frac{25^0}{4^0} \text{ хлорбенз.}$	$\frac{s_1 \text{ хлорбз.}}{s_0 - s_1 \text{ бенз.}} \times 78$	$\frac{s_1 \text{ бенз.}}{s_0' - s_1 \text{ хлбз.}} \times 112,5$
0	0,87376	0,87376	0	—	—
2,33	0,87794	0,85747	0,02046	99,8	89,27
4,90	0,88257	0,83930	0,04326	99,8	89,26
7,98	0,88826	0,81739	0,07087	100,0	89,26
24,12	0,91937	0,69761	0,22176	100,1	89,26
29,67	0,92831	0,65288	0,27543	99,2	88,97
36,83	0,94527	0,59710	0,34817	100,1	89,22
47,36	0,96811	0,50958	0,45853	100,1	89,23
60,48	0,99800	0,39436	0,60364	100,1	89,20
70,86	1,02311	0,29813	0,72498	100,2	89,19
80,00	1,04626	0,20927	0,83699	100,2	89,17
89,01	1,07019	0,11756	0,95263	100,2	89,14
95,22	1,08729	0,05193	1,03537	100,2	89,01
98,66	1,09703	0,01466	1,08238	100,2	88,57
100	1,10100	0	1,10100		

ТАБЛИЦА XXXV.

Бензолъ и бромбензолъ. C_6H_6 —78; C_6H_5Br —157.

π^0_0 C_6H_5Br	$S_{\frac{25^0}{4^0}}$	$s_1 \frac{25^0}{4^0} \text{ бенз.}$	$s_1 \frac{250}{40} \text{ бромбз.}$	$\frac{s_1 \text{ бромбз.}}{s_0 - s_1 \text{ бенз.}} \times 78$	$\frac{s_1 \text{ бенз.}}{s_0' - s_1 \text{ бромбз.}} \times 157$
0	0,87378	0,87378	0	—	—
1,53	0,87930	0,86602	0,01328	133,5	92,27
4,29	0,88957	0,85140	0,03816	133,0	92,27
12,98	0,92322	0,80334	0,11988	132,7	92,26
18,32	0,94519	0,77198	0,17321	132,7	92,26
30,37	0,99890	0,69554	0,30336	132,8	92,27
41,09	1,05190	0,61965	0,43226	132,7	92,25
54,56	1,12034	0,50906	0,61128	130,7	91,28
63,70	1,18510	0,43013	0,75497	132,7	92,27
79,44	1,29936	0,26708	1,03228	132,7	92,24
88,95	1,38047	0,15222	1,22825	132,8	92,42
95,22	1,43865	0,06872	1,36993	132,8	92,30
99,01	1,47701	0,01468	1,46233		
100	1,48682	0	1,48682		

ТАБЛИЦА XXXVI.

Четыреххлористый углеродъ и анилинъ. CCl_4 —153,8; $C_6H_5.NH_2$ —93.

π^0_0 $C_6H_5NH_2$	$S_{\frac{25^0}{4^0}}$	$s_1 \frac{25^0}{4^0} CCl_4$	$s_1 \frac{250}{40} \text{ анилинъ}$	$\frac{s_1 \text{ анил.}}{s_0 - s_1 CCl_4} \times 153,8$	$\frac{s_1 CCl_4}{s_0' - s_1 \text{ анил.}} \times 93$
0	1,5845	1,5845	0	—	—
1,48	1,5718	1,5485	0,02326	99,6	144,9
5,80	1,5359	1,4468	0,08903	99,6	145,0
11,57	1,4907	1,3182	0,17249	99,8	145,2
20,24	1,4273	1,1386	0,28865	99,7	145,5
31,25	1,3534	0,9304	0,42302	99,6	145,7
37,46	1,3149	0,8223	0,49259	99,5	145,9
51,37	1,2353	0,6007	0,63465	99,3	146,2
56,46	1,2084	0,5261	0,68231	99,3	146,3
68,72	1,1479	0,3590	0,78884	99,1	146,5
83,29	1,0831	0,1810	0,90218	99,0	146,8
94,52	1,0376	0,0569	0,98078	99,1	146,8
88,91	1,0600	0,1175	0,94248	98,9	147,0
98,96	1,0207	0,0106	1,01013	98,8	147,9
100	1,0168	0	1,01684	—	—

ТАБЛИЦА XXXVII.

Бензолъ и уксусная кислота. C_6H_6 —78; $CH_3.CO.OH$ —60.

$\pi\%$ $CH_3.CO.OH$	$S_{\frac{25}{4}}$	$s_1 \frac{25}{4}$ бенз.	$s_1 \frac{25}{4}$ к-та	$\frac{s_1 \text{ кислота}}{s_0 - s_1 \text{ бенз.}} \times 78$	$\frac{s_1 \text{ бенз.}}{s_0 - s_1 \text{ к-та}} \times 60$
0	0,87388	0,87388	0	—	—
2,04	0,87577	0,85793	0,01784	87,24	50,17
6,62	0,88101	0,82269	0,05832	88,86	50,09
10,62	0,88553	0,79147	0,09407	89,03	50,00
19,57	0,89634	0,72091	0,17543	89,45	49,81
30,76	0,91110	0,63083	0,28027	89,94	49,57
39,15	0,92317	0,56176	0,36141	90,32	49,40
56,31	0,95071	0,41537	0,53534	91,07	49,02
56,75	0,95144	0,41145	0,53999	91,08	49,01
80,06	0,99627	0,19866	0,79761	92,14	48,43
87,64	1,01320	0,12524	0,88796	92,51	48,24
95,95	1,03323	0,04186	0,99137	92,94	47,96
98,94	1,04091	0,01104	1,02987	—	—
100	1,04374	0	1,04374	—	—

ТАБЛИЦА XXXVIII.

Растворы іода въ стронглеродъ. CS_2 —76.

$\pi\%$ іодъ	$S_{\frac{25}{4}}$	$s_1 \frac{25}{4}$ стронгл.	$s_1 \frac{25}{4}$ іодъ	$\frac{s_1 \text{ іодъ}}{s_0 - s_1 \text{ стронгл.}} \times 76$
0	1,25589	1,25589	0	—
1,13	1,26574	1,25142	0,01432	243,4
2,82	1,28096	1,24487	0,03609	166,6
3,34	1,28571	1,24272	0,04299	248,1
4,83	1,30003	1,23727	0,06276	256,2
6,12	1,31199	1,23166	0,08033	252,0
2,02	1,27297	1,24719	0,02578	225,2
0,60	1,26112	1,25361	0,00751	250,3
6,48	1,31526	1,23001	0,08525	250,3
5,85	1,30934	1,23256	0,07675	250,4
9,07	1,34088	1,21920	0,12168	252,1
11,85	1,36913	1,20695	0,16218	251,9

ТАБЛИЦА XXXIX.
Растворы іода въ хлороформѣ. CHCl_3 —119,3.

$\pi\%$ іодъ	$S \frac{25^\circ}{4^\circ}$	$s_1 \frac{25^\circ}{4^\circ} \text{хлороф.}$	$s_1 \frac{25^\circ}{4^\circ} \text{іодъ}$	$\frac{s_1 \text{ іодъ}}{s_0 - s_1 \text{ хлороф.}} \times 119,3$
0	1,47896	1,47896	0	—
0,78	1,48654	1,47492	0,01162	343
1,75	1,49536	1,46922	0,02614	328
2,79	1,50503	1,46301	0,04202	315

ТАБЛИЦА XL.
Растворы іода въ четыреххлористомъ углеродѣ. CCl_4 —154.

$\pi\%$ іодъ	$S \frac{25^\circ}{4^\circ}$	$s_1 \frac{25^\circ}{4^\circ} \text{CCl}_4$	$s_1 \frac{25^\circ}{4^\circ} \text{іодъ}$	$\frac{s_1 \text{ іодъ}}{s_0 - s_1 \text{ CCl}_4} \times 154$
0	1,58431	1,58431	0	—
0,22	1,58655	1,58309	0,00346	430
0,49	1,58916	1,58140	0,00776	408
0,51	1,58903	1,58096	0,00807	369
0,94	1,59331	1,57835	0,01496	386
1,44	1,59782	1,57484	0,02298	373
2,72	1,59859	1,55512	0,04347	229

ТАБЛИЦА XLI.
Растворы іода въ бромистомъ этиленѣ; $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ —188.

$\pi\%$ іодъ	$S \frac{25^\circ}{4^\circ}$	$s_1 \frac{25^\circ}{4^\circ} \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	$s_1 \frac{25^\circ}{4^\circ} \text{іодъ}$	$\frac{s_1 \text{ іодъ}}{s_0 - s_1 \text{ C}_2\text{H}_4\text{Br}_2} \times 188.$
0				
0,28	2,16714	2,16714	0	—
0,91	2,17616	2,15642	0,01974	346
1,82	2,18546	2,14577	0,03969	349

ТАБЛИЦА XLII.

Растворы іода въ бензолѣ. C_6H_6 —78.

$\pi\%$ іодъ	$S \frac{25^0}{4^0}$	$s_1 \frac{25^0}{4^0}$ бенз.	$s_1 \frac{25^0}{4^0}$ іодъ	$\frac{s_1 \text{ іодъ}}{s_0 - s_1 \text{ бенз.}} \times 78$
0	0,87352	0,87352	0	—
0,55	0,87698	0,87218	0,00480	358
0,87	0,87962	0,87200	0,00762	391
2,27	0,88933	0,86912	0,02021	358
4,05	0,90222	0,86568	0,03655	364
6,02	0,91668	0,86152	0,05516	358
8,34	0,93452	0,85661	0,07791	359
9,40	0,94298	0,85435	0,08863	360
13,68	0,97811	0,84434	0,13377	357

ТАБЛИЦА XLIII.

Растворы іода въ нитробензолѣ. $C_6H_5.NO_2$ —123.

$\pi\%$ іодъ	$S \frac{25^0}{4^0}$	$s_1 \frac{25^0}{4^0}$ нитрбенз.	$s_1 \frac{25^0}{4^0}$ іодъ	$\frac{s_1 \text{ іодъ}}{s_0 - s_1 \text{ нитрбенз.}} \times 123$
0	1,19908	1,19908	0	—
0,49	1,20233	1,19639	0,00594	272
0,93	1,20575	1,19454	0,00112	304
1,87	1,21368	1,19092	0,02276	343
2,58	1,21963	1,18813	0,03150	354
3,46	1,22716	1,18465	0,04251	362
4,90	1,23935	1,17856	0,06079	364

ТАБЛИЦА XLIV.

Растворы іода въ анилинѣ. $C_6H_5.NH_2$ —93.

$\pi\%$ <i>іодъ</i>	$S \frac{25^0}{4^0}$	$s_1 \frac{25^0}{4^0}$ <i>анил.</i>	$s_1 \frac{25^0}{4^0}$ <i>іодъ</i>	$\frac{s_1 \text{ іодъ}}{s_0 - s_1 \text{ анил.}} \times 93$
0	1,01693	1,01693	0	—
0,47	1,02105	1,01623	0,00482	640
2,45	1,03878	1,01331	0,02547	654
3,87	1,05172	1,01098	0,04074	636
7,15	1,08213	1,00474	0,07739	590

ТАБЛИЦА XLV.

Растворы іода въ эфирѣ. $(C_2H_5)_2O$ —74.

$\pi\%$ <i>іодъ</i>	$S \frac{25^0}{4^0}$	$s_1 \frac{25^0}{4^0}$ <i>эфиръ</i>	$s_1 \frac{25^0}{4^0}$ <i>іодъ</i>	$\frac{s_1 \text{ іодъ}}{s_0 - s_1 \text{ эфир.}} \times 74$
0	0,70812	0,70812	0	—
0,70	0,71217	0,70719	0,00498	396
1,83	0,71988	0,70670	0,01318	691
3,10	0,72757	0,70498	0,02259	534
3,65	0,73090	0,70421	0,02669	506
4,82	0,73848	0,70288	0,03560	503
4,91	0,73912	0,70281	0,03631	507
6,13	0,74733	0,70154	0,04579	515
7,37	0,75504	0,69941	0,05563	473

ТАБЛИЦА XLVI.

Растворы іода въ уксусной к-тѣ $CH_3 \cdot CO \cdot OH \times 1,66 = 99,66$.

$\pi^0/\%$ іодъ	$S \frac{25^0}{4^0}$	$s_1 \frac{25^0}{4^0}$ к-та	$s_1 \frac{25^0}{4^0}$ іодъ	$\frac{s_1 \text{ іодъ}}{s_0 - s_1 \text{ к-та}} \times 99,6$
0	1,043675	1,04367	0	—
0,48	1,04737	1,04220	0,00517	350,3
0,91	1,05052	1,04100	0,00952	344,8
1,35	1,05388	1,03966	0,01422	346,2
1,94	1,05829	1,03778	0,02051	342,2
2,45	1,06222	1,03624	0,02598	344,6
2,54	1,06294	1,03592	0,02702	343,7

ТАБЛИЦА XLVII.

Водные растворы тростниковаго сахара. $C_{12}H_{22}O_{11} - 342$.

$\pi^0/\%$	$S \frac{17,5^0}{17,5^0}$	$s_1 \frac{17,5^0}{17,5^0}$ вода.	$s_1 \frac{77,5^0}{17,5^0}$ сахаръ.	$\frac{s_1 \text{ сахаръ}}{s_0 - s_1 \text{ вода}} \times 18$
6,40	1,02535	0,95950	0,06585	29,26
21,48	1,08995	0,85583	0,23412	29,22
31,64	1,13759	0,77766	0,35993	29,13
38,10	1,16971	0,72405	0,44566	29,06
45,08	1,20618	0,66243	0,54375	28,98
50,64	1,23610	0,61014	0,62596	28,97

Цифровой материал, сообщенный въ таблицахъ XXX—XLVII, позволяетъ сдѣлать слѣдующее обобщеніе: *количества компонентовъ, замѣщающія другъ друга въ растворъ при условіи, что объемъ раствора при этомъ остается неизмѣннымъ, относятся другъ къ другу, какъ числа очень близкія къ ихъ молекулярнымъ вѣсамъ*. Напр., изъ даннаго объема эфира при условіи, что объемъ этотъ остается неизмѣннымъ, мы можемъ приготовить безконечный рядъ смѣсей эфира съ анилиномъ, замѣщая мало-по-малу эфиръ анилиномъ, но при этомъ каждый разъ замѣщаемая масса эфира должна относиться къ замѣщающей ее массѣ анилина, какъ числа 74 и 105—115 (молек. вѣсъ эфира 74, молек. вѣсъ анилина 93); при такомъ же замѣщеніи четыреххлористаго углерода анилиномъ, массы замѣщаемаго четыреххлористаго углерода относятся къ массамъ замѣщающаго анилина какъ числа: 153 и 99—98 (молек. вѣсъ CCl_4 —153,8, мол. вѣсъ $C_6H_6.NH_2$ —93); для смѣсей бензола и бромистаго этилена отношенія массъ бромистаго этилена и бензола 188 и 75—74 ($C_2H_4Br_2$ —188, C_6H_6 —78) и т. д.

Это обобщеніе кажется мнѣ очень важнымъ и заслуживающимъ полнаго вниманія и всесторонняго изслѣдованія. Истолковано оно можетъ быть различнымъ обра. омъ. То или другое толкованіе установить опредѣленную точку зрѣнія, которой и опредѣлится дальнѣйшій ходъ изслѣдованія. Отмѣтимъ двѣ такихъ возможныхъ точки зрѣнія.

Можно сдѣлать предположеніе, что замѣщеніе одного компонента раствора другимъ съ сохраненіемъ общаго объема неизмѣннымъ *происходитъ строго въ отношеніи молекулярныхъ вѣсовъ*. Тогда объясненія наблюдаемыхъ отъ этого правила отклоненій нужно будетъ искать или въ химическомъ взаимодействіи растворителя съ раствореннымъ тѣломъ, или въ ассоціаціи растворителя или, наконецъ, въ диссоціаціи.

Изъ матеріала, собраннаго въ таблицахъ XXX—XLVII можно извлечь много данныхъ въ пользу такого взгляда. Именно. Водные растворы неэлектролитовъ (табл. XXXVII) совершенно не удовлетворяютъ правилу „молекулярнаго сложения растворовъ“. Смѣси жидкостей завѣдомо ассоціированныхъ (табл. XXXVII и XLVI) удовлетворяютъ правилу въ томъ случаѣ, если принять во вниманіе ихъ ассоціацію—иначе, они даютъ рѣзкія отступленія. Смѣси жидкостей, относящихся къ группѣ неассоціированныхъ (мало ассоціированныхъ) близко удовлетворяютъ правилу „молекулярнаго сложения“ и, повидимому, тѣмъ лучше, чѣмъ меньше данная пара жидкостей ассоціирована (табл. XXXII, XXXIII, XXXVI). Растворы, гдѣ несомнѣнно происходитъ химическое взаимодействие между раствореннымъ тѣломъ и растворителемъ (растворы іода въ эфирѣ¹⁾ и растворы іода въ анилинѣ²⁾) ясно не удовлетворяютъ правилу молекулярнаго сложения.

Итакъ, первая точка зрѣнія состоитъ въ томъ, что растворъ, также какъ и химическое соединеніе, подчиняется закону *химическихъ павъ*; наблюдаемая же отступленія суть результатъ побочныхъ реакцій и процессовъ ассоціаціи и диссоціаціи.

Вторая возможная точка зрѣнія состоитъ въ томъ, что фиксированіе растворовъ различныхъ концентрацій опредѣленнаго, для всѣхъ растворовъ одного и того же объема, еще недостаточно, чтобы растворы поставить въ тѣ условія, въ которыхъ находятся химическія соединенія. Чтобы получить закономѣрныя стехіометрическія соотношенія при сравненіи растворовъ раз-

1) См. стр. 32.

2) Глава III.

личныхъ концентрацій необходимо, кромѣ неизмѣннаго объема, фиксировать еще и другія условія и, можетъ быть, даже неодинаковыя для растворовъ разныхъ концентрацій, напр., поставить эти растворы въ соответствующія условія въ смыслѣ теоріи Ван-дер-Ваальса. Если бы выполнить точно эти условія, то тѣ правильности, которыя теперь являются въ формѣ намека на законъ, какъ бы въ формѣ полузакона, тогда явятся въ опредѣленной и ясной формѣ точнаго закона.

Такова вторая точка зрѣнія. Производить изысканія и развѣдки въ этомъ направленіи, однако, очень затруднительно, такъ какъ необходимый для этого фактический матеріалъ и соответствующія теоретическія изслѣдованія пока почти совершенно отсутствуютъ.

Въ томъ видѣ, въ какомъ правило „молекулярнаго сложения“ растворовъ дано выше, оно все таки можетъ быть приведено какъ еще одно доказательство въ пользу того, что существенной разницы между ассоціаціями по типу раствора и по типу химическаго соединенія нѣтъ; то, что до сихъ поръ существенно отличало растворъ отъ химическаго соединенія, именно, что сложение раствора изъ компонентовъ не подчиняется закону павъ, по-видимому, падаетъ и можно надѣяться въ будущемъ будетъ устранено совершенно; химическое соединеніе тогда представится, какъ частный случай раствора, именно, растворъ фиксированный совокупностью опредѣленныхъ внѣшнихъ условій, таковыхъ, какъ опредѣленная кристаллическая форма и др.

Законъ „молекулярнаго сложения растворовъ“ просвѣчиваетъ не только въ разобранныхъ соотношеніяхъ, но, безъ сомнѣнія, и въ давно уже извѣстныхъ законахъ Рауля. Любопытно, что законы эти, устанавливающіе аналогію между растворами и химическими соединеніями, и, слѣдовательно, подтверждающіе „химическую теорію растворовъ“, найденные Раулемъ эмпирически, были впоследствии обоснованы термодинамически поборниками „физической теоріи растворовъ“ съ помощью механической схемы и рассматривались, какъ одинъ изъ блестящихъ успѣховъ этой теоріи. Въ настоящее время они должны послужить звеномъ, которое свяжетъ обѣ эти теоріи.

Законъ „молекулярнаго сложения растворовъ“ также какъ и законы Рауля, очевидно, можетъ имѣть и практическое значеніе; именно, при оцѣнкѣ молекулярнаго вѣса онъ дастъ возможность ориентироваться, на какомъ изъ возможныхъ молекулярныхъ вѣсовъ слѣдуетъ остановиться.

Парціальная плотность какъ функція молекулярной концентраціи раствора. Какъ извѣстно, соотношеніе между концентраціей раствора и его упругостью пара закономъ Рауля формулируется слѣдующимъ образомъ:

$$\frac{p_0 - p_1}{p_0} = \frac{n}{N + n}, \text{ гдѣ} \quad (59)$$

$\frac{p_0 - p_1}{p_0}$ есть относительное пониженіе упругости пара растворителя вслѣдствіе растворенія въ немъ посторонняго тѣла;

$\frac{n}{N + n}$ — отношеніе числа молекулъ раствореннаго тѣла къ общему числу молекулъ, составляющихъ растворъ.

Если положить, что $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$, то изъ уравненія (59) получается:

$$\frac{s_0 - s_1}{s_0} = \frac{n}{N+n}, \text{ гдѣ} \quad (60)$$

$\frac{s_0 - s_1}{s_0}$ есть относительное пониженіе парціальной плотности растворителя въ растворѣ.

Уравненіе (60) и выражаетъ искомую функціональную зависимость между парціальной плотностью растворителя въ растворѣ и концентраціей раствора. Оно читается слѣдующимъ образомъ: *при замѣнѣ въ какомъ-либо опредѣленномъ объемѣ раствора молекулы за молекулой растворителя молекулами раствореннаго тѣла, объемъ раствора остается неизмѣннымъ.*

Слѣдовательно, исходя изъ закона Рауля, мы приходимъ опять къ тому же положенію, которое только что было констатировано подъ именемъ „молекулярнаго сложения растворовъ“.

Если перейти на языкъ изложенной выше схемы осмотического равновѣсія, то уравненіе (60) должно читать такъ: *эквимолекулярныя количества какихъ угодно тѣлъ, обладая одинаковымъ давленіемъ разсѣянія, растягиваютъ одну и ту же массу одного и того же растворителя одинаковымъ образомъ.*

Конечно, оба эти положенія, какъ и другія аналогичныя имъ, будутъ строго точными лишь въ томъ идеальномъ случаѣ, когда можно пренебречь истиннымъ объемомъ молекулъ и притяженіемъ между ними, а также тогда, когда образующія растворъ тѣла не ассоціированы и не образуютъ комплексовъ другъ съ другомъ. Наличие одновременно всѣхъ этихъ условій не можетъ встрѣчаться очень часто и потому дѣйствительность должна давать большія или меньшія отклоненія отъ обоихъ положеній, а, слѣдовательно, и отъ равенства (60). Чтобы нагляднѣе представить тѣ отклоненія отъ равенства (60), которыя даетъ опытъ, я опять обратился къ добытому мною матеріалу уд. вѣсовъ смѣсей жидкостей, смѣшивающихся другъ съ другомъ во всѣхъ отношеніяхъ, и на этотъ разъ воспользовался графическимъ методомъ.

Кривыя, выражающія функціональную зависимость между молекулярной концентраціей и парціальной плотностью въ растворѣ того и другого компонента смѣси, были построены слѣдующимъ образомъ.

По оси абсциссъ были отложены величины, пропорціональныя молекулярной концентраціи въ процентахъ, т. е. содержанію числа молекулъ какого-либо компонента смѣси въ 100 мол. *смѣси*. По осямъ ординатъ отложены величины *относительной парціальной* плотности даннаго компонента въ растворѣ, т. е. парціальныя плотности даннаго компонента, отнесенныя къ плотности этого же компонента въ чистомъ состояніи при тѣхъ же температурѣ и давленіи (атмосферномъ). Если бы парціальная плотность представляла линейную функцію молекулярной концентраціи, т. е., если бы удовлетворялось равенство (60), то кривая относительныхъ парціальныхъ плотностей $\left(\frac{s_1}{s_0}\right)$ совпала бы съ діагональю чертежа, которая сдѣлана пунктиромъ. Если этого нѣтъ, она будетъ представлять кривую той или другой формы болѣе и менѣе удаленную отъ діагонали.

Всѣ кривыя были вычерчены въ большомъ масштабѣ и затѣмъ фотографически уменьшены до размѣровъ текста.

Цифровой матеріалъ, необходимый для построенія данной кривой, приведенъ передъ соотвѣствующимъ чертежомъ въ формѣ таблицъ, въ которыхъ даны концентрація раствора въ вѣсовыхъ (π%) и молекулярныхъ (% Мол.)

процентахъ уд. вѣсъ $\left(S \frac{t^0}{4^0}\right)$ и относительныя парціальныя плотности того и другого компонента въ растворѣ $\left(\frac{s_1}{s_0}\right)$.

ТАБЛИЦА XLVIII.

Эфиръ и анилинъ $(C_2H_5)_2O$ —74, $C_6H_5.NH_2$ —93.

$\pi \%$ $C_6H_5.NH_2$	$\% Mol$ $C_6H_5.NH_2$	$S \frac{25^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$ эфиръ	$\frac{s_1}{s_0}$ анил.
0	0	0,7195	1,0000	0
1,545	1,233	0,7239	0,9906	0,0109
2,59	2,072	0,7267	0,9845	0,0183
12,46	10,17	0,7556	0,9204	0,0910
17,25	14,23	0,7698	0,8841	0,1304
24,86	20,84	0,7921	0,8274	0,1919
52,75	47,04	0,8752	0,5748	0,4501
72,64	67,87	0,9368	0,3562	0,6633
92,07	90,22	0,9991	0,1101	0,8966
98,78	98,56	1,0216	0,0172	0,9836
100	100	1,0256	0	1,0000

ТАБЛИЦА XLIX.

Эфирь и нитробензолъ; $(C_2H_5)_2O$ —74; $C_6H_5.NO_2$ —123.

$\pi^0_{C_6H_5.NO_2}$	$\% Mol C_6H_5.NO_2$	$S \frac{25^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$ эфирь	$\frac{s_1}{s_0}$ нитробенз.
0	0	0,7195	1,0000	0
1,72	1,311	0,7254	0,9908	0,0103
9,70	6,028	0,7536	0,9458	0,0605
17,06	11,02	0,7808	0,8999	0,1103
22,33	14,76	0,8014	0,8652	0,1177
25,14	16,81	0,8099	0,8489	0,1647
49,82	37,40	0,9191	0,6410	0,3791
69,13	57,41	1,0181	0,4366	0,5825
74,12	63,28	1,0455	0,3761	0,6414
90,75	85,51	1,1460	0,1473	0,8608
98,86	98,11	1,2006	0,0190	0,9827
100	100	1,2085	0	1,0000

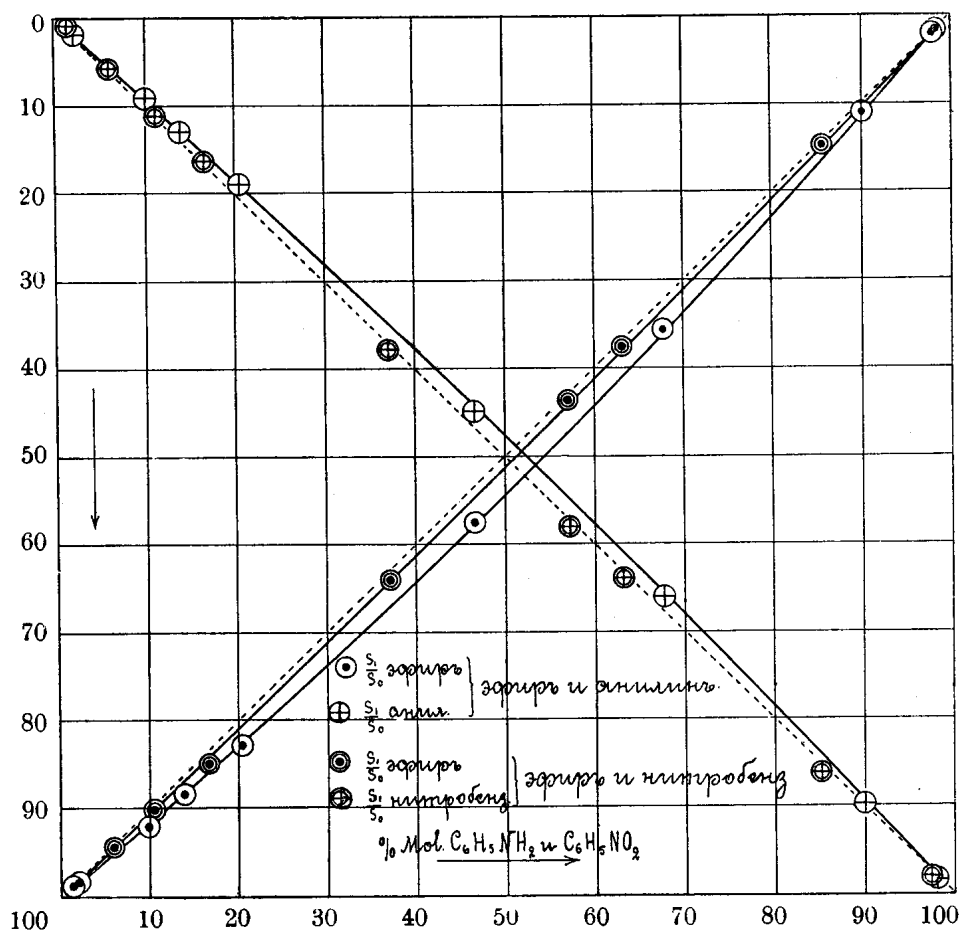


ТАБЛИЦА L.

Бензолъ и бромистый этиленъ; C_6H_6 —78; $C_2H_4Br_2$ —188.

$\pi\%$ $C_2H_4Br_2$	$\% Mol$ $C_2H_4Br_2$	$S \frac{25^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$ бенз.	$\frac{s_1}{s_0}$ бром. этил.
0	0	0,8741	1,0000	0
0,98	0,41	0,8787	0,9954	0,0040
4,77	2,037	0,8989	0,9793	0,0198
8,33	3,633	0,9188	0,9634	0,0353
8,02	3,493	0,9170	0,9649	0,0339
19,51	9,141	0,9866	0,9082	0,0888
29,51	14,80	1,0586	0,8537	0,1440
36,81	19,47	1,1176	0,8078	0,1898
35,39	18,53	1,1055	0,8171	0,1898
47,23	27,09	1,2141	0,7355	0,2645
56,63	35,14	1,3165	0,6531	0,3535
69,56	48,66	1,4904	0,5186	0,4783
81,70	64,91	1,7022	0,3564	0,6415
88,99	76,98	1,8610	0,2344	0,7638
98,97	97,52	2,1346	0,0250	0,9745
100	100	2,1682	0	1,0000

ТАБЛИЦА LL.

Бензолъ и хлороформъ C_6H_6 —78; $CHCl_3$ —119,3.

$\pi\%$ $CHCl_3$	$\% Mol$ $CHCl_3$	$S \frac{25^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$ бенз.	$\frac{s_1}{s_0}$ хлороф.
0	0	0,8739	1,0000	0
1,45	0,954	0,8662	0,9911	0,0086
7,07	4,737	0,8359	0,9563	0,0429
12,35	8,428	0,8062	0,9223	0,0767
20,31	14,29	0,7579	0,8672	0,1305
43,11	33,13	0,6028	0,6898	0,3085
61,60	51,19	0,4479	0,5125	0,4854
79,06	71,19	0,2701	0,3090	0,6891
88,65	83,64	0,1556	0,1780	0,8209
94,85	92,32	0,0735	0,0841	0,9147
98,04	97,03	0,0286	0,0327	0,9667
98,90	98,33	0,0161	0,0185	0,9811
100	100	1,4796	0	1,0000

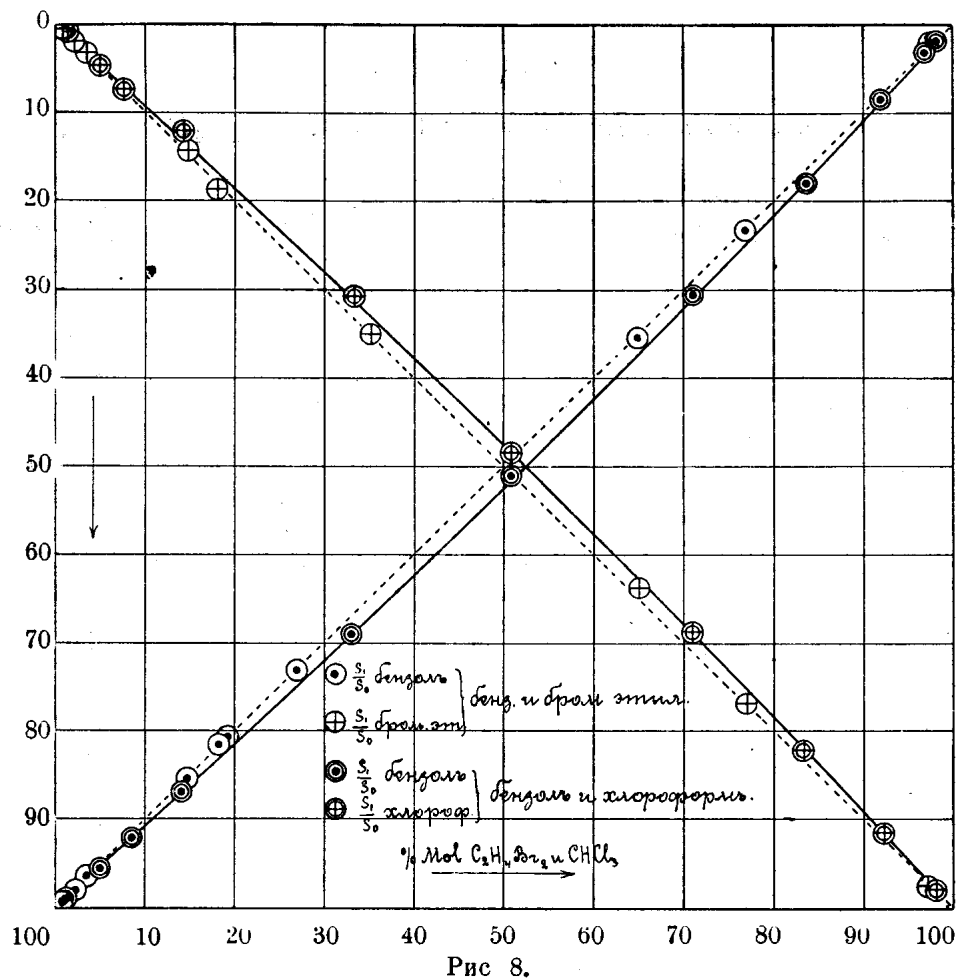


ТАБЛИЦА ЛII.

Четыреххлористый углерод и анилин. CCl_4 —154; $C_6H_5.NH_2$ —93.

$\pi_{C_6H_5.NH_2}^0$	% Mol $C_6H_5.NH_2$	$S_{4^0}^{25^0}$	$\frac{s_1}{s_0} CCl_4$	$\frac{s_1}{s_0} C_6H_5.NH_2$
0	0	1,58448	1,0000	0
1,48	2,424	1,57176	0,9768	0,0228
5,80	9,228	1,53587	0,9131	0,0875
11,57	17,78	1,49073	0,8316	0,1696
20,24	29,54	1,42727	0,7186	0,2838
31,25	42,89	1,35339	0,5871	0,4159
37,46	49,76	1,31486	0,5188	0,4844
51,37	63,56	1,23535	0,3791	0,6240
56,46	68,16	1,20841	0,3320	0,6710
68,72	78,42	1,14789	0,2265	0,7757
83,29	89,15	1,08315	0,1142	0,8872
94,52	96,61	1,03764	0,0359	0,9645
88,91	92,98	1,05999	0,0741	0,9268
98,96	99,36	1,02074	0,0128	0,9931
100	100	1,01684	0	1,0000

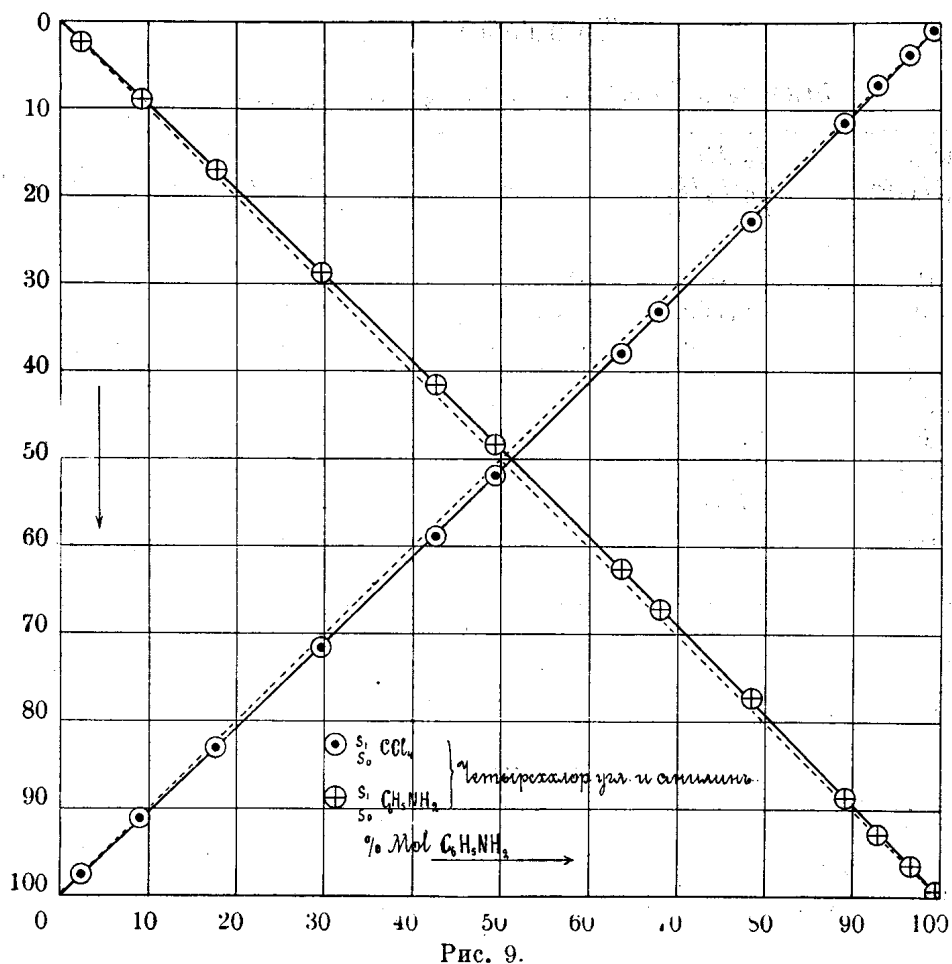


ТАБЛИЦА ЛІІІ.

Бензолъ и хлорбензолъ. C_6H_6 —78; C_6H_5Cl —112,5.

$\pi^0_{C_6H_5Cl}$	$\% Mol C_6H_5Cl$	S^{250}_{40}	$\frac{s_1}{s_0} C_6H_6$	$\frac{s_1}{s_0} C_6H_5Cl$
0	0	0,87376	1,0000	0
2,33	1,627	0,87794	0,9813	0,0186
4,90	3,451	0,88257	0,9605	0,0393
7,98	5,673	0,88826	0,9354	0,0644
24,12	18,06	0,91937	0,7984	0,2015
29,67	23,23	0,92831	0,7471	0,2501
36,83	28,79	0,94527	0,6833	0,3169
47,36	38,41	0,96811	0,5832	0,4164
60,48	51,48	0,99800	0,4513	0,5482
70,86	62,78	1,02311	0,3412	0,6584
80,00	73,50	1,04626	0,2396	0,7602
89,01	84,86	1,07019	0,1346	0,8652
95,22	93,03	1,08729	0,0594	0,9399
98,66	98,06	1,09703	0,0167	0,9827
100	100	1,10100	0	1,0000

ТАВЛИЦА LIV.

Бензолъ и бромбензолъ. C_6H_6 —78; C_6H_5Br —157.

π_0^0 C_6H_5Br	% Mol C_6H_5Br	$S_{40}^{25^0}$	$\frac{s_1}{s_0} C_6H_6$	$\frac{s_1}{s_0} C_6H_5Br$
0	0	0,87378	1,0000	0
1,53	0,765	0,87930	0,9911	0,0089
4,29	2,179	0,88957	0,9743	0,0257
12,98	6,902	0,92322	0,9194	0,0806
18,32	10,03	0,94519	0,8835	0,1165
30,37	17,81	0,99890	0,7960	0,2040
41,09	25,74	1,05191	0,7091	0,2907
54,56	37,37	1,12034	0,5826	0,4111
63,70	46,56	1,18510	0,4923	0,5077
79,44	65,74	1,29936	0,3057	0,6941
88,95	79,98	1,38047	0,1742	0,8258
95,22	90,80	1,43865	0,0786	0,9213
99,01	98,04	1,47701	0,0168	0,9831
100	100	1,48682	0	1,0000

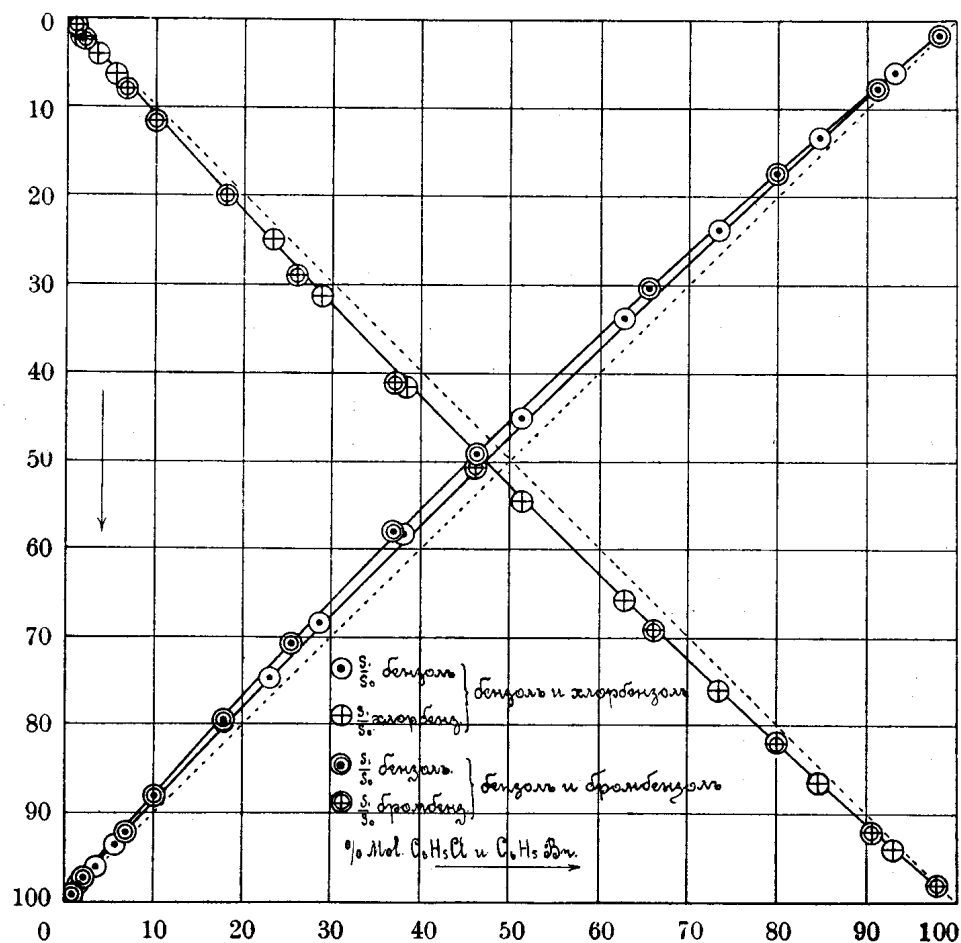


Рис. 10.

ТАБЛИЦА LV.

Бензол и уксусная к-та. C_6H_6 —78; CH_3COOH —60.

$\tau, \%$ К-та	$\% Mol$ $CH_3COOH=60$	S_{40}^{250}	$\frac{s_1}{s_0}$ бенз.	$\frac{s_1}{s_0}$ К-та.
0	0	0,87388	1,0000	0
2,04	2,632	0,87577	0,9815	0,0171
6,62	8,439	0,88101	0,9412	0,0558
10,62	15,72	0,88553	0,9057	0,0901
19,57	24,03	0,89634	0,8249	0,1680
30,76	36,61	0,91110	0,7218	0,2685
39,15	45,54	0,92317	0,6428	0,3462
56,31	62,62	0,95071	0,4753	0,5127
56,75	63,04	0,95144	0,4708	0,5172
80,06	83,93	0,99627	0,2274	0,7640
87,64	90,20	1,01320	0,1433	0,8506
95,95	96,85	1,03325	0,0479	0,9495
98,94	99,20	1,04091	0,0126	0,9865
100	100	1,04374	0	1,0000

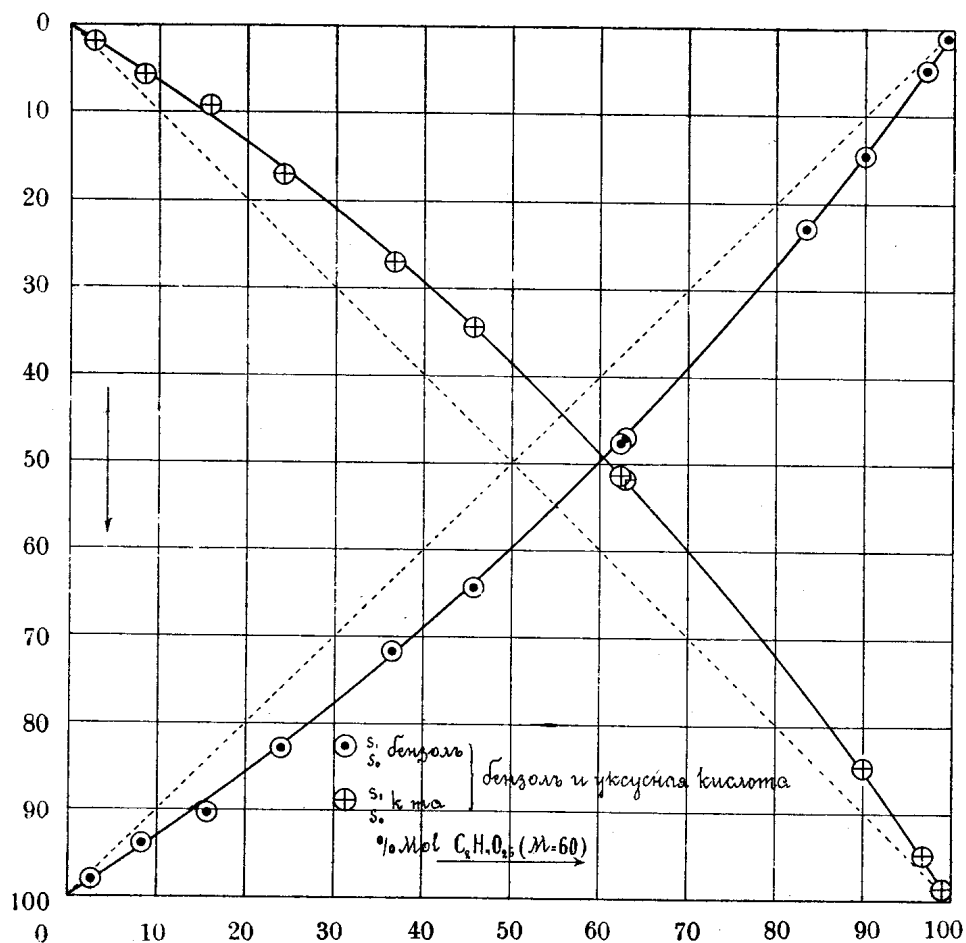


Рис. 11.

Изъ приведенныхъ данныхъ и чертежей слѣдуетъ, что изъ 8-ми изслѣдованныхъ паръ жидкостей равенству $\frac{s_0 - s_1}{s_0} = \frac{n}{N+n}$ вполне ¹⁾ удовлетворяютъ только смѣси бромистаго этилена и бензола (таблица I рис. 8). Для этой пары жидкостей кривыя парціальныхъ плотностей того и другого компонента смѣсей *совпадаютъ съ діагональю* на всемъ протяженіи кривой, на своихъ крайнихъ предѣлахъ переходя въ плотности чистыхъ жидкостей.

Такимъ образомъ, смѣси *бромистаго этилена и бензола* при всевозможныхъ концентраціяхъ относятся какъ *идеальные растворы*, а, слѣдовательно, и какъ смѣси *идеальныхъ газовъ*. Ихъ молекулярные объемы въ жидкомъ состояніи *равны*, слѣдовательно, ихъ уд. вѣса относятся какъ молекулярные вѣса. Осмотическое давленіе каждаго компонента смѣси *равно* давленію идеальнаго газа съ тѣмъ же молекулярнымъ вѣсомъ и при той же температурѣ и концентраціи. Наконецъ, для нихъ удовлетворяется равенство $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$.

Изъ другихъ паръ жидкостей очень близко удовлетворяютъ равенству $\frac{s_0 - s_1}{s_0} = \frac{n}{N+n}$ смѣси *четыреххлористаго углерода и анилина*; для этой пары жидкостей кривыя ихъ парціальныхъ плотностей очень *близки* къ діагонали.

Для всѣхъ другихъ паръ жидкостей кривыя отходятъ болѣе или менѣе отъ діагонали, и болѣе всего для *смѣсей бензола и уксусной к-ты*. Разница между кривыми парціальныхъ плотностей смѣсей бензола съ сильно ассоціированной уксусной к-той и кривыми другихъ паръ жидкостей (эти послѣднія принадлежатъ къ числу сравнительно мал. ассоціированныхъ) рѣзко бросается въ глаза.

Итакъ, сопоставленіе результатовъ изслѣдованія по удѣльному вѣсу отношеній паръ жидкостей, смѣшивающихся другъ съ другомъ во всѣхъ отношеніяхъ, полученныхъ какъ въ этой главѣ, такъ и раньше, можетъ быть, возможно формулировать такимъ образомъ.

Жидкости, молекулярные объемы которыхъ въ жидкомъ состояніи равны, смѣшиваясь другъ съ другомъ во всѣхъ отношеніяхъ, образуютъ смѣси, относящіяся при всевозможныхъ пропорціяхъ смѣшенія какъ идеальные газы; для этихъ смѣсей удовлетворяется равенство $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$; при знакомъ, по которому узнаются такія пары жидкостей, служитъ равенство ихъ молекулярныхъ объемовъ.

Вычисленіе молекулярнаго вѣса растворенныхъ тѣлъ по плотности раствора.

Законъ Рауля, какъ извѣстно, даетъ возможность вычислить молекулярный вѣсъ раствореннаго тѣла по пониженію упругости пара летучаго растворителя при раствореніи въ немъ этого тѣла. Формулу для вычисленія молекулярнаго вѣса по пониженію упругости пара растворителя возьмемъ

¹⁾ Вѣрнѣе, болѣе совершенно.

въ той формѣ, въ какой ее предлагаетъ Нернстъ (Theoretische chemie. 4^{te} Auflage. 1903.). Именно,

$$M = M_0 \frac{c p_1}{100 (p_0 - p_1)}, \quad (61)$$

гдѣ обозначаютъ:

M —молекулярный вѣсъ раствореннаго тѣла,

M_0 —молекулярный вѣсъ растворителя,

c —число граммовъ раствореннаго тѣла въ 100 грм. растворителя,

p_0 —упругость пара растворителя,

p_1 —упругость пара раствора.

При выводѣ этой формулы Нернстъ дѣлаетъ предположеніе, что законъ Рауля выражается такъ:

$$\frac{p_0 - p_1}{p_1} = \frac{n}{N}, \quad \text{гдѣ}$$

n —есть число молекулъ раствореннаго тѣла,

N —число молекулъ растворителя, образующихъ растворъ.

Для тѣхъ случаевъ, когда имѣетъ мѣсто равенство $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$, формула (61) принимаетъ видъ:

$$M = M_0 \frac{c s_1}{100 (s_0 - s_1)} \quad (62)$$

Итакъ, для тѣхъ случаевъ, когда имѣетъ мѣсто равенство $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$, молекулярный вѣсъ раствореннаго тѣла можетъ быть вычисленъ по пониженію парціальной плотности растворителя въ растворѣ.

Теоретическое обоснованіе способа вычисленія молекулярнаго вѣса по пониженію парціальной плотности растворителя въ растворѣ уже было сдѣлано выше. Здѣсь мы приведемъ нѣкоторые результаты, полученные примѣненіемъ формулы (62).

Въ таблицѣ LVI вычислены по формулѣ (62) молекулярные вѣса тѣлъ, растворенныхъ въ эфирѣ. Рядомъ вычислены молекулярные вѣса тѣхъ же тѣлъ, для растворовъ тѣхъ же концентрацій, по формулѣ (61). Въ таблицѣ LVI S^0 обозначаетъ уд. вѣсъ раствора, $\frac{s_1}{s_0}$ — удѣльную парціальную плотность растворителя въ растворѣ, $\frac{p_1}{p_0}$ — удѣльную упругость пара раствора. Концентрація раствора выражена или содержаніемъ граммовъ соли въ 100 в. ч. раствора ($\pi^0/0$), или отношеніемъ массы раствореннаго тѣла къ массѣ растворителя, принятой за 100 (c).

ТАБЛИЦА LVI.

Сравненіе величинъ молекулярнаго вѣса, вычисленныхъ по пониженію парціальной плотности и по пониженію упругости пара растворителя.

Растворы въ эфиръ; $(C_2H_5)_2O$ — 74.

Концентрація c	$S \frac{12,90}{40}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	M по пониженію парціальной плотности.	M по пониженію упругости пара
---------------------	----------------------	-------------------	-------------------	--	--

Нафталинъ $C_{10}H_8$; $M=128$ ¹⁾.

0	0,7206	1,0000	1,000	—	—
1	0,7232	0,9943	0,993	129	105
5	0,7330	0,9688	0,970	115	120
10	0,7443	0,9390	0,945	114	127
20	0,7663	0,8862	0,901	115	135
24	0,7746	0,8669	0,885	116	137

Азобензолъ $C_{12}H_{10}N_2$; $M=182$ ¹⁾.

0	0,7206	1,0000	1,000	—	—
1	0,7234	0,9940	0,995	123	147
5	0,7345	0,9707	0,980	123	181
10	0,7473	0,9428	0,962	122	187
20	0,7704	0,8909	0,929	121	194

Бензофенонъ $C_{13}H_{10}O$; $M=182$ ²⁾.

0	0,7210	1,0000	1,000	—	—
1	0,7236	0,9937	0,996	117	184
5	0,7351	0,9710	0,979	124	173
13	0,7492	0,9446	0,962	126	187
20	0,7741	0,8947	0,933	126	206

Дифениламинъ $C_{12}H_{11}N$; $M=169$ ²⁾.

0	0,7210	1,0000	1,000	—	—
1	0,7238	0,9939	0,995	121	147
5	0,7357	0,9718	0,976	128	150
10	0,7494	0,9449	0,955	127	157
16	0,7645	0,9141	0,931	126	180

¹⁾ Noyes und Abbot, Zeitschr. phys. Chem. 23, 56. 1897.

²⁾ Goodwin und Burgers, Zeitschr. phys. Chem. 28, 99.

Концен- трація $\pi^0/\%$	$S \frac{15^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	M по пониженію парціальної плотности	M по пониженію упругости пара
<i>Анилинъ $C_6H_5.NH_2$; $M=93$ ¹⁾.</i>					
0	0,7195	1,0000	1,000	—	—
4,8	0,7334	0,9700	0,960	121	90
9,5	0,7476	0,9403	0,919	122	88
18,1	0,7721	0,8789	0,846	119	90
24,5	0,7309	0,8289	0,803	116	98
55,3	0,8829	0,5485	0,576	111	124
73,4	0,9382	0,347	0,404	108	138
<i>Нитробензолъ $C_6H_5.NO_2$; $M=123$ ¹⁾.</i>					
0	0,7195	1,0000	1,000	—	—
1,718	0,7254	0,9908	—	139	—
9,701	0,7536	0,9458	0,943	139	131
17,06	0,7808	0,8999	0,902	137	140
22,33	0,8014	1,8652	0,874	137	148
25,14	0,8099	0,8489	0,859	140	151
49,82	0,9191	0,6410	0,719	131	188
69,13	1,0181	0,4366	0,571	128	221
74,12	1,0455	0,3761	0,517	128	227
90,75	1,1460	0,1473	0,268	125	266
98,89	1,2006	0,0190	—	131	—

1) Главы III и IV.

Концен- трація $\pi^0/0$	$S \frac{25^0}{4^0}$	$\frac{s_1}{s_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	M по пониженію парціальної плотности	M по пониженію упругости пара
--------------------------------	----------------------	-------------------	-------------------	---	--

Растворы іода въ эфирѣ; $J_2=254$; $J_4=508$ 1).

0	0,70811	1,0000	1,0000	—	—
0,70	0,71217	0,9986	0,9978	372	237
1,83	0,71988	0,9979	0,9945	656	249
3,10	0,72757	0,9956	0,9905	536	247
3,65	0,73090	0,9945	0,9887	507	245
4,82	0,73848	—	0,9850	—	246
4,91	0,73912	0,9924	0,9847	499	246
6,13	0,74733	0,9906	0,9808	509	247
7,37	0,75504	0,9876	0,9770	469	250
8,03	0,76184	0,9895	0,9748	609 2)	250 2)

Растворы іода въ стронглеродѣ. $CS_2=76$; $J_2=254$ 1).

0	1,25589	1,0000	1,0000	—	—
0,60	1,26112	0,9982	0,9985	254	305
1,13	1,26574	0,9964	0,9974	240	333
2,02	1,27297	0,9930	0,9948	222	300
2,82	1,28096	0,9912	0,9926	248	296
3,34	1,28571	0,9895	0,9912	247	296
4,83	1,30003	0,9852	0,9870	257	293
5,85	1,30934	0,9814	0,9840	249	290
6,12	1,31199	0,9807	0,9832	252	290
6,48	1 31526	0,9794	0,9821	250	289
9,07	1,34088	0,9708	0,9742	252	286
11,85	1,36913	0,9610	0,9652	252	283

1) Главы III и IV.

2) Выше было выяснено, что разницы величинъ $\frac{p_1}{p_0}$ и $\frac{s_1}{s_0}$ для растворовъ іода въ эфирѣ обуславливаются образованіемъ въ растворѣ комплексовъ іода съ эфиромъ.

Очевидно, чѣмъ хуже удовлетворяется равенство $\frac{p_1}{p_0} = \frac{s_1}{s_0}$, тѣмъ болѣе будутъ разниться и молекулярные вѣса, вычисляемые по тому и другому методамъ. На удовлетвореніе равенства $\frac{p_1}{p_0} = \frac{s_1}{s_0}$ имѣетъ вліяніе, какъ это было выяснено выше, цѣлый рядъ причинъ; таковы: ассоціація молекулъ растворителя другъ съ другомъ, ассоціація между молекулами растворителя и раствореннаго тѣла, величина молекулъ раствореннаго тѣла и другія.

Обсуждая вліяніе этихъ причинъ на величину вычисляемаго молекулярнаго вѣса, нельзя не обратить вниманія, между прочимъ, и на то, что кромѣ общихъ и случайныхъ причинъ большую роль играетъ еще и конструкція самихъ формулъ (61 и 62), по которымъ производится вычисленіе молекулярнаго вѣса. Дѣйствительно, въ этихъ формулахъ нѣкоторая величина $M_0 \times \frac{c}{100}$ или $M_0 \times \frac{\pi}{100 - \pi}$ умножается на членъ $\frac{p_1}{p_0 - p_1}$ или $\frac{s_1}{s_0 - s_1}$, т. е. на обратную величину относительнаго пониженія упругости пара или парціальнай плотности растворителя.

Если это пониженіе *невелико*, то сравнительно небольшая разница въ величинахъ парціальнай упругости и парціальнай плотности отражается *значительно* на величинѣ вычисляемаго молекулярнаго вѣса. Напр., для раствора іода въ хлороформѣ ($\pi = 1,748\%$) относительная парціальная плотность растворителя въ растворѣ $\frac{s_1}{s_0}$ найдена 0,9931, относительная же парціаль-

ная упругость пара $\frac{p_1}{p_0} = 0,9955$. Числа 0,9931 и 0,9955 относятся другъ къ другу какъ 1:1,002. Молекулярные же вѣса, вычисленные по формуламъ (61) и (62), 305 и 468 относятся какъ числа 1:1,5.

Приведенныхъ въ таблицѣ LVI чиселъ слишкомъ мало, чтобы сдѣлать окончательное заключеніе о пригодности или непригодности на практикѣ метода опредѣленія молекулярныхъ вѣсовъ растворенныхъ тѣлъ по плотности. Да настоящая работа и не имѣла ввиду разработки этого метода. Главная цѣль работы была выяснить—величина парціальнай плотности растворителя въ растворѣ можетъ ли быть выражена какъ однозначная функція только осмотическаго давленія раствореннаго тѣла, или же нужно принять во вниманіе и другіе постоянныя, напр., величину молекулъ раствореннаго тѣла и др. Вычисленіе молекулярныхъ вѣсовъ по плотности раствора тѣсно связано съ тѣмъ или другимъ рѣшеніемъ этой первой задачи и не можетъ быть рѣшено раньше рѣшенія этой первой задачи.

Итакъ, болѣе подробное изслѣдованіе метода парціальныхъ плотностей, въ примѣненіи къ вычисленію молекулярныхъ вѣсовъ растворенныхъ тѣлъ, было отложено до выясненія основнаго вопроса о формѣ соотношенія между величинами осмотическаго давленія раствореннаго тѣла и парціальнай плотности растворителя. Здѣсь приведемъ лишь нѣкоторые матеріалы, накопившіеся въ теченіе работы по вопросу о „соотношеніи между упругостью пара раствора и парціальнай плотностію растворителя въ растворѣ“.

Вычисленіе по плотности молекулярнаго вѣса жидкостей, смѣшивающихся другъ съ другомъ во всѣхъ отношеніяхъ.

При выводѣ формулы (61) законъ Рауля былъ формулированъ такъ:

$$\frac{p_0 - p_1}{p_1} = \frac{n}{N}$$

гдѣ $\frac{n}{N}$ есть отношеніе между числомъ молекулъ раствореннаго тѣла и числомъ молекулъ растворителя, образующихъ растворъ.

Но законъ Рауля часто выражается и въ другой формѣ Именно:

$$\frac{p_0 - p_1}{p_0} = \frac{n}{N + n}, \text{ гдѣ}$$

$\frac{n}{N + n}$ есть отношеніе между числомъ молекулъ раствореннаго тѣла и общимъ числомъ молекулъ, образующихъ растворъ.

Для тѣхъ случаевъ, когда имѣетъ мѣсто отношеніе $\frac{p_1}{p_0} = \frac{s_1}{s_0}$, законъ Рауля, очевидно, переносится и на парціальныя плотности растворителя и тогда выразится такъ:

$$\frac{s_0 - s_1}{s_0} = \frac{n}{N + n}.$$

Въ этомъ уравненіи величины N и n выразимъ черезъ парціальныя плотности растворителя и раствореннаго тѣла. Получимъ:

$$\frac{s_0 - s_1}{s_0} = \frac{s_2 M_0}{s_2 M_0 + s_1 M}$$

Откуда

$$M = M_0 \times \frac{s_2}{s_0 - s_1} \quad (62 \text{ bis}).$$

Въ этомъ послѣднемъ уравненіи обозначаютъ: s_2 —парціальную плотность въ растворѣ раствореннаго тѣла; s_1 —парціальную плотность въ растворѣ растворителя; s_0 —плотность чистаго растворителя (т. е. когда въ немъ ничего не растворено). M_0 и M , какъ и раньше, обозначаютъ молекулярныя вѣса растворителя и раствореннаго тѣла ¹⁾).

Формулой (62 bis) мы уже разъ пользовались (стр. 77—89) для установленія закона *молекулярнаго сложения* растворовъ въ томъ случаѣ, если ряду растворовъ фиксированъ какой-либо одинъ и тотъ же объемъ. Теперь этой же формулой воспользуемся для вычисленія молекулярнаго вѣса растворенныхъ тѣлъ по плотности.

Для жидкостей, смѣшивающихся другъ съ другомъ во всѣхъ отношеніяхъ, вычисленія молекулярныхъ вѣсовъ того и другого компонента смѣси, для концентрацій, измѣняющихся въ предѣлахъ 0%—100%, приведены въ таблицахъ XXX—XXXVII. Сводъ найденныхъ тамъ величинъ молекулярнаго вѣса помѣщенъ въ таблицѣ LVII A. Въ таблицѣ LVII B приведены такія же вычисленія для смѣсей бензола и спирта, эфира и спирта и бензола и эфира.

¹⁾ Формула (62 bis) оказывается идентичной съ формулой (62).

ТАБЛИЦА LVII A.

Жидкости, смѣшивающіяся другъ съ другомъ во всѣхъ отношеніяхъ.

Названіе	Формула	Мол. вѣсъ, соотвѣств. формуль.	Мол. вѣсъ по парціаль- ной плотности	
эфиръ	$(C_2H_5)_2O$	74	65—70	По парціальной плотности анилина въ смѣсяхъ эфира и анилина.
эфиръ	$(C_2H_5)_2O$	74	73—78	По парціальной плотности нитробензола въ смѣсяхъ эфира и нитробензола.
бензолъ	C_6H_6	78	74—75	По парціальной плотности бромистаго этилена въ смѣсяхъ бензола съ бромистымъ этиленомъ.
бензолъ	C_6H_6	78	70,4 — 70,6	По парціальной плотности хлороформа въ смѣсяхъ бензола съ хлороформомъ.
бензолъ	C_6H_6	78	89 — 88	По парціальной плотности хлорбензола въ смѣсяхъ бензола съ хлорбензоломъ.
бензолъ	C_6H_6	78	92,2 — 92,3	По парціальной плотности бромбензола въ смѣсяхъ бензола съ бромбензоломъ.
бензолъ	C_6H_6	78	50 — 48	По парціальной плотности уксусной к—ты въ смѣсяхъ бензола съ уксусной к—той.
анилинъ	$C_6H_5.NH_2$	93	115—105	По парціальной плотности эфира въ смѣсяхъ эфира и анилина.
анилинъ	$C_6H_5.NH_2$	93	99—98	По парціальной плотности четыреххлористаго углерода въ смѣсяхъ анилина и четыреххлористаго углерода.
нитробензолъ	$C_6H_5.NO_2$	123	140—124	По парціальной плотности эфира въ смѣсяхъ эфира и нитробензола.
бромистый этиленъ	$C_2H_4Br_2$	188	164—193	По парціальной плотности бензола въ смѣсяхъ бромистаго этилена и бензола.
хлоро- формъ	$CHCl_3$	119	129—132	По парціальной плотности бензола въ смѣсяхъ бензола и хлороформа.
хлорбен- золъ	C_6H_5Cl	112	99,8—100	По парціальной плотности бензола въ смѣсяхъ бензола и хлорбензола.
бромбен- золъ	C_6H_5Br	157	133,5—132,8	По парціальной плотности бензола въ смѣсяхъ бромбензола съ бензоломъ.
уксусная к-та	$CH_3.CO.OH$	60	87—93	По парціальной плотности бензола въ его смѣсяхъ съ уксусной к—той.
четыре- хлористый углеродъ	CCl_4	154	145—148	По парціальной плотности анилина въ смѣсяхъ анилина и четыреххлористаго углерода.

ТАВЛИЦА LVII В.

Спиртъ и бензолъ. C_2H_5OH —46; C_6H_6 —78.

$\pi_0/0$ бензола	S^{200}	s_1	s_2	M бензолъ	M спиртъ	Авторъ, у котораго взяты уд. вѣса
0	0,79350	0,79350	0	—	—	Buchkremer.
20.18	0,8098	0,6464	0,1634	51	70	Zeitschr. phys Chem. 6, 161.
40.76	0,82689	0,4899	0,3370	51	70	
51.53	0,83558	0,4050	0,4306	51	70	
61.72	0,84414	0,3231	0,5210	51	70	
76.54	0,85744	0,2011	0,6563	51	70	
100	0,87953	0	0,87953	51	—	

Эфиръ и бензолъ. $(C_2H_5)_2O$ —74; C_6H_6 —78.

$\pi_0/0$ бензола	S^{200}	s_1	s_2	M бензолъ	M эфиръ	Авторъ, у котораго взяты уд. вѣса
0	0,72078	0,72078	0	—	64	Buchkremer.
21.06	0,75299	0,59442	0,15857	93	64	Zeitschr. phys. Chem. 6, 161.
40.36	0,78227	0,46655	0,31572	92	65	
58.95	0,81100	0,33288	0,47812	91	65	
79.66	0,84440	0,17175	0,67265	91	65	
100	0,87953	0	0,87953	90	—	

Эфиръ и спиртъ; $(C_2H_5)_2O$ —74; C_2H_5OH —46.

$\pi_0/0$ спирта	S^{200}	s_1	s_2	M спиртъ	M эфиръ	Авторъ, у котораго взяты уд. тѣса
0	0,72078	0,72078	0	—	42	Buchkremer loco cit.
20.71	0,73893	0,58586	0,15307	84	42	
40.01	0,75412	0,45237	0,30175	83	42	
61.17	0,76936	0,29881	0,47055	83	43	
78.85	0,78107	0,16519	0,61588	82	43	
100	0,793495	0	0,793495	81	—	

Обозрѣвая результаты вычисленія по плотности растворовъ молекулярныхъ вѣсовъ жидкостей, смѣшивающихся другъ съ другомъ во всѣхъ отношеніяхъ, приведенныя въ таблицахъ LVII A и B, отмѣтимъ слѣдующія заключенія.

1) Величины молекулярныхъ вѣсовъ этихъ жидкостей, вычисляемыя по плотности растворовъ по формулѣ (62 bis), очень мало измѣняются съ концентраціей растворовъ. Напримѣръ, молекулярный вѣсъ эфира по парціальной плотности анилина, въ смѣсяхъ эфира и анилина, вычисляется между предѣлами 65—70, молекулярный вѣсъ бензола по парціальной плотности бромистаго этилена, въ смѣсяхъ бензола съ бромистымъ этиленомъ, вычисляется 74—75, наконецъ, молекулярный вѣсъ хлорбензола по парціальной плотности бензола, въ смѣсяхъ бензола съ хлорбензоломъ, вычисляется 132,8—133,5; между тѣмъ, во всѣхъ этихъ случаяхъ концентрація растворовъ, служившихъ для вычисленія молекулярнаго вѣса, мѣнялась отъ 0% до 100%.

2) Если обѣ, образующія смѣсь жидкости, мало ассоціированы, то вычисленные по плотности растворовъ молекулярные вѣса, можно считать согласующимися съ молекулярными вѣсами, соотвѣтствующими формулѣ (если жидкости совершенно не ассоціированы, молекулярные вѣса должны были бы точно соотвѣтствовать формулѣ). Напр., по плотности смѣсей бензола и бромистаго этилена, концентрація которыхъ мѣняется отъ 0% до 100%, молекулярный вѣсъ бензола вычисляется 74—75 (C_6H_6 —78), а молекулярный вѣсъ бромистаго этилена—числами, лежащими между 176—193 ($C_2H_4Br_2$ —188); молекулярный вѣсъ эфира по парціальной плотности анилина и нитробензола, въ смѣсяхъ эфира съ анилиномъ и нитробензоломъ, вычисляется числами, лежащими между числами 65—78 [$(C_2H_5)_2O$ —74]; молекулярный вѣсъ бензола, вычисленный по парціальнымъ плотностямъ бромистаго этилена, хлорбензола, хлороформа и бромбензола въ смѣсяхъ бензола съ этими тѣлами колеблется въ предѣлахъ 70—92 (C_6H_6 —78) и т. д.

Если хотя бы одна изъ жидкостей, образующихъ смѣсь, ассоціирована, молекулярные вѣса, вычисляемые по плотности смѣсей, совершенно не соотвѣтствуютъ химическимъ формуламъ. Напр., молекулярный вѣсъ уксусной кислоты, по парціальной плотности бензола въ смѣсяхъ бензола съ уксусной кислотой, вычисляется 87—92 (CH_3COOH —60), а молекулярный вѣсъ бензола, по парціальной плотности уксусной кислоты въ ея смѣсяхъ съ бензоломъ, вычисляется 48—50 (C_6H_6 —78). Молекулярный вѣсъ спирта, вычисляемый по парціальнымъ плотностямъ бензола и эфира, въ смѣсяхъ бензола и эфира со спиртомъ, лежитъ между числами 70—84 (C_2H_5OH —46); въ то же время молекулярный вѣсъ бензола, по парціальнымъ плотностямъ спирта, въ смѣсяхъ бензола со спиртомъ, вычисляется 51 (C_6H_6 —78), а молекулярный вѣсъ эфира, вычисляемый по парціальной плотности спирта въ его смѣсяхъ съ эфиромъ, лежитъ между числами 42—43 [$(C_2H_5)_2O$ —74]. Чтобы получить въ этихъ случаяхъ числа, соотвѣтствующія химическимъ формуламъ, въ формулу 62 bis должно ввести соотвѣтствующіе коэффициенты ассоціаціи. Если сдѣлать такіе подсчеты для смѣсей уксусной к-ты съ бензоломъ, то окажется, что въ этихъ смѣсяхъ коэффициентъ ассоціаціи уксусной к-ты выразится числомъ 1,66; коэффициентъ же ассоціаціи спирта—числомъ 1,5—1,8; т. е. коэффициентъ ассоціаціи уксусной к-ты въ смѣсяхъ ея съ бензоломъ выражается тѣмъ же числомъ, что и для парообразной уксусной к-ты (какъ извѣстно, молекулярный вѣсъ уксусной к-ты, опредѣленный по плотности ея пара, равенъ $60 \times 1,66 = 99$), а коэффициентъ ассоціаціи спирта оказывается тотъ же, который для жидкаго спирта даютъ Ramsay (1,80) и Traube (1,67).

Молекулярный вѣсъ іода въ растворахъ іода въ органическихъ растворителяхъ.

Какъ извѣстно, растворы іода въ различныхъ растворителяхъ имѣютъ различный цвѣтъ, мѣняющійся отъ фіолетоваго (растворы въ сѣроуглеродѣ) до красно-бурого (растворы въ эфирѣ). Можно подобрать растворители такъ, что цвѣта растворовъ представятъ собою цѣлую шкалу, цвѣта которой начинаются чисто фіолетовымъ и, непрерывно измѣняясь, черезъ вишнево-красный и бордо-красный переходятъ въ краснобурый.

При изслѣдованіи причины такой различной окраски растворовъ іода мысль изслѣдователей пошла двумя путями: 1) различная окраска растворовъ іода обусловливается *различнымъ молекулярнымъ состояніемъ іода* въ различныхъ растворителяхъ; 2) различная окраска растворовъ іода обусловливается *образованіемъ комплексовъ іода съ растворителемъ*.

1) Первое предположеніе было почерпнуто изъ наблюденія, что пары іода имѣютъ чисто-фіолетовый цвѣтъ, тотъ самый цвѣтъ, какой имѣютъ растворы іода, напр., въ сѣроуглеродѣ; а тотъ краснобурый цвѣтъ, который свойственъ, напр., растворамъ іода въ эфирѣ, имѣетъ твердый іодъ, если его разсматривать въ тонкихъ пластинкахъ. Такъ какъ іодъ въ парообразномъ состояніи обладаетъ молекулярнымъ вѣсомъ, соотвѣствующимъ J_2 , то отсюда заключеніе, что въ растворахъ, окрашенныхъ въ фіолетовый цвѣтъ, іодъ обладаетъ частичнымъ составомъ J_2 , а въ растворахъ, имѣющихъ краснобурый цвѣтъ, частичный составъ іода сложнѣе, напр., J_4 или вообще $(J)_n$; въ растворахъ, обладающихъ промежуточной окраской между цвѣтами фіолетовымъ и краснобурымъ, находится смѣсь различныхъ комплексовъ изъ атомовъ іода ¹⁾.

Такое предположеніе находило себѣ, повидимому, поддержку съ одной стороны въ наблюденіи Wiedemann'a ²⁾, показавшаго, что при охлажденіи смѣсью эфира и твердой углекислоты растворовъ іода въ сѣроуглеродѣ, имѣющихъ фіолетовый цвѣтъ, послѣдній переходитъ въ красно-бурый—цвѣтъ растворовъ іода въ эфирѣ; съ другой стороны, въ наблюденіи, что бурый цвѣтъ растворовъ іода въ такихъ растворителяхъ, какъ спиртъ, измѣняется при нагрѣваніи въ фіолетовый.

Оставалось методы опредѣленія молекулярныхъ вѣсовъ растворенныхъ тѣлъ примѣнить къ обнаруженію тѣхъ комплексовъ, которые атомы іода образуютъ въ растворахъ.

По пониженію температуры замерзанія растворовъ найденъ слѣдующій молекулярный вѣсъ іода въ слѣдующихъ растворителяхъ:

въ ксиолѣ	253 — 260	цвѣтъ растворовъ красный	} Beckmann und Stock; ³⁾ Hertz
„ бромистомъ этиленѣ	225 — 257	„ „ „	
„ нафталинѣ	242 — 251	„ „ „	
„ уксусной кислотѣ	249 — 264	„ „ „	
„ нафталинѣ	255 — 276	„ „ „	темно-бордо-красный

Опредѣленія молекулярнаго вѣса іода въ растворахъ въ бензолѣ (Paterno et Nasini) ⁴⁾ не дали удовлетворительныхъ результатовъ, такъ какъ оказалось, что іодъ образуетъ съ бензоломъ твердые растворы (Бэкманъ) ⁵⁾.

¹⁾ Schultz Sellak, Pogg. Ann. **140**, 334. 1870.

²⁾ Wiedemann, Wied. Ann. **41**, 299. 1890.

³⁾ Beckmann und Stock, Zeitschr. phys. Chem. **17**, 107. 1895.

⁴⁾ Paterno et Nasini, Gazz. chim. ital. **18**, 179, 1888; Paterno et Peratoner, Gazz. chim. ital. **21**, 110, 1891.

⁵⁾ Beckmann und Stock, Zeitschr. phys. Chem. **17**, 107. 1895.

Итакъ, криоскопическія опредѣленія молекулярнаго вѣса раствореннаго іода дали одинаково, какъ въ случаѣ растворителей, въ которыхъ іодъ растворяется съ краснымъ цвѣтомъ (ксилолъ, бромистый этиленъ, нафталинъ), такъ и въ случаѣ растворителей, въ которыхъ іодъ растворяется съ бурнымъ цвѣтомъ (уксусная к-та), числа, колеблющіеся около числа 254. А отсюда слѣдуетъ, что во всѣхъ этихъ растворителяхъ частица іода составлена изъ двухъ атомовъ ($J_2=254$).

Криоскопическій методъ, однако, не могъ дать матеріала для окончательнаго вывода, такъ какъ ко многимъ растворителямъ, между прочимъ, къ сѣроуглероду, въ которомъ іодъ растворяется съ типичнымъ фіолетовымъ цвѣтомъ, этотъ методъ не примѣнимъ.

Болѣе обширный и болѣе полный матеріалъ могъ дать эбуллиоскопическій методъ, хотя и здѣсь встрѣтилось затрудненіе, именно, въ значительной летучести іода при температурѣ кипѣнія растворителей. Во всѣхъ случаяхъ необходимо было опредѣлять содержаніе іода въ парахъ и дѣлать соответствующія поправки. Это не только очень усложняло самыя измѣренія, не только ограничивало примѣненіе метода лишь къ растворамъ въ наиболее летучихъ растворителяхъ, но и вносило нѣкоторое недовѣріе къ получаемымъ результатамъ, такъ какъ не было увѣренности, что поправка сдѣлана вполне точно, ибо законъ Рауля, и то въ приближенномъ видѣ, можно считать доказаннымъ лишь для случая растворовъ нелетучихъ тѣлъ въ летучихъ растворителяхъ.

Въ литературѣ находимъ рядъ опредѣленій молекулярнаго вѣса іода въ его растворахъ въ летучихъ растворителяхъ, при чемъ въ однихъ случаяхъ поправка на летучесть іода была сдѣлана, въ другихъ — нѣтъ. Именно.

Beckmann ¹⁾ по пониженію температуры кипѣнія растворовъ іода въ эфирѣ (цвѣтъ растворовъ бурый) нашелъ молекулярный вѣсъ іода 235—261. По пониженію температуры кипѣнія растворовъ іода въ сѣроуглеродѣ (цвѣтъ растворовъ фіолетовый) онъ же нашелъ молекулярный вѣсъ іода 263—272. Въ этихъ опредѣленіяхъ поправка на присутствіе въ парахъ іода не была сдѣлана.

Въ слѣдующей работѣ *Beckmann* уже совмѣстно съ *Stock'омъ* ²⁾ сдѣлалъ цѣлый рядъ тщательно проведенныхъ эбуллиоскопическихъ измѣреній надъ растворами іода въ различныхъ растворителяхъ. При вычисленіи молекулярнаго вѣса поправка на содержаніе въ парахъ іода сдѣлана. Результаты, полученные ими, сведены въ слѣдующей таблицѣ:

РАСТВОРИТЕЛИ.	Молекулярный вѣсъ іода по пониженію температуры кипѣнія раствора.	
	Поправка на летучесть іода не сдѣлана.	Поправка на летучесть іода сдѣлана.
Четыреххлористый углеродъ	370—382	233—241
Хлороформъ	325—316	237—238
Бензолъ	354—335	251—238
Этиловый спиртъ	342	241
Метиловый спиртъ	261	193
Метилаль	237	216
Ацетонъ	225	213

¹⁾ *Beckmann*, Zeitschr. phys. Chem. 5, 76. 1890.

²⁾ *Beckmann und Stock*, Zeitschr. phys. Chem. 17, 107. 1895.

Аналогичныя измѣренія были сдѣланы еще *Oddo et Sera* ¹⁾. Ими получены для іода слѣдующіе молекулярныя вѣса, причемъ поправка на летучесть іода ими была сдѣлана.

Растворители:	Молекулярный вѣсъ іода:
четыреххлористый углеродъ	382—394
сѣроуглеродъ	235—252
бензолъ	273—279
этиловый спиртъ	265—327

Loeb ²⁾ измѣрилъ упругость пара растворовъ іода въ сѣроуглеродѣ и эфирѣ и по пониженію упругости пара этихъ растворовъ получилъ слѣдующія числа для молекулярнаго вѣса іода: для растворовъ въ эфирѣ—числа 466—577, для растворовъ въ сѣроуглеродѣ—числа 264—326 ³⁾.

Михайленко и Цельтнеръ ⁴⁾ измѣрили упругость пара растворовъ іода въ эфирѣ, сѣроуглеродѣ и хлороформѣ. Измѣренія были проведены тщательно при температурахъ, близкихъ къ темп. 25°. При этой температурѣ упругость пара раствореннаго іода такъ мала, что не могла замѣтно вліять на наблюденную величину упругости пара раствора; при вычисленіи молекулярнаго вѣса по пониженію упругости пара растворовъ поправка не летучесть іода, поэтому, также не дѣлалась. Получены слѣдующія числа: для растворовъ въ сѣроуглеродѣ молекулярный вѣсъ іода найденъ 283—305; для растворовъ въ эфирѣ молекулярный вѣсъ іода найденъ 237—250; наконецъ, для растворовъ въ хлороформѣ молекулярный вѣсъ іода найденъ 468—465 ⁵⁾.

Nernst ⁶⁾ производилъ измѣренія молекулярнаго вѣса растворенныхъ въ эфирѣ тѣлъ по методу пониженія растворимости; для растворовъ іода въ эфирѣ по этому методу имъ получены числа 222—239—281, т. е. числа, соответствующія молекулѣ J_2 .

Сводя въ одно цѣлое результаты всѣхъ этихъ измѣреній молекулярнаго вѣса іода въ различныхъ растворителяхъ, необходимо придти къ заключенію, что вообще они не подтвердили того предположенія, что въ растворахъ, окрашенныхъ въ бурый цвѣтъ, молекулы іода сложены изъ четырехъ атомовъ (J_4), а въ растворахъ, окрашенныхъ въ фіолетовый цвѣтъ, молекулы іода составлены изъ двухъ атомовъ. А отсюда слѣдуетъ, что различная окраска растворовъ іода въ различныхъ растворителяхъ обусловливается, по всей вѣроятности, не различіемъ въ молекулярномъ состояніи іода въ этихъ растворахъ, а другими причинами.

Не смотря на эти результаты, тамысль, что различная окраска растворовъ іода обусловливается различной величиной молекулярнаго вѣса іода въ этихъ растворителяхъ, поддерживалась *Gautier* и *Charpy* и *Krüss'омъ* и *Thiele*.

Gautier et Charpy ⁷⁾ свое мнѣніе основывали на наблюденіи, что спектръ поглощенія растворовъ іода въ различныхъ растворителяхъ мѣняется *непрерывно*, образуя „une gamme continue de coloration, allant du violet au brun“.

¹⁾ *Oddo et Sera*, Gazz. chim. ital. **21**, 110. 1891.

²⁾ *Loeb*, Zeitschr. phys. Chem. **2**, 606. 1888.

³⁾ Точность, съ которой была измѣрена упругость пара растворовъ, однако, оставляетъ желать многого.

⁴⁾ Глава IV.

⁵⁾ Вычисленія молекулярнаго вѣса іода по пониженію упругости пара его растворовъ въ эфирѣ и сѣроуглеродѣ сведены въ таблицѣ LVI стр. 102.

⁶⁾ *Nernst*, Zeitschr. phys. Chem. **6**, 16.

⁷⁾ *Gautier et Charpy*, Compt. rend. **110**. 1890; **III**, 646 1890.

Кромѣ того, они слѣдали любопытное наблюденіе, что при взбалтываніи съ амальгамою свинца растворовъ іода въ различныхъ растворителяхъ, растворы, окрашенные въ бурый цвѣтъ, даютъ желтую PbJ_2 , а растворы, окрашенные въ фіолетовый цвѣтъ, даютъ зеленую массу Pb_2J_2 . Съ растворами промежуточнаго цвѣта получается смѣсь іодистыхъ соединений свинца, цвѣтъ которой непрерывно мѣняется отъ желтаго къ зеленому.

Krüss и *Thiele* ¹⁾, а затѣмъ одинъ *Thiele* ²⁾ изслѣдовали спектры поглощенія растворовъ іода въ различныхъ растворителяхъ. По ихъ мнѣнію эта различная окраска обуславливается образованіемъ въ растворѣ комплексовъ $(J_2)_n$, которые они наз. *физическими молекулярными агрегатами*. Обнаружить эти агрегаты методами криоскопіи и эбуллиоскопіи по ихъ мнѣнію нельзя, какъ нельзя этими методами обнаружить вообще такіе комплексы, молекулярные вѣса компонентовъ которыхъ близки другъ къ другу; напр., методами криоскопіи и эбуллиоскопіи не удастся обнаружить комплексовъ пикриновой к-ты съ углеводородами.

2) Мысль о томъ, что окраска растворовъ іода вызывается молекулярными соединеніями іода съ растворителями поддерживалась *Beckmann*'омъ и *Stock*'омъ и *Vaubel*'емъ.

Beckmann и *Stock* ³⁾ основывались на томъ, что ихъ криоскопическія и эбуллиоскопическія опредѣленія молекулярнаго вѣса іода въ растворахъ дали одинаково, какъ для растворовъ бурыхъ, такъ и для растворовъ фіолетовыхъ, числа, соотвѣтствующія молекулѣ J_2 .

Vaubel ⁴⁾ обращаетъ вниманіе на то, что растворители, въ которыхъ іодъ растворяется съ бурымъ цвѣтомъ, содержатъ въ своей молекулѣ или кислородъ или азотъ, т. е. элементы, способные мѣнять свою атомность на высшую. Въ первомъ случаѣ получаются оксоніевыя соединенія, во второмъ случаѣ—соединенія, содержащія пентавалентный азотъ. Эти свои заключенія *Vaubel* обосновываетъ на данныхъ наблюденія спектровъ растворовъ іода.

Итакъ, вопросъ о состояніи іода въ растворахъ остается пока открытымъ. Осмотическіе методы опредѣленія молекулярнаго вѣса растворенныхъ тѣлъ не подтвердили существованія молекулъ J_4 ; но въ то же время и не дано убѣдительныхъ доказательствъ того, что въ этихъ растворахъ содержатся молекулярныя соединенія іода съ растворителемъ, а также не опредѣленъ и ихъ составъ.

Молекулярный вѣсъ іода въ растворахъ по парціальной плотности растворителя раствора.

Въ теченіи своихъ работъ по соотношенію между парціальной плотностію растворителя въ растворѣ и осмотическимъ давленіемъ мной, между прочимъ, была измѣрена и плотность растворовъ іода въ различныхъ органическихъ растворителяхъ (Глава III). Кромѣ того, была измѣрена упругость пара растворовъ іода въ эфирѣ и сѣроуглеродѣ (Глава IV). Этими данными мы воспользовались для вычисленія молекулярныхъ вѣсовъ іода по формулѣ (62 bis). Эти вычисленія сведены въ таблицахъ XXXVIII—XLVI. Кромѣ того, сравненіемъ величинъ $\frac{s_1}{s_0}$ и $\frac{p_1}{p_0}$ для растворовъ іода въ эфирѣ былъ вычисленъ комплексъ іода съ растворителемъ, содержащійся въ этихъ растворахъ (таблица XI). Теперь, въ таблицѣ LVIII сведемъ полученные результаты и сравнимъ ихъ съ результатами, полученными другими авторами и другими методами.

¹⁾ *Krüss und Thiele*, Zeitschr. für anorg. chem. 7, 52. 1894.

²⁾ *Thiele*, Zeitschr. phys. Chem. 16, 177. 1895.

³⁾ *Beckmann und Stock*, Zeitschr. phys. Chem. 17, 107. 1895.

⁴⁾ *Vaubel*, Journ. für. pract. Chem. 63, 381.

ТАБЛИЦА LVIII.

Молекулярные веса іода въ растворахъ въ органическихъ растворителяхъ.

РАСТВОРИТЕЛИ	М по пониже- нію темп. замерз	М по повыже- нію темп. кипѣнія; неиспр.	М по пониже- нію темп. кипѣнія; испр.	М по пониже- нію упру- го- сти пара	М по пониже- нію парці- альной плот- ности рас- творителя.
сѣроуглеродъ	---	—	235—252	283—305	243—252
хлороформъ	---	325—316	237—231	468—465	343—315
четыреххлористый углеродъ	---	370—382	233—241 (Beckm.) 382—394 (Oddo)	—	430—229
бромистый этиленъ	225—257 (Beckm.) 330—345 (Gautier)	—	—	—	346—349
бензолъ	---	354—335	251—238 (Beckm.) 273—279 (Oddo)	—	358—364
нитробензолъ	---	—	—	—	343—364
анилинъ	---	—	—	—	640—590
эфиръ	---	235—261	—	237—250	499—567
укусная к-та	249—264 (Beckm.) 330—345 (Gautier.)	—	—	—	350—343

Итакъ, въ растворахъ зѣ сѣроуглеродѣ (цвѣтъ растворовъ типичный фіолетовый) для молекулярнаго вѣса іода всѣ примѣненные методы согласно даютъ числа, соотвѣтствующія молекулѣ J_2 .

Для молекулярнаго вѣса іода, раствореннаго въ эфирѣ (растворъ окрашенъ въ типичный бурый цвѣтъ), методъ тонометрическій даетъ числа, соотвѣтствующія молекулѣ J_2 ; методъ же денсиметрическій даетъ числа, соотвѣтствующія молекулѣ J_4 . Сравненіе же величинъ относительной парціальной плотности растворителя въ жидкой и парообразной фазахъ позволяетъ вычислить, что въ этихъ растворахъ молекула растворителя связана въ комплексъ съ J_4 (Табл. XI).

Для растворовъ іода въ анилинѣ денсиметрическій методъ также даетъ величины, соотвѣтствующіе J_4 . Но здѣсь прямой опытъ подтвердилъ (Глава III), что анилинъ вступаетъ во взаимодействіе съ іодомъ (нѣтъ сомнѣнія, сначала образуется комплексъ, который затѣмъ распадается съ образованіемъ HJ).

Для растворовъ іода въ четыреххлористомъ углеродѣ денсиметрическій методъ далъ числа непрежывно спускающіяся отъ 430 до 229, по мѣрѣ того, какъ концентрація растетъ отъ 0,22% до 2,72%. Нѣтъ сомнѣнія, что и это явленіе связано съ образованіемъ комплексовъ между іодомъ и CCl_4 .

Для растворовъ въ другихъ, приведенныхъ въ таблицѣ растворителяхъ (цвѣтъ раствора красный различныхъ оттѣнковъ), для молекулярнаго вѣса іода денсиметрическій методъ далъ числа, соотвѣтствующіе молекулѣ J_3 или смѣси молекулъ J_2 и J_4 .

Глава III.

Опыты опредѣленія удѣльнаго вѣса растворовъ.

Опредѣленія удѣльнаго вѣса растворовъ были предприняты съ цѣлью получить новый опытный матеріалъ для изученія соотношенія между плотностью растворовъ и упругостью ихъ пара ¹⁾).

Изъ существующихъ методовъ опредѣленія плотностей жидкихъ тѣлъ былъ выбранъ методъ пикнометрической, какъ методъ очень точный и наиболѣе доступный въ тѣхъ условіяхъ, въ которыхъ мнѣ приходилось работать. За образецъ я избралъ работу Менделѣева „Разсужденіе о соединеніи спирта съ водой“ 1865. Такъ какъ парціальныя плотности растворителя съ измѣненіемъ концентраціи раствора мѣняются вообще очень мало и такъ какъ желательно было изслѣдовать растворы также и слабые и, притомъ, въ растворителяхъ часто летучихъ, то къ возможно точному опредѣленію удѣльныхъ вѣсовъ были приложены особыя старанія.

Степень точности отдѣльнаго пикнометрическаго опредѣленія зависитъ:

- 1) отъ бѣльшихъ или меньшихъ удобствъ выбранной формы пикнометра;
- 2) отъ совершенства наполненія пикнометра (не должно оставаться прилипшихъ къ стеклу пузырьковъ) и отъ степени точности, съ которой установленъ объемъ;
- 3) отъ степени точности, съ которой измѣрена температура;
- 4) отъ степени точности взвѣшиванія;
- 5) отъ степени точности опредѣленія постоянныхъ пикнометра;
- 6) отъ степени точности формулы, по которой производятъ вычисленіе уд. вѣса (вводятъ поправки, или пренебрегаютъ ими);
- 7) наконецъ, такъ какъ найденныя плотности или уд. вѣса относятся къ опредѣленному веществу или раствору, то вѣрность чиселъ зависитъ еще отъ того, насколько хорошо очищено вещество и насколько точно данъ составъ раствора.

Описаніе пикнометра. Всѣ наиболѣе употребительныя формы пикнометровъ были мной испробованы и наиболѣе подходящимъ оказался пикнометръ, предложенный Д. И. Менделѣевымъ.

Пикнометръ Менделѣева въ той формѣ, какъ онъ описанъ въ выше цитированной работѣ, состоитъ изъ яйцевиднаго стекляннаго сосуда съ впаяннымъ внутрь термометромъ и съ двумя боковыми капиллярными тру-

¹⁾ Главы I и II.

бочками, служащими для наполненія пикнометра. Эти капиллярныя трубочки градуированы и закрываются пришлифованными стеклянными пробочками. Когда пикнометръ наполненъ жидкостью и установилась температура, то измѣряютъ уровень жидкости въ обоихъ капиллярныхъ трубочкахъ и, такъ какъ на трубочкахъ нанесены дѣленія и емкость этихъ дѣленій напередъ опредѣлена, то есть всѣ данныя точно опредѣлить объемъ жидкости въ пикнометрѣ.

Пикнометръ Менделѣва обладаетъ слѣдующими удобствами: 1) его легко наполнять и промывать, 2) жидкость въ немъ не испаряется, такъ какъ закрыта пробками, 3) въ немъ есть запасное пространство на случай расширенія раствора.

Послѣднiя два обстоятельства особенно важны при работѣ съ летучими органическими растворителями. Именно, во время операціи вытиранія пикнометра жидкость, наполняющая пикнометръ, нагреваясь отъ теплоты рукъ, быстро расширяется, и, если при этомъ успѣваетъ смочить пробочки, закрывающія пикнометръ (а это случается часто), то нѣтъ возможности наполненный пикнометръ взвѣсить, такъ какъ около пробки происходитъ сильное испареніе жидкости. По этой причинѣ пикнометры обычной формы, напр., Шпренгеля и Оствальда, оказались совершенно непригодны для опредѣленія уд. вѣса такихъ летучихъ жидкостей, какъ эфиръ, бензолъ и др.

При работѣ съ пикнометромъ Менделѣва оказалось, однако, что операціи градуированія обѣихъ капиллярныхъ трубочекъ и измѣренія уровней жидкости въ нихъ довольно кропотливы; кромѣ того, стѣнки трубочекъ выше уровня жидкости *покрываются растворомъ*, объемъ и концентрація котораго неизвѣстны и не могутъ быть опредѣлены;—вытереть же трубочки не было возможности.

Поэтому, я предпочелъ устанавливать всегда одинъ и *тотъ же уровень* въ одной трубочкѣ, именно, лѣвой; правую же трубочку я наполнялъ цѣликомъ растворомъ и закрывалъ ее быстро пробочкой такъ, чтобы не осталось пузырьковъ воздуха. Для того, чтобы избѣжать испаренія около пробки я пробку защищалъ еще *хорошо пришлифованнымъ стекляннымъ колпачкомъ*, какъ это показано на рисункѣ (12). Опыты показали, что въ этомъ случаѣ, *если только шлифъ колпачка какимъ либо образомъ не смоченъ, испаренія*, даже въ случаѣ такихъ летучихъ жидкостей, какъ эфиръ и бензолъ, *не происходитъ*. Конечно, необходимо, чтобы пробочка и колпачекъ были хорошо пришлифованы.

Можетъ возникнуть опасеніе, что при запираніи пробочки она не всегда входитъ въ одно и то же мѣсто, такъ что объемъ пикнометра, при разныхъ положеніяхъ пробочки, не одинъ и тотъ же. Опыты, однако, показали, что бояться этого нѣтъ основанія. Дѣйствительно, пробочка слишкомъ мала (діам. около $1\frac{1}{2}$ mm.) и, если она хорошо пришлифована, то небольшія разницы въ ея положеніи не отражаются замѣтно на объемѣ пикнометра.

Хотя вторая трубочка была градуирована, тѣмъ не менѣе уровень въ этой трубочкѣ по соображеніямъ, высказаннымъ выше, доводился всегда до опредѣленной мѣтки. Мѣтка находилась близко отъ расширенія капиллярной трубочки и потому всегда была возможность при помощи жгутика изъ пропускной бумаги установить точно уровень и осушить стѣнки выше уровня.

Пикнометры, по особому заказу, выполненному фирмой „Dr. H. Geisler nachf. Franz Müller въ Боннѣ, были сдѣланы изъ iенскаго, мало гигроскопическаго стекла. Стеклянные пробочки и колпачекъ были такъ

тщательно пришлифованы, какъ этого только можно было желать. Шкалы термометровъ, впаянныхъ въ пикнометры, были раздѣлены на $\frac{1}{10}$ доли градуса. Работа опредѣленія уд. вѣса пикнометромъ производилась слѣдующимъ образомъ.

Наполненіе пикнометра. Сначала пикнометръ тщательно промывался спиртомъ, эфиромъ и высушивался.

Высушиваніе производилось продуваніемъ чрезъ пикнометръ, съ помощью мѣха или дутья, струи хорошо осушеннаго хлористымъ кальціемъ воздуха.

Затѣмъ, пикнометръ наполнялся растворомъ.

Наполненіе производилось или всасываніемъ въ пикнометръ раствора или, въ случаяхъ летучихъ жидкостей, *вдвливаніемъ* раствора въ пикнометръ. Последняя манипуляція производилась такъ: сосудъ, содержащій растворъ, закрывался пробкой съ двумя отверстиями; черезъ одно отверстие проходила трубка, соединяющаяся шлифомъ съ одной изъ боковыхъ трубочекъ (правой) пикнометра (она была погружена въ растворъ и доходила до дна сосуда), черезъ другое отверстие проходила согнутая подъ прямымъ угломъ трубочка, оканчивающаяся надъ растворомъ и соединенная съ мѣхомъ или дутьемъ. При небольшомъ избыткѣ давления въ сосудѣ съ растворомъ, растворъ безъ потери испареніемъ медленно и равномерно переливался въ пикнометръ.

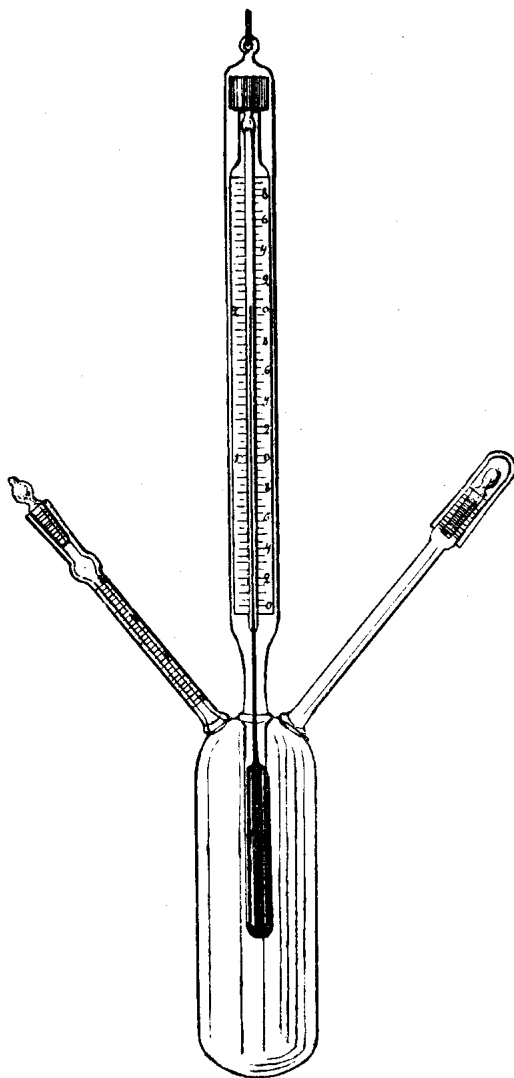


Рис. 12.

Съ помощью сушилокъ, наполненныхъ крѣпкой сѣрной кислотой и твердымъ ѣдкимъ кали, изслѣдуемый растворъ былъ хорошо огражденъ отъ всасывающаго или дующаго приспособленій.

Операція наполненія пикнометра, не смотря на всю ея видимую простоту, требуетъ, однако, нѣкотораго навыка.

Наполненный пикнометръ закрывался пробочками и помѣщался въ термостатъ. Когда температура устанавливалась (о чемъ составлялось сужденіе по термометру *пикнометра*), лѣвая трубочка открывалась и уровень жидкости въ ней доводился до разъ навсегда намѣченной черты. Это дѣлалось при помощи жгутика изъ папиросной или пропускной бумаги; такимъ же жгутикомъ стѣнки трубочки выше мѣтки тщательно осушивались отъ раствора,

которымъ они были раньше смочены. Какъ только уровень жидкости въ боковой трубчкѣ доведенъ до мѣтки и стѣнки ея хорошо осушены, трубочка опять закрывалась пробкой (на этотъ разъ возможно плотно), пикнометръ вынимался изъ термостата, обливался снаружи спиртомъ и эфиромъ, тщательно вытирался сначала пропускной бумагой, затѣмъ замшей и, по охлажденіи до температуры вѣсовъ, взвѣшивался.

При вытираніи пикнометра обращалось особое вниманіе на то, чтобы наполняющая пикнометръ жидкость, вслѣдствіе теплоты рукъ не расширилась бы настолько, чтобы смочить пробочку, закрывающую лѣвую капиллярную трубочку пикнометра. Обливаніе пикнометра эфиромъ имѣетъ цѣлю не только вымыть пикнометръ снаружи, но и понизить его температуру настолько, чтобы дальнѣйшее нагреваніе пикнометра отъ рукъ не могло быть опаснымъ.

Операція обмыванія пикнометра снаружи и его обсушиваніе очень важны, такъ какъ отъ успѣшности этой операціи зависитъ успѣхъ слѣдующаго непосредственно взвѣшиванія.

Измѣреніе температуры раствора. Температура раствора отсчитывалась по термометру пикнометра. Термометръ пикнометра былъ раздѣленъ на десятыя доли градуса; но при помощи лупы легко было отсчитывать сотыя доли градуса.

Термометры пикнометровъ были сравнены съ нормальнымъ термометромъ.

Для этой цѣли пикнометры помещались въ ванну опредѣленной температуры и быстро наполнялись водой ванны. Черезъ нѣкоторое время отсчитывалась температура пикнометра и температура ванны по нормальному пикнометру. При такомъ способѣ сравненія числа отдѣльныхъ наблюдений хорошо согласуются между собой. Измѣреніе температуры приводилось съ точностью $\pm 0,05^{\circ}$.

Термостатъ, которымъ я пользовался, былъ термостатъ типа Оствальда съ очень чувствительнымъ регуляторомъ температуры (виллообразная стеклянная трубка, наполненная керосиномъ) съ мѣшалкой въ видѣ мельницы, приводимой въ движеніе газовой горѣлкой. Термостатъ былъ хорошо окутанъ войлокомъ, кромѣ того, заключенъ еще въ желѣзную муфту. Температура комнаты, въ которой производились опредѣленія, подгонялась такъ, чтобы она не очень разнилась отъ той температуры, для которой дѣлались опредѣленія.

Такъ, всѣ опредѣленія уд. вѣса растворовъ при 15° были сдѣланы въ комнатѣ, температура которой держалась въ предѣлахъ 13° — 14° . Опредѣленія плотности растворовъ при 25° были произведены въ комнатѣ, температура которой зимой колебалась въ предѣлахъ 18° — 20° , а лѣтомъ 22° — 24° .

При такихъ условіяхъ оказалось возможнымъ въ термостатѣ поддерживать температуру постоянной въ предѣлахъ $\pm 0,02^{\circ}$ — $0,05^{\circ}$.

Пикнометръ погружался въ воду термостата возможно глубже, такъ что вся главная яйцевидная часть пикнометра была въ водѣ. Наружу высовывались, однако, капиллярныя трубочки приблизительно на 10 mm. Такъ какъ обѣ эти трубочки, одна цѣликомъ, другая частью, были наполнены растворомъ, который имѣлъ температуру не ванны, а окружающаго ванну воздуха, то въ опредѣленіи уд. вѣса дѣлалась ошибка. Она оказалась ничтожной и её можно было оставить безъ вниманія.

Взвѣшиваніе. Всѣ взвѣшиванія производились на короткоплечихъ вѣсахъ Сарторіуса (лучшая модель), съ максимальной нагрузкой въ 200 граммъ.

Вѣсы были установлены такъ, что показывали чувствительность въ среднемъ 2,5, т. е. при перегрузкѣ въ 1 *mg.* отклоненіе отъ положенія равновѣсія равнялось 2,5 дѣленій шкалы.

Отношеніе плечъ коромысла, вычисленное изъ обширнаго матеріала двойныхъ взвѣшиваній (при провѣркѣ разновѣсокъ и постоянныхъ пикнометровъ) по формулѣ:

$$\frac{R}{L} = 1 + \frac{l-r}{2p}, \quad (63)$$

гдѣ R длина праваго коромысла, L —длина лѣваго, l —добавочный вѣсъ для груза p на лѣвой чашкѣ вѣсовъ, r —добавочный вѣсъ для того же груза на правой чашкѣ вѣсовъ ¹⁾, оказалось равнымъ:

$$\frac{R}{L} = 1 - 0,0000002.$$

При вычисленіи уд. вѣсовъ поправка на длину плечъ коромысла не дѣлалась.

Температура окружающаго вѣсы воздуха измѣрялась термометромъ, помѣщеннымъ въ шкафъ вѣсовъ. Степень влажности контролировалась гигрометромъ, помѣщеннымъ тоже въ шкафъ вѣсовъ.

Всѣ взвѣшиванія производились по методу колебаній; обыкновенно, вправо наблюдалось три колебанія, влѣво—два; чувствительность вѣсовъ опредѣлялась для каждаго отдѣльнаго взвѣшиванія; нулевая точка процѣрялась для каждой серіи взвѣшиваній.

Чтобы избѣжать ошибки вслѣдствіе невѣрности разновѣсокъ, былъ спеціально заказанъ наборъ латунныхъ платинированныхъ разновѣсокъ извѣстной вѣнской фирмѣ Францъ Рупрехтъ (Franz Rueprecht). На разновѣскахъ одноименныхъ (1 граммъ и 1 сантиграммъ) были сдѣланы мѣтки, чтобы можно было отличать отдѣльныя разновѣски другъ отъ друга.

Разновѣски были тщательно сравнены другъ съ другомъ, путемъ двойного взвѣшиванія, при чемъ сумма разновѣсокъ была принята равной 100 граммамъ.

Чтобы можно было составить сужденіе о степени точности продажныхъ разновѣсокъ, я привожу здѣсь таблицу найденныхъ поправокъ.

$$100 \text{ gr.} = 100 - 0,00055 \text{ gr.}$$

$$50 \text{ „} = 50 - 0,00018 \text{ „}$$

$$20 \text{ „} = 20 - 0,00022 \text{ „}$$

$$10 \text{ „} = 10 - 0,00003 \text{ „}$$

$$10 \text{ *} \text{ „} = 10 + 0,00001 \text{ „}$$

$$5 \text{ „} = 5 - 0,00042 \text{ „}$$

¹⁾ *Кольрауизъ.* Руководство къ практикѣ физическихъ измѣреній.

$$2 \text{ gr.} = 2 - 0,00005 \text{ gr.}$$

$$1 \text{ „} = 1 + 0,00004 \text{ „}$$

$$1 * = 1 - 0,00005 \text{ „}$$

$$1 ** = 1 - 0,00001 \text{ „}$$

Для платиновых разновѣсокъ (долей грамма) поправка лежала въ предѣлахъ чувствительности вѣсовъ.

Всѣ взвѣшиванія исправлялись на потерю вѣса въ воздухѣ по слѣдующей формулѣ:

$$M_1 = P_1 - \lambda \left(\frac{P_1}{8,4} - V_1 \right) \quad (64)$$

Въ этой формулѣ обозначаютъ:

M_1 — истинный вѣсъ взвѣшиваемаго тѣла (вѣсъ въ пустотѣ);

P_1 — вѣсъ тѣла, найденный непосредственнымъ взвѣшиваніемъ въ воздухѣ;

V_1 — объемъ взвѣшиваемаго тѣла;

λ — плотность воздуха (по отношенію къ водѣ при 4°) въ шкапѣ вѣсовъ во время операціи взвѣшиванія;

8,4 — плотность латунныхъ разновѣсокъ.

Потеря вѣса платиновыми разновѣсками въ воздухѣ (долями грамма) не принималась во вниманіе.

Итакъ, чтобы сдѣлать поправку на потерю вѣса въ воздухѣ, необходимо знать V_1 — объемъ взвѣшиваемаго тѣла и λ — плотность воздуха во время взвѣшиванія.

V_1 — объемъ пикнометра былъ — опредѣленъ для каждаго пикнометра отдѣльнымъ опытомъ. Способы опредѣленія и соотвѣтствующія вычисленія будутъ приведены ниже.

λ высчитывалась по формулѣ:

$$\lambda = \frac{0,001295}{1 + 0,004 t^0} \times \frac{b}{760} \quad (65)$$

гдѣ: 0,001295 — вѣсъ одного кубич. см. воздуха при нормальныхъ условіяхъ давленія и температуры;

b — барометрическое давленіе въ моментъ взвѣшиванія;

t^0 — температура въ моментъ взвѣшиванія ¹⁾).

Формула эта выведена въ томъ предположеніи, что воздухъ наполовину насыщенъ водяными парами. На самомъ дѣлѣ этого нѣтъ и, конечно, при такомъ способѣ вычисленія величины λ допускается ошибка. Ошибкой этой, однако, оказалось возможнымъ пренебречь. Именно, въ шкапѣ вѣсовъ не было осушителей; поэтому, влажность воздуха въ шкапѣ вѣсовъ колебалась въ близкихъ предѣлахъ около числа 50%. Нѣсколько контрольныхъ опытовъ вычисленія λ , на основаніи данныхъ точнаго измѣренія влажности въ шкапѣ вѣсовъ,

¹⁾ *Кольраушъ*. Руководство къ практикѣ физическихъ измѣреній.

показали, дѣйствительно, что въ общемъ ошибка не велика и замѣтнымъ образомъ не отражается на конечномъ результатѣ.

Такъ какъ было затруднительно каждый разъ вычислять величину λ , то я составилъ разъ навсегда таблицу. Въ виду того, что ни въ одной изъ извѣстныхъ мнѣ справочныхъ книгъ я не нашелъ таблицы, дающей величины λ (вычисленной по формулѣ 65) для разныхъ значеній температуры и давленія, то я привожу свою таблицу, въ предположеніи, что кому-либо она сбережетъ время.

ТАБЛИЦА LIX.

Величины λ (плотности воздуха, на половину насыщеннаго парами воды, по отношенію къ водѣ при 4°) для различныхъ значеній t^0 и давленія b , вы-

$$\text{численные по формулѣ: } \lambda = \frac{0,001295}{1 + 0,004t^0} \times \frac{b}{760}.$$

t^0	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	t^0
b mm.	λ												b mm.
732	0,001181	1176	1172	1168	1163	1159	1155	1152	1146	1142	1138	1134	732
734	1185	1180	1175	1171	1166	1162	1158	1154	1149	1145	1141	1137	734
736	1188	1183	1179	1174	1170	1165	1161	1157	1153	1148	1144	1140	736
738	1191	1186	1182	1178	1173	1168	1164	1160	1156	1151	1147	1143	738
740	1194	1190	1185	1180	1176	1172	1167	1163	1159	1155	1151	1146	740
742	1198	1193	1188	1183	1179	1175	1171	1166	1162	1158	1154	1149	742
744	1201	1196	1191	1187	1182	1178	1174	1170	1165	1161	1157	1152	744
746	1204	1199	1195	1190	1186	1181	1177	1173	1168	1164	1160	1155	746
748	1207	1203	1198	1193	1189	1185	1180	1176	1172	1167	1163	1159	748
750	1210	1206	1201	1197	1192	1188	1183	1179	1175	1170	1166	1162	750
752	1214	1209	1204	1200	1195	1191	1187	1182	1178	1173	1169	1165	752
754	1217	1212	1207	1203	1198	1194	1190	1185	1181	1176	1172	1168	754
756	1220	1215	1211	1206	1202	1197	1193	1188	1184	1180	1175	1171	756
758	1223	1218	1214	1209	1205	1201	1196	1192	1187	1183	1178	1174	758
760	1226	1222	1217	1213	1208	1204	1199	1195	1190	1186	1181	1177	760

Число, полученное при взвѣшиваніи, зависитъ не только отъ равноплечности и чувствительности вѣсовъ, отъ вѣрности разновѣсокъ и точности поправокъ, но и отъ того случайнаго состоянія, въ которомъ находится взвѣшиваемый предметъ.

Подъ случайнымъ состояніемъ я подразумѣваю здѣсь слѣдующее явленіе.

Извѣстно, что при взвѣшиваніи стеклянныхъ сосудовъ получаютъ различные результаты, смотря по тому, произведено ли взвѣшиваніе непосредственно послѣ вытиранія сосуда сухой тряпочкой, или послѣ того, какъ предметъ оставался нѣкоторое время стоять. При большой поверхности взвѣшиваемыхъ предметовъ эти разницы достигаютъ часто очень замѣтныхъ величинъ.

Явленіе это обыкновенно объясняютъ тѣмъ, что на поверхности взвѣшиваемыхъ предметовъ конденсируется слой газовъ воздуха и паровъ воды, слой, который удаляется лишь съ большимъ трудомъ въ пустотѣ при нагрѣваніи. Величина этого слоя зависитъ отъ свойствъ стекла, отъ давленія и влажности атмосферы, наконецъ, отъ того, какъ скоро взвѣшивается предметъ послѣ вытиранія его.

Такъ какъ всѣ взвѣшиванія невозможно производить при одинаковыхъ условіяхъ, то нужно было бы или устранить эту конденсацію или ввести поправку, или, по крайней мѣрѣ, опредѣлить размѣры ошибки.

Оствальдъ думаетъ устранить вліяніе конденсаціи тѣмъ, что всѣ взвѣшиванія предлагаетъ производить при maximum'ѣ конденсированнаго слоя. Для этого онъ рекомендуетъ стеклянный сосудъ передъ взвѣшиваніемъ вытирать влажной тряпочкой.

Попытка примѣнить это предложеніе на практикѣ, однако, не дала мнѣ удовлетворительныхъ результатовъ. И такъ какъ при вытираніи влажной тряпочкой всегда оставалось сомнѣніе, не слишкомъ ли много сосуду сообщено влажности, то я отказался отъ этого способа и остановился на слѣдующемъ способѣ подготовленія пикнометровъ къ взвѣшиванію.

Мои пикнометры, ёмкостью въ среднемъ около 25 к. см., были приготовлены изъ такъ наз. іенскаго, не гигроскопическаго стекла. Предъ каждымъ взвѣшиваніемъ пикнометръ снаружи обмывался тщательно спиртомъ и эфиромъ, и вытирался сначала пропускной бумагой, а затѣмъ окончательно мягкой лайкой или замшей. Въ шкафѣ вѣсовъ пикнометръ оставался лишь столько времени, сколько нужно было, чтобы принять температуру окружающаго воздуха, затѣмъ взвѣшивался.

Оставалось путемъ опыта опредѣлить, насколько сходные результаты получаютъ при взвѣшиваніи такимъ образомъ подготовленныхъ пикнометровъ.

Въ слѣдующей таблицѣ приведены числа 12 взвѣшиваній пустого рабочаго пикнометра № 4, произведенныхъ на протяженіи 3-хъ лѣтъ, при разныхъ условіяхъ давленія и температуры. Полная ёмкость этого пикнометра была равна 34,176 к. см., внутренняя ёмкость была равна 20,3079 к. см. Такъ какъ пикнометръ взвѣшивался пустымъ, то конденсація могла происходить на наружныхъ и внутреннихъ стѣнкахъ пикнометра. Всѣ взвѣшиванія произведены на однихъ и тѣхъ же вѣсахъ, одними и тѣми же разновѣсками. Температура во время взвѣшиванія колебалась въ предѣлахъ 15°—24°, давленіе—въ предѣлахъ 736—753 mm.

Истинный вѣсъ (вѣсъ въ пустотѣ) вычислялся по формулѣ (64).

ТАБЛИЦА LX.

	Темп.	Вар.	Вѣсъ въ воздухѣ.	Вѣсъ въ пустотѣ.	
			гр.	гр.	
1) 18 Декабря 1899 г.	15°	749 mm.	24,89450	24,90723	
2) 30 " "	15°	753 "	24,89418	24,90699	
3) 10 Января 1900 г.	18°	751 "	24,89473	24,90736	
4) 20 Мая 1900 г.	22°	747 "	24,89497	24,90737	} среднее 24,90706
5) 28 " "	24°	745 "	24,89474	24,90701	
6) 29 " "	22°	744 "	24,89460	24,90695	
7) 14 Юня 1900 г.	19°	734 "	24,89454	24,90684	
8) 3 Февраля 1902 г.	14°	759 "	24,89400	24,90670	
9) 24 Марта 1902 г.	17°	745 "	24,89452	24,90725	
10) 3 Ноября 1902 г.	15°	751 "	24,89422	24,90715	
11) 11 Марта 1903 г.	18°	749 "	24,89409	24,90683	

Изъ приведенныхъ данныхъ по способу наименьшихъ квадратовъ находимъ, что вѣроятная погрѣшность отдѣльнаго взвѣшиванія равна $\pm 0,00015$. Вѣроятная погрѣшность средняго вывода равна $\pm 0,000046$.

Эту точность взвѣшиваній я счелъ достаточной для изслѣдованій этого рода.

Вычисленіе удѣльнаго вѣса изъ данныхъ опыта. Плотностью называется отношеніе

$$\frac{M}{V},$$

гдѣ M есть масса изслѣдуемаго тѣла, V —его объемъ.

Величина M , т. е. масса раствора въ объемѣ пикнометра находится изъ равенства

$$M = M_2 - M_1,$$

гдѣ M_1 —истинный вѣсъ ненаполненнаго пикнометра, M_2 —истинный вѣсъ наполненнаго до черты пикнометра.

Величина V (объемъ изслѣдуемаго тѣла) равна ёмкости пикнометра до черты при температурѣ опредѣленія уд. вѣса.

Величина M_1 —истинный вѣсъ (вѣсъ въ пустотѣ) ненаполненнаго пикнометра—вычислялся изъ данныхъ взвѣшиванія въ воздухѣ ненаполненнаго пикнометра по формулѣ:

$$M_1 = P_1 + \left(V_0 - V_1 - V_2 - \frac{P}{8,4} \right) \lambda \quad (66)$$

Величина M_2 —истинный вѣсъ (вѣсъ въ пустотѣ) наполненнаго до черты пикнометра вычислялся изъ данныхъ взвѣшиванія въ воздухѣ наполненнаго до черты пикнометра по формулѣ:

$$M_2 = P_2 + \left(V_0 - V_2 - \frac{P_2}{8,4} \right) \lambda \quad (67)$$

Отсюда плотность:

$$S = \frac{P_2 + \left(V_0 - V_2 - \frac{P_2}{8,4} \right) \lambda - M_1}{V_1} \quad (68)$$

Въ этихъ формулахъ обозначаютъ:

P_1 —вѣсъ ненаполненнаго пикнометра въ воздухѣ;

P_2 —вѣсъ наполненнаго до черты пикнометра въ воздухѣ;

V_0 —полная воздухоизмѣщаемость пикнометра;

V_1 —ёмкость пикнометра до черты;

V_2 —ёмкость трубочки пикнометра отъ черты до пробочки;

λ —плотность воздуха во время операціи взвѣшиванія;

8,4—уд. вѣсъ латунныхъ разновѣсокъ.

Величины M_1 , V_0 , V_1 и V_2 для каждаго даннаго пикнометра суть величины *постоянныя*. Для каждаго рабочаго пикнометра они опредѣлялись всегда изъ ряда (никогда меньше трехъ) наблюдений.

Опредѣленіе постоянныхъ пикнометровъ. Въ своихъ работахъ измѣренія удѣльнаго вѣса растворовъ я пользовался 4-мя пикнометрами описаннаго образца. Одинъ изъ нихъ имѣлъ ёмкость около 10 к. см.; ёмкость трехъ другихъ колебалась въ предѣлахъ 20—30 к. см.

Мои первыя измѣренія удѣльнаго вѣса были произведены съ помощью пикнометра въ 10 к. см. Въ виду сравнительно небольшихъ размѣровъ пикнометра я счелъ возможнымъ при вычисленіи уд. вѣса изъ данныхъ, полученныхъ при работѣ съ этимъ пикнометромъ, пользоваться упрощенной формулой (Кольраушъ), именно:

$$S_{\frac{t_0}{40}} = \frac{P_2'}{P_0'} (D_r - 0,0012) + 0,0012 \quad (69)$$

гдѣ

P_2' —вѣсъ раствора въ объемѣ пикнометра, найденный по разности двухъ взвѣшиваній въ воздухѣ;

P'_0 —вѣсъ воды въ объемѣ пикнометра при темп. опредѣленія уд. вѣса, найденный по разности двухъ взвѣшиваній въ воздухѣ;

D_w — плотность воды при темп. опредѣленія уд. вѣса;

0,0012—средняя плотность (по отношенію къ водѣ) воздуха.

Всѣ послѣдующія опредѣленія уд. вѣса (значительно бѣльшая часть) были произведены съ тремя другими пикнометрами. При вычисленіи уд. вѣса изъ данныхъ, полученныхъ съ этими пикнометрами, я пользовался уже вышеприведенной точной формулой (68) и для всѣхъ этихъ пикнометровъ были возможно тщательно опредѣлены постоянныя: *вѣсъ пустого пикнометра въ пустотѣ* (M_1), *воздухоизмѣщаемость пикнометра* (V_0), *ѣмкость пикнометра до черты* (V_1), *ѣмкость отъ черты до пробочки* (V_2).

1) *Опредѣленіе воздухоизмѣщаемости пикнометра* (V_0). Воздухоизмѣщаемостью пикнометра названъ объемъ воздуха, вытѣсняемый пикнометромъ, когда одна боковая трубочка пикнометра закрыта пробочкой съ колпачкомъ, другая—пробочкой.

Воздухоизмѣщаемость пикнометра опредѣлялась такъ.

Въ пикнометръ наливалось воды столько, чтобы онъ тонулъ въ водѣ; затѣмъ трубочки пикнометра закрывались пробочками и пикнометръ взвѣшивался сначала въ воздухѣ, а затѣмъ на гидростатическихъ вѣсахъ въ водѣ.

Пусть

вѣсъ пикнометра въ воздухѣ найденъ P_1 ;

вѣсъ пикнометра въ водѣ найденъ P_2 ;

плотность воздуха во время взвѣшиванія въ воздухѣ была λ ;

плотность воды во время взвѣшиванія въ водѣ была d ;

Тогда воздухоизмѣщаемость пикнометра (V_0) опредѣлится изъ слѣдующаго выраженія:

$$V_0 = \frac{P_1 - P_2 - \frac{P_1 - P_2}{8,4} \lambda}{d - \lambda} \dots \dots \dots (70)$$

2) *Опредѣленіе ѣмкости пикнометра до черты* (V_1). Опредѣленіе ѣмкости пикнометра до черты, ввиду особой важности этой постоянной, производилось особенно тщательно при соблюденіи всѣхъ возможныхъ предосторожностей. Для этой цѣли пикнометръ наполнялся водой, вносился въ термостатъ и, когда устанавливалась точно та температура, при которой производилось опредѣленіе уд. вѣса, устанавливался уровень на чертѣ. Затѣмъ пикнометръ взвѣшивался.

Вода для наполненія пикнометра приготовлялась изъ обыкновенной дистиллированной — перегонкой послѣдней съ марганцовокислымъ калиемъ, сначала въ кислотѣ, затѣмъ въ щелочномъ растворѣ ¹⁾). Электропроводность

¹⁾ Harry Jones and E. Mackay, Zeitschr. phys. Chem. 22, 237. 1897.

приготовленной такимъ образомъ воды колебалась въ предѣлахъ $1,482 \times 10^{-6}$ — $2,109 \times 10^{-6}$. Прежде чѣмъ наполнять пикнометръ, вода кипятилась нѣкоторое время подъ уменьшеннымъ давленіемъ въ сосудѣ изъ іенскаго стекла, не разбѣдаемаго водой, кислотами и щелочами, и затѣмъ охлаждалась въ разрѣженномъ пространствѣ.

Изъ данныхъ взвѣшиванія объемъ V_1 вычислялся такъ.

Пусть взвѣшиваніемъ въ воздухѣ вѣсъ ненаполненнаго пикнометра найденъ P_1 . Обозначимъ плотность воздуха во время взвѣшиванія ненаполненнаго пикнометра λ' , воздухоизмѣщаемость пикнометра — V_0 и объемъ отъ черты до пробочки — V_2 . Тогда истинный вѣсъ (вѣсъ въ пустотѣ) ненаполненнаго пикнометра (M_1) выразится такъ:

$$M_1 = P_1 - \frac{P_1}{8,4} \lambda' + (V_0 - V_2) \lambda' - V_1 \lambda'.$$

Пусть взвѣшиваніемъ въ воздухѣ вѣсъ пикнометра, наполненнаго водой до черты, найденъ P_2 . Обозначимъ плотность воздуха во время взвѣшиванія наполненнаго пикнометра λ'' . Вѣсъ въ пустотѣ наполненнаго водой пикнометра (M_2) выразится тогда такъ:

$$M_2 = P_2 - \frac{P_2}{8,4} \lambda'' + [V_0 - V_2] \lambda''.$$

$$\text{Но } M_2 = M_1 + V_1 D_p,$$

гдѣ D_p есть плотность воды при температурѣ опыта.

Слѣдовательно,

$$P_2 - \frac{P_2}{8,4} \lambda'' + [V_0 - V_2] \lambda'' = P_1 - \frac{P_1}{8,4} \lambda' + [V_0 - V_2] \lambda' - V_1 \lambda' + V_1 D_p$$

Откуда

$$V_1 = \frac{P_2 - P_1 + \frac{P_1}{8,4} \lambda' - \frac{P_2}{8,4} \lambda'' + (V_0 - V_2) (\lambda'' - \lambda')}{D_p - \lambda'} \quad (71)$$

Важно было выяснитъ, какъ велика была на дѣлѣ ошибка при опредѣленіи объема V_1 . Въ тоже время выяснилось бы, въ какой мѣрѣ были допущены перечисленные выше ошибки и каково ихъ вліяніе на точность опредѣленія уд. вѣса.

Матеріаломъ для этого могутъ служить слѣдующіе пять опытовъ опредѣленія V_1 для пикнометра № 2.

Взвѣшиваніемъ въ воздухѣ пикнометра № 2, наполненнаго водой до мѣтки, получены слѣдующія данныя:

ТАБЛИЦА LXI.

Темпера- тура въсовъ.	Bar.	Темпер. воды пикнометра.	Вѣсъ пикнометра въ водѣ.
18°	742,5 mm.	25,00°	45,11506
16°	744,5 „	25,05°	45,11526
18°	751,0 „	25,03°	45,11508
23°	747,0 „	24,97°	45,11587
20,3°	747,0 „	25,02°	45,11547

Данныя взвѣшиванія въ воздухѣ пикнометра № 2 ненаполненного приведены выше. Изъ этихъ данныхъ по формулѣ (71) высчитываются слѣдующія величины для V_1 :

$$\left. \begin{array}{l} 1) 20,2998 \\ 2) 20,3003 \\ 3) 20,3004 \\ 4) 20,3009 \\ 5) 20,3010 \end{array} \right\} \text{ среднее } \mathbf{20,30048}$$

Примѣняя способъ наименьшихъ квадратовъ, найдемъ, что средняя погрѣшность каждаго отдѣльнаго наблюденія есть $\pm 0,00048$, средняя погрѣшность среднего результата— $\pm 0,00021$, вѣроятная погрѣшность отдѣльнаго наблюденія— $\pm 0,00032$, а вѣроятная погрѣшность среднего результата— $\pm 0,00014$.

Результаты эти я счелъ вполне соответствующими той степени точности, съ какой я могъ производить свои взвѣшиванія. Кромѣ того, они убѣдили меня, что перечисленные выше ошибки (неточность установленія уровня, пузырьки воздуха, неравномѣрность температуры и т. д.) не достигали значительной величины. Слѣдовательно, выбранная форма пикнометра, способъ наполненія пикнометра и установка уровня до мѣтки и т. д. достигали своей цѣли.

3) *Опредѣленіе объема отъ мѣтки до пробочки (V_2).*

Измѣреніе этого объема производилось такимъ образомъ, что пикнометръ наполнялся водой цѣликомъ, закрывался пробочкой, такъ чтобы осталось воды столько, сколько можетъ помѣститься при закрытой пробочкѣ. Затѣмъ, пробочка открывалась и, при помощи пропускной бумаги, изъ пикнометра отбиралось столько жидкости, чтобы уровень остановился на мѣткѣ. Количество отобранной воды опредѣлялось по привѣсу бумаги. Опытъ повторялся нѣсколько разъ и бралось среднее.

4) *Опредѣленіе истиннаго вѣса ненаполненного пикнометра* (вѣсъ въ пустотѣ) M_1 было описано выше. Было принято за правило при каждой новой серіи опредѣленій повторять вѣсъ ненаполненныхъ пикнометровъ. Такимъ образомъ, каждый пикнометръ при разныхъ условіяхъ давленія и температуры

былъ взвѣшенъ много разъ. Изъ ряда наблюдений вычислялось среднее. Выше было выяснено, что вѣроятная погрѣшность среднего результата была $\pm 0,000051$.

Приводимъ таблицу постоянныхъ трехъ пикнометровъ, съ которыми было сдѣлано наибольшее число опредѣлений:

Пикнометръ № 2.

Воздухоизмѣщаемость V_0 — 34,176 к. см.
 Емкость до мѣтки V_1 — 20,30048 к. см.
 Емкость трубочки отъ мѣтки до пробки V_2 — 0,075 к. см.
 Вѣсъ въ пустотѣ — M_1 24,90710 gr.

Пикнометръ № 4.

Воздухоизмѣщаемость V_0 — 34,203 к. см.
 Емкость до мѣтки V_1 — 20,67313 к. см.
 Емкость трубочки отъ мѣтки до пробки V_2 — 0,0307 к. см.
 Вѣсъ въ пустотѣ M_1 — 23,57870 gr.

Пикнометръ № 5.

Воздухоизмѣщаемость V_0 — 38,885 к. см.
 Емкость до мѣтки V_1 — 24,41702 „ „
 Емкость трубочки отъ мѣтки до пробки V_2 — 0,0307 „ „
 Вѣсъ въ пустотѣ M_1 — 25,50561 gr.

Вычисленіе точности метода. Кромѣ опредѣлений уд. вѣса, произведенныхъ съ пикнометромъ № 1 (ёмкостью 10 к. см.), всѣ остальные опредѣленія были вычислены по формулѣ:

$$S = \frac{P_2 - M_1}{V_1} + \frac{\left(V_0 - V_2 - \frac{P_2}{8,4} \right) \lambda}{V_1}, \dots \dots \dots (72)$$

гдѣ

P_2 —вѣсъ въ воздухѣ пикнометра, наполненнаго до черты изслѣдуемымъ растворомъ;

M_1 —вѣсъ въ пустотѣ ненаполненнаго пикнометра;

V_0 , V_1 , V_2 и λ имѣютъ тоже значеніе, что и раньше.

Вліяніе погрѣшностей наблюденія на вычисляемый уд. вѣсъ отыщемъ по формулѣ:

$$F = f \frac{dX^1)}{dx}, \quad \text{гдѣ} \quad (73)$$

F — погрѣшность результата;

f — погрѣшность въ опредѣленіи той или другой наблюдаемой величины;

x — наблюдаемая величина;

X — результатъ.

Въ формулу (72) входятъ слѣдующія наблюдаемыя величины, P_2 , M_1 , V_1 и λ , вліяніе конечный результатъ погрѣшностей въ опредѣленіи которыхъ попытаемся вычислить.

1) *Кольраушъ*. Руководство къ практикѣ физическихъ измѣреній.

1. *Вліяніє на результатъ погрѣшности при опредѣленіи величины P_2 , т. е. при опредѣленіи вѣса наполненнаго жидкостью пикнометра.*

Изъ ряда данныхъ, имѣющихся въ моемъ распоряженіи, для этой цѣли могутъ служить данныя взвѣшиванія пикнометра № 5 съ водой.

Чтобы исключить вліяніє на взвѣшиваніє случайныхъ давленія и температуры, наблюденныя вѣса приведемъ къ пустотѣ и сравнимъ эти приведенныя вѣса.

ТАБЛИЦА LXII.

Температура вѣсовъ.	Ваг.	Вѣсъ пикнометра съ водой въ воздухѣ	Вѣсъ пикном. съ водой въ пустотѣ	
20°	745 mm.	49,8106 gr.	49,8492	среднее 49,84883
21°	745 „	49,8102 „	49,8487	
21°	745 „	49,8105 „	49,8490	
17°	741 „	49,8099 „	49,8488	
16°	747 „	49,8091 „	49,8485	
16°	748 „	49,8094 „	49,8488	

Расчисляя эти данныя по способу наименьшихъ квадратовъ, найдемъ, что средняя вѣроятная погрѣшность отдѣльнаго наблюденія равна $\pm 0,00016$. Эту же погрѣшность примемъ для величины P_2 .

Въ величину этой погрѣшности вошли не только погрѣшности собственно взвѣшиванія, но и погрѣшности, происшедшія вслѣдствіе неточности установки уровня въ пикнометрѣ, вслѣдствіе неравномѣрности температуры жидкости, наполнявшей пикнометрѣ (трубочки пикнометра немного высовывались изъ термостата), вслѣдствіе улетучиванія, вслѣдствіе измѣненія емкости со временемъ и т. д. Ввиду того, что всѣ эти источники ошибокъ суммируются при опредѣленіи величины P_2 и что погрѣшность въ величинѣ P_2 опредѣлена выше опытомъ, я не счелъ нужнымъ анализировать каждый изъ источниковъ погрѣшностей отдѣльно.

Итакъ, дифференцируемъ уравненіе (72) по P_2 ; получимъ

$$F_1 = \frac{0,00016}{V_1}, \quad \text{откуда}$$

для пикнометра, напр. № 2, гдѣ $V_1 = 20,3004$,

$$F_1 = 0,000008$$

для пикнометра № 5, гдѣ $V_1 = 24,4170$

$$F_1 = 0,000007.$$

2. *Вліяніє на результатъ погрѣшности наблюденія M_1 .*

Величина M_1 высчитывалась для каждого пикнометра, какъ среднее изъ цѣлаго ряда наблюденій. На стр. 121 было выяснено, что вѣроятная погрѣшность средняго вывода была $\pm 0,000046$.

Дифференцируя уравненіе (72) по M_1 , получимъ:

$$F_2 = - \frac{0,000046}{V_1}.$$

Для пикнометра № 2, для котораго V_1 равно 20,3004,
 $F_2 = - 0,000002$.

3. *Вліяніє на результатъ погрѣшности наблюденія V_1 .*

Величина V_1 для каждого пикнометра была также опредѣлена изъ ряда наблюденій. На стр. 125 было выяснено, что вѣроятная погрѣшность средняго вывода равнялась $\pm 0,00014$.

Дифференцируя уравненіе (72) по V_1 и не принимая во вниманіе втораго члена уравненія (72) получимъ:

$$F_3 = - 0,00014 \frac{P_2 - M_1}{V_1^2}$$

Уд. вѣса измѣренныхъ мною жидкостей колебались въ предѣлахъ 0,7—2,0. Для одного крайняго случая вліяніе погрѣшностей въ опредѣленіи V_1 на конечный результатъ, такимъ образомъ, будетъ:

$$F'_3 = - 0,0000032$$

Для другого:

$$F''_3 = - 0,000014$$

4. *Вліяніє на результатъ погрѣшности въ опредѣленіи λ .*

Величина λ высчитывалась мною изъ данныхъ температуры и давленія въ томъ предположеніи, что воздухъ наполовину былъ насыщенъ водяными парами. Насамомъ дѣлѣ этого не было; слѣдовательно, при такомъ разсчетѣ допускалась ошибка. Приблизительную оцѣнку величины допущенной погрѣшности произведемъ на основаніи слѣдующихъ данныхъ. При темп. 20° и барометрическомъ давленіи 750 mm. вѣсъ одного кубическаго сантиметра сухого воздуха равенъ 0,001189 gr. При той же темп. и томъ же давленіи одинъ куб. сант. насыщеннаго на половину водяными парами воздуха вѣситъ 0,001183 gr. Такъ какъ, принимая, что воздухъ наполовину насыщенъ водяными парами, я никогда не могъ сдѣлать ошибки въ содержаніи водяныхъ паровъ даже на 25%, то величину погрѣшности въ опредѣленіи величины λ , я считаю не болѣе $\pm 0,000002$.

$$\text{Въ уравненіи (72) } \lambda \text{ множится на членъ } \frac{V_0 - V_2 - \frac{P_2}{8,4}}{V_1}$$

Изъ приведенныхъ выше постоянныхъ моихъ пикнометровъ видно, что величина этого числа колеблется въ предѣлахъ 1,5—1,7; слѣдовательно, погрѣшность въ результатѣ, вслѣдствіе погрѣшности въ опредѣленіи λ , выразится:

$$F_4 = \pm 0,000003.$$

Точность, съ которой были измѣрены уд. вѣса На основаніи приведенныхъ выше чиселъ находимъ, что въ нормальныхъ случаяхъ, т. е. при отсутствіи случайныхъ ошибокъ и при тщательной и аккуратной работѣ, ошибки метода, въ наиболѣе невыгодномъ случаѣ, для наиболѣе легкой изъ изслѣдованныхъ жидкостей, должны были бы быть $F_1 + F_2 + F'_3 + F_4 = \pm 0,000016$; для наиболѣе тяжелой — $F_1 + F_2 + F''_3 + F_4 = \pm 0,000027$; вѣроятная же

ошибка для самой легкой изъ изслѣдованныхъ жидкостей должна была бы быть $\pm \sqrt{F_1^2 + F_2^2 + F_3^2 + F_4^2} = \pm 0,0000092$, для самой тяжелой — $\pm \sqrt{F_1^2 + F_2^2 + F_3^2 + F_4^2} = \pm 0,000016$.

Въ дѣйствительности, вслѣдствіе летучести жидкостей, вслѣдствіе массы мелочныхъ предосторожностей, за выполненіемъ которыхъ наблюдатель уставалъ слѣдить, вслѣдствіе невозможности держать строго постоянной температуру, вслѣдствіе измѣненія емкости пикнометровъ во времени, вслѣдствіе изнашиванія самихъ пикнометровъ, наконецъ, вслѣдствіе случайностей въ работѣ, дѣйствительная погрѣшность была несомѣнно больше вычисленной. Во всякомъ случаѣ, какъ это можно вывести изъ сличенія многихъ, имѣющихся у меня параллельныхъ опредѣленій, она никогда не превосходила вычисленной погрѣшности въ три раза.

Напр., съ пикнометромъ № 2 для эфира былъ найденъ уд. вѣсъ $S_{4^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,708122$, съ пикнометромъ № 4 уд. вѣсъ того же эфира былъ найденъ $S_{4^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,708113$. Уд. вѣсъ бензола съ пикнометромъ № 2 былъ найденъ: $S_{4^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,873531$, для того же бензола съ пикнометромъ № 5 уд. вѣсъ былъ найденъ $S_{4^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,873502$.

6 мѣсяцевъ раньше для бензола другого приготовленія уд. вѣсъ найденъ: $S_{4^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,873562$.

Уд. вѣса, опредѣленные маленькимъ пикнометромъ, при которомъ поправки дѣлались по упрощенной формулѣ, конечно, содержали большую погрѣшность. О величинѣ этой погрѣшности позволятъ сдѣлать приблизительное сужденіе слѣдующія данныя опредѣленія уд. вѣса эфира при 15°. Данные эти относятся къ эфиру различнаго приготовленія, и получены за періодъ времени въ два года.

Уд. вѣсъ эфира при $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$. Разница отъ средняго результата.

1) 0,71951	среднее 0,71956	— 0,00005
2) 0,71955		— 0,00006
3) 0,71972		+ 0,00016
4) 0,71962		+ 0,00006
5) 0,71947		— 0,00009
6) 0,71948		— 0,00008
7) 0,71931		— 0,00025
8) 0,71952		— 0,00004
9) 0,71949		— 0,00007

Приготовленіе растворовъ и опредѣленіе ихъ концентраціи. При приготовленіи растворовъ были поставлены двѣ задачи: 1) *освободить по возможности растворы отъ растворенныхъ въ нихъ газообразныхъ тѣлъ*; 2) *опредѣлить возможно точнѣе концентрацію растворовъ*.

1) Для выполнения первой задачи, растворъ (въ томъ случаѣ, если растворенное тѣло было не летуче) или каждая изъ смѣшиваемыхъ жидкостей отдѣльно (если онѣ обѣ были летучи) кипятились подѣ обыкновеннымъ или подѣ уменьшеннымъ давленіемъ.

Кипяченіе производилось въ колбочкахъ съ короткой шейкой, въ родѣ флаконовъ Реньо для опредѣленія уд. вѣса, емкостью между 75—100 к. см. Къ шейкѣ колбочки одновременно были пришлифованы: обыкновенная стеклянная трубочка и длинная стеклянная трубка, предназначенная служить холодильникомъ. Въ случаѣ нужды на трубку надѣвалась муфта отъ холодильника Либиха. Для кипяченія подѣ уменьшеннымъ давленіемъ составлялся специальный приборъ.

По окончаніи кипяченія трубка—холодильникъ отнималась отъ колбочки, колбочка закрывалась пришлифованной стеклянной пробкой и оставалась стоять для охлажденія до температуры вѣсовъ. По охлажденіи содержимаго колбочки, вслѣдствіе того, что воздухъ былъ вытѣсненъ изъ колбочки парами кипѣвшей жидкости, въ колбочкѣ давленіе всегда было меньше атмосфернаго и, вслѣдствіе давленія наружнаго воздуха на поверхность пробки, часто было очень трудно открыть пробку. Для избѣжанія этого неудобства пробка, закрывавшая колбочку, дѣлалась полою, и въ стѣнкѣ пробки, также какъ и въ стѣнкѣ шейки колбочки, было сдѣлано по отверстію. Поворотить пробку такъ, чтобы оба отверстія совпали и, слѣдовательно, привести внутреннее пространство колбочки въ сообщеніе съ наружнымъ воздухомъ было не трудно, даже и въ томъ случаѣ, если внутри колбочки было сильное разрѣженіе.

2) Взвѣшиваніе растворителя всегда производилось въ томъ же сосудѣ, въ которомъ производилось и кипяченіе. Твердыя тѣла взвѣшивались въ длинныхъ стеклянныхъ трубочкахъ, закрытыхъ стеклянными пришлифованными пробочками. Жидкости взвѣшивались въ пипеткахъ, закрытыхъ съ обоихъ концовъ пришлифованными стеклянными пробочками. Въ обоихъ случаяхъ вѣсъ опредѣлялся по разности двухъ взвѣшиваній.

Въ томъ случаѣ, если растворенное тѣло было нелетуче, растворъ приготавлился такъ: отвѣшенное количество предназначеннаго къ растворенію тѣла помѣщалось въ колбочку, и туда приливалось столько растворителя, чтобы болѣе чѣмъ на $\frac{3}{4}$ наполнить колбочку; растворъ нѣкоторое время кипятился, затѣмъ закрытый герметически охлаждался до температуры вѣсовъ; наконецъ, взвѣшивался.

Въ томъ случаѣ, когда растворенное тѣло было летуче, оно кипятилось и охлаждалось въ закрытомъ пространствѣ такъ, какъ это было описано выше. По охлажденіи, отбиралась необходимая часть при помощи пипетки въ родѣ пикнометра Оствальда, закрывавшейся пришлифованными пробочками, взвѣшивалась вмѣстѣ съ пипеткой и переносилась въ растворитель, предварительно также прокипяченный и взвѣшенный. Взвѣшиваніе опорожненной пипетки давало вѣсъ части, взятой для растворенія. Всѣ взвѣшиванія производились на обыкновенныхъ аналитическихъ вѣсахъ. Небольшія навѣски (вообще до 50 gr.) проводились съ обычной точностью, т. е. до десятыхъ долей миллиграмма. Навѣски растворителя (50—100 gr.) производились съ точностью 1—2 mgr. Всегда производились поправки на потерю вѣса въ воздухѣ. Такъ какъ уд. вѣсъ раствора опредѣлялся тотчасъ же, то была полная возможность ввести эти поправки по извѣстной формулѣ:

$$\frac{K}{1000} = 0,0012 \left(\frac{1}{S} - \frac{1}{8,4} \right)^1, \quad (74)$$

¹⁾ Кольраушъ Руководство къ практикѣ физическихъ измѣреній.

гдѣ

S есть плотность взвѣшиваемого тѣла,

8,4—плотность латунныхъ разновѣсокъ,

0,0012—средній вѣсъ одного куб. сант. воздуха при обычныхъ условіяхъ давленія и температуры.

Концентрація растворовъ выражалась содержаніемъ раствореннаго тѣла (вообще тѣла B) въ 100 вѣс. частяхъ раствора.

Если навѣску перваго компонента смѣси обозначимъ A , то содержаніе втораго компонента въ смѣси (π) выразится по формулѣ:

$$\pi = \frac{B \times 100}{A + B}. \quad (75)$$

Формула (75) даетъ матеріалъ, чтобы заключить о точности, съ какой была опредѣлена концентрація растворовъ.

Положимъ, что навѣски компонента A были опредѣлены съ точностью $\pm 0,005$ гр.

Дифференцируя уравненіе (75), согласно формулѣ стр. 126, по A , получимъ:

$$F_1 = -0,005 \times \frac{B \times 100}{(A + B)^2}$$

Для случая, когда B равно 25 гр., а A равно 75 гр. погрѣшность въ опредѣленіи концентраціи (π^0_0), вслѣдствіе погрѣшности въ вѣсѣ A , будетъ:

$$F_1 = -0,00125$$

Ошибка въ опредѣленіи величины B была, положимъ, $\pm 0,0005$ гр. Дифференцируя уравненіе (75) по B , получимъ:

$$F_2 = 0,0005 \times \frac{100}{A + B}$$

Для случая, когда B равно 25 гр., а A равно 75 гр., погрѣшность въ опредѣленіи концентраціи (π^0_0), вслѣдствіе погрѣшности въ взвѣшиваніи тѣла B , будетъ:

$$F_2 = 0,0005.$$

Жидкости, смѣшивающіяся другъ съ другомъ во всѣхъ отношеніяхъ.

1. Эфиръ и анилинъ.

Эфиръ, который я употреблялъ въ своихъ опытахъ опредѣленій уд. вѣса и упругости пара растворовъ, приготовлялся всегда слѣдующимъ образомъ.

Препаратъ Kahlbaum'a *Ather über Natrium destill.* взбалтывался, обыкновенно три раза, въ раздѣлительной воронкѣ съ равнымъ объемомъ воды— для удаленія слѣдовъ спирта; стоялъ затѣмъ сутки надъ CaCl_2 для удаленія воды и затѣмъ отгонялся съ термометромъ и дефлегматоромъ; отогнанный почти сухой эфиръ настаивался еще сутки съ металл. натріемъ и окончательно фракціонировался надъ натріемъ же съ составнымъ дефлегматоромъ Лебеля, содержащимъ 9 шаровъ.

Приготовленный вышеописаннымъ способомъ эфиръ перегонялся почти цѣликомъ въ предѣлахъ $0,1^\circ$. Для опытовъ собиралась фракція, кипѣвшая въ предѣлахъ еще болѣе узкихъ.

Напр., одинъ опытъ приготовленія эфира далъ эфиръ, перегнавшійся (около литра) при $34,305^\circ$ — $34,310^\circ$ при 756,3 mm. давленія; другой опытъ далъ эфиръ, перегнавшійся при $33,725^\circ$ — $33,737^\circ$ при 741,5 mm. давленія и т. д. ¹⁾.

Удѣльный вѣсъ этого эфира при 15° , какъ среднее изъ 9 опредѣленій, былъ найденъ (см. стр. 129) **0,71956**.

Погрѣшность этого средняго вывода была $\pm 0,00004$. ²⁾

Анилинъ приготовлялся изъ препарата Kahlbaum'a: *Anilin aus sulfat*. Высушенный твердымъ ѣдкимъ кали, этотъ анилинъ былъ перегнанъ, при чемъ почти весь перешелъ въ предѣлахъ $182,4^\circ$ — $182,6^\circ$ при давленіи 735,4 mm. при 0° . ³⁾ Для опытовъ была употреблена фракція, перегнавшаяся въ предѣлахъ $0,1^\circ$.

Удѣльный вѣсъ этого анилина при 15° былъ найденъ, какъ среднее изъ двухъ очень согласныхъ другъ съ другомъ опредѣленій, **1,02564**.

Опредѣленія удѣльных вѣсовъ смѣсей эфира и анилина сдѣланы при 15° , пикнометромъ въ 10 к. см.

¹⁾ Температура, какъ въ данномъ, такъ и во всѣхъ другихъ случаяхъ перегонки, наблюдалась всегда при помощи укороченныхъ термометровъ, раздѣленныхъ на $0,1^\circ$ или $0,2^\circ$, при чемъ столбикъ ртути всегда находился въ парахъ. Отчетъ показаній термометра производился всегда съ помощью зрительной трубы или лупы, такъ что десятыя доли градуса отсчитывались вполне точно. Доказательствомъ чистоты жидкости служилъ переходъ ея при перегонкѣ въ узкихъ предѣлахъ температуры.

²⁾ Въ литературѣ для уд. вѣса эфира при 15° находимъ слѣдующія числа: 0,72008 (Perkin) и 0,71908 (Squib).

³⁾ Термометръ не былъ сравненъ съ норм.

ТАБЛИЦА LXIII.

Удельные веса смѣсей эфира и анилина при 15°.

$\pi\%$ содержаніе $C_6H_5.NH_2$ въ 100 в. ч. смѣси.	$S \frac{15^\circ}{4^\circ}$ уд. вѣсъ при 15°.
0	0,71956
1,54	0,7239
2,59	0,7267
12,46	0,7556
17,25	0,7698
24,86	0,7921
52,75	0,8752
72,64	0,9368
92,07	0,9991
98,78	1,0216
100	1,02564

2. Эфиръ и нитробензолъ.

Нитробензолъ былъ приготовленъ изъ препарата Kahlbaum'a *Nitrobenzol aus Benzol. cryst.* Препарат Кальбаума подвергнуть троекратному вымораживанію, затѣмъ перегнать. Перешелъ въ предѣлахъ 0,1°.

Удельный вѣсъ этого нитробензола при 15°, какъ среднее изъ двухъ близко сошедшихся одно съ другимъ опредѣленій, былъ найденъ: **1,20851**.

Уд. вѣса смѣсей эфира и нитробензола были измѣрены при 15° пикнометромъ въ 10 к. см.

ТАБЛИЦА LXIV.

Удельные веса смѣсей эфира и нитробензола при 15°.

по/о содержаніе $C_6H_5.NO_2$ въ 100 в. частяхъ смѣси.	$S \frac{15^0}{4^0}$ уд. вѣсъ при 15°.
0	0,71956
1,72	0,7254
9,70	0,7536
17,06	0,7808
22,33	0,8014
25,14	0,8099
49,82	0,9191
69,13	1,0181
74,12	1,0455
90,75	1,1460
98,86	1,2006
100,00	1,20851

3. Бензолъ и бромистый этиленъ.

Бензолъ, употреблявшійся мною для опытовъ опредѣленія уд. вѣсовъ растворовъ, приготовлялся изъ препаратовъ Kahlbaum'a: 1) *Benzol Thiophenfrei*, 2) *Benzol aus anilinsulfat*, 3) *Benzol cryst.* Всѣ эти препараты подвергались вымораживанію до тѣхъ поръ, пока температура замерзанія становилась неизмѣнной, затѣмъ перегонялись надъ металлич. натріемъ. Полученный изъ этихъ препаратовъ бензолъ почти весь переходилъ въ предѣлахъ 0,4° (для опытовъ употреблялись фракціи, переходившія въ болѣе узкихъ предѣлахъ). Физическія постоянныя его были таковы. Температура замерзанія, опредѣленная въ аппаратъ Бекмана, лежала близко 5,5°. Температура кипѣнія, напр., одной порціи бензола, была 79,62°—79,80° при давленіи 745,2 mm. при 0°.

Опредѣленія уд. вѣса, при 25°, произведенныя въ разное время разными пикнометрами, съ порціями бензола различнаго приготовленія, дали слѣдующіе результаты:

1) 0,87388	Порція I-го приготування	} середнє 0,87374.
2) 0,87388		
3) 0,87380	Порція II-го приготування	
4) 0,87381		
5) 0,87376	Порція III-го приготування	
6) 0,87375		
7) 0,87353	Порція IV-го приготування.	
8) 0,87350		

Погрѣшность этого средняго вывода, высчитанная съ помощью метода наименьшихъ квадратовъ есть $\pm 0,00008$.

Въ литературѣ находимъ слѣдующія данныя для уд. вѣса бензола при 25°: 0,87417 (Adrienz), 0,872627 (Pisoti u Paterno), 0,8707 (Janowsky), 0,87255 (Lachowicz). Несогласіе между данными различныхъ авторовъ, а также сравнительно слишкомъ большая погрѣшность моего средняго вывода обусловливаются тѣмъ, что бензолъ растворяетъ воздухъ, который можетъ быть удаленъ лишь съ большимъ трудомъ и который обусловливаетъ сравнительно большія разницы въ удѣльномъ вѣсѣ порцій бензола различнаго приготовления.

Бромистый этиленъ былъ полученъ мною лично изъ этилена и брома. Онъ былъ много разъ перекристаллизованъ, наконецъ, перегнанъ.

Уд. вѣсъ этого бромистаго этилена при 25°, какъ среднее изъ трехъ опредѣленій, былъ найденъ: **2,16714**.

Уд. вѣса смѣсей бензола съ бромистымъ этиленомъ опредѣлены при 25°, при помощи пикнометра въ 10 к. см.

ТАБЛИЦА LXV.

Уд. вѣса смѣсей бензола и бромистаго этилена.

$\pi\%$ содержаніе $C_2H_4Br_2$ въ 100 вѣс. частяхъ смѣси.	$S \frac{25^\circ}{4^\circ}$ уд. вѣсъ при 25°.
0	0,87374
0,982	0,8787
4,77	0,8989
8,02	0,9170
8,33	0,9188
19,51	0,9866
29,51	1,0586
35,39	1,1055
36,81	1,1176
47,23	1,2141
56,63	1,3165
69,56	1,4256
81,70	1,7022
88,99	1,8609
93,93	2,1346
100	2,16714

4. Бензолъ и хлороформъ.

Хлороформъ, употребленный мною для приготовления смѣсей съ бензоломъ, представлялъ собою обыкновенный препаратъ Kahlbaum'a. Предварительно онъ четыре раза взбалтывался съ равнымъ объемомъ воды, затѣмъ сушился хлористымъ кальціемъ, наконецъ, перегонялся съ дефлегматоромъ. Переходилъ онъ въ узкихъ предѣлахъ температуры. Въ работу бралась фракція, переходившая въ предѣлахъ 0,1°.

Уд. вѣсъ этого хлороформа, какъ среднее изъ 5-ти очень согласныхъ другъ съ другомъ опредѣлений, былъ найденъ **1,4797**.

Впослѣдствіи оказалось, однако, что хлороформъ, приготовленный такимъ образомъ изъ обыкновеннаго препарата Кальбаума, содержалъ какую то примѣсь, такъ какъ при раствореніи въ немъ іода черезъ нѣкоторое время получался бѣлый осадокъ. Поэтому, для дальнѣйшихъ работъ (растворы іода въ хлороформѣ) употреблялся препаратъ хлороформа, приготовленный изъ хлораля.

Уд. вѣса были опредѣлены съ помощью пикнометра въ 10 к. см.

ТАВЛИЦА LXVI.

Уд. вѣса смѣсей бензола и хлороформа.

$\pi\%$ содержаніе $CHCl_3$ въ 100 вѣс. частяхъ смѣси.	$S \frac{250}{40}$ уд. вѣсъ при 25°.
0	0,87374
1,45	0,8789
7,07	0,8995
12,35	0,9198
20,31	0,9511
43,11	1,0595
61,60	1,1664
79,06	1,2899
88,65	1,3706
94,85	1,4277
98,04	1,4596
98,90	1,4682
100	1,4797

5. Бензолъ и хлорбензолъ.

Хлорбензолъ представлялъ собою препаратъ Kahlbaum'a, который былъ промытъ водой, высушенъ хлористымъ кальціемъ и перегнанъ. Главная масса этого хлорбензола перешла въ предѣлахъ $131,2^{\circ}$ — $131,4^{\circ}$.¹⁾

Уд. вѣсъ этого хлорбензола при 25° , какъ среднее изъ трехъ очень согласныхъ другъ съ другомъ опредѣленій, былъ найденъ **1,10100**.

Уд. вѣса были опредѣлены большими пикнометрами, при чемъ были сдѣланы всѣ поправки.

ТАБЛИЦА LXVII.

Уд. вѣса смѣсей бензола съ хлорбензоломъ.

$\pi\%$ содержаніе C_6H_5Cl въ 100 вѣс. частяхъ смѣси.	$S \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}$ уд. вѣса при 25° .
0	0,87374
2,33	0,87794
4,90	0,88257
7,98	0,88826
24,12	0,91937
29,67	0,92831
36,83	0,94527
47,36	0,96811
60,48	0,99800
70,86	1,02310
79,99	1,04626
89,02	1,07019
95,22	1,08729
98,66	1,09703
100	1,10100

6. Бензолъ и бромбензолъ.

Бромбензолъ представлялъ собою препаратъ Kahlbaum'a, который былъ промытъ водой, высушенъ хлористымъ кальціемъ и затѣмъ перегнанъ. Онъ перешелъ почти весь въ предѣлахъ $154,6^{\circ}$ — $154,8^{\circ}$.²⁾

¹⁾ Термометръ не былъ вѣвѣренъ.

²⁾ Термометръ не былъ вѣвѣренъ.

Уд. вѣсъ этого бромбензола при 25° былъ найденъ, какъ среднее изъ двухъ хорошо сходящихся другъ съ другомъ опредѣленій, **1,48682**.

Уд. вѣса смѣсей были опредѣлены большими пикнометрами, при чемъ были сдѣланы всѣ поправки. Уд. вѣсъ для каждой концентраціи былъ опредѣленъ *дважды разными пикнометрами*, такъ что въ нижеслѣдующей таблицѣ *уд. вѣса суть среднія изъ двухъ* всегда хорошо сходящихся другъ съ другомъ опредѣленій.

ТАБЛИЦА LXVIII.

$\pi^{\circ}/_0$ содержаніе C_6H_5Br въ 100 вѣс. частяхъ смѣси.	$S \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}$ уд. вѣсъ при 25°.
0	0,87374
1,53	0,87930
4,29	0,88957
12,98	0,92322
18,32	0,94519
30,37	0,99890
41,09	1,05191
54,56	1,12034
63,70	1,18510
79,44	1,29936
88,95	1,38047
95,22	1,43865
99,01	1,47701
100	1,48682

7. Бензолъ и уксусная кислота.

Матеріаломъ для полученія препарата *уксусной кислоты* служила кислота Kahlbaum'a *Eisessig* 98°/о—99°/о. Было взято болѣе 10 килограммовъ этой кислоты и подвергнуто фракціонированному вымораживанію. Послѣ восьми послѣдовательныхъ вымораживаній была, наконецъ, получена кислота, температура плавленія которой, опредѣленная въ приборѣ Бекмана, была 16,55°. Для совершенно безводной кислоты въ литературѣ находимъ слѣдующія температуры плавленія: 16,57° (*Rudorf*), 16,55° (*Petersson*), 17,5° (*Sanstadt*).

Впослѣдствіи, когда уже были произведены всѣ опредѣленія уд. вѣса смѣсей и растворовъ съ уксусной кислотой, было обращено вниманіе на то, что въ этой кислотѣ содержатся, какъ примѣсь, высшіе гомологи уксусной кислоты. Для меня остается не выясненнымъ, удалось ли ихъ удалить при вышеописанной обработкѣ.

Опредѣленія уд. вѣса этой уксусной кислоты при 25°, произведенныя въ различное время и различными пикнометрами, дали слѣдующіе результаты:

1) 1,04368	} среднее 1,04375
2) 1,04367	
3) 1,04391	
4) 1,04379	
5) 1,04370	

Уд. вѣса смѣсей бензола съ уксусной к-той были опредѣлены съ помощью большихъ пикнометровъ, при чемъ были сдѣланы всѣ поправки. Уд. вѣсъ для каждой концентраціи былъ опредѣленъ дважды разными пикнометрами, такъ что въ нижеслѣдующей таблицѣ каждое число для уд. вѣса есть *среднее изъ двухъ* всегда хорошо сходящихся другъ съ другомъ опредѣленій.

При сохраненіи уксусной к-ты и при наполненіи пикнометровъ были приняты всѣ мѣры предосторожности противъ поглощенія влаги.

ТАБЛИЦА LXIX.

Удельные вѣсы смѣсей бензола съ уксусной кислотой.

$\pi\%$ содержаніе CH_3COOH въ 100 вѣс. частяхъ смѣси.	$S \frac{25^\circ}{4^\circ}$ уд. вѣсъ при 25°.
0	0,87374
2,04	0,87577
6,62	0,88101
10,62	0,88553
19,57	0,89634
30,76	0,91110
39,15	0,92317
56,31	0,95071
56,75	0,95144
80,06	0,99627
87,64	1,01320
95,95	1,03323
98,94	1,04091
100	1,04375

8. Четыреххлористый углеродъ и анилинъ ¹⁾.

Четыреххлористый углеродъ приготовлялся изъ препарата Kahlbaum'a. Препарат Кальбаума промывался водой, высушивался хлористымъ кальціемъ и перегонялся съ дефлегматоромъ. Приготовленный такимъ образомъ, четыреххлористый углеродъ перешелъ въ главной массѣ при 75,7°—76,8° при 737,9 mm.; для опытовъ была взята часть, переходившая въ предѣлахъ 0,1°. Уд. вѣсъ при 25° этого четыреххлористаго углерода, какъ среднее изъ трехъ опредѣленій, былъ найденъ **1,58448**.

Уд. вѣсъ *анилина* при 25°, какъ среднее изъ четырехъ прекрасно согласовавшихся другъ съ другомъ опредѣленій, былъ найденъ **1,01694**.

Удѣльные вѣса смѣсей четыреххлористаго углерода и анилина были опредѣлены большими пикнометрами, при чемъ были сдѣланы всѣ поправки.

Таблица LXX.

Уд. вѣса смѣсей четыреххлористаго углерода и анилина.

$\pi\%$ содержаніе $C_6H_5.NH_2$ въ 100 в. ч. смѣси.	$S \frac{25^\circ}{4^\circ}$ уд. вѣсъ при 25°.
0	1,58448
1,48	1,57176
5,80	1,53587
11,57	1,49073
20,24	1,42727
31,25	1,35339
37,46	1,31486
51,37	1,23535
56,46	1,20841
68,72	1,14789
83,29	1,08315
88,91	1,05999
94,52	1,03764
98,96	1,02074
100	1,01694.

¹⁾ Было сдѣлано наблюденіе, что при стояніи смѣси анилина и четыреххлористаго углерода *на свету*, вся масса закристалливывается. Изъ этой массы былъ выдѣленъ и доказанъ анализомъ хлористоводородный анилинъ, кромѣ того, другое вещество, повидимому, органическое основаніе, ближе не изслѣдованное. Реакція, однако, идетъ медленно и есть основаніе думать, что за время, необходимое для приготовления смѣси и опредѣленія ея уд. вѣса, она не пошла чувствительно далеко. За это говорить стройность въ измѣненіи уд. вѣса смѣси съ составомъ.

Растворы іода въ органическихъ растворителяхъ ¹⁾.

Препаратомъ іода служилъ *Jod bis resublimatum Merck'a* (garantirt reine Reagentien). Титрованіе $\frac{1}{10}$ норм. раствор. As_2O_3 различныхъ образцовъ этого хорошо высушеннаго препарата дало слѣдующіе результаты:

Взято іода:	Найдено іода титрованіемъ:
1) 0,2533	0,2536
2) 0,2836	0,2841
3) 0,3955	0,3956
4) 0,3481	0,3487
5) 0,3374	0,3385

Эти результаты я счелъ удовлетворительными и, такъ какъ, кромѣ того, качественныя реакціи на примѣсъ хлора и ціана дали также отрицательные результаты, то я ограничился только сушеніемъ продажнаго препарата, не подвергая его дальнѣйшей очисткѣ.

9. Растворы іода въ бензолѣ.

Уд. вѣса были опредѣлены большими пикнометрами, при чемъ были сдѣланы всѣ поправки.

ТАБЛИЦА LXXI.

Уд. вѣса растворовъ іода въ бензолѣ.

$\pi\%$ содержаніе іода въ 100 в. ч. раствора.	$S \frac{25^\circ}{4^\circ}$ уд. вѣсъ при 25° .
0	0,87374
0,55	0,87698
0,87	0,87962
1,18	0,88028
2,27	0,88933
4,05	0,90222
6,02	0,91668
8,34	0,93452
9,40	0,94298
13,68	0,97811
насыщенные	растворы.

¹⁾ Растворы № 9—15 были опредѣлены мною совместно съ В. П. Яворскимъ, № 16—17—совместно со студ. Цельтнеромъ.

10. Растворы іода въ нитробензолѣ.

Нитробензолъ былъ приготовленъ изъ препарата Kahlbaum'a и очищенъ, какъ выше описано (стр. 133). Уд. вѣсъ этого нитробензола при 25°, какъ среднее изъ двухъ опредѣленій, былъ найденъ **1,19908**.

Уд. вѣса были опредѣлены при помощи большихъ пикнометровъ, при чемъ были сдѣланы всѣ поправки.

ТАБЛИЦА LXXII.

Уд. вѣса растворовъ іода въ нитробензолѣ.

$\pi\%$ содержаніе іода въ 100 в. ч. раствора.	$S \frac{25^\circ}{4^\circ}$ уд. вѣсъ при 25°.
0	1.19908
0.49	1,20233
0.93	1,20575
1.87	1,21368
2.58	1,21963
3.46	1,22716
4.90	1,23935
насыщенные	растворы

11. Растворы іода въ анилинѣ.

Для удаленія могущихъ быть въ растворѣ газовъ, растворы іода въ анилинѣ нѣкоторое время нагрѣвались въ разрѣженномъ пространствѣ. Когда были закончены опредѣленія уд. вѣсовъ, было замѣчено, что при разбавленіи эфиромъ этихъ растворовъ выдѣляется желтый осадокъ. При ближайшемъ изслѣдованіи оказалось, что этотъ осадокъ есть іодистоводородный анилинъ. Значитъ, въ растворахъ іода въ анилинѣ происходитъ реакція замѣщенія водорода на іодъ съ образованіемъ іодистоводородной кислоты. Выясненіе того, какъ далеко зашла эта реакція и какое она имѣла вліяніе на уд. вѣса растворовъ, я оставилъ на будущее время. Здѣсь же пока привожу тѣ числа, которыя были непосредственно получены.

ТАБЛИЦА LXXIII.

Уд. вѣса растворовъ іода въ анилинѣ.

$\pi\%$ содержаніе іода въ 100 в. ч. раствора.	$S \frac{25^0}{4^0}$ уд. вѣсъ при 25°.
0	1,01694
0,47	1,02105
2,45	1,03878
3,87	1,05172
7,15	1,08213

12. Растворы іода въ хлороформѣ.

Такъ какъ было замѣчено, что хлороформъ, приготовленный изъ обыкновеннаго препарата Кальбаума, далъ при раствореніи въ немъ іода осадокъ, то на этотъ разъ *хлороформъ* былъ полученъ изъ препарата Merck'a *Chloroform aus Chloral*. Онъ былъ хорошо промытъ водой, высушенъ при помощи хлористаго кальція, наконецъ, перегнанъ. Почти весь перешелъ въ предѣлахъ 60,4°—60,6°, при 741,5 mm. давления. При раствореніи въ немъ іода никакого осадка не образовалось. Уд. вѣсъ этого хлороформа при 25° былъ найденъ **1,47896**.

Уд. вѣса были опредѣлены при помощи большихъ пикнометровъ, при чемъ были сдѣланы всѣ поправки.

ТАБЛИЦА LXXIV.

Уд. вѣса растворовъ іода въ хлороформѣ.

$\pi\%$ содержаніе іода въ 100 в. ч. раствора.	$S \frac{25^0}{4^0}$ уд. вѣсъ при 25°.
0	1,47896
0,782	1,48654
1,75	1,49536
2,79	1,50503

13. Растворы іода въ четырехлористомъ углеродѣ.

Четырехлористый углеродъ былъ приготовленъ, какъ описано выше стр. 140.

Уд. вѣса растворовъ были опредѣлены при помощи большихъ пикнометровъ, при чемъ всѣ поправки были сдѣланы.

ТАБЛИЦА LXXV.

Уд. вѣса растворовъ іода въ четырехлористомъ углеродѣ.

$\pi\%$ содержаніе іода въ 100 в. ч. смѣси.	$S \frac{25^\circ}{4^\circ}$ уд. вѣсъ при 25°.
0	1,58448
0,218	1,58655
0,488	1,58916
0,508	1,58903
0,939	1,59331
1,438	1,59782
2,719	1,59859

14. Растворы іода въ бромистомъ этиленѣ.

Бромистый этиленъ былъ приготовленъ мною лично изъ этилена и брома. Очищенный вымораживаніемъ онъ былъ перегнанъ, при чемъ почти весь перешелъ при 129°—129,1° при 737 mm. давленія.

Уд. вѣсъ его при 25°, какъ среднее изъ трехъ хорошо сходящихся другъ съ другомъ опредѣленій, былъ найденъ **2,16714**.

Уд. вѣса были опредѣлены большими пикнометрами, при чемъ были сдѣланы всѣ поправки.

ТАБЛИЦА LXXVI.

Уд. вѣса растворовъ іода въ бромистомъ этиленѣ.

$\pi\%$ содержаніе іода въ 100 в. ч. раствора.	$S \frac{25^\circ}{4^\circ}$ уд. вѣсъ при 25°.
0	2,16714
0,907	2,17616
1,816	2,18546

15. Растворы іода въ уксусной кислотѣ.

Уксусная к-та была приготовлена какъ описано выше.

Уд. вѣса растворовъ были опредѣлены съ помощью большихъ пикнометровъ, при чемъ были сдѣланы всѣ поправки.

ТАБЛИЦА LXXVII.

Уд. вѣса растворовъ іода въ уксусной к-тѣ.

$\pi\%$ содержаніе іода въ 100 в. ч. раствора.	$S \frac{25^0}{4^0}$ уд. вѣсъ при 25°.
0	1,04375
0,61	1,04737
0,91	1,05052
1,35	1,05388
1,94	1,05829
2,45	1,06222
2,54	1,06294

16. Растворы іода въ эфирѣ.

Эфиръ былъ приготовленъ, какъ описано выше. Уд. вѣсъ этого эфира при 25°, какъ среднее изъ двухъ опредѣленій, былъ найденъ **0,70812**.

Уд. вѣса были опредѣлены большими пикнометрами, при чемъ были сдѣланы всѣ поправки. Для каждой концентраціи уд. вѣсъ былъ опредѣленъ *дважды* разными пикнометрами, такъ что всѣ числа, приведенныя въ ниже-слѣдующей таблицѣ, представляютъ *среднее изъ двухъ*, всегда хорошо сходящихся другъ съ другомъ опредѣленій.

ТАБЛИЦА LXXVIII.

Уд. вѣса растворовъ іода въ эфирѣ.

$\pi\%$ содерж. іода въ 100 в. ч. раствора.	$S \frac{25^0}{4^0}$ уд. вѣсъ при 25°.
0	0,70812
0,7	0,71217
1,83	0,71988
3,10	0,72757
3,65	0,73090
4,82	0,73848
4,91	0,73912
6,13	0,74733
7,37	0,75504
8,03	0,76184

17. Растворы іода въ сѣроуглеродѣ.

Сѣроуглеродъ былъ приготовленъ изъ препарата Кальбаума. Препарат Кальбаума былъ взболтанъ нѣсколько разъ со ртутью, стоялъ затѣмъ нѣкоторое время надъ сулемой, наконецъ, былъ перегнанъ съ дефлегматоромъ. Почти весь онъ перешелъ въ предѣлахъ $46,2^{\circ}$ — $46,4^{\circ}$ при 751,5 mm. Для опытовъ была взята фракція, перешедшая еще въ болѣе узкихъ предѣлахъ температуры. Удѣльный вѣсъ этого сѣроуглерода, измѣренный при 25° , далъ слѣдующія числа:

1) 1,25592	}	среднее 1,25589.
2) 1,25590		
3) 1,25586		
4) 1,25588		

Уд. вѣса были опредѣлены большими пикнометрами, при чемъ были сдѣланы всѣ поправки. Для каждой концентрации уд. вѣсъ былъ опредѣленъ *дважды* разными пикнометрами, такъ что въ нижеслѣдующей таблицѣ каждое число уд. вѣса есть *среднее изъ двухъ* всегда хорошо сходящихся опредѣленій.

ТАБЛИЦА LXXIX.

Уд. вѣса растворовъ іода въ сѣроуглеродѣ.

π_0 содерж. іода въ 100 вѣс. ч. раствора.	$S_{40}^{25^{\circ}}$ уд. вѣсъ при 25° .
0	1,25589
0,60	1,26112
1,13	1,26574
2,02	1,27297
2,82	1,28096
3,34	1,28571
4,83	1,30003
5,85	1,30934
6,12	1,31199
6,48	1,31526
9,07	1,34088
11,85	1,36913

Отдѣльные опредѣленія.¹⁾

1. Растворы въ бензолѣ.

Темп. кип. бензола 80°—82°. Уд. вѣсъ бензола $S \frac{25^0}{4^0} = 0,87431$

- 1) Пикриновая кислота $\left(c = \frac{0,7093}{43,221} \right)^2$; $S \frac{25^0}{4^0} = 0,8803$.
- 2) Нафталинъ $\left(c = \frac{0,6801}{41,690} \right)$; $S \frac{25^0}{4^0} = 0,8611$.
- 3) Динитробензолъ $\left(c = \frac{0,9588}{51,3620} \right)$; $S \frac{25^0}{4^0} = 0,8787$.
- 4) Азоксибензолъ $\left(c = \frac{0,9380}{31,026} \right)$; $S \frac{25^0}{4^0} = 0,8800$.
- 5) Нитрохлорбензолъ $\left(c = \frac{1,0578}{49,094} \right)$; $S \frac{25^0}{4^0} = 0,8801$.
- 6) Дифениламинъ $\left(c = \frac{0,8629}{46,700} \right)$; $S \frac{25^0}{4^0} = 0,8767$.
- 7) Хинонъ $\left(c = \frac{0,8867}{27,124} \right)$; $S \frac{25^0}{4^0} = 0,8806$.
- 8) Бензилъ $\left(c = \frac{0,9409}{99,234} \right)$; $S \frac{25^0}{4^0} = 0,8754$.
- 9) Бензофенонъ $\left(c = \frac{0,9983}{52,816} \right)$; $S \frac{25^0}{4^0} = 0,8770$.
- 10) Изомасляный эфиръ $\left(c = \frac{0,5585}{40,8367} \right)$; $S \frac{25^0}{4^0} = 0,8732$.

2. Растворы въ эфирѣ.

- 11) Бензойный эфиръ ($\pi^0_0 = 22,84$); $S \frac{15^0}{4^0} = 0,7817$.

12) Бензойный эфиръ ($\pi^0_0 = 100$) $S \frac{15^0}{4^0} = 1,05105$ (среднее изъ двухъ опредѣленій).

1) Всѣ эти опредѣленія сдѣланы при помощи пикнометра въ 10 к. см.

2) c есть отношеніе между массами раствореннаго тѣла и растворителями.

13) α -Метил- β -метил-псевдобутил-этиленмолочная к-та

$$\left(c = \frac{1,1052}{48,739} \right); \quad S \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 0,7077.$$

3. Растворы въ нитробензолѣ.

14) Бензилъ ($\pi^{\circ}/_0 = 1,188$); $S \frac{15^{\circ}}{4^{\circ}} = 1,20786$ (среднее изъ двухъ опредѣленій).

4. Растворы въ уксусной кислотѣ.

15) Бензофенонъ ($\pi^{\circ}/_0 = 2,07$); $S \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 1,04534.$

5. Растворы въ іодистомъ этилѣ.

16) Іодъ ($\pi^{\circ}/_0 = 0,415$); $S \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 1,9283.$

17) Іодъ ($\pi^{\circ}/_0 = 0,651$); $S \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 1,9342.$

18) Іодъ ($\pi^{\circ}/_0 = 1,873$); $S \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 1,94472.$

Глава IV.

Опыты измѣренія упругости пара растворовъ.

Измѣренія упругости пара растворовъ были предприняты съ цѣлью получить новыя опытные данныя для сравненія отношеній $\frac{p_1}{p_0}$ и $\frac{s_1}{s_0}$.

Было произведено двѣ серіи измѣреній упругости пара растворовъ.

Первая серія измѣреній (упругости пара водныхъ растворовъ тростниковаго сахара) была произведена мной въ лабораторіи проф. G. Kahlbaum'a въ Базелѣ; вторая серія измѣреній (упругости пара растворовъ въ органическихъ растворителяхъ) была произведена въ Кіевѣ въ сотрудничествѣ со студ. Целтнеромъ.

Первая серія измѣреній была сдѣлана съ приборомъ Кальбаума въ томъ видѣ, въ какомъ этотъ приборъ примѣнялся Кальбаумомъ для измѣренія упругости пара чистыхъ жидкостей¹⁾. Вторая серія наблюденій была произведена съ приборомъ Кальбаума же, но измѣненномъ мной въ смыслѣ болѣе удобнаго и въ то же время болѣе совершеннаго измѣренія давленія.

Методъ измѣренія упругости пара. Изъ всѣхъ существующихъ методовъ измѣренія упругости пара былъ выбранъ методъ кипѣнія, какъ достаточно точный и въ то же время наиболѣе простой и легче другихъ выполнимый въ обстановкѣ обыкновенной химической лабораторіи.

Методъ кипѣнія состоитъ въ томъ, что жидкость кипятятъ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ (или перегоняютъ) въ замкнутомъ пространствѣ, въ которомъ предварительно воспроизведено то или другое давленіе.

Давленіе въ приборѣ, измѣренное манометромъ, равно упругости насыщеннаго пара при наблюденной температурѣ кипѣнія. Мѣняя въ приборѣ давленіе, получаютъ рядъ температуръ и соотвѣтствующій этимъ температурамъ рядъ упругостей пара.

Методъ кипѣнія въ примѣненіи къ жидкостямъ, паръ которыхъ имѣетъ тотъ же составъ, что и жидкость, даетъ результаты *тождественные* съ результатами, полученными по барометрическому методу. Впервые это положеніе было выставлено классическими опытами Реньо: „J'ai déjà fait voir, dans mon mémoire sur les forces élastiques de la vapeur aqueuse“, говоритъ Реньо, „que cette coïncidence est parfaite pour l'eau; les deux méthodes (statique et dynamique), donnant des valeurs identiques aux mêmes températures. Je mon-

¹⁾ Georg W. A. Kahlbaum. Studien über Dampfspannkraftsmessungen. Basel 1893.

treraï qu'il en est de même pour les autres liquides volatils, pourvu qu'ils soient à l'état de pureté parfaite. Mais lorsqu'un liquide renferme une portion, même extrêmement petite, d'une autre substance volatile, les deux méthodes donnent des valeurs différentes.... pour les forces élastiques de sa vapeur à la même température, est une méthode extrêmement délicat pour juger de l'homogénéité d'une substance volatile" 1).

Въ послѣднее время это положеніе оспаривалось Кальбаумомъ и защищалось Рамзаемъ и Юнгомъ. Во время спора выяснилось, что положеніе Реньо, какъ это долженъ былъ подтвердить самъ Кальбаумъ своими же опытами 2), совершенно вѣрно.

Положеніе Реньо, однако, можно было считать доказаннымъ лишь для жидкостей, паръ которыхъ имѣетъ *тотъ же составъ*, что и жидкость. Къ *растворамъ* методъ кипѣнія почти не примѣнялся. Приведенныя ниже измѣренія показываютъ, что въ одинаковой мѣрѣ онъ примѣнимъ и къ растворамъ. Теорія метода кипѣнія разобрана ниже.

Методъ кипѣнія значительно проще барометрическаго метода:

1) здѣсь нѣтъ трудной манипуляціи приготовленія барометрической пустоты и заключенія въ нее лишеннаго воздуха вещества;

2) нѣтъ нужды заботиться о ваннѣ съ постоянной температурой.

Измѣренія упругости пара водныхъ растворовъ тростниковаго сахара.

Описаніе прибора. Приборъ, которымъ я пользовался для опредѣленія упругости пара водныхъ растворовъ сахара, состоялъ изъ слѣдующихъ частей (рис. 13):

- 1) грушевиднаго сосуда *B* съ обратно поставленнымъ холодильникомъ,
- 2) резервуара *V* и 3) вакууметровъ *Br* и *Bl*.

1) Въ сосудѣ *B* кипятилась жидкость.

Чтобы получить равномерное кипѣніе и избѣжать перегрѣванія, нижняя часть сосуда наполнялась гранатами. Кромѣ того, для достиженія той же цѣли, черезъ капилляръ въ жидкость вводился сухой воздухъ. Приводящая воздухъ капиллярная трубка проходитъ черезъ боковой тубусъ въ сосудѣ *B* и доходитъ до дна сосуда. Воздухъ сосетъ въ приборъ вслѣдствіе разности давленій внутри и внѣ прибора (въ приборѣ воздухъ разрѣженъ). Токъ воздуха регулируется зажимомъ. При большой емкости прибора, воздухъ, вводимый черезъ капилляръ, измѣнялъ давленіе въ приборѣ очень медленно.

2) Сосудъ *V*, емкостью около 10 L., расположенный между правымъ вакууметромъ и сосудомъ для кипѣнія, служилъ регуляторомъ давленія; т. е. онъ погашаетъ внезапныя небольшія колебанія давленія, неизбѣжныя при кипѣніи жидкости.

3) Вакууметрами служили раздѣленные на миллиметры (дѣленія на стеклѣ) стеклянныя трубки *Br* и *Bl*, свободные концы которыхъ погружены

1) *Regnault*, Mémoires de l'Académie de France, 26, 341.

2) *Georg W. A. Kahlbaum*. Studien über Dampfspannkraftsmessungen. Basel. 1893. стр. 154.

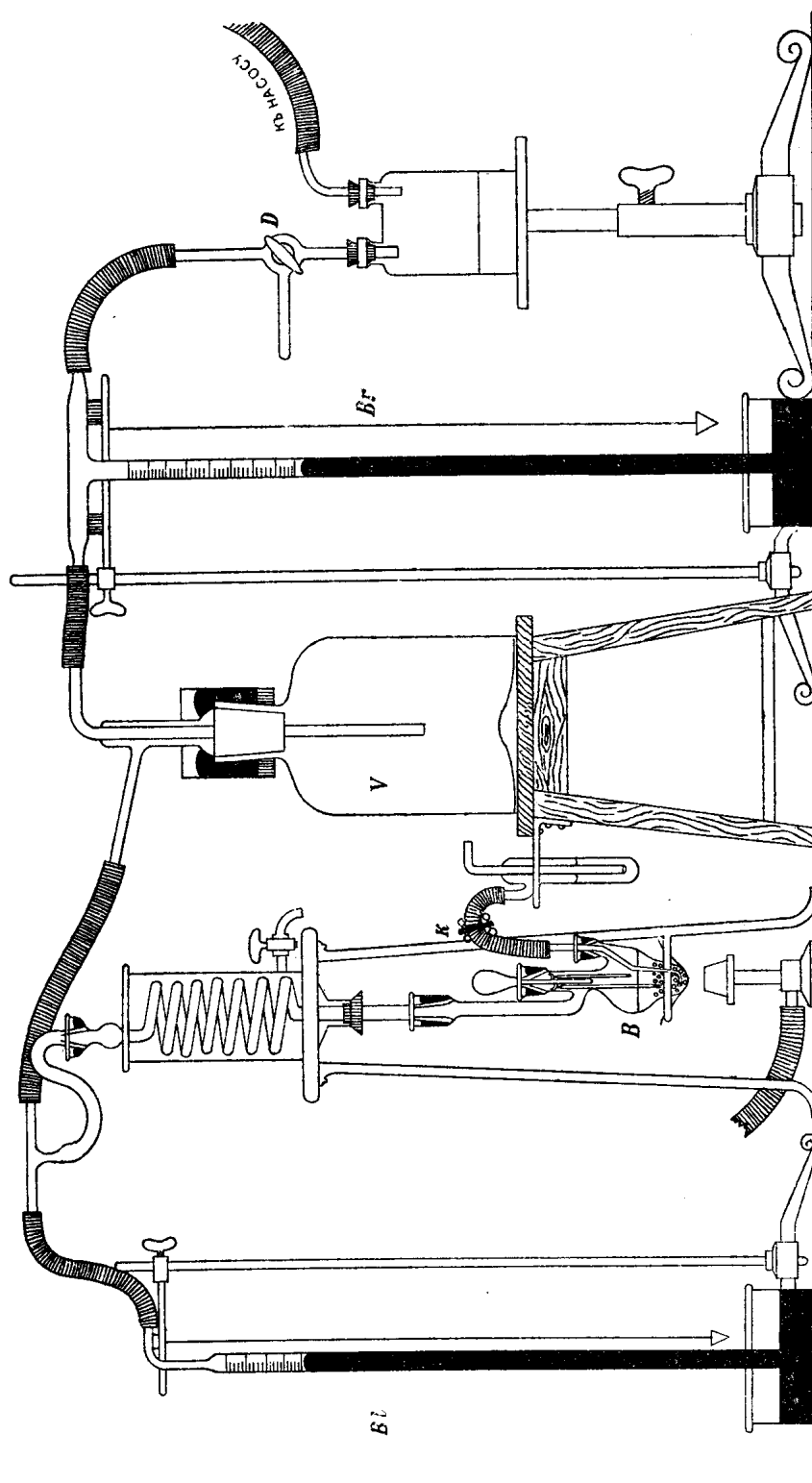


Рис. 13.

въ круглые резервуары, наполненные ртутью. Эти резервуары были выбраны такого діаметра, чтобы колебанія высотъ ртутнаго столба въ вакууметрахъ не отражались замѣтно на положеніи уровня ртути въ резервуарахъ. При такомъ устройствѣ можно было избѣжать отсчитыванія нижняго уровня ртути при каждомъ отдѣльномъ наблюденіи—достаточно было сдѣлать одинъ или нѣсколько тщательныхъ отсчетовъ для цѣлой серіи наблюденій. Какъ извѣстно, точно произвести эти отсчеты довольно затруднительно. Вакууметры висѣли свободно. Особенное вниманіе было обращено на ихъ вертикальное положеніе, каковое часто провѣрялось при помощи двухъ, расположенныхъ во взаимно перпендикулярныхъ плоскостяхъ, отвѣсовъ.

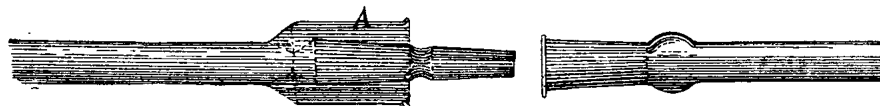


Рис. 14.

При помощи крана съ тройнымъ ходомъ *D* (рис. 13) приборъ можетъ сообщаться, то съ наружнымъ воздухомъ, то съ водянымъ или ртутнымъ насосомъ.

Главныя части прибора соединены другъ съ другомъ при помощи стеклянныхъ шлифовъ съ ртутными запорами, образчикъ которыхъ изображенъ на рисункѣ 14. Въ тѣхъ мѣстахъ, куда пары жидкости не могли проникнуть, для соединенія употреблялся толстостѣнный каучукъ.

Ходъ наблюденій. Работа съ аппаратомъ производилась слѣдующимъ образомъ.

1) Аппаратъ собирался въ томъ видѣ, какъ онъ представленъ на рисункѣ (13), и тщательно высушивался.

Высушиваніе производилось слѣдующимъ образомъ. Въ приборѣ, при помощи сосалки, сначала производилось разрѣженіе, а затѣмъ медленно впускался хорошо высушенный, т. е. пропущенный черезъ сушилку воздухъ. Эта операція повторялась нѣсколько разъ.

2) Когда приборъ былъ хорошо высушенъ, въ сосудъ *B* наливалась изслѣдуемая жидкость такъ, чтобы уровень жидкости былъ приблизительно на два сантиметра выше поверхности гранатъ.

3) Въ сосудѣ же *B* помѣщались такъ, какъ это показано на рисункѣ (13), два термометра съ укороченной шкалой: одинъ изъ нихъ былъ погруженъ въ жидкость—шарикъ его почти касался гранатъ; другой же былъ помѣщенъ въ парахъ нѣсколько миллиметровъ выше уровня жидкости. *Среднее изъ показаній того и другого термометра принималось за температуру кипѣнія.*

Оба термометра имѣли укороченную шкалу, раздѣленную на $0,2^{\circ}$. Они были тщательно сравнены другъ съ другомъ и вывѣрены въ Reichsanstalt. Послѣ окончанія опытовъ они были вторично посланы въ Reichsanstalt и еще разъ провѣрены, такъ что не могло оставаться сомнѣній въ вѣрности ихъ показаній.

4) Нагрѣваніе сосуда *B* производилось на азбестовой чашкѣ бунзеновской горѣлкой, возможно уменьшая пламя. Для избѣжанія потери тепла черезъ лучеиспусканіе, сосудъ *B* обвертывался азбестовымъ шнуромъ до верху, пока это не мѣшало наблюденію шкалы термометровъ.

5) Когда аппаратъ былъ окончательно приготовленъ для опытовъ, въ запоры наливалась ртуть и при помощи сосалки производилось желаемое разрѣженіе. Повернувъ кранъ *D* такъ, чтобы разобщить приборъ отъ сосалки, и ослабивъ зажимъ *K* настолько, чтобы установился слабый токъ воздуха внутрь сосуда *B* (воздухъ предварительно пропускался черезъ стеклянку съ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали), сосудъ *B* осторожно нагревался.

6) Когда жидкость кипѣла ключемъ, дѣлались отсчеты въ слѣдующемъ порядкѣ:

1) читались верхній и нижній уровни ртути въ правомъ вакууметрѣ *Br*; 2) температура обоихъ термометровъ въ сосудѣ *B*; 3) верхній и нижній уровни ртути въ лѣвомъ вакууметрѣ *Bl*; 4) барометръ, показывающій атмосферное давленіе, и помѣщенный въ томъ же помѣщеніи, гдѣ производились опыты; 5) верхній и нижній уровни ртути въ вакууметрѣ *Br*; 6) показанія обоихъ термометровъ въ сосудѣ *B*; 7) верхній и нижній уровни ртути въ вакууметрѣ *Bl*.

Слѣдовательно, четыре раза измѣнялось давленіе въ приборѣ и два раза (четыре отсчета) температура. Такъ какъ давленіе въ приборѣ, вслѣдствіе того, что черезъ капилляръ поступалъ воздухъ, медленно, но непрерывно увеличивалось, всѣ отсчеты немного разнились другъ отъ друга—они давали картину соотношенія между температурой и давленіемъ для нѣкотораго промежутка времени. Чтобы получить окончательное число, я бралъ арифметическое среднее всѣхъ наблюденій. Такимъ образомъ, отдѣльныя наблюденія пополняли другъ друга и была гарантія, что среднее число было близко къ истинѣ.

Отсчитываніе уровней ртути въ трубкахъ я дѣлалъ простымъ глазомъ или при помощи лупы, при чемъ десятыя доли миллиметра опредѣлялись на глазъ. Измѣрять столбъ ртути точнѣе, напр., катетометромъ, не было возможности, такъ какъ столбъ ртути непрерывно понижался и, вслѣдствіе толчковъ кипѣнія, колебался вверхъ и внизъ. Сравнительныя неточности отдѣльныхъ отсчетовъ возмѣщались числомъ ихъ.

Само собой разумѣется, что всѣ высоты столбовъ ртути приводились къ 0°.

Отсчеты температуры производились также простымъ глазомъ или при помощи лупы. Эти отсчеты можно было сдѣлать лишь съ точностью до 0,1°, такъ какъ температура сравнительно быстро и непрерывно поднималась.

7) Когда произведены всѣ семь отсчетовъ, въ приборѣ, при помощи крана съ тройнымъ ходомъ *D*, впускался сухой воздухъ до тѣхъ поръ, пока въ приборѣ не наступало новое давленіе; когда жидкость вновь закипала дѣлался рядъ отсчетовъ въ прежнемъ порядкѣ, опять въ приборѣ впускался воздухъ и т. д.

8) Когда рядъ наблюденій упругости пара при разныхъ темп. для даннаго раствора былъ конченъ, я разбиралъ приборъ, собиралъ его вновь, заряжалъ растворомъ другой концентраціи, и производилъ новый рядъ наблюденій.

Измѣреніе упругости пара воды. Съ цѣлью вывѣрить приборъ, т. е. убѣдиться, хорошо ли онъ собранъ и правильно ли работаетъ, былъ произведенъ рядъ измѣреній упругости пара воды.

Вода, употреблявшаяся для опыта, очищалась по способу Harry C. Iones and Mackay¹⁾, который за его простоту и цѣлесообразность можно особенно

1) H. C. Iones and Mackay, Zeitschr. phys. Chem. 22, 237. 1897.

рекомендовать. Онъ состоитъ въ слѣдующемъ. Въ колбѣ кипятятъ обыкновенную дистиллированную воду, къ которой прибавлено небольшое количество марганцовокаліевой соли и сѣрной кислоты. Пары проводятъ въ обратно поставленную реторту, содержащую ѣдкій калий и немного марганцовокаліевой соли. Въ шейкѣ реторты помѣщена пробка, сдѣланная изъ платиновой сѣтки, дѣйствующая, какъ каплесобиратель. Эта пробка удерживается, благодаря перетяжкѣ, сдѣланной на шейкѣ реторты. Въ шейку же реторты при помощи азбестовой бумаги плотно вправляется оловянная трубка холодильника. Эта трубка предъ употребленіемъ была хорошо пропарена горячимъ паромъ дистиллированной воды, развиваемомъ въ отдѣльномъ кипяильникѣ. Первая и послѣдняя трети дистиллята отбрасывались. Собранный дистиллятъ сохранялся въ стклянкѣ изъ особаго сорта стекла, не разѣдаемаго водой (*Resistenzglas*).

Вода, очищенная такимъ образомъ, имѣла точно нейтральную реакцію, не содержала въ растворѣ ни минеральныхъ, ни органическихъ веществъ, ни углекислоты. Ея электропроводность, опредѣленная мною много разъ, колебалась въ предѣлахъ:

$$1,482 \times 10^{-6} — 2,109 \times 10^{-6}.$$

Результаты наблюденій упругости пара этой воды, произведенныя въ описанномъ приборѣ, приведены въ таблицахъ LXXX—LXXXII.

Въ таблицѣ LXXX наблюденія приведены въ томъ порядкѣ, въ какомъ они производились.

Въ графахъ подъ знаками *Vac. R*, *Vac. L*, приведены высоты ртути въ правой и лѣвой трубкахъ, служившихъ для измѣренія давленія въ приборѣ. Подъ знакомъ *Bar. Athm.*—высоты барометра, измѣрявшаго атмосферное давленіе въ моментъ опыта. Всѣ показанія высотъ ртути приведены къ 0°.

Подъ знаками t^0 жидк., t^0 паръ приведены показанія двухъ термометровъ: одного въ жидкости, другого въ парахъ. Показанія обоихъ термометровъ исправлены по сертификату Reichsanstalt'a.

Подъ знаками t^0 средн., Давл. средн. приведены ариѳметическія среднія температуры и давленія.

ТАБЛИЦА LXXX.

Температуры кипѣнія воды при давленіяхъ 88,5—146,9 мм.

<i>Vac. R</i>	t^0 жидк.	t^0 паръ	<i>Vac. L</i>	<i>Vac. R</i>	t^0 жидк.	t^0 паръ	<i>Vac. L</i>	<i>Bar. Athm.</i>	t^0 средн.	Давленіе средн.
мм.	°C.	°C.	мм.	мм.	°C.	°C.	мм.	мм.	°C.	мм.
658,9	48,9	49,0	658,3	657,9	49,2	49,2	657,2	746,4	49,07	88,5
654,1	50,0	50,0	653,5	653,4	50,2	50,2	653,4	746,4	50,1	92,61
652,0	50,6	50,5	650,6	651,0	50,8	50,7	650,2	746,7	50,65	95,75
647,2	51,55	51,6	646,0	646,7	51,65	51,7	645,5	746,7	51,62	100,35
642,2	52,4	52,3	642,2	640,2	52,5	52,4	641,2	746,2	52,4	104,7
640,6	52,8	52,7	639,8	640,1	52,8	52,75	639,4	746,4	52,8	106,4
637,1	53,2	53,2	637,1	636,2	53,4	53,4	636,2	746,1	53,3	109,4

<i>Vac. R</i>	<i>° жидк.</i>	<i>° паръ</i>	<i>Vac. L</i>	<i>Vac. R</i>	<i>° жидк.</i>	<i>° паръ</i>	<i>Vac. L</i>	<i>Bar. Atm.</i>	<i>° средн.</i>	Давленіе средн.
<i>mm.</i>	<i>°C.</i>	<i>°C.</i>	<i>mm.</i>	<i>mm.</i>	<i>°C.</i>	<i>°C.</i>	<i>mm.</i>	<i>mm.</i>	<i>°C.</i>	<i>mm.</i>
636,0	53,6	53,6	635,2	635,8	53,6	53,7	635,0	746,2	53,6	110,7
632,3	54,3	54,3	632,3	632,0	54,4	54,4	631,1	746,1	54,35	114,1
628,2	54,9	54,9	628,1	627,2	55,0	55,1	—	745,9	55,0	118,2
623,2	55,4	55,4	623,2	622,8	55,5	55,6	622,8	744,4	55,5	121,4
623,5	55,8	55,7	623,3	622,8	55,85	55,9	622,3	746,0	55,8	123,0
619,0	56,3	56,2	618,1	618,0	56,4	56,3	617,2	744,2	56,3	126,1
617,6	56,65	56,7	617,4	617,1	56,8	56,8	617,0	745,9	56,8	128,6
612,2	57,45	57,45	611,7	612,0	57,45	57,45	611,2	744,2	57,45	132,4
612,1	57,55	57,55	612,1	611,3	57,7	57,65	611,1	745,8	57,6	134,1
608,0	58,05	58,05	607,2	607,3	58,15	58,05	606,7	744,1	58,1	136,8
606,6	58,45	58,45	606,3	606,2	58,5	58,5	606,2	745,8	58,5	139,5
603,7	58,65	58,65	602,8	602,8	58,75	58,75	602,3	743,8	58,7	140,9
602,2	59,15	59,15	602,0	602,2	59,15	59,15	602,0	745,8	59,2	143,7
600,5	59,15	59,15	590,7	600,1	59,15	59,2	599,2	743,7	59,2	143,8
599,7	59,55	59,55	599,0	598,9	59,65	59,65	598,2	745,8	59,6	146,9

Въ таблицахъ LXXXI и LXXXII полученные результаты сравнены съ числами упругости пара воды по *Regnault*, взятыми изъ *Physikalisch Chemische Tabellen*, Landolt und Börnstein.

Въ таблицѣ LXXXI сравнены упругости, соотвѣтствующія наблюденнымъ температурамъ.

Въ таблицѣ LXXXII сравнены температуры, соотвѣтствующія наблюденнымъ упругостямъ ¹⁾.

¹⁾ Таблица LXXXII показываетъ, что приборъ можетъ служить и для проверки термометровъ съ точностью 0,1°.

*Сравненіе найденныхъ опытомъ величинъ упрукости пара воды съ дан-
ными Реньо.*

ТАБЛИЦА LXXXI.

ТАБЛИЦА LXXXII.

Темпера- тура	Давленіе наблюд.	Давленіе по Реньо	Разность	Давленіе	Температу- ра наблюд.	Температу- ра по Реньо	Разность
°C.	mm.	mm.	mm.	mm.	°C.	°C.	°C.
49,1	88,5	87,93	+0,57	88,5	49,1	49,25	—0,15
50,1	92,7	92,44	+0,26	92,7	50,1	50,15	—0,05
50,65	95,7	94,99	+0,71	95,7	50,65	50,8	—0,15
51,2	98,5	97,63	+0,9	98,5	51,2	51,4	—0,2
51,6	100,3	94,99	+0,87	100,3	51,6	51,75	—0,15
52,4	104,6	103,57	+1,03	104,6	52,4	52,6	—0,2
52,8	106,4	105,62	+0,78	106,4	52,8	52,95	—0,05
53,3	109,4	108,23	+1,17	109,6	53,3	53,55	—0,25
53,6	110,7	109,82	+0,80	110,8	53,6	53,75	—0,05
54,35	114,1	113,88	+0,22	114,1	54,35	54,4	—0,05
55,0	118,2	117,52	+0,68	118,2	55,0	55,15	—0,15
55,5	121,4	120,37	+1,03	121,4	55,5	55,67	—0,12
55,8	123,0	122,12	+0,9	123,0	55,8	55,95	—0,15
56,3	126,1	125,07	+1,03	126,1	56,3	56,47	—0,17
56,8	128,6	128,07	+0,53	128,6	56,8	56,9	—0,10
57,45	132,4	132,10	+0,30	132,4	57,45	57,5	—0,05
57,6	134,1	133,04	+0,96	134,1	57,6	57,75	—0,05
58,1	136,8	136,2	+0,6	136,8	58,1	58,2	—0,10
58,5	139,5	138,8	+0,7	139,5	58,5	58,63	—0,13
58,7	140,9	140,1	+0,8	140,9	58,7	58,83	—0,13
59,2	143,7	143,43	+0,27	143,7	59,2	59,25	—0,05
59,2	143,8	143,43	+0,37	143,8	59,2	59,25	—0,05
59,6	146,9	146,14	+0,76	146,9	59,6	59,7	—0,10

Для выясненія того, какъ вообще разнятся другъ отъ друга наблюденія надъ упругостью пара разныхъ наблюдателей, а, слѣдовательно, и для сравнительной оцѣнки полученныхъ мною результатовъ, въ таблицахъ LXXXIII и LXXXIV приведены и сравнены другъ съ другомъ старыя наблюденія надъ упругостью пара воды Вюльнера ¹⁾ и болѣе новыя Д. Коновалова ²⁾.

Оба наблюдателя работали по барометрическому методу.

ТАБЛИЦА LXXXIII.

Упругость пара воды по опытамъ Вюльнера.

Температура.	Д а в л е н і е		
	Вюльнеръ	Реньо	Разность
°C.	mm.	mm.	mm.
19,9	16,69	17,28	— 0,59
24,2	22,25	22,46	— 0,21
29,9	30,66	31,36	+ 0,30
35,0	41,49	41,72	— 0,23
40,9	57,61	57,61	— 0,00
44,8	70,49	70,67	— 0,18
48,4	84,62	84,36	+ 0,26
49,8	90,14	91,00	+ 0,14
52,5	103,56	104,49	— 0,93
54,1	110,61	112,39	— 1,78
57,9	134,24	134,72	— 0,48
61,2	156,61	157,29	— 0,68
68,7	219,89	220,28	— 0,39
72,2	257,00	256,30	+ 0,70
82,3	391,90	389,12	+ 2,78

ТАБЛИЦА LXXXIV.

Упругость пара воды по опытамъ Д. Коновалова.

Температура.	Д а в л е н і е		
	Коноваловъ.	Реньо	Разность
°C.	mm.	mm.	mm.
16,5	13,7	13,9	— 0,2
26,4	25,4	25,5	— 0,1
40,4	56,5	56,0	+ 0,5
50,25	92,9	93,1	— 0,2
59,2	142,8	143,4	— 0,6
70,7	239,8	240,5	— 0,7
80,25	359,4	361,4	— 2,0
90,0	523,4	525,5	— 2,1
91,25	549,9	551,4	— 1,5

Приведенное сравненіе позволяетъ сдѣлать выводъ, что полученные мною числа лежатъ въ предѣлахъ ошибокъ, свойственныхъ вообще наблюде-

¹⁾ *Wüllner*, Pogg. Ann. 13, 541. 1858.

²⁾ *Коноваловъ*, Ж. Р. Ф. Х. О. 21, 31. 1889.

ніямъ этого рода, и согласуются съ числами, найденными по барометрическому методу.

Интерполированіе опытныхъ данныхъ. Съ цѣлью сгладить ошибки отдѣльныхъ наблюденій и получить вѣроятное среднее, полученные данные, какъ въ этомъ, такъ и во всѣхъ другихъ случаяхъ, выравнивались путемъ графической интерполяціи по приему, разработанному проф. Кальбаумомъ ¹⁾.

Этотъ приемъ состоитъ въ слѣдующемъ. Числовыя данныя наносятся на бумагу съ миллиметровой сѣтью. По оси абсциссъ откладываются давленія (p), по оси ординатъ—температуры. Изъ цѣлой группы заготовленныхъ заранее кривыхъ линеекъ, длиною каждая около метра ²⁾, выбирается такая, кривизна которой подходила бы къ предполагаемой кривой. Линейка прикладывается такъ, чтобы направленіе ея кривизны совпало съ направленіемъ *хода* возможно большаго числа нанесенныхъ на бумагу точекъ. Затѣмъ очень тонкимъ карандашомъ проводится кривая.

Когда проведена такая кривая, достаточно одного взгляда, чтобы тотчасъ же увидѣть грубыя ошибки наблюденій и оцѣнить точность метода.

Дѣйствительно, если наблюденія сдѣланы хорошо, отмѣченные точки лежатъ или на самой кривой или очень близко, по ту и другую сторону кривой. Грубыя ошибки лежатъ далеко внѣ кривой. Наконецъ, большее или меньшее разстояніе точекъ наблюденія отъ кривой, оцѣниваетъ точность наблюденій и точность употребленнаго метода.

Въ таблицѣ LXXXV сравнены для однѣхъ и тѣхъ же температуръ упругости, найденныя опытомъ, и упругости, прочитанныя на кривой.

ТАБЛИЦА LXXXV.

Сравненіе данныхъ опыта съ числами, прочитанными на кривой.

Температура.	Д а в л е н і е.		Разность
	Опытъ	На кривой	
^{°C.}	<i>mm.</i>	<i>mm.</i>	<i>mm.</i>
49,07	88,5	88,5	0
50,1	92,6	93,1	+0,5
50,65	95,75	95,5	+0,25
51,62	100,35	100,4	—0,05
52,4	104,7	104,4	+0,3
52,8	106,4	106,4	0
53,3	109,4	109,1	+0,3
53,6	110,7	110,7	0
54,35	114,1	113,9	+0,3
55,0	118,2	118,2	0
55,5	121,4	121,1	+0,3
55,8	123,0	122,8	+0,2
56,3	126,1	125,7	+0,4
56,8	128,6	128,7	—0,1
57,45	132,4	132,4	0
57,60	134,1	133,7	—0,5
58,1	136,8	137,0	—0,2
58,5	139,5	139,7	—0,2
58,7	140,9	150,0	—0,1
59,2	143,7	144,2	—0,5
59,2	143,8	144,2	—0,5
59,6	146,9	147,0	—0,1

¹⁾ Сообщено лично

²⁾ Такія линейки были приготовлены по особому заказу фирмой Schröder въ Дармштадтѣ.

Какъ видимъ, наблюденія лежатъ по ту и другую сторону кривой и притомъ очень близки отъ кривой. Разница 0,1—0,5 mm. лежитъ въ предѣлахъ *ошибки отчета температуры*, такъ какъ при той температурѣ, при которой дѣлались наблюденія (50°—60°), разница въ давленіи въ 0,5 mm. соотвѣтствуетъ разницѣ температуры въ 0,1°.

Въ таблицѣ LXXXVI полученныя мной численныя величины упругости пара, интерполированныя для цѣлыхъ градусовъ по вычерченной кривой, сравнены съ величинами упругости пара воды, взятыми для тѣхъ же температуръ изъ Tabellen, Landolt und Börnstein.

ТАБЛИЦА LXXXVI.

Сравненіе данныхъ интерполяціи съ числами Ренъо.

Температура	Д а в л е н і е		Разность
	По моей кривой	По таблицѣ	
°C.	mm.	mm.	mm.
49,0	88,1	87,488	+0,6
49,5	90,4	89,709	+0,7
50,0	92,6	91,978	+0,6
50,5	95,0	94,297	+0,7
51,0	97,4	96,664	+0,8
51,5	99,9	99,08	+0,8
52,0	102,3	101,55	+0,8
52,5	104,9	104,078	+0,8
53,0	107,5	106,65	+0,9
53,5	110,0	109 286	+0,7
54,0	112,8	111,973	+0,9
54,5	115,5	114,76	+0,8
55,0	118,2	117,516	+0,7
55,5	121,0	120,375	+0,6
56,0	124,0	123,292	+0,7
56,5	126,9	126,270	+0,6
57,0	130,0	129,310	+0,7
57,5	133,0	132,411	+0,6
58,0	136,3	135,57	+0,7
58,5	139,6	138,8	+0,8
59,0	142,9	142,09	+0,8

Таблица LXXVI ясно показываетъ, что вычерченная мной кривая идетъ *параллельно* дѣйствительной (собств. по Regnault) кривой упругостей пара воды, только нѣсколько выше. Упругости, прочитанныя на моей кривой, всегда *выше*, и при томъ всегда *почти на одну и ту же величину*, въ среднемъ 0,7 mm.

Очевидно, что въ мои опыты вкралась систематическая ошибка. Источникомъ ошибки не могли быть термометры, такъ какъ они были тщательно вывѣрены. Не могъ быть барометръ, измѣрявшій атмосферное давленіе, такъ какъ онъ былъ тщательно сравненъ съ барометромъ физическаго института. Не была провѣрена лишь шкала, нанесенная на вакууметрическихъ трубкахъ, служившихъ для измѣренія давленія въ приборѣ. Возможно, что здѣсь и нужно искать источникъ ошибки.

Такъ какъ таже ошибка дѣлалась и при измѣреніи упругости пара растворовъ, то вводить соответствующую поправку я счелъ излишнимъ.

Измѣреніе упругости пара водныхъ растворовъ сахара. Изъ примѣра измѣренія упругости пара воды видно, что приборъ даетъ удовлетворительные результаты при работѣ съ чистыми жидкостями. Нижеслѣдующія измѣренія покажутъ, что таковыя же результаты получаются и для растворовъ.

Для доведенія до возможнаго minimum'a ошибки отъ измѣненія концентраціи раствора вслѣдствіе того, что часть растворителя переходитъ въ парообразное состояніе, для каждаго опыта брались довольно большія количества раствора, именно, каждый разъ 150 — 200 грм. При такой сравнительно большой массѣ растворителя, концентрація раствора, вслѣдствіе испаренія, не могла значительно измѣниться и можно было надѣяться, что это измѣненіе концентраціи не отразится замѣтно на наблюдаемой упругости. Приведенное ниже сравненіе полученныхъ чиселъ съ числами другихъ авторовъ, дѣйствительно, показало, что ошибка, вслѣдствіе измѣненія концентраціи раствора во время опыта, не превышаетъ другихъ ошибокъ метода и нѣтъ настоятельной нужды въ анализахъ раствора во время или послѣ опыта.

Матеріалъ для изслѣдованія, тростниковый сахаръ $C_{12}H_{22}O_{11}$, былъ полученъ изъ фабрики С. А. Г. Kahlbaum въ Берлинѣ.

Онъ былъ очищенъ такимъ образомъ: крѣпкій водный растворъ сахара выливался въ абсолютный спиртъ. На слѣдующій день выпадалъ очень тонкій порошокъ, который отфильтровывался и сушился въ эксикаторѣ. Онъ не содержалъ золы. Вода очищалась по способу, описанному выше.

Растворы приготавливались отвѣшиваніемъ сахара и воды въ колбочкахъ съ пришлифованными пробками. Поправка на потерю вѣса въ воздухѣ была сдѣлана.

Результаты измѣреній приведены въ формѣ таблицъ. Въ таблицѣ А для каждаго раствора сведены непосредственныя опытные данныя, т. е. наблюдаемыя температуры кипѣнія при наблюдаемомъ давленіи. Таблица В содержитъ: 1) величины упругости, прочитанныя по интерполяціонной кривой, вычерченной такъ, какъ это было описано выше; 2) отношеніе $\frac{p_1}{p_0}$, гдѣ p_1 есть упругость пара раствора, p_0 — упругость пара чистой воды; величина p_1 читалась на интерполяціонной кривой для раствора, p_0 — на интерполяціонной кривой, построенной мною съ этимъ же приборомъ для воды; 3) разность между найденной величиной $\frac{p_1}{p_0}$ и арифметическимъ среднимъ всѣхъ найденныхъ для даннаго раствора величинъ $\frac{p_1}{p_0}$.

Концентрація раствора выражена содержаніемъ сахара въ 100 в. ч. раствора (г%).

ТАБЛИЦА LXXXVII A.

Темп. кипѣнія раствора сахара 4,478‰ при давленіяхъ 98,3—151,5 мм.
(опытные данныя).

Vac. R	° жидк.	° паръ	Vac. L	Vac. R	° жидк.	° паръ	Vac. L	Bar. Athm.	° средн.	Давленіе средн.
мм.	°C.	°C.	мм.	мм.	°C.	°C.	мм.	мм.	°C.	мм.
646,1	51,2	51,2	646,6	645,7	51,4	51,4	645,5	744,3	51,3	98,3
638,6	52,7	52,7	639,0	638,4	52,9	52,8	638,4	744,3	52,77	105,7
632,8	53,8	53,9	632,9	632,0	54,0	54,0	632,4	744,3	53,92	111,8
627,4	54,6	54,7	627,9	626,6	54,9	54,9	627,0	744,2	54,77	117,0
621,6	55,8	55,7	621,9	621,4	55,8	55,9	621,4	744,2	55,80	122,65
614,3	56,9	56,8	614,3	613,8	57,0	56,9	613,8	743,1	56,90	129,15
607,4	58,05	58,05	607,5	606,7	58,05	58,05	607,1	743,2	58,05	136,05
601,3	58,95	58,95	601,3	600,3	59,05	59,05	600,7	743,4	59,00	142,50
596,1	59,65	59,65	596,1	595,6	59,70	59,75	595,6	743,3	59,68	147,55
592,3	60,25	60,25	592,3	591,4	60,35	60,45	591,6	743,3	60,30	151,5

ТАБЛИЦА LXXXVII B.

Упругость пара раствора сахара 4,478‰ при темп. 51°—58° C°.
(интерполированные данныя).

Температура	Давленіе	$\frac{P_1}{P_0}$	Разность
°C.	мм.	—	—
51,0	96,8	0,998	0
51,5	99,4	0,996	—0,002
52,0	102,0	0,998	0
52,5	104,5	0,997	—0,001
53,0	107,0	0,997	—0,001
53,5	109,7	0,996	—0,002
54,0	112,5	0,997	—0,001
54,5	115,2	0,996	—0,002
55,0	117,8	0,998	0
55,5	120,9	0,997	—0,001
56,0	123,8	0,998	0
56,5	126,8	0,998	0
57,0	129,8	0,999	+0,001
57,5	132,9	0,999	+0,001
58,0	136,0	0,999	+0,001
		средн. 0,998	

ТАБЛИЦА LXXXVIII A.

Температуры кипѣнія раствора сахара 11,50% при давленіяхъ
83,8—141,4 мм.

(ОПЫТНЫЯ ДАННЫЯ).

Vac. R	° жидк.	° паръ	Vac. L	Vac. R	° жидк.	° паръ	Vac. L	Bar. Athm.	° средн.	Давленіе средн.
мм.	°C.	°C.	мм.	мм.	°C.	°C.	мм.	мм.	°C.	мм.
660,6	48,0	—	660,6	660,4	48,0	—	660,4	744,3	48,0	83,8
653,8	49,6	49,6	653,5	653,0	49,7	49,7	652,8	744,3	49,6	91,05
645,5	51,4	51,4	645,6	644,3	51,6	51,6	644,6	744,2	51,5	99,2
633,4	53,8	53,8	633,3	632,3	54,0	53,9	632,3	744,0	53,9	111,0
623,3	55,6	55,6	623,4	622,3	55,8	55,7	622,4	743,9	55,7	121,1
612,2	57,55	57,45	612,0	610,8	57,65	57,55	610,9	744,0	57,55	132,5
602,7	58,95	58,85	602,7	601,2	58,95	58,95	601,3	746,3	58,95	141,4

ТАБЛИЦА LXXXVIII B.

Упругость пара раствора сахара 11,50% при темп. 49°—53,5° C.

(интерполированные данныя).

Темпе- ратура	Давле- ніе	$\frac{p_1}{p_0}$	Раз- ность	Темпе- ратура	Давле- ніе	$\frac{p_1}{p_0}$	Раз- ность
°C.	мм.	—	—	°C.	мм.	—	—
49,0	88,0	0,998	+0,006	54,0	111,7	0,990	—0,002
49,5	90,2	0,998	+0,006	54,5	114,3	0,989	—0,003
50,0	92,5	0,998	+0,006	55,0	117,0	0,992	0
50,5	94,6	0,996	+0,004	55,5	119,8	0,989	—0,003
51,0	96,9	0,995	+0,003	56,0	122,6	0,988	—0,004
51,5	99,2	0,994	+0,002	56,5	125,5	0,989	—0,003
52,0	101,5	0,993	+0,001	57,0	128,6	0,991	—0,001
52,5	104,0	0,992	0	57,5	131,8	0,993	+0,001
53,0	106,5	0,993	+0,001		средн.	0,992	
53,5	109,0	0,990	+0,002				

ТАБЛИЦА LXXXIX А.

Температуры кипѣнія раствора сахара 14,14% при давленіяхъ
85,6—143,8 мм.

(ОПЫТНЫЯ ДАННЫЯ).

Vac. R	° жидк.	° паръ	Vac. L	Vac. R	° жидк.	° паръ	Vac. L	Bar. Athm.	° средн.	Давленіе средн.
мм.	°C.	°C.	мм.	мм.	°C.	°C.	мм.	мм.	°C.	мм.
656,8	48,6	48,55	655,6	—	—	—	—	738,7	48,57	85,6
648,5	49,7	49,7	648,1	648,0	49,8	49,8	647,6	738,6	49,75	90,25
644,9	50,5	55,5	644,4	644,4	50,5	50,5	644,0	738,4	50,5	94,2
640,8	51,35	51,35	639,9	640,1	51,4	51,4	639,8	738,5	51,37	98,7
636,6	52,2	52,2	636,1	635,8	52,25	52,25	635,7	738,5	52,22	102,9
629,8	53,50	53,5	629,6	629,7	53,60	53,6	629,0	738,5	53,55	109,35
626,8	53,9	54,0	626,3	626,3	54,0	54,1	625,8	738,0	54,0	111,7
622,8	54,6	54,55	622,4	622,6	54,7	54,75	621,8	737,9	54,67	115,5
620,2	55,1	55,1	619,8	619,8	55,1	55,1	619,8	738,0	55,1	118,0
615,8	55,9	55,9	615,3	615,3	55,95	56,0	615,0	737,9	55,93	122,55
609,7	57,0	57,0	609,3	609,4	57,05	57,1	609,0	737,9	57,04	128,55
603,8	57,95	57,95	603,6	603,7	57,95	57,95	602,9	738,0	57,95	134,50
597,9	58,85	58,85	597,4	597,7	58,9	58,85	597,1	738,0	58,85	140,5
594,7	59,35	59,25	594,1	594,2	59,45	59,35	593,9	738,0	59,35	143,8

ТАБЛИЦА LXXXIX В.

Упругость пара раствора сахара 14,14% при темп. 49°—58° С.

(интерполированные данные).

Температура	Давление	$\frac{p_1}{p_0}$	Разность
°С.	mm.	—	—
49,0	87,4	0,991	0
49,5	89,5	0,990	—0,001
50,0	91,85	0,990	—0,001
50,5	94,1	0,990	—0,001
51,0	96,6	0,992	+0,001
51,5	98,9	0,992	+0,001
52,0	101,4	0,992	+0,001
52,5	103,9	0,992	+0,001
53,0	106,6	0,994	+0,003
53,5	109,2	0,992	+0,001
54,0	111,9	0,992	+0,001
54,5	114,8	0,993	+0,002
55,0	116,9	0,991	0
55,5	119,8	0,989	—0,003
56,0	122,8	0,990	—0,001
56,5	125,6	0,989	—0,002
57,0	128,7	0,990	—0,001
57,5	131,8	0,991	0
58,0	135,0	0,992	+0,001
		средн. 0,991	

ТАБЛИЦА ХС А.

Температуры кипѣнія раствора сахара 21,06% при давленіяхъ
89,45—147,80 мм.

(ОПЫТНЫЯ ДАННЫЯ).

Vac. R	t° жидк.	t° паръ	Vac. L	Vac. R	t° жидк.	t° паръ	Vac. L	Bar. Athm.	t° средн.	Давленіе средн.
мм.	°C.	°C.	мм.	мм.	°C.	°C.	мм.	мм.	°C.	мм.
653,2	49,4	49,5	652,1	652,2	49,6	49,6	651,3	742,0	49,52	89,45
646,3	51,0	51,0	645,2	645,4	51,15	51,15	644,9	741,8	51,10	96,4
641,0	52,1	52,05	640,2	640,7	52,1	52,05	640,2	741,6	52,07	101,1
635,2	53,1	53,2	635,0	635,1	53,2	53,3	634,2	741,5	53,2	106,6
629,3	54,0	54,1	628,7	628,9	54,1	54,2	628,2	740,3	54,1	111,5
623,1	55,1	55,1	622,4	622,9	55,2	55,3	621,9	740,3	55,2	117,75
617,0	56,1	56,1	616,5	616,5	56,2	56,2	615,9	739,8	56,15	123,35
610,0	57,25	57,3	609,8	609,8	57,3	57,3	609,4	739,8	57,3	130,05
603,9	58,25	58,25	603,8	603,9	58,25	58,25	603,8	739,7	58,25	135,9
601,1	58,65	58,75	600,4	600,8	58,75	58,85	600,0	739,8	58,75	139,25
695,2	59,55	59,55	594,8	595,0	59,55	59,65	594,5	739,8	59,60	144,95
592,0	59,95	59,95	591,8	592,0	59,95	59,95	591,8	739,7	59,95	147,80

ТАБЛИЦА ХС В.

Упругость пара раствора сахара 21,06% при темп. 49°—58° С°.

(интерполированные данные).

Температура	Давление	$\frac{p_1}{p_0}$	Разность
°C	mm.	—	—
49,0	87,0	0,986	+0,003
49,5	89,1	0,986	+0,003
50,0	91,3	0,985	+0,002
50,5	93,6	0,985	+0,002
51,0	95,85	0,984	+0,001
51,5	98,2	0,984	+0,001
52,0	100,5	0,984	+0,001
52,5	103,0	0,984	+0,001
53,0	105,5	0,984	+0,001
53,5	108,0	0,981	—0,002
54,0	110,8	0,981	—0,002
54,5	113,35	0,980	—0,003
55,0	116,1	0,984	+0,001
55,5	119,0	0,982	—0,001
56,0	121,8	0,981	—0,002
56,5	124,6	0,981	—0,002
57,0	127,7	0,982	—0,001
57,5	130,3	0,980	—0,003
58,0	134,4	средн. 0,983	

ТАБЛИЦА ХСІ А.

Температуры кипѣнія раствора сахара 38,84% при давленіяхъ
94,55—137,55 мм.

(ОПЫТНЫЯ ДАННЫЯ).

Vac. R	t° жидк.	t° паръ	Vac. L	Vac. R	t° жидк.	t° паръ	Vac. L	Bar. Athm.	t° средн	Давленіе средн.
мм.	°C.	°C.	мм.	мм.	°C.	°C.	мм.	мм.	°C.	мм.
649,2	50,0	50,05	649,0	648,7	50,1	50,15	648,5	738,3	—	—
643,9	51,2	51,2	643,4	643,4	51,25	51,3	643,3	738,1	51,23	94,55
641,1	51,8	51,8	640,8	640,6	51,85	51,9	640,6	738,0	51,83	97,25
635,7	52,85	52,9	635,7	635,3	53,0	53,0	635,4	738,0	52,94	102,5
632,3	53,4	53,4	631,7	631,3	53,5	53,5	631,2	736,8	53,45	105,2
625,4	54,6	54,55	624,9	625,4	54,6	54,6	624,9	736,5	54,60	111,25
620,2	55,5	55,5	619,8	619,8	55,6	55,5	619,8	736,3	55,52	116,45
614,2	56,6	56,6	613,7	613,7	56,6	56,7	613,4	736,2	56,62	122,45
611,1	57,1	57,15	610,3	610,7	57,2	57,2	609,9	736,2	57,16	125,75
607,3	57,85	57,85	606,3	606,5	57,85	57,85	606,0	736,1	57,85	129,6
603,4	58,35	58,35	602,7	603,3	58,4	58,35	602,7	736,1	58,36	133,15
599,4	59,05	59,05	598,4	598,6	59,15	59,05	597,9	736,1	59,10	137,55

ТАБЛИЦА ХСІ В.

Упругость пара раствора сахара 38,84% при темп. 50'—59° С.
(интерполированные данные).

Температура	Давление	$\frac{p_1}{p_0}$	Разность
°С.	mm.	—	—
50,0	89,0	0,960	+0,001
50,5	91,1	0,959	0
51,0	93,5	0,960	+0,001
51,5	95,8	0,960	0
52,0	98,2	0,961	+0,002
52,5	100,6	0,960	0
53,0	103,1	0,961	+0,002
53,5	105,7	0,960	+0,001
54,0	108,3	0,959	0
54,5	110,9	0,959	0
55,0	113,5	0,962	+0,003
55,5	116,2	0,959	0
56,0	118,9	0,958	—0,001
56,5	121,8	0,958	—0,001
57,0	124,6	0,959	0
57,5	127,5	0,959	0
58,0	130,2	0,957	—0,002
58,5	133,6	0,963	+0,004
59,0	136,7	0,959	0
		средн. 0,959	

ТАБЛИЦА ХСII А.

Температуры кипѣнія раствора сахара **46,74⁰/₀** при давленіяхъ
83,15—138,5 мм.

(опытныя данныя).

Vac. R	t° жидк.	t° паръ	Vac. L	Vac. R	t° жидк.	t° паръ	Vac. L	Bar. Athm.	t° средн.	Давленіе средн
мм.	°C.	°C.	мм.	мм.	°C.	°C.	мм.	мм.	°C.	мм.
655,5	48,8	48,8	655,1	655,3	48,9	48,9	655,4	738,2	48,85	83,15
649,3	50,4	50,4	648,1	648,8	50,5	50,5	648,1	738,2	50,45	89,6
644,5	51,4	51,4	644,3	644,5	51,5	51,5	644,1	738,4	51,45	94,05
640,4	52,4	52,4	639,7	640,0	52,5	52,5	639,3	738,6	52,45	98,15
636,5	53,2	53,2	636,4	636,4	53,3	53,3	636,3	738,7	53,25	102,35
633,4	53,85	53,9	633,3	633,0	54,0	54,0	632,8	738,8	53,94	105,7
629,5	54,8	54,7	629,3	629,4	54,85	54,8	628,8	740,0	54,79	110,5
624,9	55,65	55,7	624,4	624,4	55,7	55,7	624,3	740,0	55,71	115,55
621,5	56,2	56,2	621,2	621,3	56,3	56,3	620,7	740,1	56,25	118,95
616,8	57,05	57,15	616,4	616,5	57,15	57,25	616,0	740,2	57,15	123,8
613,6	57,70	57,75	613,0	613,1	57,85	57,85	612,6	740,2	57,79	127,15
610,2	58,30	58,30	609,4	609,2	58,45	58,45	608,9	740,2	58,37	130,3
605,1	59,25	59,25	604,2	604,5	59,25	59,25	608,8	740,2	59,25	135,7
601,7	—	59,65	601,7	601,7	—	59,65	601,75	740,2	59,65	138,5

ТАБЛИЦА ХСII В.

Упругость пара раствора сахара 46,74%, при темп. 49°—59° С°.

(интерполированные данные).

Температура	Давление	$\frac{p_1}{p_0}$	Разность
°С.	mm.	—	—
49,0	83,6	0,948	+0,006
49,5	85,6	0,948	+0,006
50,0	87,6	0,945	+0,003
50,5	90,0	0,948	+0,006
51,0	91,8	0,942	0
51,5	94,0	0,942	0
52,0	96,2	0,942	0
52,5	98,4	0,939	—0,003
53,0	101,0	0,941	—0,001
53,5	103,5	0,940	—0,002
54,0	106,0	0,939	—0,003
54,5	108,5	0,939	—0,003
55,0	111,1	0,941	—0,001
55,5	114,1	0,941	—0,001
56,0	117,1	0,944	+0,002
56,5	119,5	0,940	0
57,0	122,2	0,940	—0,002
57,5	125,0	0,940	—0,002
58,0	128,0	0,941	—0,001
58,5	131,0	0,945	+0,003
59,0	134,3	0,942	0
		средн. 0,942	

ТАБЛИЦА XIII A.

Температуры кипѣнія раствора сахара 52.31% при давленіяхъ
85,80—129,50 мм.

(ОПЫТНЫЯ ДАННЫЯ).

Vac. R	t° жидк.	t° паръ	Vac. L	Vac. R	t° жидк.	t° паръ	Vac. L	Bar. Athm.	t° средн.	Давленіе средн.
мм.	°C.	°C.	мм.	мм.	°C.	°C.	мм.	мм.	°C.	°C.
657,0	50,0	50,0	656,1	656,5	50,05	50,05	656,0	742,2	50,02	85,80
652,4	51,05	51,0	652,0	652,3	51,10	51,10	651,6	742,2	51,05	90,10
647,3	52,0	52,0	647,0	647,2	52,1	52,1	636,9	742,2	52,05	95,15
644,6	52,7	52,7	644,2	644,4	52,7	52,7	644,0	742,2	52,7	97,90
638,2	53,7	53,8	637,6	637,9	53,8	53,9	637,5	741,0	53,80	103,2
634,1	54,6	54,6	631,3	633,6	54,6	54,6	633,3	741,0	54,6	107,45
630,6	55,3	—	630,1	630,1	55,3	—	629,9	741,1	55,3	110,95
625,9	56,1	56,1	625,4	625,6	56,1	56,1	625,3	741,0	56,1	115,5
622,4	56,6	—	622,4	622,4	56,65	56,7	622,3	741,0	56,61	118,65
619,2	57,2	—	618,9	619,2	57,2	—	618,8	740,8	57,2	121,8
615,4	57,85	57,85	614,8	615,2	57,85	57,85	614,8	740,7	57,85	125,65
611,3	58,55	58,55	611,2	611,3	58,55	58,55	611,0	740,7	58,55	129,5

ТАБЛИЦА ХСІІІ В.

Упругость пара раствора сахара 52,31% при темп. 50°—57,5 С°.

(интерполированные данные).

Температура	Давление	$\frac{p_1}{p_0}$	Разность
°C	mm.	—	—
50,0	85,8	0,926	+ 0,001
50,5	87,9	0,925	0
51,0	90,1	0,925	0
51,5	92,3	0,925	0
52,0	94,6	0,926	+ 0,001
52,5	96,9	0,925	0
53,0	99,4	0,926	+ 0,001
53,5	101,8	0,925	0
54,0	104,4	0,925	0
54,5	106,9	0,925	0
55,0	109,5	0,928	+ 0,003
55,5	112,0	0,924	— 0,001
56,0	114,9	0,926	+ 0,001
56,5	117,8	0,927	+ 0,002
57,0	120,8	0,929	+ 0,004
57,5	123,8	0,930	+ 0,005
		средн. 0,925	

Упругость пара болѣе крѣпкихъ растворовъ не была измѣрена, такъ какъ было замѣчено, что растворъ, содержащій 60,30% сахара, во время опыта измѣнился, именно, пожелтѣлъ и выдѣлилъ осадокъ. Данныя полученные для этого раствора, я счелъ излишнимъ приводить. Растворы менѣе крѣпкіе, повидимому, не измѣняются въ теченіе того времени, пока продолжается опытъ.

Изъ приведенныхъ выше результатовъ измѣренія видно, что отношеніе $\frac{p_1}{p_0}$, т. е. относительная величина упругости пара раствора, для разныхъ температуръ въ предѣлахъ 50°—60° C'. опыта, колеблется очень мало въ ту и другую сторону около нѣкоторой средней. При той точности, съ которой были сдѣланы наблюденія, нужно эти колебанія счесть результатомъ ошибокъ наблюденія, а отношеніе $\frac{p_1}{p_0}$ можно принять *независимымъ отъ температуры*. Слѣдовательно, законъ *Babo*, конечно съ извѣстнымъ приближеніемъ, подтверждается и для водныхъ растворовъ сахара.

Я принялъ отношеніе $\frac{p_1}{p_0}$ независимымъ отъ температуры и пользовался этой величиной для *характеристики* упругости пара растворовъ сахара.

Въ таблицѣ XCIV сопоставлены концентраціи растворовъ сахара и величины $\frac{p_1}{p_0}$, полученные непосредственнымъ опытомъ. По этимъ даннымъ построена кривая.

Въ таблицѣ XCV сопоставлены концентраціи растворовъ сахара и соотвѣтствующія имъ величины $\frac{p_1}{p_0}$, прочитанныя по кривой.

Концентраціи выражены содержаніемъ грм. сахара въ 100 грм. раствора ($\pi^0\%$) и содержаніемъ числа граммомолекулъ сахара въ 1000 гр. воды (n).

Т а б л и ц а X C I V.

Упругость пара водныхъ растворовъ сахара, отнесенная къ упругости пара воды при той же температурѣ.

(опытныя данныя).

К о н ц е т р а ц і я		$\frac{p_1}{p_0}$
$\pi^0\%$	n	—
4,478	0,1370	0,998
11,50	0,3800	0,992
14,14	0,4817	0,991
21,06	0,7801	0,983
38,84	1,856	0,959
46,74	2,566	0,942
52,31	3,207	0,925

ТАБЛИЦА ХСV.

Упругость пара водныхъ растворовъ сахара, отнесенная къ упругости пара воды при той же температурѣ.

(интерполированныя данныя).

Содержаніе грам- мовъ сахара въ 100 грам. рас- твора.	$\frac{p_1}{p_0}$	Содержаніе грам- момолекулъ саха- ра на 1000 грм. воды.	$\frac{p_1}{p_0}$
$\pi^0/0$	—	n	—
0	1,000	0	1,000
5	0,997	0,4	0,992
10	0,994	0,8	0,984
15	0,990	1,2	0,976
20	0,986	1,6	0,966
25	0,980	2,0	0,955
30	0,974	2,4	0,945
35	0,967	2,8	0,935
40	0,95	3,20	0,925
45	0,946		
50	0,932		

Если составъ раствора выражать въ вѣсовыхъ процентахъ, т. е. числомъ граммовъ сахара въ 100 грм. раствора, то кривая, выражающая зависимость между составомъ раствора (концентраціей) и упругостью его пара, оказывается выпуклой и круто спускается внизъ, по мѣрѣ того, какъ растетъ концентрація.

Если составъ раствора выражать числомъ граммомолекулъ сахара, приходящихся на 1000 граммовъ воды, то также кривая представляетъ почти *прямую линію*.

Обѣ кривыя почти точно проходятъ черезъ точки наблюденій, лишь только 2 наблюденія лежатъ нѣсколько внѣ кривой.

Сравненіе полученныхъ результатовъ съ данными другихъ авторовъ. Полученные результаты были сравнены съ извѣстными въ литературѣ данными. При этомъ имѣлось ввиду:

- 1) узнать, насколько эти данныя разнятся другъ отъ друга;
- 2) имѣть возможность вывести заключеніе о пригодности употребленнаго метода и степени его точности;
- 3) изъ всѣхъ извѣстныхъ числовыхъ данныхъ для упругости пара сахарныхъ растворовъ вывести вѣроятное среднее.

Мы известны прямыя измѣренія упругости пара сахарныхъ растворовъ, произведенныя Wüllner'омъ, Dieterici и Smits'омъ.

Измѣренія Вюльнера¹⁾ произведены барометрическихъ методомъ.

Въ таблицѣ XCVI приведены результаты этихъ измѣреній.

Концентрація выражена отношеніемъ массы сахара къ массѣ воды, принятой за 100.

Т а б л и ц а XCVI.

Упругость пара водныхъ растворовъ сахара по наблюденіямъ Вюльнера.

Темпера- тура	Упругость пара чис- той воды	Наблюдаемое пониженіе упругости пара для растворовъ концентрацій:		
		$\frac{50}{100}$	$\frac{100}{100}$	$\frac{150}{100}$
°C.	mm.	mm.	mm.	mm.
29,2	30,13	1,49	2,68	3,97
42,7	63,35	2,28	4,76	7,10
47,2	79,91	2,97	6,24	9,41
56,0	123,24	5,04	9,75	15,04
66,8	202,60	7,01	13,93	21,54
73,1	266,29	8,98	16,99	26,67
80,4	360,49	11,85	24,05	37,85
83,6	409,81	13,30	26,90	40,78
90,9	543,72	16,43	34,14	51,85
96,7	674,60	21,12	43,73	68,31

Наблюденія Dieterici²⁾ произведены по дифференціальному методу, специально имъ разработанному.

Измѣрялась разница между упругостью пара чистой воды и упругостью пара раствора. Манометромъ служила упругая перепонка, раздѣлявшая два сосуда, въ одномъ изъ которыхъ находился растворъ, въ другомъ—чистая вода. Выгибъ перепонки при помощи рычаговъ передавался зеркалу, отклоненія котораго измѣрялись на шкалѣ. По утверженію Dieterici, его методъ позволяетъ измѣрить разницу давленій съ точностью 0,001 mm. ртутнаго столба. Всѣ наблюденія Dieterici произведены при 0°.

Полученныя Dieterici въ разное время числа соединены въ таблицѣ XCVII.

Концентрація растворовъ выражена числомъ граммолекулъ сахара (*n*), приходящихся на 1000 грм. воды. Упругость пара чистой воды при 0° принята равной 4,62 mm. Пониженіе упругости выражено въ mm. ртутнаго столба.

¹⁾ Wüllner, Pogg. Ann 103, 548. 1858.

²⁾ Dieterici, Wied. Ann. 42, 536 1891; 62, 616. 1897; 67, 865. 1899.

ТАБЛИЦА XCVII.

Упругость пара водныхъ растворовъ сахара по наблюденіямъ Dieterici.

n	Наблюденное пониженіе	n	Наблюденное пониженіе
—	mm	—	mm
0,116	0,0078	0,506	0,0405
0,1506	0,0127	0,604	0,0250
0,193	0,0136	0,991	0,0874
0,255	0,0199	1,0016	0,0894
0,2653	0,0223	1,0122	0,0916
0,319	0,0250	2,00	0,181
0,4993	0,0433		

Наблюденія Smits'a ¹⁾ произведены по методу кипѣнія.

Манометръ, которымъ онъ измѣрялъ давленіе, былъ наполненъ двумя несмѣшивающимися жидкостями, именно, анилиномъ и водой. При помощи такого манометра онъ могъ отсчитывать разности давленій съ точностью 0,00024 mm. ртутнаго столба. Измѣренія произведены при 0°.

Полученныя Smits'омъ данныя приведены въ таблицѣ XCVIII.

Концентрація растворовъ выражена числомъ граммомолекулъ сахара (n) на 1000 грм. воды. Пониженіе упругости вычислено въ mm. ртутнаго столба. Упругость пара воды при 0° принята равной 4,62 mm.

ТАБЛИЦА XCVIII.

Упругость пара растворовъ сахара по наблюденіямъ Smits'a.

n	Наблюденное пониженіе
—	$mm.$
1,8821	0,17453
0,77912	0,06485
0,28340	0,02366
0,17287	0,01439
0,08488	0,00705
0,04630	0,00388
0,02138	0,00178

¹⁾Smits, Zeitschr. phys. Chem. 25, 574. 1893.

Чтобы сравнить числа всѣхъ этихъ наблюдателей, я нашелъ удобнымъ сравнивать не абсолютныя числа упругостей пара при какой нибудь выбранной температурѣ, а отношенія $\frac{p_1}{p_0}$, т. е. упругость пара раствора (p_1), отнесенную къ упругости пара чистой воды (p_0) при той же температурѣ. Отношеніе $\frac{p_1}{p_0}$, насколько это до сихъ поръ выяснилось, можно считать, по крайней мѣрѣ, *практически*, т. е. въ предѣлахъ ошибки наблюдений, независимымъ отъ температуры. Для каждого ряда наблюдений строилась отдѣльная кривая.

Въ Таблицѣ ХСІХ сравнены величины $\frac{p_1}{p_0}$, прочитанныя по этимъ кривымъ для разныхъ концентрацій. Концентрація выражена числомъ граммъ-молекулъ сахара, приходящихся на 1000 грм. воды (n).

ТАБЛИЦА ХСІХ.

Упругость пара водныхъ растворовъ сахара.

Концентрація	Wüllner	Dieterici	Smits	Михайленко	Вѣроятное среднее
n	$\frac{p_1}{p_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$
0		0,9962	0,9962	0,996	0,9961
0,200		0,9924	0,9924	0,993	0,9925
0,400		0,9888	0,9888	0,989	0,9888
0,600		0,9849	0,9848	0,984	0,9846
0,800		0,9810	0,9810	0,980	0,9812
1,000		0,9772	0,9770	0,976	0,9770
1,200		0,9732	0,9732	0,971	0,9720
1,400	0,965	0,9692	0,9694	0,966	0,9678
1,600	0,960	0,9650	0,9654	0,961	0,9635
1,800	0,955	0,9610		0,955	0,9578
2,000	0,951			0,950	0,9487
2,200	0,946			0,946	0,9443
2,400	0,941			0,941	0,9393
2,600	0,936			0,935	0,9333
2,800	0,931			0,930	0,9287
3,000	0,926				

Результаты сдѣланнаго сравненія таковы: всѣ числа упругости пара растворовъ сахара, не смотря на то, что измѣренія были произведены различными методами, въ общемъ сходятся; наблюденія Dieterici и Smits'a дали почти идентичныя числа; числа Вюльнера нѣсколько ниже чиселъ Dieterici и Smits'a для концентрацій меньшихъ, чѣмъ $2n$ и довольно хорошо сходятся съ полученными мною для концентрацій большихъ $2n$; числа, полученные мною, очень хорошо сходятся съ числами Dieterici и Smits'a для слабыхъ концентрацій и съ числами Вюльнера для болѣе сильныхъ концентрацій.

Отсюда слѣдуетъ, что точность результатовъ, полученныхъ по методу кипѣнія, и для растворовъ нужно считать достаточно удовлетворительною. Лучшихъ результатовъ, принимая во вниманіе недостатки метода, нельзя было ожидать.

Чтобы получить для упругости пара сахарныхъ растворовъ вѣроятное среднее, вышеприведенныя наблюденія были оцѣнены такъ. Такъ какъ Вюльнеромъ были произведены наблюденія лишь для трехъ концентрацій и сами наблюденія (ввиду того, что отношеніе $\frac{p_1}{p_0}$, вычисленное по его опытамъ, сильно колеблется съ температурою, чего не должно быть) нужно признать сравнительно недостаточно точными,—то наблюденія Вюльнера оцѣнены числомъ 1. Свои наблюденія я оцѣнилъ числомъ 2. Наконецъ, наблюденія Dieterici и Smits'a каждого я оцѣнилъ числомъ 4. Полученное такимъ образомъ среднее приведено въ послѣднемъ столбцѣ таблицы ХСІХ.

Измѣреніе упругости пара растворовъ въ органическихъ растворителяхъ.

Описаніе прибора. Измѣренія упругости пара растворовъ въ органическихъ растворителяхъ были сдѣланы съ приборомъ, представлявшимъ собою описанный раньше приборъ Кальбаума, въ которомъ были произведены нѣкоторыя измѣненія. Эти измѣненія имѣли цѣлью достигнуть болѣе быстрой въ работѣ и болѣе точности въ измѣреніи давленія. Они состояли въ слѣдующемъ:

- 1) измѣреніе давленія производилось при помощи конструированнаго мною манометра, позволявшаго скоро и точно измѣрять давленіе въ приборѣ;
- 2) резервуаръ, умѣрившій колебанія давленія въ приборѣ, имѣлъ ёмкость около 50 литровъ;
- 3) конструкція сосуда, въ которомъ производилось кипяченіе раствора, была видоизмѣнена такъ, что являлась возможность, не разряжая прибора, измѣнять концентрацію изслѣдуемаго раствора;
- 4) всѣ отдѣльныя части прибора были соединены другъ съ другомъ при помощи стеклянныхъ шлифованныхъ другъ къ другу трубокъ со ртутными запорами, что позволяло удерживать въ приборѣ какое угодно давленіе, какъ угодно долго.

1) *Манометръ* состоялъ изъ барометра *B* (рис. 15) и вакууметрической трубки *C*, погруженныхъ въ одинъ и тотъ же резервуаръ со ртутью. Между трубками находилась латунная посеребренная шкала, вдоль которой могли передвигаться вверхъ и внизъ два ноніуса съ приспособленіями, позволявшими измѣрять уровень ртути въ обѣихъ трубкахъ съ точностью 0,1 mm.

На вакууметрической трубкѣ находился кранъ *A* со ртутнымъ запоромъ. Первоначальная цѣль помѣщенія этого крана состояла въ томъ, чтобы во время измѣренія высоты столба ртути въ трубкѣ *C* разобщать эту трубку отъ прибора, въ томъ предположеніи, что колебанія давленія въ приборѣ вслѣдствіе толчковъ кипящей жидкости будутъ вызывать колебанія уровня ртути въ трубкѣ *C*. При работѣ оказалось, однако, что вслѣдствіе большой ёмкости стеклянки *V*, регулирующей давленіе, этого не происходило; уровень ртути въ трубкѣ *C* двигался равномерно вверхъ или внизъ, пока

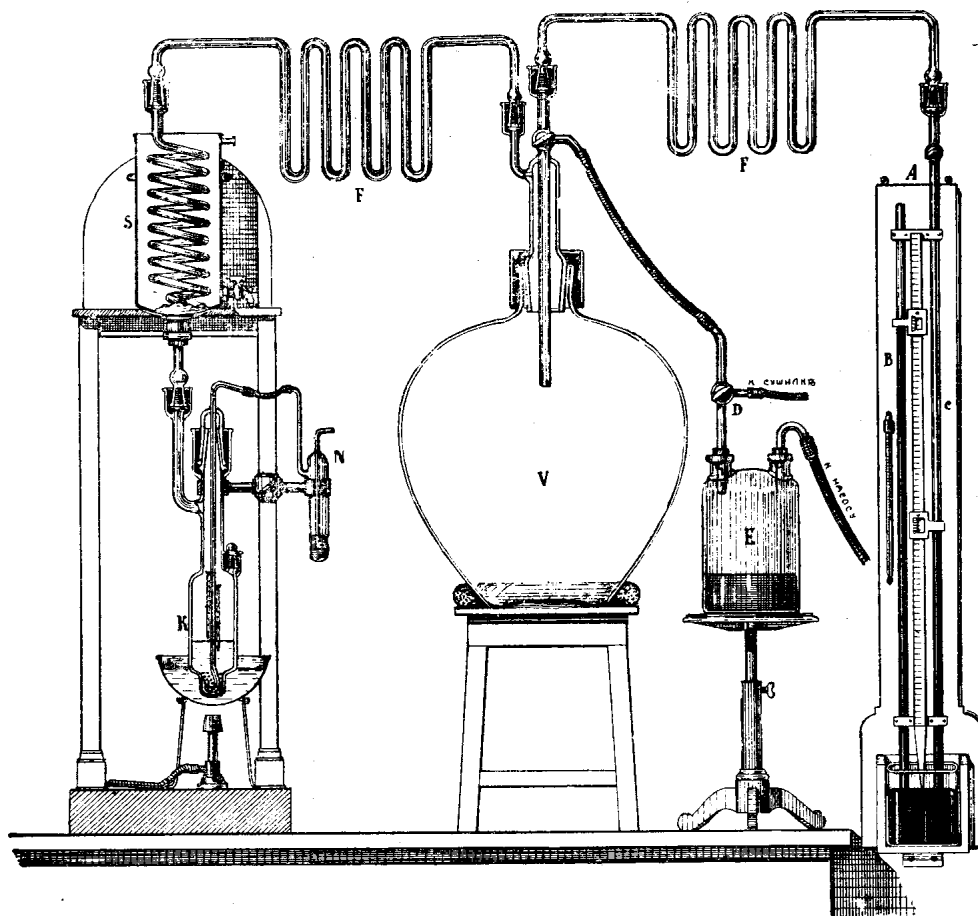


Рис. 15.

въ приборѣ не устанавливалось давленіе, а затѣмъ оставался точно (на сколько это позволяли замѣтить бывшія въ моемъ распоряженіи средства наблюденія уровня) на одной и той же высотѣ. Вслѣдствіе совершенства ртутныхъ запоровъ, примѣненныхъ при соединеніи отдѣльныхъ частей прибора, вхожденіе даже ничтожнаго количества внѣшняго воздуха въ приборъ было *абсолютно исключено*.

Трубка *C* была соединена съ сосудомъ *V*, регулирующимъ давленіе, а черезъ него, слѣдовательно, и съ приборомъ, въ которомъ производилось кипяченіе раствора. Разница уровней въ трубкахъ *B* и *C* измѣряла непосредственно давленіе въ приборѣ.

Преимущества измѣренія давленія этимъ манометромъ очевидны. При ранъше описанномъ способѣ измѣренія давленія приходилось каждый разъ отсчитывать давленіе атмосферы и высоты верхняго и нижняго уровней

ртути въ вакууметрическихъ правой и лѣвой трубкахъ (рис. 13.), исправлять всѣ полученныя высоты на расширеніе ртути отъ теплоты, и, затѣмъ, искомую величину находить вычитаніемъ. Измѣрять атмосферное давленіе одинъ разъ для цѣлой серіи опытовъ—нельзя, такъ какъ оно, какъ я имѣлъ возможность много разъ убѣдиться, даже за короткій промежутокъ времени чувствительно, т. е. въ предѣлахъ десятыхъ долей миллиметра можетъ измѣниться.

Показанія же описаннаго манометра не зависятъ отъ атмосфернаго давленія.

Другое преимущество этого манометра состоитъ въ томъ, что при работѣ съ нимъ приходится читать только верхніе уровни ртути, т. е. уровни ртути въ трубкахъ. Отсчеты нижнихъ уровней ртути, т. е. уровней ртути въ широкихъ сосудахъ, которые приходилось дѣлать раньше и выполненіе которыхъ сопряжено съ такимъ трудомъ и ошибками, здѣсь совершенно устранены.

Наконецъ, неподвижность уровней ртути и наличность ноніусовъ позволяли измѣрять давленіе не только быстро, но и точно.

Наполненіе барометра произведено было подъ моимъ непосредственнымъ наблюденіемъ слѣдующимъ образомъ. Изъ барометрической трубки, тщательно вымытой и высушенной, былъ выкачанъ воздухъ при помощи ртутнаго насоса до разрѣженія Рентгеновскихъ лучей, причемъ трубка была хорошо прогрѣта сверху до низу для удаленія послѣднихъ слѣдовъ влажности и газовъ, конденсированныхъ на стѣнкахъ трубки. Затѣмъ, барометрическая трубка была соединена съ приборомъ для перегонки ртути и ртуть, тщательно очищенная и предварительно перегнанная, отгонялась прямо въ барометрическую трубку, при чемъ во все время операціи трубка прогрѣвалась и давленіе въ приборѣ, при помощи ртутнаго насоса держалось близко къ нулю.

При такомъ способѣ наполненія была полная увѣренность, что въ барометрической пустотѣ осталось minimum того газообразнаго остатка, который вообще можетъ остаться при наиболѣе тщательномъ наполненіи барометра. Такъ какъ въ моемъ распоряженіи не было барометра, которому я могъ бы вполне довѣриться, то я счелъ приготовленный мною барометръ нормальнымъ. Измѣренія упругости пара эфира, сдѣланныя при помощи этого манометра, и сравненіе полученныхъ чиселъ съ числами другихъ наблюдателей, дѣйствительно, показали, что при этомъ допущеніи я не сдѣлалъ замѣтной ошибки.

Барометрическая трубка имѣла на высотѣ одной трети отъ основанія перетяжку съ вплавленной въ нее узкой трубкой. Это предохраняло барометрическую пустоту отъ попаданія въ нее воздуха, могущаго увлечься вмѣстѣ со ртутью при измѣненіи уровня ртути въ барометрѣ вслѣдствіе измѣненія атмосфернаго давленія или измѣненія уровня ртути въ широкомъ стаканѣ, куда были опущены барометръ и вакууметрическая трубка.

Стаканъ, въ который были опущены обѣ трубки манометра, былъ стеклянный. Нижнюю половину его, во всю ширину и длину, занимала прибитая ко дну и къ бокамъ мраморная вставка съ двумя глубокими гнѣздами, служившими ложемъ обоимъ трубкамъ. На крышкѣ, закрывавшей стаканъ, находилось приспособленіе въ видѣ широкаго болта (на рисункѣ онъ не показанъ), который можно было при помощи винта поднимать и опускать, и служившаго для приведенія уровня ртути въ стаканѣ къ острію шкалы. Это послѣднее при-

способленіе имѣло цѣлю дать возможность сравнивать барометръ прибора съ нормальнымъ и вообще пользоваться приборомъ, какъ барометромъ¹⁾).

2) *Резервуаръ, регулирующий давленіе*, представлялъ собою стеклянку въ 50 литровъ. Она была помѣщена между манометромъ и кипятильникомъ и находилась въ деревянномъ ящикѣ, стѣнки котораго, согласно тому какъ принято въ Главной Палатѣ Мѣръ и Вѣсовъ при устройствѣ теплонепроницаемыхъ перегородокъ, были обиты сначала жестью, затѣмъ толстымъ картономъ. Оставшееся незанятымъ въ ящикѣ пространство было заполнено ватой. Всѣ эти приспособленія имѣли цѣлю защитить резервуаръ отъ временныхъ и случайныхъ измѣненій температуры во время работы съ приборомъ. На днѣ резервуара находилось нѣкоторое количество хлористаго кальція, поддерживавшаго стѣнки резервуара въ сухомъ состояніи.

3) *Кипятильнику* въ общемъ была оставлена прежняя форма. Были увеличены только его размѣры, такъ что нормально онъ вмѣщалъ 200—300 к. см. изслѣдуемой жидкости; кромѣ того, стержень, на которомъ были привѣшены термометры, былъ сдѣланъ изъ полой толстостѣнной стеклянной трубки, такъ что этимъ стержнемъ можно было воспользоваться для впуска нія въ приборъ воздуха. Боковое отверстіе тогда могло служить для введенія въ приборъ новыхъ порцій раствореннаго тѣла. Обыкновенно одна и таже порція растворителя служила мнѣ для приготовления трехъ растворовъ возрастающихъ концентрацій.

Окончивъ эти три ряда опредѣленій, я разгружалъ приборъ и заряжалъ его новой порціей растворителя.

4) *Холодильникъ* былъ оставленъ прежній. Во всѣхъ случаяхъ охлажденіе производилось смѣсью снѣга съ солью. При работѣ съ приборомъ легко можно было наблюдать, что главная масса даже такой летучей жидкости, какъ эфиръ, конденсировалась значительно ниже спирали холодильника.

5) *Температура* измѣрялась при помощи короткихъ термометровъ, раздѣленныхъ на 0,1°. Дѣленія были достаточно велики, чтобы наблюдать сотыя доли градуса невооруженнымъ глазомъ. Всѣ термометры были снабжены сертификатами *Physikalisch-Technische-Reichsanstalt-Charlottenbourg*. Одинъ термометръ, какъ и раньше, былъ помѣщенъ въ жидкости, другой— въ парахъ. Для защиты термометровъ и пара отъ потери тепла лучеиспусканіемъ, верхняя часть груши кипятильника обвертывалась оловянной бумагой, а шейка кипятильника была заключена въ картонный футляръ, оклеенный внутри оловянной бумагой и, кромѣ того, подбитый мѣхомъ. Въ тотъ моментъ, когда нужно было наблюдать термометры, футляръ раскрывался, показанія термометровъ записывались, затѣмъ, футляръ опять закрывался. Оба термометра показывали *неодинаково*, именно, термометръ въ жидкости показывалъ всегда *выше*, чѣмъ термометръ въ парахъ, и тѣмъ выше, чѣмъ

1) Описанный бароманометръ былъ проектированъ мною въ 1899 году и тогда же построенъ по моимъ указаніямъ механикомъ Университета Св. Владиміра Шереметевымъ. Описанъ онъ мною въ 1900 году: Я. И. Михайленко. Объ упругости пара водныхъ растворовъ тростниковаго сахара. Кіевъ. 1900 г. Въ 1902 году такой же точно манометръ былъ описанъ Завидскимъ (Zawidsky) въ его работѣ по измѣренію упругости пара смѣсей. Когда появилась въ печати работа Завидскаго, былъ заявленъ пріоритетъ на приборъ Frehrichs'омъ, который указываетъ, что аналогичный приборъ, подъ именемъ ртутнаго вакууметра, былъ описанъ имъ въ *Zeit'schr. für angew. Chemie* 1899, стр. 1171 и тогда же патентованъ.

концентрированнѣе былъ растворъ. Записывались отдѣльно показанія того и другого термометра.

6) *Нагрѣваніе* производилось при помощи водяной бани, въ которую былъ погруженъ нижній конецъ сосуда съ растворомъ. Температура бани держалась на 1° — 2° выше температуры кипѣнія раствора.

Высушиваніе прибора. Прежде всего приборъ высушивался. Операцию высушиванія при работѣ съ неводными растворами я считалъ особенно важной и употребилъ всѣ старанія къ тому, чтобы эта операція была произведена возможно тщательнѣе и совершеннѣе.

Высушиваніе производилось такъ. Приборъ, отдѣльныя части котораго предварительно были хорошо промыты водой и просушены спиртомъ и эфиромъ, собирался, какъ показано на рис. 15, и изъ прибора выкачивался воздухъ. Затѣмъ, приборъ соединялся съ сильнымъ сушильнымъ аппаратомъ вродѣ тѣхъ, которые употребляются при органическомъ анализѣ, и черезъ него медленно наполнялся сухимъ воздухомъ. Спустя нѣкоторое время, достаточное для того, чтобы воздухъ насытился парами оставшейся влаги, изъ прибора опять выкачивался воздухъ, опять впускался сухой воздухъ и т. д. до пяти разъ. Затѣмъ приборъ разнимался, наполнялся гранатами и изслѣдуемымъ растворомъ и собирался вновь, на этотъ разъ уже для наблюденій.

Гранаты, которыми кипятыльникъ для облегченія кипѣнія наполнялся на $\frac{1}{3}$, были тщательно отобраны отъ постороннихъ примѣсей, прокипячены съ водой, спиртомъ, эфиромъ и тѣмъ растворителемъ, съ которымъ производилось изслѣдованіе, наконецъ, прокалены и охлаждены въ эксикаторѣ.

Ходъ наблюденій. Когда приборъ былъ заряженъ и собранъ, въ немъ при помощи сосалки производилось желаемое разрѣженіе, нагрѣвалась водяная баня, окружавшая кипятыльникъ, и, когда изслѣдуемая жидкость закипѣла и установилась температура, производились отсчеты въ слѣдующемъ порядкѣ: 1) читались показанія обоихъ термометровъ; 2) отсчитывались уровни ртути въ барометрической и вакууметрической трубкахъ; 3) черезъ 5 минутъ читались опять показанія обоихъ термометровъ; 4) опять отсчитывались уровни ртути въ барометрической и вакууметрической трубкахъ. Такимъ образомъ, давленіе каждый разъ измѣнялось два раза, температура — четыре раза. Несмотря на то, что воздухъ непрерывно сосался въ приборъ, давленіе внутри прибора, вслѣдствіе большой ёмкости регулирующаго давленіе резервуара, въ пятиминутный промежутокъ между каждыми двумя аналогичными отсчетами, какъ это легко видѣть въ приводимыхъ ниже протоколахъ опытовъ, измѣнялось лишь ничтожно; соотвѣтственнымъ образомъ ничтожно измѣнялась и температура. Изъ каждыхъ двухъ аналогичныхъ отсчетовъ выводилось среднее. Температуры термометровъ въ жидкости и въ парахъ записывались отдѣльно. Какъ выше было упомянуто, показанія ихъ всегда разнились другъ съ другомъ, и въ этомъ рядѣ опытовъ, проведенныхъ очень тщательно и съ термометрами болѣе чувствительными, чѣмъ въ первой серіи, я не нашелъ уже возможнымъ игнорировать это различіе и считать за температуру кипѣнія раствора среднее изъ показаній термометровъ — въ жидкости и парахъ.

Когда были сдѣланы всѣ записи, въ приборъ впускалось черезъ сушилку нѣкоторое количество воздуха; какъ только устанавливалась новая температура кипѣнія, производились новые отсчеты и т. д.

Когда была закончена одна серія измѣреній (съ растворами трехъ концентрацій), приборъ разнимался, заряжался новымъ растворомъ и начиналась новая серія измѣреній.

Измѣреніе упругости пара чистаго эфира. Такъ какъ эфиръ принадлежитъ къ числу веществъ, которыя легче другихъ удается получить въ чистомъ состояніи, и такъ какъ упругость пара эфира уже неоднократно была измѣрена наблюдателями высокаго авторитета, то измѣреніе упругости пара эфира и было предпринято прежде всего, съ цѣлью проконтролировать точность и отчетливость работы прибора.

Эфиръ, взятый для опытовъ, былъ особенно тщательно очищенъ такъ, какъ это было описано выше стр. 132.

Въ таблицахъ С, СІ, СІІ и СІІІ приведены записи четырехъ серій наблюдений въ той послѣдовательности, въ какой дѣлались наблюденія. Въ этихъ таблицахъ t^0 жидк. обозначаетъ температуру термометра, шарикъ котораго находился въ жидкости; t^0 паръ обозначаетъ температуру термометра, помѣщеннаго въ парахъ; подъ знакомъ Баром. помѣщены отсчеты уровней ртути въ барометрической трубкѣ; подъ знакомъ Вакуум. помѣщены отсчеты уровней ртути въ вакууметрической трубкѣ; T^0 обозначаетъ температуру въ комнатѣ; t^0 жидк. средн. есть среднее изъ наблюденныхъ температуръ кипящей жидкости, t^0 паръ средн. есть среднее изъ наблюденныхъ температуръ пара; p_0 есть среднее наблюденное давленіе, выраженное въ миллиметрахъ ртутнаго столба при 0^0 .

ТАБЛИЦА С.

Температуры кипѣнія чистаго эфира при давленіяхъ 395,51—442,63 мм.

(опытныя данныя; первая серія наблюдений).

t^0 жидк.	t^0 паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T^0	t^0 жидкость средн.	t^0 паръ средн.	p_0
$^0C.$	$^0C.$	$^0C.$			$^0C.$	$^0C.$	$^0C.$	мм.
17,40	17,20	0,2	147,9	544,4	16	17,4	17,2	395,51
17,40	17,20	0,2	147,8	544,4				
18,39	18,20	0,19	147,9	560,9	17	18,4	18,21	411,92
18,41	18,22	0,19	147,9	561,0				
19,23	19,04	0,19	147,9	574,7	17	19,23	19,04	425,75
19,23	19,04	0,19	147,9	574,7				
20,19	20,02	0,17	147,9	591,7	17	20,185	20,02	442,63
20,18	19,95	0,16	147,9	591,7				

ТАБЛИЦА CI.

Температуры кипѣнія чистаго эфира при давленіяхъ 402,29—478,4 мм.
(опытныя данныя; вторая серія наблюденій).

θ жидк.	θ паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T ⁰	θ жидкость средн.	θ паръ средн.	p ⁰
°C.	°C.	°C.			°C.	°C.	°C.	мм.
17,88	17,65	0,23	145,8	549,2	17	17,88	17,65	402,29
17,88	17,65		145,8	549,2				
18,72	18,49	0,23	145,7	563,2	17	18,72	18,49	416,29
18,72	18,49	0,23	145,7	563,1				
19,74	19,52	0,22	145,5	580,2	17	19,74	19,52	433,46
19,74	19,52	0,22	145,5	580,1				
20,66	20,44	0,22	145,2	596,1	17	20,66	20,44	449,65
20,66	20,44	0,22	145,2	596,1				
21,30	21,08	0,22	144,9	607,7	17	21,305	21,09	461,49
21,31	21,10	0,21	144,9	607,7				
22,24	22,01	0,23	144,6	624,3	17	22,245	22,015	478,4
22,25	22,02	0,23	144,6	624,3				

ТАБЛИЦА CII.

Температуры кипѣнія чистаго эфира при давленіяхъ 392,19—460,66 мм.
(третья серія наблюденій; опытыя данныя).

θ жидк.	θ паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T ⁰	θ жидкость средн.	θ жидк. паръ	p ⁰
°C.	°C.	°C.			°C.	°C.	°C.	мм.
17,26	17,00	0,26	145,3	538,5	17'	17,26	17,00	392,19
17,26	17,00	0,26	145,2	538,7				
18,35	18,10	0,25	145,2	556,1	17°	18,35	18,10	409,76
18,35	18,10	0,25	145,2	556,1				
19,25	19,01	0,24	144,0	570,4	17'	19,255	19,02	425,16
19,26	19,03	0,23	144,1	570,4				
20,25	20,03	0,22	143,8	587,4	18'	20,26	20,035	442,45
20,27	20,04	0,23	143,6	587,5				
21,25	21,06	0,19	143,3	605,1	18'	21,26	21,055	460,55
21,27	21,05	0,22	143,2	605,2				

ТАБЛИЦА СIII.

Температуры кипѣнія чистаго эфира при давленіяхъ 407,76—467,79 мм.
(четвертая серія наблюденій; опытные данныя).

ρ жидк.	ρ паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T^0	ρ жидкость средн.	ρ паръ средн.	p_0
$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$			$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	мм.
18,15	17,95	0,20	157,5	566,4	17	18,16	17,96	407,76
18,17	17,98	0,19	157,5	566,4				
18,87	18,62	0,25	157,5	577,3	17	18,87	18,62	418,64
18,87	18,62	0,25	157,5	577,3				
19,48	19,26	0,22	157,5	587,6	17	19,48	19,26	428,91
19,48	19,26	0,22	157,5	587,6				
20,07	19,85	0,22	157,3	598,0	17	20,08	19,86	439,48
20,09	19,87	0,22	157,3	598,0				
20,87	20,64	0,12	157,0	611,9	17	20,87	20,645	453,60
20,87	20,65	0,12	157,2	612,0				
21,65	21,44	0,21	156,9	626,0	17	21,65	21,44	467,79
21,65	21,43	0,22	156,9	626,0				

Для каждой серіи наблюденій была вычерчена своя кривая и по этой кривой наблюденія каждой серіи интерполированы въ предѣлахъ 17° — 22° при интервалѣ въ $0,5^{\circ}$. Такъ какъ температуры кипящей жидкости и ея пара различны, то одной и той же температурѣ соотвѣтствуютъ различныя упру- гости, смотря потому отнесена ли температура къ жидкости, или къ пару. Въ таблицѣ CIV сведены данныя интерполяціи для того случая, когда температура измѣрена въ жидкости; въ таблицѣ CV—для того случая, когда температура измѣрена въ парахъ.

ТАБЛИЦА CIV.

Упругость пара чистаго эфира (температура измѣрена въ парахъ).
(интерполированные данныя).

	1-я серія	2-я серія	3-я серія	4-я серія	среднее
t^0 паръ	p_0	p_0	p_0	p_0	p_0
$^{\circ}\text{C.}$	мм.	мм.	мм.	мм.	
17,0	392,5	—	392,2	—	392,35
17,5	400,3	—	400,1	—	400,20
18,0	408,4	408,15	408,25	408,45	408,22
18,5	416,55	416,50	416,40	416,70	416,53
19,0	425,10	424,70	424,90	424,85	424,89
19,5	433,45	433,20	433,30	433,20	433,29
20,0	442,20	441,85	442,00	442,00	442,02
20,5	—	450,80	450,65	450,90	450,78
21,0	—	459,70	459,70	460,20	459,87
21,5	—	468,90	—	469,90	469,40
22,0	—	478,40	—	—	478,40

ТАБЛИЦА CV.

Упругость пара чистого эфира (температура измерена в жидкости).

(интерполированные данные).

	1-я серия	2-я серия	3-я серия	4-я серия	среднее
t' жидк.	p_0	p_0	p_0	p_0	p_0
°C.					
17,0	—	—	388,40	—	388.40
17,5	397,10	—	397,60	—	397.35
18,0	405,25	404,40	404,10	—	404.91
18,5	413,50	412,65	412,40	413,00	412.87
19,0	421,80	420,90	420,80	420,85	421.09
19,5	430,35	429,25	429,40	429,40	429.60
20,0	438,20	437,95	438,00	437,20	437.83
20,5	—	446,85	446,80	446,90	446.85
21,0	—	456,00	455,75	456,10	455.92
21,5	—	465,05	—	465,80	465.82
22,0	—	474,10	—	—	474.10

Таблицы CIV и CV, устанавливая средние величины упругости пара эфира для температур 17°—22°, величины, которыми впоследствии придется постоянно пользоваться, в то же время имеют целью дать материал для оценки степени точности примененного метода. Чтобы сделать эту оценку, сравним упругости пара различных серий наблюдений для какой либо произвольно выбранной температуры, напр. 20°, и по способу наименьших квадратов определим вероятную погрешность каждого отдельного наблюдения и среднего вывода. Сделав это, получим, что вероятная погрешность каждого отдельного наблюдения есть $\pm 0,066$ mm., а вероятная погрешность среднего вывода $\pm 0,033$ mm. Расчет этот сделан для тех данных, когда температура измерялась в парах. Приблизительно такие же результаты получаются и для тех данных, когда температура измерена в кипящей жидкости¹⁾, а также не только для темп. 20°, но и для данных какой угодно другой температуры.

Если принять во внимание сравнительную простоту прибора и манипуляций и быстроту работы, то результаты нужно признать более чем удовлетворительными.

Для абсолютной оценки результатов, даваемых методом и прибором, полученные средние величины упругости пара эфира были сравнены с численными величинами, найденными другими авторами, именно, Реньо, Рамзаем и Юнгом и Баттелли. Для получения величин упругости пара эфира

¹⁾ Для этого ряда наблюдений данные 1-й серии несколько отличаются от данных трех последующих серий, которые друг с другом сходятся хорошо. Очевидно, в наблюдениях первой серии было допущено некоторое перегревание жидкости, которого вполне возможно было избежать, как это показывает сравнение данных второй, третьей и четвертой серии наблюдений.

въ предѣлахъ температуръ 17'—22°, наблюденія всѣхъ этихъ авторовъ были интерполированы по формулѣ:

$$\text{Log } p_0 = a - b\alpha^0 - c\theta, \quad (76)$$

при чемъ численное значеніе постоянныхъ мѣнялось согласно указаніямъ каждого отдѣльнаго автора. Именно, для постоянныхъ уравненія (76) *Реньо* ¹⁾ даетъ слѣдующія значенія: $a=5,0286298$; $b=-0,0002284$, $c=3,1906390$; $\log \alpha=0,0145775$; $\log \beta=\overline{1}, 9968777$; $\theta=(t^\circ+20^\circ)$; *Рамзай* и *Юнгъ* ²⁾—слѣдующія: $a=5,9834771$; $\log b=0,5240258$; $\log c=\overline{1}, 5733238$; $\log \alpha=\overline{1}, 99827459$; $\log \beta=\overline{1}, 99130336$; $\theta=t^\circ$; *Баттели* ³⁾—слѣдующія: $a=5,981578$; $b=3,337745$; $c=0,382505$; $\log \alpha=\overline{1}, 9982801$; $\log \beta=\overline{1}, 9910451$; $\theta=t^\circ$.

Измѣренія *Реньо* были сдѣланы частью по барометрическому методу, частью по методу кипѣнія; измѣренія *Рамзая* и *Юнга* и измѣренія *Баттели* были сдѣланы по методу наблюденія изотермъ.

Сравненіе сдѣлано въ таблицѣ CVI.

ТАБЛИЦА CVI.

Сравненіе численныхъ величинъ упругости пара эфира, полученныхъ разными авторами и разными методами.

(интерполированныя данныя).

	Regnault	Battelli	Ramsay and Joung	Михайленко и Термом. въ парахъ	Цельтнеръ Термом. въ жидкости
t°	p_0	p_0	p_0	p_0	p_0
"C.	mm.	mm.	mm.	mm.	mm.
17,0	383,69	390,61	392,86	392,35	388,40
17,5	391,56	398,76	400,21	400,20	397,35
18,0	399,53	406,98	408,23	408,22	404,91
18,5	407,65	415,37	416,55	416,53	412,87
19,0	415,89	423,88	425,03	424,89	421,09
19,5	424,25	432,61	433,63	433,29	429,60
20,0	432,78	441,32	442,19	442,02	437,83
20,5	441,43	450,11	451,23	450,78	446,85
21,0	450,23	459,32	460,24	459,87	455,92
21,5	459,28	468,53	469,39	469,40	465,82
22,0	468,27	477,80	478,69	478,40	474,10

Сравненіе численныхъ величинъ, собранныхъ въ таблицѣ CVI, приводитъ къ слѣдующимъ заключеніямъ.

1) Наблюденія *Рамзая* и *Юнга* почти совпадаютъ съ моими наблюденіями (для того случая, когда термометръ былъ помѣщенъ въ парахъ), причемъ

¹⁾ *Regnault*, Mem. de l'Acad. **26**, 339. 1862.

²⁾ *Ramsay and Joung*, Phil. Trans. London **178**, 57. 1887

³⁾ *Battelli*, Mem. Ac. di Torino (2) **60** 1891; Ann. de chim. phys. (6) **25**, 38. 1892.

совпаденіе это настолько близко, что его можно считать исключительнымъ для изслѣдованій этого рода вообще, въ частности для даннаго случая, когда разница въ температурѣ на $0,1^{\circ}$ соответствуетъ разницѣ въ упругости пара на 1,47—1,86 mm.; къ этому нужно прибавить еще, что оба ряда наблюденій сдѣланы различными методами.

2) Наблюденія Рамзая и Юнга, Баттелли и мои можно считать согласующимися, такъ какъ разницы между этими наблюденіями не превосходятъ обычныхъ разницъ между аналогичными наблюденіями, произведенными разными авторами—измѣреніе упругости пара принадлежитъ къ числу труднѣйшихъ физическихъ манипуляцій.

3) Наблюденія Реньо рѣзко отличаются отъ наблюденій Рамзая и Юнга, Баттелли и моихъ.

Едва ли можетъ быть сомнѣніе, что числа Реньо не верны. Причина этому та, что эфиръ, съ которымъ Реньо производилъ свои измѣренія, не представлялъ собою чистаго препарата. На это обстоятельство указалъ самъ Реньо; именно, онъ замѣтилъ, что эфиръ, приготовленный имъ, со временемъ самъ по себѣ претерпѣвалъ какія то измѣненія, которыя вліяли на величину упругости его пара.

Между тѣмъ во всѣхъ справочныхъ книгахъ, каковы, напр., извѣстные „Physicalisch-Chemische Tabellen“ von Landolt und Börnstein 1894, „Physico-Chemical Tables“ by John Castell—Evan's 1902, „Handbuch der Physik“ Winkelmann и др., вездѣ рядомъ съ данными другихъ авторовъ приведены и данныя Реньо, и въ тѣхъ случаяхъ, когда кромѣ данныхъ Реньо и Рамзая и Юнга, не приведено никакихъ другихъ (какъ это имѣетъ мѣсто въ „Таблицахъ“ Ландольта), пользующійся Таблицами не имѣетъ рѣшительно никакихъ основаній сдѣлать тотъ или другой выборъ. Я думаю, что въ настоящее время, не смотря на весь вполне заслуженный авторитетъ, которымъ пользуются наблюденія Реньо, его наблюденія надъ упругостью пара эфира имѣютъ лишь историческое значеніе и ихъ слѣдуетъ исключить изъ „Таблицъ“ и другихъ справочныхъ изданій сегодняшняго дня.

4) Методъ кипѣнія даетъ величины упругости, которыя совпадаютъ съ величинами, полученными по барометрическому методу, только въ томъ случаѣ, когда наблюденное давленіе отнесено къ температурѣ пара, а не жидкости.

5) Приборъ былъ собранъ и функционировалъ вполне правильно.

Съ этимъ приборомъ и были произведены нижеслѣдующія измѣренія упругости пара растворовъ.

1. Смѣси эфира и нитробензола.

Измѣреніе упругости пара смѣсей эфира и нитробензола было предпринято съ цѣлью провѣрить данныя Рауля ¹⁾, точность которыхъ была заподозрена мною по слѣдующему поводу.

Разыскивая въ литературѣ опытный матеріалъ для провѣрки равенства $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ на различныхъ примѣрахъ, между прочимъ, я обратился и къ измѣреніямъ упругости пара эфирныхъ растворовъ, произведеннымъ Раулемъ и, такъ какъ данныхъ для удѣльнаго вѣса не было, произвелъ самъ измѣреніе уд. вѣсовъ смѣсей эфира и анилина и смѣсей эфира и нитробензола. Оказалось, что соотношеніе $\frac{s_1}{s_0} = \frac{p_1}{p_0}$ удовлетворялось сравнительно хорошо для смѣсей

¹⁾ Raoult, Ann. de chim. et phys. (6) 15, 375. 1888.

эфира съ анилиномъ, но плохо для смѣсей эфира съ нитробензоломъ. Тогда мной рѣшено было провѣрить данныя Рауля.

Эфиръ и нитробензолъ были тщательно очищены, какъ это описано выше (стр. 132—133). Результаты измѣреній сведены въ табл. CVII—CXX; каждая таблица А представляет собою журналъ наблюденій и выведенныя изъ этихъ наблюденій среднія величины; каждая таблица В содержитъ величины упругости пара растворовъ, полученныя путемъ графической интерполяціи опытныхъ данныхъ таблицы А. Графическое интерполированіе имѣло цѣлью сгладить ошибки отдѣльныхъ наблюденій и дать возможность судить о стройности даннаго ряда наблюденій.

Обозначенія въ таблицахъ тѣже, что и раньше. Новыя обозначенія:

p_1 жидк., p_1 паръ, $\frac{p_1}{p_0}$ жидк. и $\frac{p_1}{p_0}$ паръ обозначаютъ абсолютныя и относительныя упругости пара раствора, отнесенныя къ температурѣ, измѣренной въ жидкости и въ парахъ. Кромѣ того, въ рядахъ $\frac{p_1}{p_0}$ жидк. и $\frac{p_1}{p_0}$ паръ выведены среднія величины (онѣ напечатаны жирнымъ шрифтомъ) и вычислена средняя погрѣшность каждаго средняго вывода.

Составъ смѣси выраженъ содержаніемъ *нитробензола* въ 100 в. ч. *смѣси*.

ТАБЛИЦА CVII А.

Температуры кипѣнія смѣси эфира и нитробензола 3,94% при давленіяхъ 394,82—455,07 мм.

(опытныя данныя).

t^0 жидк.	t^0 паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T^0	t^0 жидк. средн.	t^0 паръ средн.	p_1
$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$			$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	mm.
17,91	17,89	0,02	142,5	538,2	15	17,91	17,89	394,82
17,91	17,89		142,4	538,3				
18,64	18,63	0,01	142,2	549,5	15	18,64	18,63	406,3
18,64	18,63		142,2	549,5				
19,38	19,36	0,02	142,2	562,0	15	19,385	19,365	418,78
19,39	19,37		142,2	562,0				
20,03	20,01	0,03	142,2	572,9	15	20,04	20,015	429,65
20,05	20,02		142,2	572,9				
20,68	20,59	0,18	142,1	584,1	16	20,69	20,595	440,98
20,70	20,60		142,1	584,2				
21,48	21,35	0,13	141,9	598,1	16	21,485	21,355	455,07
21,49	21,36		141,9	598,1				

ТАБЛИЦА CVII B.

Упругость пара смеси нитробензола и эфира 3,94% при темп. 18'—21,5'.
(интерполированные данные).

t'	p_1 жидк.	p_1 парь.	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ парь.
°C.	mm.	mm.		
18,0	396,10	396,55	0,9784	0,9712
18,5	403,90	404,30	0,9784	0,9707
19,0	412,15	412,55	0,9786	0,9707
19,5	420,75	421,05	0,9790	0,9716
20,0	429,0	429,5	0,9799	0,9719
20,5	437,55	439,05	0,9793	0,9736
21,0	446,35	448,45	0,9788	0,9750
21,5	455,6	458,20	0,9781	0,9763
			0,9783±0,0002	0,9726±0,0008

ТАБЛИЦА CVIII A.

Температуры кипения смеси эфира и нитробензола 7,63%
при давлениях 402,86—445,45 мм.
(опытные данные).

t^0 жидк.	t^0 парь	Разн.	Баром.	Вакуум.	T'	t'' жидк. средн.	t^0 парь средн.	p_1
°C.	°C.	°C.			°C.	°C.	°C.	mm.
19,12	18,69	0,44°	149,5	553,3	16	19,12	18,68	402,86
19,12	18,67		149,4	553,4				
19,67	19,22	0,45°	149,2	561,8	16,5	19,67	19,225	411,53
19,67	19,23		149,2	561,8				
20,25	19,77	0,48°	149,0	571,5	17	20,255	19,77	421,39
20,26	19,77		149,0	571,6				
20,98	20,49	0,48°	148,8	583,7	17	20,98	20,50	433,86
20,98	20,51		148,6	583,8				
21,65	21,10	0,54°	148,3	595,0	17	21,65	21,11	445,45
21,65	21,12		148,3	595,0				

ТАБЛИЦА CVIII В.

Упругость пара смеси эфира и нитробензола **7,63%** при темп. **19'—21,5'**.
(интерполированные данные).

t°	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^{\circ}\text{C.}$	<i>mm.</i>	<i>mm.</i>		
19,0	401,0	407,75	0,9521	0,9594
19,5	408,90	416,45	0,9517	0,9609
20,0	417,15	425,20	0,9526	0,9621
20,5	425,70	433,90	0,9528	0,9625
21,0	434,30	443,25	0,9526	0,9636
21,5	442,90	---	0,9508	—
			0,9521 $\pm$ 0,0002	0,9617 $\pm$ 0,0006

ТАБЛИЦА CIX А.

Температуры кипѣнія смеси эфира и нитробензола **9,95%**
при давленіяхъ **395,05 — 444,34 mm.**

(опытные данные).

t° жидк.	t° паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T°	t° жидк. средн.	t° паръ средн.	p_1
$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$			$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	<i>mm.</i>
18,57	18,15	0,41	136,3	527,3	16	18,58	18,175	395,05
18,59	18,18		136,3	527,4				
19,38	18,96	0,42	136,1	539,3	16	19,38	18,96	402,21
19,38	18,96		136,0	539,3				
20,07	19,66	0,40	135,8	550,3	16	20,07	19,67	413,43
20,07	19,68		135,8	550,3				
20,94	20,53	0,41	135,6	564,7	16	20,945	20,53	428,08
20,95	20,53		135,5	564,8				
21,90	21,45	0,45	135,2	580,7	16	21,91	21,46	444,34
21,92	21,47		135,2	580,7				

ТАБЛИЦА СІХ В.

Упругость пара смеси эфира и нитробензола 9,95% при темп. 18,5—22,0'.
(интерполированные данные).

t'	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^{\circ}\text{C.}$	мм.	мм.		
18,5	388,0	394,95	0,9419	0,9482
19,0	396,40	402,85	0,9412	0,9480
19,5	404,20	410,65	0,9408	0,9475
20,0	412,35	418,95	0,9417	0,9478
20,5	420,55	427,55	0,9412	0,9462
21,0	428,95	436,15	0,9408	0,9482
21,5	437,35	445,20	0,9389	0,9486
22,0	446,10	—	0,9408	—
			0,9409	0,9477 $\pm$ 0,0002

ТАБЛИЦА СХ А.

Температуры кипѣнія смеси эфира и нитробензола 15,96%
при давленіяхъ 376,61 429,41 мм.

(опытные данные).

t^0 жидк.	t^0 паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T^0	t^0 жидк. средн.	t^0 паръ средн.	p_1
$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$			$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	мм.
18,63	18,31	0,33	130,2	507,8	16	18,64	18,315	376,61
18,65	18,32		130,2	507,8				
19,62	19,26	0,36	130,1	522,7	16	19,63	19,27	391,56
19,64	19,28		130,1	522,7				
20,40	20,02	0,39	129,7	534,4	16	20,395	20,00	403,64
20,39	19,98		129,7	534,5				
21,18	20,76	0,42	129,5	547,5	16	21,18	20,76	416,94
21,18	20,76		129,4	547,5				
21,96	21,51	0,46	128,9	559,5	17	12,96	21,50	429,41
21,96	21,49		128,9	559,5				

ТАБЛИЦА СХ В.

Упругость пара смеси эфира и нитробензола **15,96%**, при темп. **18'—22,0°**.
(интерполированные данные).

t°	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^{\circ}\text{C.}$	мм.	мм.		
18,0				
18,5	374,60	379,45	0,9074	0,9110
19,0	381,95	387,30	0,9068	0,9114
19,5	389,55	395,40	0,9066	0,9124
20,0	397,45	403,60	0,9076	0,9133
20,5	405,45	412,25	0,9074	0,9143
21,0	413,70	420,90	0,9076	0,9152
21,5	422,10	429,40	0,9061	0,9150
22,0	430,05	—	0,9070	—
			0,9070 $\pm$ 0,0002	0,9132 $\pm$ 0,0006

ТАБЛИЦА СХІ А.

Температуры кипѣнія смеси эфира и нитробензола **20,81%**,
при давленіяхъ **365,92—425,73 мм.**
(опытные данные).

t° жидк.	t° паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T°	t° жидк. средн.	t° паръ средн.	p_1
$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$			$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	мм.
18,60	18,11	0,49	128,9	495,7	15	18,60	18,11	365,92
18,60	18,11		128,9	495,7				
19,63	19,07	0,59	129,0	510,8	15	19,63	19,065	380,97
19,63	19,06		128,9	510,9				
20,64	20,02	0,62	128,8	525,9	15,5	20,64	20,02	396,12
20,64	20,02		128,8	525,9				
21,55	20,86	0,70	128,9	541,3	16	21,56	20,86	411,43
21,57	20,86		128,8	541,4				
22,44	21,84 ¹⁾	0,75	128,8	555,7	16	22,44	21,69	425,73
22,44	21,84		128,9	555,7				

¹⁾ Было замѣчено, что при повышеніи температуры бани поднялась температура t' паръ, именно, до 21,84°, въ то время, какъ температура t° жидк. осталась неизмѣнной.

ТАБЛИЦА СХІ В.

Упругость пара смеси эфира и нитробензола 20,81% при темп. 18' 22'.
(интерполированные данные).

t°	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^{\circ}\text{C.}$	мм.	мм.		
18,0	—	364,15		0,8919
18,5	364,50	372,10	0,8829	0,8935
19,0	371,55	380,00	0,8823	0,8943
19,5	378,95	387,95	0,8819	0,8952
20,0	386,35	395,90	0,8823	0,8958
20,5	393,95	404,70	0,8817	0,8976
21,0	401,85	413,50	0,8813	0,8991
21,5	410,05	422,40	0,8802	0,8999
22,0	418,35	—	0,8823	
			0,8818 $\pm$ 0,0003	0,8959 $\pm$ 0,0003

ТАБЛИЦА СХІІ А.

Температуры кипѣнія смеси эфира и нитробензола 25,39% при давленіяхъ 353,22—413,53 мм.

(опытные данные).

t° жидк.	t° паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T°	t° жидк. средн.	t° паръ средн.	p_1
$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$			$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	мм.
18,44	17,90	0,54	132,4	486,5	15	18,44	17,90	353,22
18,44	17,90		132,4	486,5				
19,41	18,97	0,51	132,4	500,3	15,5	19,41	18,90	367,02
19,41	18,97		132,4	500,3				
20,47	19,99	0,54	132,3	516,3	16	20,52	19,985	383,01
20,47	19,98		132,3	516,3				
21,54	20,99	0,58	132,2	532,1	16	21,54	20,99	399 01
21,54	20,99		132,1	532,1				
22,48	21,84	0,64	131,9	546,5	16	22,485	21,845	413,53
22,49	21,85		131,9	546,5				

ТАБЛИЦА СХІІ В.

Упругость пара смеси эфира и нитробензола 25,39%, при темп. 17,5°—22,5°.
(интерполированные данные).

t°	p_1 жидк.	p_1 парь	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ парь
$^{\circ}\text{C.}$	<i>мм.</i>	<i>мм.</i>		
17,5	—	354,50		0,8684
18,0	—	361,30	0,8576	0,8676
18,5	354,10	367,00	0,8572	0,8638
19,0	361,05	375,70	0,8570	0,8670
19,5	368,25	383,30	0,8572	0,8672
20,0	375,30	391,05	0,8566	0,8674
20,5	382,75	399,20	0,8561	0,8680
21,0	390,35	407,70	0,8551	0,8686
21,5	398,35	—	0,8562	—
22,0	406,05	—		
22,5	413,90	—		
			0,8566 $\pm$ 0,0002	0,8676 $\pm$ 0,0006

ТАБЛИЦА СХІІІ А.

Температуры кипения смеси эфира и нитробензола 30,56%,
при давлениях 342,37—403,97 мм.

(опытные данные).

t° жидк.	t° парь	Разн.	Баром.	Вакуум.	T°	t° жидк. средн.	t° парь средн.	p_1
$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$			$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	<i>мм.</i>
18,48	17,94		134,0	477,1	15			
18,48	17,94	0,54	133,9	477,2		18,48	17,94	342,37
19,65	19,12		134,0	493,5	15			
19,65	19,12	0,53	134,0	493,5		19,65	19,12	358,62
20,67	20,17		134,1	508,3	15			
20,67	20,17	0,50	134,1	508,4		20,67	20,17	373,32
21,70	21,12		134,1	523,6	15			
21,71	21,13	0,58	134,1	523,6		21,705	21,125	388,57
22,72	22,08		134,0	538,9	15			
22,72	22,05	0,66	134,0	539,0		22,72	22,065	403,97

ТАБЛИЦА CXIII В.

Упругость пара смеси эфира и нитробензола **30,56%** при темп. **17,5°—22,5°**.
(интерполированные данные).

t°	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^{\circ}C.$	mm.	mm.		
17,5				
18,0	—	343,20		0,8406
18,5	342,70	350,00	0,8300	0,8404
19,0	349,45	356,80	0,8297	0,8397
19,5	356,45	363,85	0,8295	0,8393
20,0	363,55	370,75	0,8302	0,8387
20,5	370,85	378,50	0,8299	0,8397
21,0	378,10	386,65	0,8293	0,8406
21,5	385,55	394,75	0,8276	0,8410
22,0	393,10	403,20	0,8291	0,8428
22,5	400,80	—		
			0,8294$\pm$0,0003	0,8403$\pm$0,0003

ТАБЛИЦА CXIV А.

Температуры кипения смеси эфира и нитробензола **35,26%**,
при давлениях **330,17—395,92 mm.**

(опытные данные).

t° жидк.	t° паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T°	t° жидк. средн.	t° паръ средн.	p_1
$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$			$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	mm.
18,40	17,81		140,8	471,8	14,5			
18,41	17,82	0,59	140,8	471,8		18,405	17,815	330,17
19,70	19,05		140,6	488,8	14,5			
19,70	19,06	0,65	140,6	488,8		19,70	19,055	347,47
20,78	20,09		140,6	503,9	14,5			
20,78	20,09	0,69	140,5	503,9		20,78	20,09	362,47
21,93	21,20		140,3	520,4	14,5			
21,94	21,21	0,73	140,3	520,4		21,935	21,205	379,17
23,08	22,29		140,0	536,9	14,5			
23,08	22,31	0,78	140,1	537,0		23,08	22,30	395,92

ТАБЛИЦА СХІV В.

Упругость пара смеси эфира и нитробензола 35,26% при темп. 17,5°—23,0°.
(интерполированные данные).

t°	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^{\circ}C.$	mm.	mm.		
17,5				
18,0	—	333,05		0,8156
18,5	331,35	340,10	0,8024	0,8166
19,0	337,95	347,25	0,8024	0,8171
19,5	344,75	354,40	0,8022	0,8179
20,0	351,65	361,25	0,8030	0,8171
20,5	358,60	368,50	0,8026	0,8173
21,0	365,60	376,15	0,8019	0,8177
21,5	372,95	383,85	0,8006	0,8177
22,0	380,35	391,55	0,8020	0,8183
22,5	387,45	398,85		
23,0	394,80	—		
			0,8021±0,0002	0,8172±0,0003

ТАБЛИЦА СХV А.

Температуры кипѣнія смеси эфира и нитробензола 40,01%
при давленіяхъ 321,68—390,52 мм.

(опытные данные).

t° жидк.	t° паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T°	t° жидк. средн.	t° паръ средн.	p_1
$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$			$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	mm.
18,61	17,92		144,1	466,5	14			
18,62	17,91	0,70	144,1	466,5		18,615	17,915	321,68
19,74	19,00		144,0	481,0	15			
19,74	19,00	0,73	143,9	481,0		19,74	19,00	336,22
21,25	20,46		141,8	499,7	14,5			
21,25	20,46	0,79	141,7	499,7		21,25	20,46	357,07
22,52	21,73		141,7	517,3	14,5			
22,52	21,72	0,79	141,7	517,3		22,52	21,735	374,67
23,60	22,82		141,5	533,1	14,5			
23,60	22,80	0,79	141,4	533,0		23,60	22,81	390,52

ТАБЛИЦА CXV В.

Упругость пара смеси эфира и нитробензола **40,01%** при темп. **18,0°—23,5°**.
(интерполированные данные).

t°	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^{\circ}C.$	mm.	mm.		
18,0	—	322,85		0,7907
18,5	320,45	329,45	0,7761	0,7909
19,0	326,55	336,65	0,7755	0,7921
19,5	333,10	343,10	0,7754	0,7918
20,0	339,70	350,25	0,7759	0,7923
20,5	346,50	357,60	0,7755	0,7932
21,0	353,55	364,30	0,7754	0,7921
21,5	360,45	371,20	0,7737	0,7909
22,0	367,25	378,35	0,7745	0,7907
22,5	374,30	385,70		
23,0	381,60	393,30		
23,5	389,15	—		
			0,7752$\pm$0,0002	0,7916$\pm$0,0003

ТАБЛИЦА CXVI А.

Температуры кипения смеси эфира и нитробензола **44,85%**
при давленияхъ **315,23—379,15 мм.**
(опытные данные).

t° жидк.	t° паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T°	t° жидк. средн.	t° паръ средн.	p_1
$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$			$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	mm.
18,94	18,33		138,9	451,8	14	18,94	18,33	315,23
18,94	18,33	0,61	138,8	454,8				
20,26	19,63		138,7	471,2	14,5	20,26	19,63	331,72
20,26	19,63	0,64	138,7	471,3				
21,46	20,81		138,9	487,7	15	21,46	20,81	347,97
21,46	20,81	0,65	139,0	487,8				
22,53	21,90		138,9	502,6	15	22,53	21,895	362,87
22,53	21,89	0,64	138,9	502,7				
23,63	22,98		138,9	518,0	16	23,64	22,98	379,15
23,65	22,98	0,66	138,9	518,1				

ТАБЛИЦА CXVI В.

Упругость пара смеси эфира и нитробензола **44,85%** при темп. **18,5°—23,5°**.
(интерполированные данные).

t°	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^{\circ}\text{C.}$	mm.	mm.		
18,5	—	317,35		0,7619
19,0	315,95	323,55	0,7501	0,7614
19,5	322,05	330,05	0,7495	0,7616
20,0	328,45	336,65	0,7501	0,7616
20,5	334,95	343,50	0,7495	0,7619
21,0	341,60	350,50	0,7492	0,7621
21,5	348,50	357,35	0,7482	0,7612
22,0	355,35	364,45	0,7494	0,7617
22,5	362,35	371,75		
23,0	369,60	379,40		
23,5	377,05	—		
			0,7494$\pm$0,0002	0,7616$\pm$0,0001

ТАБЛИЦА CXVII А.

Температуры кипения смеси эфира и нитробензола **50,74%**
при давленияхъ **306,22—360,26 mm.**

(опытные данные).

t° жидк.	t° паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T°	t° жидк. средн.	t° паръ средн.	p_1
$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$			$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	mm.
19,46	18,70		139,1	442,0	15			
19,46	18,70	0,76	139,2	442,2		19,46	18,70	306,22
20,41	19,62		139,1	457,6	15			
20,46	19,68	0,79	139,1	457,6		20,435	19,64	317,72
21,67	20,86		139,1	473,3	15			
21,68	20,86	0,80	139,0	473,3		21,675	20,86	333,42
22,49	21,65		139,0	483,8	16			
22,50	21,65	0,88	138,9	483,8		22,495	21,65	343,95
23,72	22,77		138,7	499,7	16			
23,72	22,81	0,93	138,7	500,1		23,72	22,79	360,26

ТАБЛИЦА CXVII В.

Упругость пара смеси эфира и нитробензола $50,74\%$ при темп. $18,5^\circ$ — $28,5^\circ$.

(интерполированные данные).

t°	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^\circ\text{C.}$	mm.	mm.		
18,5	—	303,90	0,7138	0,7296
19,0	—	309,80	0,7138	0,7291
19,5	306,70	315,95	0,7130	0,7290
20,0	312,55	322,20	0,7122	0,7290
20,5	318,50	328,60	0,7106	0,7290
21,0	324,75	335,15	0,7119	0,7286
21,5	331,05	341,90		0,7285
22,0	337,50	348,85		0,7291
22,5	343,95	356,05		
23,0	350,50	363,40		
23,5	357,25	—		
			$0,7125 \pm 0,0005$	$0,7289 \pm 0,0001$

ТАБЛИЦА CXVIII А.

Температуры кипения смеси эфира и нитробензола $60,04\%$ при давлениях $270,64$ — $328,27$ мм. ¹⁾.

(опытные данные).

t° жидк.	t° паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T°	t° жидк. средн.	t° паръ средн.	p_1
$^\circ\text{C.}$	$^\circ\text{C.}$	$^\circ\text{C.}$			$^\circ\text{C.}$	$^\circ\text{C.}$	$^\circ\text{C.}$	mm.
18,49	18,03		150,3	421,4	15			
18,51	18,03	0,50	150,3	421,8		18,50	18,00	270,64
19,82	19,26		150,6	436,0	15			
19,82	19,25	0,57	150,7	436,2		19,82	19,255	284,74
21,33	20,66		151,1	454,0	16			
21,35	20,70	0,66	151,1	454,2		21,34	20,68	302,22
22,45	21,68		151,2	467,3	16			
22,47	21,68	0,78	151,2	467,5		22,46	21,68	315,36
23,45	22,60		151,2	480,1	15			
23,48	22,60	0,86	151,2	480,3		23,465	22,60	328,27

¹⁾ До сих поръ приборъ не былъ защищенъ отъ лучеиспускания. Начиная съ этого опыта и во всѣхъ послѣдующихъ кипятыльнѣхъ защищался отъ лучеиспускания вышеописанной мѣховою коробкой.

ТАБЛИЦА CXVIII В.

Упругость пара смеси эфира и нитробензола $60,04\%$ при темп. 18° — 23° .

(интерполированные данные).

t°	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^{\circ}\text{C.}$	mm.	mm.		
18,0	—	270,35	0,6554	0,6621
18,5	270,60	276,00	0,6552	0,6627
19,0	275,95	281,80	0,6545	0,6631
19,5	281,25	287,65	0,6548	0,6637
20,0	286,70	293,75	0,6545	0,6645
20,5	292,45	300,00	0,6540	0,6654
21,0	298,20	306,40	0,6527	0,6662
21,5	304,05	313,00	0,6536	0,6668
22,0	309,95	319,75		0,6682
22,5	315,95	326,90		
23,0	322,20	—		
			$0,6543 \pm 0,0003$	$0,6647 \pm 0,0006$

ТАБЛИЦА CXIX А.

Температуры кипения смеси эфира и нитробензола $70,24\%$ при давлениях $233,85$ — $293,90$ мм.

(опытные данные).

t° жидк.	t° паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T°	t° жидк. средн.	t° паръ средн.	p_0
$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$			$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	mm.
18,77	18,10		154,1	388,6	16			
18,79	18,16	0,66	154,2	388,6		18,78	18,12	233,85
20,13	19,44		153,9	400,9	17			
20,14	19,45	0,69	153,9	401,0		20,135	19,42	246,40
21,63	20,82		153,8	415,3	17			
21,65	20,91	0,78	153,7	415,6		21,64	20,86	260,97
23,24	22,34		153,3	431,6	17			
23,26	22,38	0,89	153,3	431,8		23,25	22,36	277,62
24,71	23,66		153,0	447,6	17			
24,73	23,67	1,06	152,8	447,6		24,72	23,665	293,90

ТАБЛИЦА СХІХ В.

Упругость пара смеси эфира и нитробензола $70,24^{\circ}/_0$ при темп. 18° — $24,5^{\circ}$.

(интерполированные данные).

t'	p_1 жидк.	p_1 паръ.	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ.
$^{\circ}\text{C.}$	mm.	mm.		
18,0	—	232,55		0,5695
18,5	—	237,45		0,5700
19,0	235,75	242,40	0,5598	0,5704
19,5	240,45	247,25	0,5595	0,5704
20,0	245,20	252,25	0,5600	0,5706
20,5	249,95	257,40	0,5594	0,5710
21,0	254,75	262,60	0,5586	0,5710
21,5	259,65	268,00	0,5573	0,5710
22,0	264,70	273,50	0,5583	0,5717.
22,5	269,80	279,25		
23,0	275,00	285,50		
23,5	280,35	291,75		
24,0	285,80	—		
24,5	291,40	—		
			0,5589$\pm$0,0003	0,5706$\pm$0,0002

ТАБЛИЦА СХХ А.

Температуры кипения смеси эфира и нитробензола $78,86^{\circ}/_0$
при давлениях **198,38—256,76 мм.**

(опытные данные).

t^0 жидк.	t^0 паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T^0	t^0 жидк. средн.	t^0 паръ средн.	p_0
$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$			$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	mm.
19,80	18,59		151,2	351,1	17	19,80	18,59	198,38
19,80	18,59	1,21	151,1	350,0				
22,14	20,86		151,4	368,1	16	22,15	20,885	216,20
22,16	20,91	1,27	151,4	368,2				
23,73	22,44		151,0	381,2	16	23,735	22,45	229,60
23,74	22,46	1,28	151,0	381,2				
25,12	23,76		151,0	394,1	17	25,12	23,76	242,41
25,12	23,76	1,36	151,0	394,1				
26,59	25,10		151,0	408,4	17	26,59	25,08	256,76
26,59	25,06	1,51	151,0	408,5				

ТАБЛИЦА СХХ В.

Упругость пара смеси эфира и нитробензола $78,86\%$ при темп. $18,5^{\circ}$ — $25,5^{\circ}$.

(интерполированные данные).

t°	p_1 жидк	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^{\circ}\text{C.}$	mm.	mm.		
18,5	—	197,70		0,4747
19,0	—	201,45		0,4740
19,5	—	205,30		0,4738
20,0	198,85	209,15	0,4540	0,4732
20,5	203,65	213,05	0,4557	0,4725
21,0	207,45	217,0	0,4549	0,4721
21,5	211,35	221,30	0,4536	0,4715
22,0	215,30	225,65	0,4540	0,4715
22,5	219,35	230,05		
23,0	223,40	234,90		
23,5	227,55	239,85		
24,0	231,95	244,90		
24,5	236,55	250,25		
25,0	241,30	255,80		
25,5	246,05	—		
			0,4544$\pm$0,0004	0,4729$\pm$0,0004

Обсужденіе результатовъ.

Сравненіе результатовъ измѣренія упругости пара смѣсей эфира и нитробензола позволяетъ констатировать слѣдующее.

1) Температура кипящаго раствора всегда выше температуры пара и тѣмъ выше, чѣмъ растворъ болѣе концентрированъ.

2) Кривыя упругости пара растворовъ представляютъ собою части параболъ; они кажутся параллельными кривой упругости пара чистой жидкости.

3) Кривыя упругости пара, соответствующія температурѣ, измѣренной въ жидкости, имѣютъ ту же форму, что и кривыя упругости, соответствующія температурѣ, измѣренной въ парахъ. Обѣ кривыя идутъ одна надъ другой, но не параллельно, а постепенно расходясь.

4) Кривыя упругости, соответствующія температурѣ, измѣренной въ парахъ, идутъ менѣе стройно, чѣмъ кривыя упругости, соответствующія температурѣ кипящей жидкости.

5) Отношенія $\frac{p_1}{p_0}$ вычисляются различно въ зависимости отъ того, отнесены ли p_1 и p_0 къ температурѣ пара или температурѣ кипящей жидкости.

6) Для раствора опредѣленной концентраціи отношеніе $\frac{p_1}{p_0}$ какъ въ томъ, такъ и въ другомъ ряду, т. е. $\frac{p_1}{p_0}$ жидк. и $\frac{p_1}{p_0}$ паръ можно считать не-

зависящимъ отъ температуры, конечно, въ предѣлахъ того интервала температуры, для котораго были сдѣланы измѣренія. Это отношеніе колеблется въ ту и другую сторону около нѣкоторой средней величины. Правда, есть нѣсколько исключеній, гдѣ это отношеніе непрерывно возрастаетъ или убываетъ, но нѣтъ никакого сомнѣнія, что это есть результатъ неправильности хода кривой, вслѣдствіе ошибокъ наблюденій ¹⁾. Къ такому же точно выводу пришелъ и Рауль, дѣлавшій аналогичные опыты, между прочимъ, и съ эфирными растворами нитробензола ²⁾.

Для того, чтобы судить о степени приближенія къ дѣйствительному средняго вывода отношеній $\frac{p_1}{p_0}$ жидк. и $\frac{p_1}{p_0}$ паръ, а также для того, чтобы оцѣнить числомъ степень точности метода и степень стройности кривой упругости того или другого ряда (p_1 паръ и p_1 жидк.), была для каждого ряда $\frac{p_1}{p_0}$ вычислена по способу наименьшихъ квадратовъ средняя ошибка средняго вывода. Эта средняя погрѣшность въ каждой отдѣльной таблицѣ и прибавлена къ среднему выводу.

Для большей наглядности эти величины сопоставлены въ нижеслѣдующей таблицѣ.

ТАБЛИЦА СХХІ.

Средняя погрѣшность средняго вывода отношеній $\frac{p_1}{p_0}$ для смѣсей эфира и нитробензола.

$\pi^0/\%$	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ	$\pi^0/\%$	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
3,94	$\pm 0,0002$	$\pm 0,0008$	35,26	$\pm 0,0002$	$\pm 0,0003$
7,63	$\pm 0,0002$	$\pm 0,0006$	40,01	$\pm 0,0002$	$\pm 0,0003$
9,95		$\pm 0,0002$	44,85	$\pm 0,0002$	$\pm 0,0001$
15,96	$\pm 0,0002$	$\pm 0,0006$	50,74	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0001$
20,81	$\pm 0,0003$	$\pm 0,0003$	60,64	$\pm 0,0003$	$\pm 0,0006$
25,39	$\pm 0,0002$	$\pm 0,0006$	70,24	$\pm 0,0003$	$\pm 0,0002$
30,56	$\pm 0,0003$	$\pm 0,0003$	78,86	$\pm 0,0004$	$\pm 0,0004$

¹⁾ Напр., въ таблицѣ СХХ ($\pi^0/\% = 78,86$) отношеніе $\frac{p_1}{p_0}$ паръ непрерывно убываетъ, между тѣмъ, какъ $\frac{p_1}{p_0}$ жидк. колеблется неправильно въ ту и другую сторону около нѣкоторой средней.

²⁾ Raoult, Zeitschr. phys. Ch. 2, 362. 1888. Ann. de chim. et de phys. (6) 15, 375. 1888.

Итакъ, средняя погрѣшность среднего вывода отношеній $\frac{p_1}{p_0}$ жидк. колеблется въ большинствѣ случаевъ между предѣлами $\pm 0,0001$ — $\pm 0,0003$ (только одинъ случай $\pm 0,0004$ и одинъ случай $\pm 0,0005$); средняя погрѣшность среднего вывода отношеній $\frac{p_1}{p_0}$ паръ колеблется въ большинствѣ случаевъ въ предѣлахъ $\pm 0,0003$ — $\pm 0,0006$ (только одинъ случай $\pm 0,0008$). Если выразить эти погрѣшности въ миллиметрахъ ртутнаго столба, то для температуръ въ предѣлахъ вычерченной кривой они будутъ лежать: для $\frac{p_1}{p_0}$ жидк. между $\pm 0,038$ mm. и $\pm 0,131$ mm., для $\frac{p_1}{p_0}$ паръ между $\pm 0,114$ mm и $\pm 0,282$ mm. Эти результаты, данные примененнымъ методомъ, я счелъ болѣе, чѣмъ удовлетворительными.

Численныя величины, приведенныя въ таблицѣ СХХІ, кромѣ того, наглядно иллюстрируютъ тотъ фактъ, что кривыя упругости, соответствующія температурѣ, измѣренной въ парахъ, идутъ *менѣе стройно*, чѣмъ кривыя упругости, соответствующія температурѣ, измѣренной въ жидкости.

Наконецъ, изъ таблицы СХХІ очевидно также, что методъ пригоденъ не только для разбавленныхъ, но и для очень крѣпкихъ растворовъ нелетучихъ тѣлъ. По крайней мѣрѣ, средняя погрѣшность среднего вывода отношеній $\frac{p_1}{p_0}$ жидк. и $\frac{p_1}{p_0}$ паръ замѣтно не увеличивается съ увеличеніемъ концентраціи.

Соотношеніе между упругостью пара раствора и его концентраціей.

Разъ отношеніе $\frac{p_1}{p_0}$ можно считать независимымъ, хотя бы въ предѣлахъ ошибокъ опыта отъ температуры, среднія величины $\frac{p_1}{p_0}$ жидкость и $\frac{p_1}{p_0}$ паръ могутъ служить характеристикой упругости пара данного раствора. Этими величинами я и воспользовался, чтобы установить соотношеніе между измѣненіемъ упругости пара раствора и его концентраціею. Для этой цѣли по оси абсциссъ были отложены величины $\pi^{\circ}/_0$ (содерж. нитробензола въ 100 в. ч. смѣси), а по оси ординатъ — среднія величины $\frac{p_1}{p_0}$ жидк. и $\frac{p_1}{p_0}$ паръ. Вычерченныя кривыя представляли собою законъ измѣненія упругости пара смѣсей съ измѣненіемъ концентраціи; они же служили для интерполированія (къ экстраполяціи я никогда не позволялъ себѣ прибѣгать).

Обѣ кривыя представляли собою *вогнутую* кривую, вогнутость которой вначалѣ мало замѣтна, но затѣмъ, съ возрастаніемъ концентраціи раствора, вогнутость возрастаетъ очень сильно, и кривая круто поворачиваетъ вверхъ.

Если концентрацію смѣси выражать содержаніемъ *нитробензола въ 100 вѣс. частяхъ эфира*, кривыя, вычерченныя аналогичнымъ образомъ, представляютъ собою равномерно *выпуклыя* кривыя.

Таблица СХХІІ представляетъ собою сводъ среднихъ величинъ $\frac{p_1}{p_0}$, найденныхъ опытомъ, послужившихъ матеріаломъ для построенія кривыхъ.

Таблица СХХІІІ представляетъ собою величины $\frac{p_1}{p_0}$, прочитанныя по вычерченному кривымъ, при интервалѣ концентраціи въ $5^{\circ}/_0$.

ТАБЛИЦА СХХІІ.

Относительная упругость пара смѣсей эфира и нитробензола въ предѣлахъ концентрацій 3,94%—78,86%₀.
(опытныя данныя).

$\pi^0/\%$	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ	$\pi^0/\%$	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
3,94	0,9788	0,9726	35,26	0,8021	0,8172
7,63	0,9521	0,9617	40,01	0,7752	0,7916
9,95	0,9409	0,9477	44,85	0,7494	0,7616
15,96	0,9070	0,9132	49,99	0,7125	0,7289
20,81	0,8818	0,8959	60,04	0,6543	0,6647
25,39	0,8566	0,8676	70,24	0,5589	0,5706
30,56	0,8282	0,8403	78,86	0,4544	0,4729

ТАБЛИЦА СХХІІІ.

Относительная упругость пара смѣсей эфира и нитробензола въ предѣлахъ концентрацій 0%—100%₀.
(интерполированныя данныя).

$\pi^0/\%$	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ	$\pi^0/\%$	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
0	1,000	1,000	80	—	0,452
5	0,967	0,974	85	—	0,374
10	0,941	0,949	90	—	0,283
15	0,914	0,924	95	—	0,155
20	0,987	0,998	100	—	—
25	0,860	0,872			
30	0,832	0,845			
35	0,804	0,818			
40	0,775	0,791			
45	0,748	0,763			
50	0,718	0,733			
55	0,687	0,703			
60	0,653	0,666			
65	0,611	0,623			
70	0,562	0,576			
75	0,518	0,532			

По наблюденіямъ Михайленко и Целънера.

По наблюден.
Д. Коновалова.

Когда были закончены измѣренія упругости пара смѣсей эфира и нитробензола, появилась въ печати работа Д. Коновалова „Критическая область растворовъ и явленія опалесценціи“, ¹⁾ въ которой между прочимъ находились и данныя измѣренія упругости пара смѣсей эфира и нитробензола, добытыя методомъ, помѣченнымъ мною въ моемъ описаніи „Методовъ опредѣленія упругости пара растворовъ“ ²⁾ методомъ „плотностей“. Такимъ образомъ, въ литературѣ оказалось три ряда измѣреній упругости пара смѣсей эфира и нитробензола, произведенныхъ тремя различными приемами: 1) *Рауля*, ³⁾ — произведенныхъ барометрическимъ методомъ, 2) *Д. Коновалова*, — произведенныхъ по методу плотностей и 3) *Михайленко и Цельтнера* — произведенныхъ методомъ кипѣнія. Представлялся случай, сравнительно не такъ часто встрѣчающійся въ литературѣ объ упругости пара растворовъ, сравнить результаты, полученные различными методами, и такимъ образомъ произвести сравнительную оцѣнку этихъ методовъ. Въ таблицѣ СХХІV и произведено это сравненіе, при чемъ числа *Рауля* и числа *Д. Коновалова*, опять таки величины $\frac{p_1}{p_0}$, сравнены съ полученными мною величинами $\frac{p_1}{p_0}$ жидк. и $\frac{p_1}{p_0}$ паръ, прочитанными по вычерченнымъ мною кривымъ.

ТАБЛИЦА СХХІV.

Сравненіе величинъ относительной упругости пара смѣсей эфира и нитробензола по наблюденіямъ *Рауля*, *Д. Коновалова*, *Михайленко* и *Цельтнера*.

$\pi^\circ/\circ$	Рауль	Михайленко и Цельтнеръ.		$\pi^\circ/\circ$	Коноваловъ.	Михайленко и Цельтнеръ.	
	$\frac{p_1}{p_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ		$\frac{p_1}{p_0}$	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
9,6	0,945	0,943	0,951	24,0	0,869	0,865	0,877
26,7	0,858	0,850	0,863	52,9	0,713	0,700	0,716
47,2	0,744	0,735	0,749	63,3	0,633	0,626	0,639
65,4	0,620	0,607	0,620	70,6	0,562	0,555	0,569
80,9	0,444	—	—	74,6	0,522	0,511	0,525
88,5	0,355	—	—	76,8	0,493	0,483	0,499
				83,3	0,403	—	—
				84,1	0,390	—	—
				91,7	0,239	—	—
				97,9	0,144	—	—

¹⁾ *Д. Коноваловъ*. Ж. Р. Ф. Х. О. 34 (1), 738. 1902.

²⁾ *Я. И. Михайленко*. Методы опредѣленія упругости пара растворовъ. Кіевъ. 1901.

³⁾ *Raoult*, Zeitschr. phys. Ch. 2, 1888; Ann. de chim. et de phys. (6). 15, 375. 1888.

Сравненіе чиселъ таблицы СХХІV приводитъ къ заключенію, что всѣ три ряда наблюденій можно считать въ общемъ согласующимися, если только изъ моихъ наблюденій взять для сравненія рядъ $\frac{p_1}{p_0}$ паръ. Дѣйствитель-

но, разниа между соотвѣтствующими величинами этихъ трехъ рядовъ колеблется въ предѣлахъ 0,003—0,008, при чемъ наивышшія разности 0,008 встрѣчаются только по одному разу; если эту разницу выразить въ *mm.* ртутнаго столба, то для температуры 18,1°, при которой были произведены измѣренія Д. Коновалова, она будетъ имѣть величину: 1,239 *mm.*—3,308 *mm.*; а для температуры 16°, при которой были произведены измѣренія Рауля, она будетъ имѣть величину 1,122 *mm.*—2,712 *mm.* Эти разницы не превосходятъ обычныхъ разницъ между числами для упругости пара, даваемыми разными авторами, даже и въ томъ случаѣ, если измѣренія произведены по одному и тому же методу, и даже, какъ этому находятся примѣры и въ этой главѣ, и для чистыхъ жидкостей.

Таблица СХХІV подтверждаетъ также заключеніе, что методъ кипѣнія пригоденъ, и, повидимому, въ одинаковой степени, для измѣренія упругости пара и крѣпкихъ растворовъ; по крайней мѣрѣ, разницы между числами, полученными по этому методу, и числами, полученными по другимъ методамъ, не возрастаютъ съ увеличеніемъ концентраціи.

Такъ, какъ я избѣгалъ экстраполировать свои опытные данныя, то въ таблицѣ СХХІІІ въ предѣлахъ концентрацій 80%—100% интерполяція произведена по даннымъ Д. Коновалова, при чемъ полученные численныя величины $\frac{p_1}{p_0}$ отнесены въ графу $\frac{p_1}{p_0}$ паръ, такъ какъ сравненіе, произведенное въ таблицѣ СХХІV, показало, что упругости пара, наблюденныя по барометрическому методу и по методу плотностей (въ обоихъ случаяхъ паръ и жидкость *имѣютъ одну и ту же* температуру) сходятся съ упругостью, найденною по методу кипѣнія (паръ и кипящая жидкость *имѣютъ разную* температуру) лишь въ томъ случаѣ, если упругость пара отнесена къ *температурѣ пара, а не жидкости.*

Растворы іода въ органическихъ растворителяхъ.

Измѣренія упругости пара растворовъ іода въ органическихъ растворителяхъ были произведены съ цѣлью получить для этихъ растворовъ величины $\frac{p_1}{p_0}$ и сравнить ихъ съ величинами $\frac{s_1}{s_0}$, вычисленными на основаніи измѣреній уд. вѣса, сдѣланныхъ раньше мною совместно съ Яворскимъ и Цельтнеромъ.

Была измѣрена упругость пара растворовъ іода въ *эфирѣ, строуглеродѣ и хлороформѣ* при различныхъ концентраціяхъ, восходящихъ до концентрацій насыщенія. Интервалъ температуры былъ выбранъ такъ, чтобы температура 25°, именно, температура, при которой были произведены опредѣленія уд. вѣса, находилась или среди этого интервала, или близко. Растворители были тщательно очищены такъ, какъ это было описано выше (Глава ІІІ). Іодъ былъ анализированъ (см. стр. 141).

Результаты измѣреній сведены въ таблицахъ, составленныхъ по той же системѣ, что и раньше. Обозначенія вездѣ тѣ же, что и раньше. Концентрація растворовъ опредѣлена содержаніемъ іода въ 100 в. ч. *раствора* (π^0_0).

2. Растворы іода въ эфирѣ.

Была измѣрена упругость пара 9 растворовъ іода въ эфирѣ. Растворы приготовлялись раствореніемъ сухого іода въ эфирѣ и тотчасъ же, во избѣжаніе образованія *ИИ*, подвергались изслѣдованію. Результаты измѣреній сведены въ таблицахъ СХХV—СХХХІІІ.

ТАБЛИЦА СХХV А.

Температуры кипѣнія раствора іода въ эфирѣ 3,02%
при давленіяхъ 382,10—442,90 мм.
(опытные данные).

t° жидк.	t° паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T°	t° жидк. средн.	t° паръ средн.	p_1
$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$			$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	мм.
16,80	16,64		141,0	524,1	17			
16,81	16,64	0,16	140,8	524,2		16,805	16,64	382,10
18,29	18,08		140,6	547,0	18			
18,29	18,09	0,21	140,7	547,0		18,29	18,085	405,18
19,28	19,04		140,6	563,7	18			
19,28	19,04	0,24	140,6	563,7		19,28	19,04	421,85
20,41	20,14		140,4	583,3	18			
20,40	20,15	0,26	140,4	583,3		20,405	20,145	442,90

ТАБЛИЦА СХХV В.

Упругость пара раствора іода въ эфирѣ 3,02% при темп. 17°—20,5°.
(интерполированные данные).

t°	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^{\circ}C.$	мм.	мм.		
17,0	385,00	387,70	0,9913	0,9883
17,5	392,60	395,60	0,9883	0,9886
18,0	400,00	403,90	0,9881	0,9895
18,5	408,60	412,35	0,9897	0,9899
19,0	417,00	421,15	0,9901	0,9911
19,5	425,85	430,35	0,9911	0,9931
20,0	435,05	440,10	0,9936	0,9959
20,5	444,95	—	0,9959	
			0,9910±0,0009	0,9909±0,0010

ТАБЛИЦА СХХVI А.

Температуры кипѣнія раствора іода въ эфиръ 5,56% при давленіяхъ
386,83 – 464,45 мм.

(опытныя данныя).

t' жидк.	t'' паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T'	t' жидк. средн.	t'' паръ средн.	p_1
°C.	°C.	°C.			°C.	°C.	°C.	мм.
17,28	17,15	0,14	140,8	528,7	18	17,285	17,14	386,83
17,29	17,13		140,8	528,8				
18,49	18,30	0,19	140,5	547,2	18	18,49	18,30	405,93
18,49	18,30		140,5	547,1				
20,22	19,98	0,24	139,5	574,9	18	20,22	19,98	434,23
20,22	19,98		139,5	575,1				
20,99	20,74	0,24	139,3	588,3	18	20,995	20,75	447,73
21,00	20,76		139,2	588,3				
21,94	21,65	0,28	138,9	604,6	18	21,945	21,66	464,45
21,95	21,67		138,8	604,7				

ТАБЛИЦА СХХVI В.

Упругость пара раствора іода въ эфиръ 5,56% при темп. 17,5°—22,0°.

(интерполированныя данныя).

t''	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
	мм.	мм.		
17,5	390,10	392,55	0,9820	0,9806
18,0	397,95	400,75	0,9829	0,9815
18,5	406,10	409,15	0,9836	0,9822
19,0	414,25	417,25	0,9836	0,9817
19,5	422,15	425,85	0,9824	0,9827
20,0	430,45	434,75	0,9831	0,9836
20,5	439,00	443,55	0,9827	0,9838
21,0	448,00	452,20	0,9827	0,9831
21,5	456,50	461,40	0,9799	0,9831
22,0	—	—		
			0,9825 ± 0,0004	0,9824 ± 0,0004

ТАБЛИЦА СХХVII А.

Температуры кипѣнія раствора іода въ эфиръ 6,35% при давленіяхъ
383,78—463,45 мм.

(ОПЫТНЫЯ ДАННЫЯ).

t° жидк.	t° паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T'	t° жидк. средн.	t° паръ средн.	p_1
$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$			$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	мм.
17,15	16,99		141,4	526,3	18	17,15	16,99	383,78
17,15	16,99	0,16	141,4	526,3				
18,12	17,95		141,2	541,1	18	18,12	17,955	398,70
18,12	17,96	0,17	141,3	541,1				
19,18	19,98		141,2	558,2	18	19,18	18,98	415,70
19,18	19,98	0,20	141,3	558,2				
20,29	20,06		141,0	576,7	18	20,29	20,065	434,40
20,29	20,07	0,23	141,0	576,6				
21,87	21,60		140,8	604,2	19	21,875	21,605	463,45
21,88	21,61	0,27	140,8	604,3				

ТАБЛИЦА СХХVII В.

Упругость пара раствора іода въ эфиръ 6,35% при темп. 17,0°—21,5°.

(ИНТЕРПОЛИРОВАННЫЯ ДАННЫЯ).

t°	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^{\circ}C.$	мм.	мм.		
17,0	—	383,95		0,9787
17,5	388,95	391,55	0,9788	0,9781
18,0	396,55	399,45	0,9793	0,9784
18,5	404,40	407,55	0,9795	0,9784
19,0	412,60	416,15	0,9797	0,9793
19,5	420,95	424,55	0,9797	0,9795
20,0	429,45	433,30	0,9808	0,9804
20,5	438,15	442,20	0,9806	0,9808
21,0	447,05	451,55	0,9804	0,9817
21,5	456,40	461,40	0,9797	0,9831
			0,9798 $\pm$ 0,0002	0,9798 $\pm$ 0,0004

ТАБЛИЦА СХХVIII А.

Температуры кипѣнія раствора іода въ эфиръ 8,33% при давленіяхъ
379,33—455,38 мм.

(ОПЫТНЫЯ ДАННЫЯ).

t° жидк.	t° паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T°	t° жидк. средн.	t° паръ средн.	p_1
$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$			$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	мм.
17,00	16,82		142,3	522,8	18	17,00	16,82	379,33
17,00	16,82	0,18	142,3	522,7				
18,30	18,11		142,2	542,9	18	18,305	18,11	399,53
18,31	18,11	0,19	142,2	542,9				
19,48	19,25		142,0	561,8	18	19,48	19,25	418,51
19,48	19,25	0,23	142,1	561,8				
20,39	20,16		141,9	577,6	18	20,39	20,16	434,48
20,39	20,16	0,23	141,9	577,7				
21,51	21,32		141,7	598,4	18	21,57	21,325	455,38
21,57	21,33	0,25	141,7	598,4				

ТАБЛИЦА СХХVIII В.

Упруость пара раствора іода въ эфиръ 8,33% при темп. 17,0°—21,5°.

(ИНТЕРПОЛИРОВАННЫЯ ДАННЫЯ).

t_0	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^{\circ}C.$	мм.	мм.		
17,0	379,30	382,05	0,9766	0,9739
17,5	386,70	389,70	0,9734	0,9736
18,0	394,50	397,75	0,9743	0,9743
18,5	402,45	405,80	0,9748	0,9743
19,0	410,50	413,95	0,9748	0,9741
19,5	418,85	422,50	0,9748	0,9750
20,0	427,50	431,50	0,9763	0,9763
20,5	436,40	440,35	0,9768	0,9766
21,0	445,00	449,40	0,9761	0,9770
21,5	454,15	—	0,9750	
			0,9753 $\pm$ 0,0003	0,9750 $\pm$ 0,0004

ТАБЛИЦА СХХІХ А.

Температуры кипѣнія раствора іода въ эфиръ 10,49% при давленіяхъ
385,04—444,03 мм.

(ОПЫТНЫЯ ДАННЫЯ).

t' жидк.	t'' паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T^0	t^0 жидк. средн.	t'' паръ средн.	p_1
$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$			$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	мм.
17,55	17,36		139,1	525,2	17			
17,58	17,40	0,18	139,2	525,4		17,565	17,38	385,04
18,38	18,17		139,0	537,4	18			
18,39	18,18	0,21	139,0	537,5		18,385	18,175	397,28
19,39	19,13		138,9	553,7	17			
19,39	19,14	0,26	138,8	553,8		19,39	19,135	413,77
20,49	20,19		138,6	572,1	17			
20,49	20,22	0,29	138,6	572,1		20,49	20,205	432,20
21,17	20,88		138,4	583,7	17			
21,19	20,91	0,29	138,4	583,6		21,18	20,895	444,03

ТАБЛИЦА СХХІХ В.

Упругость пара раствора іода въ эфиръ 10 49% при темп. 17,5°—21,0°.

(ИНТЕРПОЛИРОВАННЫЯ ДАННЫЯ).

t^0	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^{\circ}C.$	мм.	мм.		
17,5	384,05	386,85	0,9665	0,9665
18,0	391,55	394,70	0,9669	0,9669
18,5	399,20	402,90	0,9669	0,9674
19,0	407,20	411,45	0,9669	0,9683
19,5	415,45	419,65	0,9669	0,9683
20,0	423,45	428,00	0,9672	0,9683
20,5	431,95	436,80	0,9667	0,9689
21,0	440,70	—	0,9665	—
			0,9668 $\pm$ 0,000008	0,9678 $\pm$ 0,00007

ТАБЛИЦА СXXX А.

Температуры кипения раствора йода в эфире 12,49% при давлениях
372,23—439,76 мм.

(опытные данные).

t° жидк.	t° паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T°	t° жидк. средн.	t° паръ средн.	p_1
$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$			$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	мм.
16,88	16,70		138,9	512,2	18	16,89	16,72	372,23
16,90	16,74	0,17	138,9	512,3				
18,06	17,86		138,6	529,3	18	18,08	17,87	389,53
18,10	17,88	0,21	138,6	529,3				
19,15	18,96		138,5	546,3	18	19,15	18,96	406,70
19,15	18,96	0,19	138,4	546,4				
21,13	20,82		138,0	579,0	19	21,13	20,84	439,76
21,13	20,86	0,29	138,0	579,0				

ТАБЛИЦА СXXX В.

Упругость пара раствора йода в эфире 12,49% при темп. 17° 21°.

(интерполированные данные).

t°	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^{\circ}C.$	мм.	мм.		
17,0	—	376,30		0,9592
17,5	380,90	383,85	0,9587	0,9590
18,0	388,35	391,55	0,9592	0,9590
18,5	396,00	399,30	0,9592	0,9587
19,0	404,00	407,45	0,9594	0,9587
19,5	411,95	415,75	0,9587	0,9594
20,0	420,05	424,45	0,9592	0,9603
20,5	428,45	433,45	0,9587	0,9614
21,0	437,40	—	0,9594	
			0,9594 $\pm$ 0,0002	0,9594 $\pm$ 0,0003

ТАБЛИЦА СXXXI А.

Температуры кипѣнія раствора іода въ эфиръ 14,55% при давленіяхъ 386,45 — 461,22 мм. ¹⁾

(опытныя данныя).

t' жидк.	t'' паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T^o	t' жидк. средн.	t'' паръ средн.	p_1
$^oC.$	$^oC.$	$^oC.$			$^oC.$	$^oC.$	$^oC.$	мм.
18,02	17,81		136,3	523,8	17	18,02	17,81	386,45
18,02	17,81	0,21	136,3	523,7				
19,09	18,84		136,2	540,5	17	19,09	18,845	403,19
19,09	18,85	0,25	136,2	540,5				
20,26	19,97		136,2	559,1	17	20,26	19,97	421,69
20,26	19,97	0,29	136,2	559,0				
21,43	21,06		136,3	578,8	17	21,43	21,06	441,28
21,43	21,06	0,37	136,3	578,8				
22,52	22,14		136,1	598,6	17	22,525	22,14	461,22
22,53	22,14	0,38	136,1	598,6				

ТАБЛИЦА СXXXI В.

Упругость пара раствора іода въ эфиръ 14,55% при темп. 18,0°—22,5°.

(интерполированныя данныя).

t^o	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^oC.$	мм.	мм.		
18,0	386,05	389,30	0,9535	0,9537
18,5	393,50	396,95	0,9530	0,9530
19,0	401,15	405,00	0,9526	0,9532
19,5	409,00	413,35	0,9519	0,9539
20,0	417,25	422,15	0,9528	0,9550
20,5	425,50	430,95	0,9524	0,9559
21,0	433,80	440,20	0,9515	0,9572
21,5	442,40	449,05	0,9497	0,9565
22,0	451,40	458,40	0,9521	0,9581
22,5	460,80	—		
			0,9521 $\pm$ 0,0004	0,9551 $\pm$ 0,0006

¹⁾ Вслѣдствіе недосмотра растворъ этотъ нагрѣвался цѣлую ночь; на слѣдующій день были сдѣланы измѣренія упругости его пара.

ТАБЛИЦА СХХХІІ А.

Температуры кипѣнія раствора іода въ эфирѣ **16,39°**₀
при давленіяхъ **374,20—435,56** *мм.*

(опытныя данныя).

t° жидк.	t° паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	γ°	t° жидк. средн.	t° паръ средн.	p_1
$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$			$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	<i>мм.</i>
17,41	17,18		140,1	515,3	17			
17,41	17,18	0,23	140,1	515,4		17,41	17,18	374,20
18,30	18,08		140,0	528,8	18			
18,32	18,10	0,22	140,0	528,9		18,31	18,09	387,73
19,28	19,07		139,9	544,2	18			
19,28	19,07	0,21	139,9	544,3		19,28	19,07	403,20
20,46	20,23		139,6	563,5	18			
20,46	20,25	0,22	139,6	563,6		20 46	20,24	422,71
21,24	20,96		139,4	576,2	18,5			
21,24	20,96	0,28	139,4	576,3		21,24	20,96	435,56

ТАБЛИЦА СХХХІІ В.

Упругость пара раствора іода въ эфирѣ **16,39°**₀ при темп. **17,5°—21,0°**.

(интерполированныя данныя).

t°	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^{\circ}C.$	<i>мм.</i>	<i>мм.</i>		
17,5	375,45	378,80	0,9449	0,9465
18,0	382,90	386,30	0,9458	0,9462
18,5	390,55	394,00	0,9458	0,9460
19,0	398,55	402,05	0,9462	0,9460
19,5	406,55	410,00	0,9462	0,9462
20,0	414,45	418,40	0,9465	0,9467
20,5	422,80	427,10	0,9465	0,9473
21,0	431,45	436,30	0,9462	0,9486
			0,9460±0,0001	0,9466±0,0001

ТАБЛИЦА СXXXIII А.

Температуры кипения раствора йода в эфире 19,60% при давлениях 371,40—450,82 мм.

(опытные данные).

t^0 жидк.	t^0 паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T^0	t^0 жидк. средн.	t^0 паръ средн.	p_1
$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$			$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	мм.
17,60	17,29		135,5	507,9	16			
17,60	17,30	0,31	135,5	507,9		17,60	17,295	371,40
19,27	18,94		135,3	532,2	16			
19,27	18,94	0,33	135,3	532,2		19,27	18,94	395,86
20,36	20,00		135,2	549,5	16			
20,38	19,99	0,38	135,2	549,5		20,37	19,995	413,23
21,68	21,26		135,0	572,0	16			
21,71	21,29	0,42	135,0	572,0		21,695	21,278	435,85
22,50	22,03		134,8	586,8	16			
22,49	22,03	0,46	134,8	586,8		22,495	22,03	450,82

ТАБЛИЦА СXXXIII В.

Упругость пара раствора йода в эфире 19,60% при темп. 17,5°—22,5°.

(интерполированные данные).

t^0	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^{\circ}\text{C.}$	мм.	мм.		
17,5	370,00	374,40	0,9313	0,9354
18,0	376,95	381,60	0,9309	0,9348
18,5	384,15	389,10	0,9303	0,9343
19,0	391,55	396,85	0,9296	0,9339
19,5	399,20	405,00	0,9292	0,9348
20,0	407,05	413,40	0,9296	0,9354
20,5	415,30	422,35	0,9296	0,9367
21,0	423,75	431,05	0,9294	0,9371
21,5	432,45	440,25	0,9283	0,9380
22,0	441,50	—	0,9311	
22,5	451,15			
			0,9299±0,0003	0,9355±0,0005

Обсужденіе результатовъ. Измѣренія упругости пара растворовъ іода въ эфирѣ приводятъ къ тѣмъ же результатамъ, что и измѣренія упругости пара смѣсей эфира и нитробензола. Именно.

1) Температура кипящей жидкости всегда *выше* температуры пара.

2) Кривыя упругости пара растворовъ имѣютъ ту же форму, что и кривая упругости пара чистой жидкости; они кажутся параллельными кривой упругости пара чистой жидкости. Кривыя упругости пара, соответствующія температурамъ, измѣреннымъ въ жидкости, и температурамъ, измѣреннымъ въ парахъ, мало по малу съ возрастаніемъ температуры расходятся.

3) Отношеніе $\frac{p_1}{p_0}$ нужно считать, въ предѣлахъ точности измѣреній, независящимъ отъ температуры.

Зависимость упругости пара растворовъ іода въ эфирѣ отъ концентрации. Въ обоихъ рядахъ $\frac{p_1}{p_0}$, именно $\frac{p_1}{p_0}$ жидк. и $\frac{p_1}{p_0}$ паръ, было выведено арифметическое среднее и по методу наименьшихъ квадратовъ высчитана средняя погрѣшность этого средняго вывода. Въ таблицахъ В эта величина приведена при среднемъ выводѣ.

Оказалось, что въ ряду $\frac{p_1}{p_0}$ жидк. средняя погрѣшность средняго вывода лежитъ между предѣлами $\pm 0,0001$ — $\pm 0,0004$ (лишь одинъ разъ получена величина $\pm 0,0009$); въ ряду $\frac{p_1}{p_0}$ паръ средняя погрѣшность средняго вывода лежитъ между предѣлами $\pm 0,0003$ — $\pm 0,0006$ (лишь одинъ разъ получена величина $\pm 0,0010$). Концентрація раствора, повидимому, не вліяетъ на величину погрѣшности.

Если погрѣшность эту вычислить въ миллиметрахъ ртутнаго столба, то въ интервалѣ той температуры, при которой были произведены измѣренія, крайнія границы погрѣшности средняго вывода будутъ таковы: въ ряду $\frac{p_1}{p_0}$ жидк. крайнія границы погрѣшности будутъ $\pm 0,031$ mm. и $\pm 0,191$ mm.

и въ ряду $\frac{p_1}{p_0}$ паръ крайнія границы погрѣшности будутъ $\pm 0,11$ mm. и $\pm 0,284$ mm. Такимъ образомъ, въ ряду $\frac{p_1}{p_0}$ паръ и здѣсь дѣлается большая ошибка, чѣмъ въ ряду $\frac{p_1}{p_0}$ жидк.; это, по всей вѣроятности, обусловливается

тѣмъ, что при измѣреніи температуры пара не удалось вполне устранить охлажденіе вслѣдствіе прикосновенія съ холоднымъ воздухомъ или путемъ лучеиспусканія.

Среднія величины $\frac{p_1}{p_0}$ жидк. и $\frac{p_1}{p_0}$ паръ для изслѣдованныхъ концентрацій сведены въ таблицѣ СХХХІV. Концентрація раствора выражена содержаніемъ іода въ 100 в. ч. *раствора* ($\pi\%$) и въ 100 в. ч. *растворителя* (с).

ТАБЛИЦА СXXXIV.

Относительная упругость пара растворовъ іода въ эфиръ въ предѣлахъ концентрацій **3,02'—19,60'.**

(опытныя данныя).

<i>c</i>	$\pi^{\circ}/_{\circ}$	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ средн.
3,11	3,02	0,9910 $\pm$ 0,0009	0,9909 $\pm$ 0,0010	0,9910
5,89	5,56	0,9825 $\pm$ 0,0004	0,9824 $\pm$ 0,0004	0,9825
6,78	6,35	0,9798 $\pm$ 0,0002	0,9798 $\pm$ 0,0004	0,9798
8,71	8,33	0,9753 $\pm$ 0,0003	0,9750 $\pm$ 0,0004	0,9752
11,72	10,49	0,9668 $\pm$ 0,00008	0,9678 $\pm$ 0,0003	0,9671
14,27	12,49	0,9594 $\pm$ 0,0002	0,9594 $\pm$ 0,0003	0,9594
17,03	14,55	0,9521 $\pm$ 0,0004	0,9551 $\pm$ 0,0006	0,9531
19,60	16,39	0,9460 $\pm$ 0,0001	0,9466 $\pm$ 0,0004	0,9462
24,38	19,60	0,9299 $\pm$ 0,0003	0,9355 $\pm$ 0,0005	0,9314

Какъ это видно изъ таблицы СXXXIV, величины ряда $\frac{p_1}{p_0}$ жидк. и ряда $\frac{p_1}{p_0}$ паръ въ однихъ случаяхъ тождественны (разницы лежатъ въ предѣлахъ погрѣшностей опыта), въ другихъ случаяхъ разнятся мало, и при томъ колебанія идутъ неправильно. Ввиду этого я счелъ возможнымъ взять среднее изъ каждаго двухъ соответствующихъ величинъ того и другого ряда, причемъ величины ряда $\frac{p_1}{p_0}$ жидк. я оцѣнилъ числомъ 2, а величины ряда $\frac{p_1}{p_0}$ паръ оцѣнилъ числомъ 1, такъ какъ при вычерчиваніи кривыхъ упругостей пара и здѣсь, такъ же какъ и при смѣсахъ эфира съ нитробензоломъ, оказалось, что кривыя упругости пара, соответствующія температурамъ, измѣреннымъ въ жидкости, идутъ стройнѣе, чѣмъ кривыя упругости пара, соответствующія температурамъ, измѣреннымъ въ парахъ. Эти среднія величины и послужили опорными числами для построения кривой, выражающей законъ измѣненія упругости пара растворовъ іода въ эфирѣ съ измѣненіемъ концентраціи.

Если концентрацію раствора выражать въ процентахъ ($\pi^{\circ}/_{\circ}$), то кривая оказывается *слабо выгнутой*; если концентрацію раствора выражать содержаніемъ іода въ 100 в. ч. эфира (*c*), то кривая имѣетъ видъ *едва заметной выпуклой кривой*, очень близко подходящей къ *прямой*. Въ таблицѣ СXXXV приведены величины $\frac{p_1}{p_0}$ средн. въ предѣлахъ изслѣдованныхъ концентрацій, прочитанныя по этой кривой.

ТАБЛИЦА СXXXV.

Относительная упругость пара растворовъ іода въ эфиръ.

(интерполированные данныя).

c	$\frac{p_1}{p_0}$ средн.	c	$\frac{p_1}{p_0}$ средн.
0	1,0000	15	0,9575
1	0,9970	16	0,9547
2	0,9940	17	0,9518
3	0,9910	18	0,9490
4	0,9882	19	0,9462
5	0,9852	20	0,9435
6	0,9823	21	0,9408
7	0,9795	22	0,9382
8	0,9768	23	0,9355
9	0,9742	24	0,9327
10	0,9715		
11	0,9687		
12	0,9662		
13	0,9632		
14	0,9604		

3. Растворы іода въ сѣроуглеродѣ.

Сѣроуглеродъ былъ очищенъ такъ, какъ это описано на стр. 146. Іодъ былъ анализированъ. Измѣренія упругости пара были произведены въ предѣлахъ температуръ 22,5°—27,5°.

Результаты измѣреній упругости пара чистаго сѣроуглерода приведены въ таблицахъ СXXXVI А и В. Въ таблицѣ СXXXVI А сведены опытные данныя; въ таблицѣ СXXXVI В—результаты графической интерполяціи опытныхъ данныхъ предыдущей таблицы.

Въ таблицѣ СXXXVI В, кромѣ того, полученные численные величины сравнены съ величинами, вычисленными для упругости пара сѣроуглерода на основаніи измѣреній Реньо ¹⁾ и Баттелли ²⁾. Вычисления сдѣланы по формулѣ:

$$\log p_0 = a - b\alpha - c\beta \quad (76)$$

Для постоянныхъ уравненія (76) измѣренія Реньо дали: $a = 5,4011662$, $b = 3,4405663$, $c = 0,2857386$, $\log \alpha = 1,9977623$, $\log \beta = 1,9911997$; $\theta = (t^\circ + 20^\circ)$ по воздушному термометру; измѣренія Баттелли, сдѣланные по методу изотермъ, дали для этихъ же постоянныхъ числа: $a = 5,0720062$, $b = 2,962430$, $c = -0,00102909$, $\log \alpha = 1,9971662$, $\log \beta = 1,9086244$, $\theta = t^\circ$.

¹⁾ Regnault, Rel. des exp. II. p. 394.

²⁾ Battelli, Mem. della Acc. di Torino (2) 41, 1. 1890; (2) 42, 1.1891.

ТАБЛИЦА СХХХVI А.

Температуры кипения сероуглерода CS_2 при давлениях 329,06 – 392,83 мм.

(опытные данные).

t° жидк.	t° парь	Разн.	Баром.	Вакуум.	T°	t° жидк. средн.	t° парь средн.	p_1
$^\circ\text{C.}$	$^\circ\text{C.}$	$^\circ\text{C.}$			$^\circ\text{C.}$	$^\circ\text{C.}$	$^\circ\text{C.}$	mm.
22,83	22,53	0,30	154,7	484,7	17	22,83	22,53	329,06
22,83	22,53		154,7	484,7				
23,60	23,27	0,33	154,7	494,3	17	23,60	23,27	338,71
23,60	23,27		154,7	494,3				
24,31	24,01	0,30	154,4	503,6	17	24,31	24,01	348,25
24,31	24,01		154,4	503,7				
25,10	24,80	0,30	154,5	514,7	17	25,10	24,80	359,24
25,10	24,80		154,3	514,7				
25,90	25,61	0,29	154,3	525,6	18	25,90	25,615	370,23
25,90	25,62		154,3	525,6				
26,62	26,35	0,27	154,1	536,1	18	26,63	26,36	380,93
26,64	26,37		154,1	536,2				
27,45	27,20	0,26	154,0	548,0	18	27,465	27,20	392,83
27,48	27,20		154,0	548,0				

ТАБЛИЦА СХХХVI В.

Упругость пара сероуглерода CS_2 при темп. 22,5°—27,5°.

(интерполированные данные).

t°	Михайленко и Цельтнеръ.		Реньо	Баттелли	Среднее изъ наблюдений разных авторовъ ¹⁾ .
	p_1 жидк.	p_1 парь			
$^\circ\text{C.}$	mm.	mm.	mm.	mm.	
22,5	—	328,70	328,45	326,66	
23,0	331,20	335,00	334,81	332,98	334,7
23,5	337,50	341,50	341,26	339,41	
24,0	344,05	348,15	347,82	345,94	347,7
24,5	350,75	354,75	354,48	352,58	
25,0	357,50	361,65	361,25	359,31	361,1
25,5	364,45	368,60	368,12	366,16	
26,0	371,60	375,70	375,08	373,12	374,95
26,5	378,75	382,90	382,16	380,18	
27,0	386,00	390,30	389,35	387,35	389,2
27,5	393,55	—	396,64	394,63	

¹⁾ Реньо, Баттелли, Рамзай и Юнгъ, Вюльнеръ и Гротрианъ. Physiko-Chem. Tables, Castell—Evans.

Всѣ три ряда наблюденій можно считать въ общемъ согласующимися.

Величины упругости пара, соответствующія температурамъ, измѣреннымъ въ парахъ, очень близки къ числамъ Реньо, а также къ среднимъ числамъ, вычисленнымъ на основаніи наблюденій разныхъ авторовъ (разница выражается долями миллиметра).

Числа Баттелли, полученные по методу изотермъ, много ниже какъ чиселъ другихъ авторовъ, такъ и среднихъ величинъ.

Результаты измѣренія упругости пара растворовъ іода въ сѣроуглеродѣ приведены въ таблицахъ CXXXVII—CXLIII.

ТАБЛИЦА CXXXVII А.

Температуры кипѣнія раствора іода въ сѣроуглеродѣ $1,65^\circ$ при давленіяхъ **337,91—377,73** мм.

(опытные данныя).

t° жидк.	t° паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T°	t° жидк. средн.	t° паръ средн.	p_1
$^\circ\text{C.}$	$^\circ\text{C.}$	$^\circ\text{C.}$			$^\circ\text{C.}$	$^\circ\text{C.}$	$^\circ\text{C.}$	мм.
23,62	23,28	0,33	156,9	495,7	17	23,625	23,29	337,91
23,63	23,30		156,8	495,7				
24,32	24,01	0,31	156,7	504,8	18	24,325	24,01	347,20
24,33	24,01		156,6	504,9				
25,04	24,70	0,30	156,6	514,7	18	25,05	24,75	357,04
25,06	24,71		156,6	514,7				
25,76	25,43	0,28	156,4	524,6	18	25,76	25,48	367,19
25,76	25,43		156,4	524,7				
26,47	26,20	0,28	156,4	535,2	18	26,48	26,20	377,73
26,49	26,20		156,3	535,2				

ТАБЛИЦА CXXXVII В.

Упругость пара раствора іода въ сѣроуглеродѣ $1,65^\circ$ при темп. $23,5^\circ$ — $26,5^\circ$.

(интерполированныя данныя).

t°	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^\circ\text{C.}$	мм.	мм.		
23,5	—	340,55		0,9970
24,0	342,90	347,05	0,9968	0,9968
24,5	349,55	353,60	0,9966	0,9968
25,0	356,35	360,40	0,9966	0,9968
25,5	363,30	367,45	0,9970	0,9966
26,0	370,55	374,65	0,9970	0,9972
26,5	378,05	—	0,9982	
			$0,9970 \pm 0,0002$	$0,9968 \pm 0,00009$

ТАБЛИЦА СXXXVIII А.

Температуры кипения раствора йода в стироуглеродь 1,76% при давлениях
310,59—379,10 мм.

(опытные данные).

t° жидк.	t° паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T°	t° жидк. средн.	t° паръ средн.	p_1
$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$			$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	mm.
21,47	21,19	0,28	167,0	478,3	17	21,47	21,19	310,59
21,47	21,19		167,0	478,3				
21,99	21,70	0,29	166,9	485,0	18	21,995	21,705	317,22
22,00	21,71		170,0	485,1				
23,22	22,93	0,29	166,8	500,9	18	23,225	22,935	333,16
23,23	22,94		166,9	501,0				
24,65	24,37	0,30	165,0	517,5	18	24,66	24,36	351,60
24,67	24,35		165,1	517,8				
25,55	25,30	0,27	165,0	530,2	17	25,56	25,295	364,15
25,57	25,29		165,1	530,2				
26,60	26,33	0,26	165,0	545,0	17	26,60	26,34	379,10
26,60	26,35		164,9	542,2				

ТАБЛИЦА СXXXVIII В.

Упругость пара раствора йода в стироуглеродь 1,76% при темп. 21,5°—26,5°.

(интерполированные данные).

t°	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^{\circ}\text{C.}$	mm.	mm.		
21,5	311,00	314,50		
22,0	317,20	320,80		
22,5	323,65	327,35		0,9956
23,0	330,25	334,05	0,9970	0,9970
23,5	336,70	340,25	0,9975	0,9961
24,0	343,05	346,65	0,9970	0,9956
24,5	349,55	353,30	0,9966	0,9959
25,0	356,20	360,10	0,9963	0,9959
25,5	363,15	367,05	0,9963	0,9956
26,0	370,25	374,25	0,9961	0,9961
26,5	377,55	—	0,9968	
			0,9967$\pm$0,0002	0,9959$\pm$0,0002

ТАБЛИЦА СХХХІХ А.

Температуры кипѣнія раствора іода въ сѣроуглеродѣ 5,713% при давленіяхъ 331,8—382,63 мм.

(опытныя данныя).

t^0 жидк.	t^0 паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T^0	t^0 жидк. средн.	t^0 паръ средн.	p_1
°С.	°С.	°С.			°С.	°С.	°С.	мм.
23,45	23,09		164,0	496,8	18			
23,48	23,04	0,36	164,0	496,8		23,465	23,065	331,8
24,19	23,83		163,7	506,2	18			
24,20	23,84	0,36	163,6	506,1		24,195	23,835	341,50
24,72	24,36		163,5	512,7	18			
24,72	24,37	0,36	163,5	512,6		24,72	24,365	348,15
25,56	25,20		157,11	517,6	17			
25,60	25,26	0,36	157,10	517,7		25,58	25,23	359,49
26,28	25,92		157,0	527,1	17			
26,28	25,92	0,36	156,9	527,1		26,28	25,92	369,09
27,17	26,81		156,5	539,3	17			
27,18	26,82	0,36	156,5	539,3		27,175	26,815	382,63

ТАБЛИЦА СХХХІХ В.

Упругость пара раствора іода въ сѣроуглеродѣ 5,713% при темп. 23,0°—27,0°.

(интерполированныя данныя).

t^0	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
°С.	мм.	мм.		
23,0	—	331,15		0,9886
23,5	332,30	337,25	0,9847	0,9874
24,0	338,60	343,50	0,9842	0,9867
24,5	345,20	349,90	0,9845	0,9863
25,0	351,80	356,45	0,9840	0,9856
25,5	358,35	363,25	0,9831	0,9851
26,0	365,30	370,45	0,9829	0,9861
26,5	372,55	377,75	0,9836	0,9863
27,0	380,00	—	0,9845	
			0,9839±0,0002	0,9865±0,0004

ТАБЛИЦА CXL A.

Температуры кипения раствора йода в сероуглеродъ $5,91\%$ при давленияхъ **335,06—376,35** мм.

(опытные данные).

t^0 жидк.	t^0 паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T^0	t^0 жидк. средн.	t^0 паръ средн.	p_1
$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$			$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	mm.
23,78	23,35	0,42	152,6	488,6	17	23,785	23,365	335,06
23,79	23,38		152,6	488,6				
24,57	24,15		152,4	498,5	17			
24,57	24,15	0,42	152,4	498,6		24,57	24,155	345,21
25,38	24,95		152,2	509,1	17			
25,37	25,00		152,3	509,1				
26,10	25,68	0,41	152,3	519,2	17	26,10	25,69	365,95
26,10	25,70		152,2	519,2				
26,78	26,41		152,3	529,6	17			
26,80	26,44	0,37	152,2	529,7		26,79	26,425	376,35

ТАБЛИЦА CLX B.

Упругость пара раствора йода в сероуглеродъ $5,91\%$ при темп. **23,5°—26,5°**.

(интерполированные данные).

t^0	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^{\circ}\text{C.}$	mm.	mm.		
23,5	—	336,85		0,9863
24,0	337,80	343,20	0,9820	0,9858
24,5	344,25	349,70	0,9815	0,9858
25,0	350,90	356,20	0,9815	0,9851
25,5	357,65	363,15	0,9813	0,9849
26,0	364,70	370,25	0,9813	0,9854
26,5	371,95	377,50	0,9820	0,9858
			0,9816$\pm$0,0001	0,9855$\pm$0,0002

ТАБЛИЦА СХЛІ А.

Температуры кипѣнія раствора іода въ спироуглеродѣ 8,25%
при давленіяхъ 339,56—368,95 мм.
(опытные данные).

t^0 жидк.	t^0 паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T^0	t^0 жидк. средн.	t^0 паръ средн.	p_1
$^0C.$	$^0C.$	$^0C.$			$^0C.$	$^0C.$	$^0C.$	мм.
24,21	23,90		156,6	496,1	17	24,24	23,92	339,56
24,27	23,94	0,14	155,5	496,0				
24,59	24,29		155,0	500,2	17	24,59	24,29	344,26
24,59	24,29	0,30	155,0	500,2				
25,48	25,18		154,5	511,8	17	25,48	25,18	356,35
25,48	25,18	0,30	154,5	511,9				
25,83	25,54		154,5	516,2	18	25,835	25,54	360,80
25,84	25,54	0,29	154,5	516,3				
26,40	26,10		154,1	524,1	18	26,40	26,10	368,95
26,40	26,10	0,30	154,1	524,0				

ТАБЛИЦА СХЛІ В.

Упругость пара раствора іода въ спироуглеродѣ 8,25% при
температурахъ 24,0°—26,0°.
(интерполированные данные).

t^0	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^0C.$	мм.	мм.		
24,0	340,55	—		
24,5	343,0	346,95	0,9781	0,9779
25,0	349,50	353,45	0,9775	0,9775
25,5	356,20	360,40	0,9775	0,9777
26,0	363,20	367,45	0,9772	0,9779
			0,9776±0,0002	0,9777±0,0001

ТАБЛИЦА CXLI A.

Температуры кипения раствора йода в стронцироде 10,90%
при давлениях 336,61—373,63 мм.
(опытные данные).

t^0 жидк.	t^0 паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T^0	t^0 жидк. средн.	t^0 паръ средн.	p_1
$^0C.$	$^0C.$	$^0C.$			$^0C.$	$^0C.$	$^0C.$	мм.
24,23	23,91		150,1	487,6	17			
24,23	23,93	0,31	150,1	487,7		24,23	23,92	336,61
24,77	24,44		150,1	494,4	17			
24,77	24,44	0,33	150,1	494,4		24,77	24,44	343,41
25,50	25,17		150,0	504,2	17			
25,50	25,20	0,32	150,0	504,2		25,50	25,185	353,2
26,25	25,92		150,0	514,77	18			
26,30	26,00	0,31	150,0	514,88		26,275	25,96	363,76
26,95	26,64		150,0	524,7	18			
26,95	26,64	0,31	150,0	524,8		26,95	26,64	373,63

ТАБЛИЦА CXLI B.

Упругость пара раствора йода в стронцироде 10,90% при
температурах 24,0°—27,0°.
(интерполированные данные).

t^0	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^0C.$	мм.	мм.		
24,0	—	337,70		0,9701
24,5	340,00	344,15	0,9696	0,9701
25,0	346,50	350,75	0,9692	0,9698
25,5	353,20	357,45	0,9692	0,9696
26,0	360,00	364,40	0,9687	0,9701
26,5	367,00	371,55	0,9692	0,9703
27,0	374,35	—	0,9696	
			<u>0,9693±0,0002</u>	<u>0,9700±0,0001</u>

ТАБЛИЦА СХЛIII А.

Температуры кипѣнія раствора іода въ стронглеродъ 12,56%
при давленіяхъ 324,11—363,44 мм.

(опытныя данныя).

t° жидк.	t° паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T°	t° жидк. средн.	t° паръ средн.	p_1
$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$			$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	$^{\circ}C.$	мм.
23,44	23,07		150,4	475,5	18			
23,46	23,10	0,36	150,5	475,5		23,45	23,095	324,11
24,26	23,89		150,2	485,7	18			
24,27	23,93	0,34	150,2	485,7		24,265	23,92	334,5
24,95	24,62		150,0	494,6	18			
24,99	24,64	0,34	150,0	494,6		24,97	24,63	343,6
25,86	25,49		150,0	505,2	18			
25,86	25,49	0,37	149,9	505,2		25,86	25,49	355,25
26,44	26,08		149,6	514,2	18			
26,43	26,07	0,36	149,8	514,2		26,435	25,075	363,44

ТАБЛИЦА СХЛIII В.

Упругость пара раствора іода въ стронглеродъ 12,56% при
температурахъ 23,5°—26,0°

(интерполированныя данныя).

t°	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^{\circ}C.$	мм.	мм.		
23,5	324,70	329,20	0,9621	0,9641
24,0	330,95	335,50	0,9618	0,9638
24,5	337,35	342,0	0,9618	0,9641
25,0	343,45	348,55	0,9605	0,9638
25,5	350,50	355,40	0,9618	0,9641
26,0	357 15	362,40	0,9609	0,9647
			0,9614$\pm$0,0003	0,9641$\pm$0,0001

Обсужденіе результатовъ. Всѣ заключенія, которыя были сдѣланы при измѣреніи упругости пара растворовъ іода въ эфирѣ, цѣликомъ прилагаются и къ растворамъ іода въ сѣроуглеродѣ. Именно:

- 1) температура кипящей жидкости выше температуры пара;
- 2) кривыя упругости пара, соотвѣтствующія температурамъ жидкости и пара, мало по малу расходятся. Общій видъ этихъ кривыхъ тотъ же, что и кривыхъ упругости пара чистаго сѣроуглерода;
- 3) отношеніе $\frac{p_1}{p_0}$ жидк. и $\frac{p_1}{p_0}$ паръ нужно принять независящимъ отъ температуры въ границахъ изслѣдованныхъ температуръ и въ предѣлахъ погрѣшностей опыта.

Какъ и раньше, для каждого ряда величинъ $\frac{p_1}{p_0}$ жидк. и $\frac{p_1}{p_0}$ паръ вычислена средняя величина и подсчитана по способу наименьшихъ квадратовъ средняя погрѣшность этого средняго вывода.

Въ той же формѣ, что и раньше, результаты измѣреній упругости пара растворовъ іода въ сѣроуглеродѣ представлены въ таблицѣ CXLIV.

Концентрація растворовъ выражена содержаніемъ іода въ 100 в. ч. раствора ($\pi^0/0$) и въ 100 в. ч. растворителя (c).

ТАБЛИЦА CXLIV.

Относительная упругость пара растворовъ іода въ сѣроуглеродѣ въ предѣлахъ концентрацій 1,65%—12,56%.

(Сводъ опытныхъ данныхъ).

c	$\pi^0/0$	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ средн.
1,68	1,65	$0,9970 \pm 0,0002$	$0,9968 \pm 0,00009$	0,9969
1,79	1,76	$0,9967 \pm 0,0002$	$0,9959 \pm 0,0002$	0,9964
6,05	5,71	$0,9839 \pm 0,0002$	$0,9865 \pm 0,0004$	0,9847
6,28	5,91	$0,9816 \pm 0,0001$	$0,9855 \pm 0,0002$	0,9829
8,99	8,25	$0,9776 \pm 0,0002$	$0,9777 \pm 0,0001$	0,9776
12,23	10,90	$0,9693 \pm 0,0002$	$0,9700 \pm 0,0001$	0,9695
14,36	12,56	$0,9614 \pm 0,0003$	$0,9641 \pm 0,0001$	0,9623

Такъ какъ разницы между соотвѣтствующими величинами рядовъ $\frac{p_1}{p_0}$ жидк. и $\frac{p_1}{p_0}$ паръ лежатъ, или въ предѣлахъ ошибокъ опыта (въ половинѣ случаевъ), или очень малы, то для характеристики упругости пара даннаго раствора изъ каждыхъ двухъ соотвѣтствующихъ величинъ обоихъ рядовъ была вычислена средняя, и, такъ какъ и здѣсь кривыя упругости, соотвѣтствующія температурѣ пара, идутъ менѣе стройно, чѣмъ кривыя упругости, соотвѣтствующія температурѣ жидкости, то величины ряда $\frac{p_1}{p_0}$ жидк.

были оценены числомъ 2, а величины ряда $\frac{p_1}{p_0}$ паръ—числомъ 1.

При помощи полученных такимъ образомъ чиселъ была, наконецъ, построена кривая, выражающая законъ измѣненія упругости пара растворовъ іода въ сѣроуглеродѣ съ измѣненіемъ концентраціи.

Если концентрацію раствора выражать въ процентахъ ($\pi\%$), то кривая упругости представляетъ собою слабо *вогнутую* кривую. Если концентрацію раствора выражать числомъ граммовъ іода въ 100 в. ч. растворителя (c), то кривая представляетъ собою *выпуклую* кривую съ едва замѣтной выпуклостью (почти прямую линію). Таблица CXLV заключаетъ въ себѣ величины упругости пара, прочитанныя на этой кривой.

ТАБЛИЦА CXLV.

Относительная упругость пара растворовъ іода въ сѣроуглеродѣ.

(интерполированныя данныя).

c	$\frac{p_1}{p_0}$ средн.	c	$\frac{p_1}{p_0}$ средн.
0	1,0000	10	0,9742
1	0,9975	11	0,9716
2	0,9950	12	0,9691
3	0,9925	13	0,9665
4	0,9900	14	0,9638
5	0,9872		
6	0,9846		
7	0,9820		
8	0,9795		
9	0,9767		

4. Растворы іода въ хлороформѣ.

Хлоръ формъ, служившій для опытовъ, представлялъ собою препаратъ фабрики Мерск'а, очищенный на заводѣ по указаніямъ Нѣмецкой Фармаколеи. Этотъ хлороформъ, раньше чѣмъ пустить его въ работу, былъ три раза взболтанъ съ равнымъ объемомъ воды, затѣмъ высушенъ хлористымъ кальціемъ и, наконецъ, перегнанъ.

Перешелъ онъ почти весь въ предѣлахъ $55,9^\circ$ — $60,1^\circ$ при давленіи 743 mm. Въ работу была взята фракція, перешедшая въ предѣлахъ $0,1^\circ$.

Въ таблицахъ CXLVI A и CXLVI B помѣщены результаты измѣреній упругости пара чистаго хлороформа. Въ таблицѣ CXLVI B, кромѣ того, полученные результаты сравнены съ результатами измѣреній упругости пара хлороформа, произведенныхъ Реньо ¹⁾ по барометрическому методу. Приведенныя въ таблицѣ числа вычислены по интерполяціонной формулѣ:

$$\text{Log } p_0 = a - b\alpha^\theta - c\beta^3, \quad (76)$$

для постоянныхъ которой Реньо даетъ слѣдующія значенія: $a=5,2253893$, $b=2,9531281$, $c=0,0668673$, $\log \alpha=1,9974144$, $\log \beta=1,9868176$; $\theta=(t-20)$ по воздушному термометру.

¹⁾ Regnault, Rél. des exp. II. стр. 403.

ТАВЛИЦА CXLVI A.

Температуры кипѣнія хлороформа CHCl_3 при давл. 185,35 мм.— 231,18 мм.
(опытныя данныя).

t° жидк.	t° паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T°	t° жидк. средн.	t° паръ средн.	p_1
°С.	°С.	°С.			°С.	°С.	°С.	мм.
23,81	23,52		144,1	330,0	18	23,815	23,53	185,35
23,82	23,54	0,28	144,1	330,0				
25,24	25,00		143,8	342,2	18	25,24	25,00	197,71
25,24	25,00	0,24	143,9	342,1				
26,50	26,30		143,7	353,2	18	26,50	26,30	208,9
26,50	26,30	0,20	143,7	353,2				
27,82	27,62		143,6	365,4	18	27,845	27,645	221,26
27,87	27,67	0,20	143,5	365,5				
28,88	28,71		143,5	375,3	18	28,885	28,71	231,18
28,89	28,71	0,17	143,4	375,3				

ТАВЛИЦА CXLVI B.

Упругость пара хлороформа CHCl_3 при темп. 23,5°—28,5°.
(интерполированныя данныя).

t°	Михайленко и Цельтнеръ		Реньо
	p_1 жидк.	p_1 паръ	p°
°С.	мм.	мм.	мм.
23,5		185,15	187,51
24,0	186,95	189,20	191,66
24,5	191,15	193,40	195,88
25,0	195,50	197,60	200,18
25,5	199,90	201,90	204,35
26,0	204,35	206,30	209,00
26,5	208,90	210,70	213,53
27,0	213,40	215,20	218,14
27,5	218,05	219,80	222,82
28,0	222,75	224,45	227,60
28,5	227,55	229,20	232,45

Результаты сравненія полученныхъ чиселъ съ числами Реньо можно считать удовлетворительными лишь только въ томъ смыслѣ, что разницы не выходятъ изъ предѣловъ разницъ, обычныхъ для измѣреній этого рода. Разница, однако, значительно больше ошибокъ примѣннаго метода. Причина этому—неодинаковость матеріала, служившаго для измѣреній въ томъ и другомъ случаяхъ. По указанію Реньо препаратъ хлороформа, находившійся въ его рукахъ, не былъ совершенно свободенъ отъ примѣсей и всѣ старанія очистить его не привели къ цѣли. Съ тѣхъ поръ техника заводскаго приготовленія химическихъ препаратовъ сдѣлала большіе успѣхи и можно надѣяться, что препаратъ, находив-

шійся въ нашихъ рукахъ, къ тому же тщательно фракціонированный, представлялъ собою препаратъ значительно бѣльшей чистоты, чѣмъ препаратъ Реньо.

Вслѣдствіе того, что растворимость іода въ хлороформѣ невелика, были измѣрены упругости пара лишь четырехъ растворовъ, причемъ два послѣдніе изъ этихъ растворовъ оказались *насыщенными*.

Результаты измѣреній были обработаны также, какъ и раньше, и приведены въ таблицахъ CXLVII—CL.

ТАБЛИЦА CXLVII A.

Температуры кипѣнія раствора іода въ хлороформѣ 1,56% при давленіяхъ 180,21 мм.—219,9 мм.

(опытныя данныя).

t° жидк.	t° паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T°	t° жидк. средн.	t° паръ средн.	p_1
$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$			$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	мм.
23,26	22,97		144,9	325,5	16	23,27	22,98	180,21
23,28	22,99	0,29	144,9	325,6				
24,36	24,07		144,9	334,6	17	24,37	24,08	189,22
24,38	24,09	0,29	144,9	334,5				
25,50	25,22		145,0	344,3	17	25,505	25,22	198,80
25,51	25,22	0,28	145,0	344,3				
26,66	26,38		145,0	354,3	17	26,655	26,38	208,85
26,65	26,38	0,27	144,9	354,4				
27,86	27,60		144,9	365,4	17	27,86	27,605	219,90
27,86	27,61	0,26	144,9	365,4				

ТАБЛИЦА CXLVII B.

Упругость пара раствора іода въ хлороформѣ 1,56% при темп. 23,0°—28,0°.

(интерполированныя данныя).

t°	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^{\circ}\text{C.}$	мм.	мм.		
23,0	—	180,35		
23,5	182,05	184,40		0,9963
24,0	186,15	188,50	0,9956	0,9963
24,5	190,30	192,70	0,9963	0,9963
25,0	194,55	196,90	0,9949	0,9963
25,5	198,80	201,20	0,9945	0,9966
26,0	203,15	205,55	0,9940	0,9961
26,5	207,55	210,00	0,9933	0,9966
27,0	211,95	214,45	0,9929	0,9963
27,5	216,50	—	0,9931	
28,0	—	—		
			0,9943 $\pm$ 0,0004	0,9963 $\pm$ 0,00006

ТАБЛИЦА CXLVIII A.

Температуры кипения раствора йода въ хлороформъ 3,08% при
давленияхъ 181,68 мм.—221,88 мм.

(опытные данные).

t° жидк.	t° паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T°	t° жидк. средн.	t° паръ средн.	p_1
$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$			$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	мм.
23,52	23,24		153,0	335,2	17	23,52	23,24	181,68
23,52	23,24	0,28	153,0	335,2				
24,77	24,50		153,1	345,4	17	24,785	24,505	191,83
24,80	24,51	0,28	153,1	345,4				
26,00	23,73		152,9	356,0	17	26,005	25 74	202,43
26,01	25,75	0,26	153,0	356,0				
27,05	26,80		153,0	365,0	18	27,055	26,80	211,38
27,06	26,80	0,25	153,0	365,0				
28,21	27,96		153,0	375,5	18	28,215	27,97	221,88
28,22	27,98	0,24	153,0	375,6				

ТАБЛИЦА CXLVIII B.

Упругость пара раствора йода въ хлороформъ 3,08% при темп. 23,5°—28,0°.

(интерполированные данные).

t°	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^{\circ}\text{C.}$	мм.	мм.		
23,5	181,50	183,70		0,9924
24,0	185,55	187,80	0,9924	0,9927
24,5	189,70	191,90	0,9927	0,9922
25,0	193,90	196,00	0,9920	0,9920
25,5	198,15	200,20	0,9911	0,9917
26,0	202,40	204,50	0,9906	0,9913
26,5	206,70	208,80	0,9895	0,9908
27,0	211,05	213,20	0,9888	0,9908
27,5	215,45	217,65	0,9879	0,9901
28,0	219,95	222,20	0,9874	0,9901
			0,9902 $\pm$ 0,0006	0,9917 $\pm$ 0,0003

ТАБЛИЦА CXLIХ А.

Температуры кипѣнія насыщеннаго раствора іода въ хлороформѣ при давленіяхъ **181,77—221,28 мм.**

(опытныя данныя; первый растворъ).

t° жидк.	t° паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T°	t° жидк. средн.	t° паръ средн.	p_1
$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$			$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	$^{\circ}\text{C.}$	mm.
23,70	23,33		153,2	335,5	18	23,71	23,33	181,77
23,72	23,33	0,38	153,1	335,4				
25,11	24,72		152,9	346,5	19	25,11	24,725	193,06
25,11	24,73	0,39	152,8	346,5				
26,30	25,94		152,5	356,6	19	26,30	25,94	203,45
26,30	25,94	0,36	152,5	356,6				
27,50	27,14		152,3	367,0	19	27,51	27,14	214,05
27,52	27,14	0,37	152,3	367,0				
28,28	27,95		152,1	374,1	19	28,28	27,945	221,28
28,28	27,94	0,34	152,1	374,0				

ТАБЛИЦА CXLIХ В.

Упругость пара насыщеннаго раств. іода въ хлороформѣ при темп. **23,5 $^{\circ}$ —28,0 $^{\circ}$.**

(интерполированныя данныя; первый растворъ).

t°	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
$^{\circ}\text{C.}$	mm.	mm.		
23,5	—	—	—	—
24,0	184,05	187,20	0,9845	0,9895
24,5	188,90	191,30	0,9883	0,9890
25,0	192,15	195,45	0,9827	0,9888
25,5	196,40	199,70	0,9824	0,9892
26,0	200,75	203,90	0,9822	0,9883
26,5	206,00	208,35	0,9863	0,9886
27,0	209,55	212,25	0,9817	0,9861
27,5	214,00	217,25	0,9815	0,9883
28,0	218,50	221,80	0,9813	0,9886
			0,9834 $\pm$ 0,0008	0,9884 $\pm$ 0,0003

ТАБЛИЦА СL А.

Температуры кипения насыщеннаго раствора іода въ хлороформѣ при давленіяхъ 181,88—224,25 мм.

(опытныя данныя; второй растворъ).

t^0 жидк.	t^0 паръ	Разн.	Баром.	Вакуум.	T^0	t^0 жидк. средн.	t^0 паръ средн.	p_1
°С.	°С.	°С.			°С.	°С.	°С.	мм.
23,70	23,33		150,5	332,8	18	23,71	23,325	181,88
23,72	23,32	0,39	150,4	332,7				
24,98	24,61		150,3	343,0	18,5	24,98	24,615	192,15
24,98	24,62	0,37	150,3	343,0				
26,31	26,00		150,0	354,5	18	26,31	26,00	203,93
26,31	26,00	0,31	150,0	354,5				
27,50	27,21		150,0	365,2	18	27,505	27,215	214,63
27,51	27,22	0,29	150,0	365,3				
28,50	28,26		149,9	375,8	18	28,51	28,26	224,25
28,52	28,26	0,25	149,9	375,8				

ТАБЛИЦА СL В.

Упругость пара насыщеннаго раств. іода въ хлороформѣ при темп. 23,5°—28,5°.

(интерполированныя данныя; второй растворъ).

t^0	p_1 жидк.	p_1 паръ	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
°С.	мм.	мм.		
23,5	—	182,50	—	0,9861
24,0	184,25	187,25	0,9856	0,9895
24,5	188,30	191,35	0,9854	0,9890
25,0	192,40	195,45	0,9842	0,9888
25,5	196,70	199,65	0,9840	0,9888
26,0	201,10	203,90	0,9842	0,9883
26,5	205,55	208,35	0,9838	0,9886
27,0	210,00	212,25	0,9840	0,9861
27,5	214,60	217,25	0,9842	0,9883
28,0	219,45	221,80	0,9851	0,9886
28,5	224,15	—	0,9849	—
			0,9845 ± 0,0002	0,9882 ± 0,0003

Обсужденіе результатовъ. Растворы іода въ хлороформѣ при изслѣдованіи упругости ихъ пара относятся точно также, какъ и растворы іода въ эфирѣ и сѣроуглеродѣ, за исключеніемъ лишь того, что ряды $\frac{p_1}{p_0}$ жидк. средн. и $\frac{p_1}{p_0}$ паръ средн. на столько разнятся другъ отъ друга, что является возможнымъ построить для каждого ряда особую кривую, выражающую законъ измѣненія упругости пара раствора съ измѣненіемъ концентраціи. Другая особенность этихъ растворовъ состоитъ въ томъ, что *насыщенные* растворы при измѣненіи упругости ихъ пара относятся *точно также, какъ и не насыщенные*—по крайней мѣрѣ, разницы подмѣтить не удалось. Именно: кривая упругости пара насыщенныхъ растворовъ имѣетъ ту же форму, что и кривая упругости пара ненасыщенныхъ растворовъ; она также, какъ и кривая упругостей пара ненасыщенныхъ растворовъ, кажется параллельной кривой упругости пара чистаго растворителя; наконецъ, отношеніе $\frac{p_1}{p_0}$ въ томъ и другомъ ряду, также какъ и для ненасыщенныхъ растворовъ, *не зависитъ отъ температуры*—вѣрнѣе, не удастся констатировать этой зависимости.

Въ таблицѣ CLI сведены результаты измѣреній, причемъ рядомъ со среднимъ выводомъ $\frac{p_1}{p_0}$ помѣщена и средняя погрѣшность этого средняго вывода, подсчитанная по способу наименьшихъ квадратовъ. Концентрація раствора выражена тѣми же способами, что и раньше.

ТАБЛИЦА CLI.

*Относительная упругость пара растворовъ іода въ хлороформѣ.
(опытные данные).*

<i>c</i>	$\pi\%$	$\frac{p_1}{p_0}$ жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
1,58	1,56	$0,9943 \pm 0,0004$	$0,9963 \pm 0,00006$
3,18	3,08	$0,9902 \pm 0,0006$	$0,9917 \pm 0,0003$
1-й насыщенный растворъ.		$0,9834 \pm 0,0008$	$0,9884 \pm 0,0003$
2-й насыщенный растворъ.		$0,9845 \pm 0,0002$	$0,9882 \pm 0,0003$

Какъ видно изъ таблицы CLI средняя погрѣшность средняго вывода величинъ $\frac{p_1}{p_0}$ лежитъ между предѣлами $\pm 0,0008$ и $\pm 0,00006$.

Такъ какъ при тѣхъ температурахъ, при какихъ проведены измѣренія, p_0 , т. е. упругость пара самого хлороформа, имѣетъ значеніе между $186,95 \text{ мм.}$ — $229,20 \text{ мм.}$, то наибольшая погрѣшность средняго вывода, вычисленная въ миллиметрахъ ртутнаго столба выразится $0,18 \text{ мм.}$, а наименьшая — $0,0011 \text{ мм.}$

Среднія величины $\frac{p_1}{p_0}$ жидк. и $\frac{p_1}{p_0}$ паръ для обоихъ *насыщенныхъ растворовъ* оказались *идентичными*; точнѣе, разницы между этими величи-

нами оказались лежащими въ *предѣлахъ ошибокъ*. Обращаетъ на себя вниманіе то, что разни́ца между величинами $\frac{p_1}{p_0}$ паръ для двухъ насыщенныхъ растворовъ (именно 0,0002) значительно меньше, чѣмъ разни́ца между соответствующими величинами $\frac{p_1}{p_0}$ жидк.; соответствующимъ образомъ меньше и средняя погрѣшность каждаго средняго вывода. Выраженная въ милліметрахъ ртутнаго столба эта разни́ца въ предѣлахъ изслѣдованныхъ температуръ будетъ имѣть величины 0,0372—0,0458. На такое совершенное совпаденіе численныхъ величинъ упругости пара, полученное для насыщенныхъ растворовъ, можно еще разъ указать, какъ на доказательство совершенства разрабатываемаго метода. Въ будущемъ разработка этого метода обѣщаетъ привести къ результатамъ еще болѣе точнымъ.

Хотя была измѣрена упругость пара всего лишь двухъ ненасыщенныхъ растворовъ іода въ хлороформѣ, тѣмъ не менѣе результаты были нанесены на координатную бумагу. Оказалось, что двѣ нанесенныя точки и нулевая точка, т. е. точка, соответствующая нулю концентрацій, лежатъ точно на одной прямой, если концентрація раствора выражена числомъ граммовъ іода, приходящихся на 100 граммовъ растворителя. Считая вѣроятнымъ, что и здѣсь, какъ и раньше, зависимость между измѣненіемъ упругости пара и концентраціей раствора (c) выражается кривой очень близкой къ прямой, я рѣшился полученную прямую примѣнить для интерполированія.

Въ таблицѣ CLII помѣщены величины упругости пара растворовъ іода въ хлороформѣ, прочитанныя по этой кривой. При оцѣнкѣ достовѣрности числовыхъ величинъ этой таблицы, само собою разумѣется, нужно имѣть въ виду выше сказанное.

ТАБЛИЦА CLII.

Относительная упругость пара растворовъ іода въ хлороформѣ.
(интерполированныя данныя).

c	$\frac{p_1}{p_0}$ — жидк.	$\frac{p_1}{p_0}$ паръ
0	1,0000	1,0000
1	0,9968	0,9975
2	0,9937	0,9950
3	0,9907	0,9925
4	0,9877	0,9902
4,75 ¹⁾	—	0,9880
5	0,9845	—
5,20 ¹⁾	0,9840	—

¹⁾ Относительная упругость пара раствора при данной температурѣ съ возрастаніемъ концентраціи непрерывно уменьшается. Когда растворъ дѣлается насыщеннымъ, относительная упругость пара становится постоянной и кривая упругости переходитъ въ прямую. Абсцисса точки пересѣченія кривой съ прямой соответствуетъ концентраціи насыщенія, т. е. *растворимости*. Отсюда слѣдуетъ, что методъ измѣренія упругости пара растворовъ можетъ быть примѣненъ и для опредѣленія числа растворимости.

Совершенно неожиданно опытъ далъ, что для насыщенныхъ растворовъ іода въ хлороформѣ, точно также какъ и для ненасыщенныхъ, отношеніе $\frac{p_1}{p_0}$ *независитъ отъ температуры*. Выводъ этотъ, конечно, не вѣренъ и обусловленъ тѣмъ, что принятый методъ измѣренія упругости пара раствора не настолько чувствителенъ, чтобы открыть эту зависимость, слѣдовательно, не можетъ быть примѣненъ для измѣренія растворимости съ достаточной точностью.

Изъ данныхъ таблицы СЛП растворимость іода въ хлороформѣ въ предѣлахъ температуръ 24°—28° опредѣляется двояко: по точкѣ перехода кривой $\frac{p_1}{p_0}$ паръ въ прямую растворимость выражается числомъ 4,75 в. ч. іода въ 100 в. ч. хлороформа; по точкѣ перехода кривой $\frac{p_1}{p_0}$ жидк. растворимость опредѣляется числомъ 5,20 в. ч. іода въ 100 в. ч. хлороформа.

О температурѣ пара кипящей жидкости.

Главной задачей работы измѣренія упругости пара растворовъ было получить новыя опытыя данныя для изслѣдованія соотношенія между упругостью пара раствора и его парціальной плотностью. Но рядомъ съ этой главной задачей попутно имѣлись ввиду еще и другія цѣли, именно:

1) разработать методъ кипѣнія въ отдѣльныхъ подробностяхъ его практическаго примѣненія;

2) собрать опытный матеріалъ по вопросу о температурахъ кипящей жидкости и ея пара въ томъ случаѣ, когда парообразная фаза имѣетъ *другой составъ*, чѣмъ кипящая жидкость;

3) выяснить теорію метода кипѣнія для этого послѣдняго случая и опредѣлить тѣ условія, въ которыхъ методъ даетъ удовлетворительныя результаты и для растворовъ.

Все новое, что было внесено въ приборъ для измѣренія упругости пара жидкостей Кальбаума, было уже описано выше. Выше же въ таблицахъ, вмѣстѣ съ данными измѣренія упругости пара, были приведены и численные результаты наблюденій надъ температурами пара жидкости. Здѣсь остается привести въ систему этотъ опытный матеріалъ, сравнить его съ наблюденіями другихъ авторовъ и сдѣлать вытекающіе изъ него выводы, могущіе уяснить теорію динамическаго метода опредѣленія упругости пара жидкостей въ примѣненіи къ растворамъ.

Изслѣдованіе вопроса о температурахъ кипящей жидкости и ея пара тѣсно связано съ выясненіемъ самой теоріи кипѣнія и, слѣдовательно, и съ выясненіемъ теоріи динамическаго метода измѣренія упругости пара; между прочимъ, и съ рѣшеніемъ не такъ давно бывшаго еще спорнымъ вопроса—получаются ли по динамическому методу для упругости пара результаты *тождественные* съ тѣми, которые получаются по барометрическому методу, или разные.

Методъ кипѣнія, какъ извѣстно, состоитъ въ томъ, что жидкость кипятятъ въ замкнутомъ приборѣ, въ которомъ воспроизведено то или другое давленіе. Предполагается, что *давленіе въ приборѣ равно упругости пара жидкости при температурѣ ея кипѣнія*. Но извѣстно, что температура кипящей жидкости не одинакова съ температурой выдѣляющагося изъ нея пара.

Что же считать температурой кипѣнія—температуру самой кипящей жидкости или температуру ея пара?

Опытъ показываетъ, что въ случаѣ чистыхъ жидкостей температурой кипѣнія нужно считать температуру *пара*, а не температуру кипящей жидкости; точнѣе, опытъ показываетъ, что для упругости пара динамическій методъ даетъ числа, если не тождественныя, то близкія съ числами, полу-

ченными въ барометрической пустотѣ, лишь въ томъ случаѣ, когда эти числа отнесены къ температурѣ *не кипящей жидкости, а температурѣ пара.*

Причины, почему это такъ, не всегда достаточно ясно сознавались даже тѣми авторами, которые сами производили измѣренія упругости пара по динамическому методу: какъ на примѣръ, можно указать на сравнительно недавній споръ Кальбаума съ Рамзаемъ и Юнгомъ¹⁾ о тождествѣ результатовъ динамическаго и статическаго метода, споръ, кончившійся, наконецъ, полнымъ выясненіемъ тѣхъ условій (впрочемъ только для *чистыхъ* жидкостей), въ которыхъ по тому и другому методу получаются, если не тождественные, то, по крайней мѣрѣ, близкіе въ предѣлахъ ошибокъ опыта результаты.

Что считать температурой кипѣнія въ томъ случаѣ, когда жидкость есть растворъ, и въ какихъ условіяхъ методъ кипѣнія примѣнимъ для измѣренія упругости пара растворовъ, этотъ вопросъ оставался совершенно не разъясненнымъ.

Теорія кипѣнія. Явленіемъ кипѣнія называется образованіе пара внутри жидкости въ видѣ пузырьковъ; эти пузырьки поднимаются вверхъ, пронизывая слой кипящей жидкости, и на поверхности жидкости исчезаютъ—паръ переходитъ въ газообразную фазу.

Цѣлымъ рядомъ изслѣдователей, каковы: *de Luc* (1772), *Gay-Lussac* (1812), *Munke*, *Rudberg* (1837), *Marcet* (1842), *Donny* (1846), *Dufour* (1861—1865), *Grove* (1863), *Gernez* (1866—1867), *Tomlinson* (1867), *Krebs* (1874) и др.²⁾ условія кипѣнія жидкостей выяснены такимъ образомъ.

1) Для кипѣнія жидкости необходимо присутствіе внутри жидкости *пузырьковъ* воздуха или какого-либо другого газа, т. е. свободной поверхности. Жидкости, лишенныя послѣднихъ слѣдовъ *свободныхъ* газовъ, могутъ быть перегрѣты значительно выше ихъ температуръ кипѣнія, соотвѣтствующихъ тому давленію, при которомъ производится опытъ; при этомъ они не кипятъ, но усиленно испаряются. Напр.. *Donny*³⁾ удавалось въ обыкновенныхъ стеклянныхъ сосудахъ нагрѣвать воду до темп. 137°, не вызывая кипѣнія; *Dufour*⁴⁾ въ смѣси льняного и гвоздичнаго маселъ перегрѣвалъ капли воды до 178° и т. д. Подмѣненное давно вліяніе твердыхъ тѣлъ на начало кипѣнія объясняется только прилипшими къ твердымъ тѣламъ пузырьками воздуха, а не иначе, какъ это защищалъ *Tomlinson*⁵⁾.

2) Температура кипящей жидкости зависитъ не только отъ давленія на томъ горизонтѣ, на которомъ образуются пузырьки пара, но и отъ матеріала сосуда, въ которомъ производится кипяченіе, и отъ величины сдѣленія между частицами самой кипящей жидкости.

3) Температура пара кипящей жидкости, наблюдаемая термометромъ въ достаточномъ отдаленіи отъ поверхности кипящей жидкости, зависитъ только отъ внѣшняго давленія.

¹⁾ *Kahlbaum*, Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen. 1855; *Kahlbaum*, Ber. d. deutsch. chem. Gesell. 17, 1263. 1884; 18, 3146. 1885; 19, 943. 1886. *Kahlbaum*, Studien über Dampfspannkraftsmessungen. 1893.

Schumann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 2085. 1885

Ramsay and Joung, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 2855. 1885; 19, 69, 2107. 1886.

²⁾ *M. Jamin et Bouty*. Cours de physique. 1886. II, 134—141.

Adolf Willner, Lehrbuch der Experimentalphysik. 1896 II B. 708—712.

Lehmann, Molecularphysik. II B. 151—154.

³⁾ *Donny*, Ann. de chim. et de phys. (3) 16, 167. 1844

⁴⁾ *Dufour*, Arch. des Sciences phys. et nat. 12, 210. 1861.

⁵⁾ *Tomlinson*, Philos. Mag. (4) 37, 16; 38, 204.

Итакъ, въ опытѣ измѣренія упругости пара по методу кипѣнія, упругость пузырьковъ пара внутри жидкости *больше* давленія на поверхность не только потому, что образованіе пара происходитъ лишь въ нѣкоторыхъ опредѣленныхъ мѣстахъ, вслѣдствіе чего въ другихъ мѣстахъ возможно перегрѣваніе жидкостей, не только потому, что образованіе пара происходитъ на различныхъ горизонтахъ кипящей жидкости, но также и потому, что образующійся паръ долженъ преодолѣть еще и силы сдѣвленія жидкости¹⁾. А отсюда слѣдуетъ, что и температура кипящей жидкости будетъ всегда *больше* температуры maximum'a упругости пара при давленіи, равномъ внѣшнему давленію, даже и въ томъ случаѣ, если бы удалось въ совершенствѣ избѣжать перегрѣванія жидкости отъ внѣшняго источника нагрѣванія. Слѣдовательно, температура, измѣренная въ кипящей жидкости, не соотвѣтствуетъ упругости насыщеннаго пара, равнаго внѣшнему, измѣряемому манометромъ, давленію.

Паръ, вышедшій изъ жидкости,—представимъ себѣ это такъ—поднимаетъ слой воздуха надъ поверхностью жидкости, какъ будто бы это былъ эластичный подвижной поршень съ нагрузкой, равной внѣшнему давленію. Упругость пара въ этотъ моментъ, очевидно, равна внѣшнему давленію. На нѣкоторомъ горизонтѣ паръ сгущается въ жидкость, которая возвращается обратно въ кипятильникъ, частью падая въ видѣ дождя навстрѣчу восходящему пару, частью стекая по стѣнкамъ сосуда. По пути образовавшаяся сгущеніемъ пара жидкость нагрѣвается до температуры пара и здѣсь, и, именно, только здѣсь, вмѣстѣ съ паромъ образуетъ ту равновѣсную систему, которая идентична системѣ изъ пара и жидкости, воспроизводимой въ барометрической пустотѣ въ опытѣ измѣренія упругости пара по статическому методу. Съ кипящей жидкостью паръ, если и образуетъ равновѣсную систему, то такую, когда обѣ фазы имѣютъ *разную температуру*. Такъ какъ на мѣсто сгустившагося кипящая жидкость посылаетъ новыя количества пара, то можно ожидать, что упругость пара не будетъ точно равна внѣшнему давленію, а будетъ колебаться въ нѣкоторыхъ—какихъ, это можетъ выяснитъ лишь опытъ—предѣлахъ около внѣшняго давленія. Аналогично, температура пара, вслѣдствіе того, что паръ охлаждается проходящей сквозь него холодной жидкостью, можетъ испытывать также колебаніе.

Слѣдовательно, въ методѣ кипѣнія измѣряется нѣкоторое среднее давленіе и нѣкоторая средняя температура пара; онъ вполне заслуженно получилъ названіе *динамическаго* метода, когда и температура и давленіе находятся въ очевидномъ движеніи, въ противоположность статическому методу, когда давленіе и температура измѣняются безконечно мало.

Даютъ ли статическій и динамическій методы тождественные или, по крайней мѣрѣ, согласующіеся результаты или нѣтъ?

Раньше, чѣмъ отвѣтитъ на этотъ вопросъ, необходимо различить два случая:

1) первый случай — когда составъ пара *тотъ же*, что и составъ жидкости;

2) второй случай — когда составъ газообразной фазы *иной*, чѣмъ жидкости.

Составъ пара тотъ же, что и составъ жидкости. Такъ какъ при кипѣніи жидкости подъ опредѣленнымъ давленіемъ равновѣсную систему, какъ только что было выяснено, составляютъ имѣющіе одну и ту же температуру *паръ и сгустившаяся изъ пара жидкость*, и такъ какъ эта жид-

¹⁾ *Jamin*, Cours de physique. T. II. стр. 140. 1886.

кость имѣетъ тотъ же составъ, что и паръ, то, очевидно, въ данномъ случаѣ статическій и динамическій методы измѣренія упругости пара должны дать или тождественные или близкіе результаты, въ зависимости отъ того, въ какой величины интервалъ удастся въ опытѣ кипѣнія удержать колебанія давленія и температуры.

Отвѣтъ на это можетъ дать лишь опытъ, т. е. сравненіе числовыхъ величинъ упругости пара, полученныхъ тѣмъ и другимъ методами. Такія сравненія дѣлать, однако, очень затруднительно, такъ какъ необходимо выдѣлить индивидуальныя ошибки авторовъ, а также ошибки, обязанныя неодинаковости изслѣдованныхъ препаратовъ. Кромѣ того, необходимо еще имѣть въ виду и то, что наблюденія по барометрическому методу чрезвычайно трудны и даютъ удовлетворительные результаты, какъ это указалъ еще Реньо ¹⁾, лишь въ томъ случаѣ, когда изслѣдуемая жидкость совершенно не содержать примѣсей. Ничтожныя количества постороннихъ веществъ настолько вліяютъ на находимую величину упругости пара, что это заставило Tammann'a ²⁾ даже выразиться, что по барометрическому методу вполне точные результаты могутъ быть получены для одной лишь воды.

Тѣмъ не менѣе, въ литературѣ можно найти нѣсколько случаевъ, когда упругость пара однихъ и тѣхъ же препаратовъ была измѣрена одними и тѣми же изслѣдователями одновременно и по статическому и по динамическому методу. Укажемъ на измѣренія упругости пара воды и эфира, произведенныя Реньо ³⁾, измѣренія упругости пара жирныхъ кислотъ, сдѣланныя Кальбаумомъ ⁴⁾, и на измѣреніе упругости пара масляной к-ты, произведенное Рамзаемъ и Юнгомъ въ приборѣ, позволявшемъ одновременно измѣрять упругость пара и по статическому и по динамическому методамъ. Последнія измѣренія были сдѣланы со спеціальной цѣлью сравнить результаты, даваемые обоими методами. Полученныя ими числа приведены въ таблицѣ CLIII.

Т а б л и ц а C L I I I .

Сравненіе результатовъ измѣренія упругости пара масляной кислоты по динамическому и статическому методамъ Ramsay and Joung'омъ ⁵⁾.

Температура	Давленіе въ баром. пустотѣ	Давленіе кипѣнія
° C.	mm.	mm.
66,50	12,75	12,85
76,15	21,90	22,75
85,85	36,85	36,9
93,00	51,90	51,95
99,30	70,25	69,80
105,10	90,65	90,00
111,50	119,55	118,30
117,80	152,75	151,55
123,10	187,70	186,50
127,4	222,90	221,90
133,7	281,10	281,45

1) *Regnault*, Memoires de l'Acad. 26, 341.

2) *Tammann*, Wied. Ann. 36, 692. 1889.

3) *Regnault*, Memoires de l'Acad. 26, 390.

4) *Kahlbaum*, Studien über Dampfspannkraftsmessungen. 1093.

5) *Ramsay and Joung*, Ber. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 2107. 1886.

Таблицы LXXXI, LXXXII, LXXXVI, CVI и CXXXVI B, въ которыхъ результаты, полученные мною по динамическому методу для упругости пара воды, эфира и сѣроуглерода, сравнены съ результатами другихъ авторовъ, полученными другими методами, могутъ служить также матеріаломъ для искомаго заключенія.

Заключеніе же, очевидно, таково: *опытъ показываетъ, что въ томъ случаѣ, когда жидкая и газообразная фаза имѣютъ одинъ и тотъ же составъ, статическій и динамическій методы измѣренія упругости пара даютъ, если не тождественные, то во всякомъ случаѣ одинаковые (разницы въ предѣлахъ ошибокъ опыта) результаты¹⁾.*

Составъ пара иной, чѣмъ составъ жидкости. Случай, когда паръ, выделяемый жидкостью, имѣетъ другой составъ, чѣмъ жидкость (случай раствора) болѣе сложенъ.

Для простоты положимъ, что растворенное тѣло не летуче. Въ этомъ случаѣ изъ перегрѣтой жидкости выделяется паръ, упругость котораго, когда онъ выйдетъ изъ жидкости, точно равна внѣшнему давленію, плотность же его меньше максимальной, соответствующей той температурѣ, которую онъ имѣетъ; при существующемъ внѣшнемъ давленіи паръ этотъ очевидно, не можетъ находиться въ равновѣсіи съ чистой жидкостью, такъ какъ эта послѣдняя при существующемъ давленіи не можетъ быть нагрѣта до температуры пара; чтобы это случилось онъ долженъ охладиться до той температуры, при которой, при данномъ внѣшнемъ давленіи, онъ можетъ составлять съ жидкостью равновѣсную систему. Такое охлажденіе пара въ частяхъ, удаленныхъ отъ кипящей жидкости, можетъ быть произведено конденсировавшимся растворителемъ, пронизывающимъ слой пара на своемъ обратномъ пути въ растворъ. Въ этихъ мѣстахъ образуется тогда равновѣсная система *изъ пара и растворителя*, аналогичная системѣ изъ пара и растворителя въ барометрической пустотѣ. Въ этихъ мѣстахъ температура равна *температурѣ насыщеннаго пара растворителя при давленіи, равномъ внѣшнему давленію*.

Чѣмъ ближе къ поверхности кипящей жидкости, тѣмъ температура пара будетъ выше и у самой поверхности жидкости достигаетъ своего maximum'a. Если допустить (а такое допущеніе, повидимому, очень близко къ дѣйствительности), что поверхностный слой кипящей жидкости имѣетъ *ту же* температуру, что и паръ, соприкасающійся съ этимъ слоемъ, то въ этомъ мѣстѣ мы будемъ имѣть *вторую* равновѣсную систему изъ *пара и раствора*, тождественную съ аналогичной системой въ барометрической пустотѣ. Здѣсь внѣшнее давленіе равно *упругости насыщеннаго пара раствора при температурѣ пара*.²⁾

Наблюденія надъ кипѣніемъ растворовъ подтверждаютъ эту картину механизма кипѣнія.

Если термометръ погруженъ въ кипящій растворъ, то температура его кипѣнія *выше* температуры кипѣнія растворителя при томъ же давленіи. Но, если шарикъ термометра помѣщенъ въ парахъ далеко отъ поверхности кипящей жидкости, то температура, показываемая имъ, *равна температурѣ*

1) Сравненіе числовыхъ величинъ упругости пара жидкостей, полученныхъ различными наблюдателями, далеко не всегда даетъ результаты, совпадающіе въ тѣхъ предѣлахъ, какъ это имѣетъ мѣсто въ таблицахъ, на которыя сдѣлана ссылка. Обыкновенно разницы *значительно больше*. Объясняется это, однако, трудностью опытовъ измѣренія упругости пара и неодинаковостью служившихъ для работы препаратовъ.

2) Опытъ измѣренія упругости пара раствора по методу кипѣнія былъ бы теоретически безупреченъ въ томъ случаѣ, если-бы онъ былъ расположенъ такъ, чтобы настрѣчу пару, выделяющемуся изъ раствора, падалъ бы жидкій растворъ того же состава, что и кипящій растворъ, и *омывалъ бы шарикъ термометра*, помѣщеннаго въ парахъ, недалеко отъ поверхности кипящей жидкости.

кипянія растворителя при давленіи, равномъ внѣшнему давленію опыта. Впервые этотъ фактъ былъ замѣченъ Рудбергомъ ¹⁾. Впослѣдствіи наблюденія Реньо подтвердили наблюденія Рудберга и показали ихъ общность. Нижеслѣдующія данныя, иллюстрирующія это наблюденіе, взяты изъ работы Реньо ²⁾.

ТАБЛИЦА CLIV.

Температуры кипянія воднаго раствора хлористаго кальція по наблюденіямъ Реньо.

Давленіе	Темп., измѣр. въ кипящей жид- кости.	Темп., измѣр. въ парахъ.	Темп., какую имѣлъ бы паръ, если бы кипя- титъ воду подъ тѣмъ же давленіемъ.
mm.	°C.	°C.	°C.
82,52	52,0	47,88	47,84
136,61	61,58	58,20	58,16
219,44	71,80	68,73	68,61
286,43	—	74,94	74,84
434,19	87,54	85,09	85,07
757,22	—	99,88	99,90
1807,15	129,86	126,63	126,16
2182,35	136,30	132,92	132,42
2702,13	142,79	140,35	139,81
3123,69	147,91	145,57	145,00

Эти опыты были сначала истолкованы въ томъ смыслѣ, что паръ, пока онъ находится въ средѣ кипящей жидкости, обладаетъ, вслѣдствіе притяженія частицъ соли, болѣею плотностью, чѣмъ та, которая соотвѣтствуетъ при той же температурѣ гидростатическому давленію на поверхность жидкости, и что онъ принимаетъ нормальную плотность въ тотъ моментъ, когда, выдѣлившись изъ жидкости, встрѣчаетъ это давленіе. Паръ тогда испытываетъ внезапное расширеніе, которое переводитъ въ скрытое состояніе избытокъ теплоты и приводитъ его *точно* къ температурѣ, при которой его упругость уравнивается атмосферное давленіе (Regnault, loco cit.).

Противъ этого возрѣнія, однако, вскорѣ были сдѣланы возраженія.

Вюльнеръ ³⁾ указалъ на то, что паръ, выдѣляющійся въ видѣ пузырьковъ въ кипящемъ растворѣ и имѣющій несомнѣнно температуру кипящей жидкости, долженъ имѣть плотность *меньшую*, чѣмъ плотность насыщеннаго пара растворителя при той же температурѣ; упругость его должна лишь на ничтожную величину превышать внѣшнее давленіе и потому теоретически нужно ожидать, что температура пара будетъ таже, что и температура кипящей жидкости и что наблюдаемое охлажденіе обусловливается какими то побочными причинами.

¹⁾ Rudberg, Poggend. Ann. 37.

²⁾ Regnault, Comptes rend. 39, 309.

³⁾ Wüllner, Poggend. Ann 90 и 103.

Реньо¹⁾, подтвердивъ своими опытами результаты, полученные Рудбергомъ, въ то же время сдѣлалъ наблюдение, что при кипяченіи растворовъ на шарикѣ термометра, какія мѣры онъ ни предпринималъ противъ этого, всегда *конденсировалась вода*; изъ этого онъ заключилъ, что наблюдаемая термометромъ температура есть ничто иное, какъ температура кипѣнія при данномъ давленіи растворителя, вѣрнѣе, та температура, при которой при данномъ давленіи растворитель и его паръ составляютъ равновѣсную систему.

Такимъ образомъ, Реньо сразу же нашелъ объясненіе того, казавшагося непонятнымъ факта, что въ опытѣ кипѣнія температура пара раствора наблюдается равной температурѣ пара чистаго растворителя.

Оставалось опытомъ доказать, что температура пара кипящаго раствора въ дѣйствительности выше температуры пара растворителя, кипящаго при томъ же внѣшнемъ давленіи.

Впервые такая попытка была сдѣлана *Магнусомъ*, который показалъ, что паръ, выдѣляющійся изъ раствора, имѣетъ, дѣйствительно, высшую температуру, чѣмъ та, при которой кипитъ чистый растворитель при томъ же давленіи. Опыты были произведены съ водными растворами хлористаго кальція въ особомъ приборѣ, устроенномъ такъ, что термометръ, которымъ измѣрялась температура, предварительно нагрѣвался и сгустившаяся вода не могла падать на термометръ.

Результаты опытовъ Магнуса сведены въ таблицѣ CLV.

ТАБЛИЦА CLV.

Температуры кипѣнія раствора хлористаго кальція при атмосферномъ давленіи, измѣренныя въ жидкости и парахъ.

(по опытамъ Магнуса).¹⁾

Температура жидкости	Температура пара	Разница
°C.	°C.	°C.
107,0	105,25	1,75
107,5	105,5	2,0
108,0	105,8	2,2
109,2	106,5	2,7
110,0	107,0	3,0
111,0	107,6	3,4
112,0	108,1	3,9
113,0	108,8	4,2
114,0	110,0	4,0
115,0	110,9	4,1
116,0	111,2	4,8

¹⁾ *Regnault*, Comptes rend. 39, 306; *Poggend. Ann.* 93. 543.

²⁾ *Magnus*, *Poggend. Ann.* 112.

Послѣ Магнуса опыты измѣренія температуры пара кипящихъ растворовъ были сдѣланы *Кальбаумомъ*.¹⁾ Поводомъ къ этой работѣ служило желаніе выяснитъ, даютъ ли статическій и динамическій методы одинаковые или разные результаты. Въ опытахъ Кальбаума термометръ былъ окруженъ двойными стѣнками, между которыми циркулировалъ паръ, выдѣляющийся изъ кипящаго раствора, аналогично тому, какъ это устроено въ приборахъ для провѣрки точки 100 термометрической шкалы. Кромѣ того, для избѣжанія лучеиспусканія шарикъ термометра былъ прикрытъ металлическимъ полированнымъ внутри и снаружи цилиндромъ и защищенъ особымъ приспособленіемъ отъ попаданія на термометръ капелекъ раствора. Оказалось, что, въ то время какъ температура кипящаго раствора была 135°, температура пара на разстояніи 50 см. отъ поверхности кипящаго раствора колебалась въ предѣлахъ 111,8°—110,2°—109,5°. При измѣненіи концентраціи раствора во всѣхъ случаяхъ было найдено, что температура пара *слѣдила* за измѣненіями концентраціи. Болѣе высокую температуру пара Кальбауму удалось доказать даже и въ томъ случаѣ, когда температура раствора была всего лишь на 0,6° выше температуры кипѣнія чистой воды и не смотря на то, что разстояніе шарика термометра отъ поверхности кипящей жидкости равнялось 30 см.

Наконецъ, подобнаго же рода измѣренія были произведены *Sacurai*.²⁾ Чтобы предохранить паръ отъ охлажденія вслѣдствіе соприкосновенія съ холодными стѣнками сосуда въ опытахъ *Sacurai* та часть сосуда, которая была наполнена парами, была окружена двойными стѣнками, въ промежуткахъ между которыми онъ пропускалъ паръ *другой* жидкости, имѣвшей температуру немного ниже, чѣмъ температура кипящаго раствора.

Нагрѣваніе кипящей жидкости производилось пропусканіемъ въ растворъ пара.

Полученные имъ результаты приведены въ таблицѣ CLVI.

ТАБЛИЦА CLVI.

Температура кипѣнія воднаго раствора хлористаго кальція, измѣренная въ парахъ и жидкости.

Въ жидкости	Въ парахъ	Температура пара между двойными стѣн- ками ³⁾
°C.	°C.	°C.
128,3	127,5	126,5
128,5	128,1	126,8
128,9	128,6	127,2
129,2	129,1	127,8
129,5	129,4	128,1
129,8	129,7	128,3
129,8	129,8	128,5

¹⁾ *Kahlbaum*, „Über die Temperatur des aus kochenden Salzlösungen aufsteigenden Dämpfe“. Verhandl. d. Naturforsch. Gesellsch. in Basel. T. 8; Zeitschr. phys. Ch. 2, 251. 1883

²⁾ *Sacurai*, Journ. of. chem. Soc. 61, 495.

³⁾ Паръ кипящаго амилового спирта.

Слѣдовательно, Sacurai нашелъ температуру пара только немного ниже температуры кипящаго раствора и гораздо выше температуры кипѣнія чистой воды.

Всѣми этими изслѣдованіями можно считать установленнымъ, что температура пара, выдѣляющагося изъ кипящаго раствора (растворенное тѣло нелетуче) *ниже* температуры кипящей жидкости, но, во всякомъ случаѣ, *выше* температуры кипѣнія чистаго растворителя.

Оставалось совершенно не выясненнымъ, нужно ли считать, что паръ, выдѣляющійся изъ раствора и имѣющій давленіе равное внѣшнему, будетъ составлять съ растворомъ равновѣсную систему, аналогичную таковой же въ барометрической пустотѣ, при температурѣ пара или температурѣ кипящаго раствора; иначе, упругость пара, выдѣляющагося изъ раствора, есть *максимальная* упругость пара раствора при температурѣ, какую имѣетъ *жидкій растворъ*, или при температурѣ, какую имѣетъ *паръ*.

Приведенныя выше мои измѣренія упругости пара растворовъ рѣшаютъ этотъ вопросъ, по крайней мѣрѣ, для тѣхъ условій, при какихъ были произведены измѣренія.

Въ моихъ опытахъ температура кипѣнія измѣрялась двумя термометрами: шарикъ одного термометра былъ погруженъ въ кипящую жидкость, шарикъ другого термометра находился въ парахъ на нѣсколько миллиметровъ выше уровня жидкости. Паръ былъ защищенъ отъ охлажденія картонной коробкой, выклеенной внутри оловянными листами¹⁾ и затѣмъ подбитой мѣхомъ.²⁾ Температура окружающаго воздуха была выше температуры пара на 1°—5°.

Для избѣжанія перегрѣванія нижняя часть кипятильника была выполнена гранатами, насыщенными воздухомъ; кромѣ того, черезъ капилляръ, доходившій до дна сосуда, во все время опыта въ растворъ непрерывно вводился воздухъ. Можно думать, что эти мѣры, если не исключали совершенно возможности перегрѣванія жидкости, то во всякомъ случаѣ низводили это перегрѣваніе до minimum'a.

Изъ сдѣланныхъ наблюденій наблюденія надъ смѣсями нитробензола и эфира даютъ наиболѣе полную картину наблюденныхъ правильностей, такъ какъ концентрація растворовъ измѣнялась въ широкихъ предѣлахъ. Наблюденія надъ другими растворами лишь подтверждаютъ выводы, сдѣланные надъ растворами нитробензола.

Результаты измѣренія температуръ кипѣнія растворовъ нитробензола въ эфирѣ при разныхъ давленіяхъ сведены въ таблицѣ CLVII.

¹⁾ Такимъ образомъ, въ миниатюрѣ осуществлялся принципъ устройства непроницаемыхъ для тепла перегородокъ, принятый въ Палатѣ Мѣръ и Вѣсовъ.

²⁾ Впрочемъ, первыя измѣренія, именно, измѣренія температуры кипѣнія растворовъ іода въ сѣроуглеродѣ и части растворовъ нитробензола въ эфирѣ были произведены при незащищенномъ сосудѣ.

ТАБЛИЦА CLVII.

Температуры кипѣнія смѣсей нитробензола и эфира при разныхъ давленіяхъ, измѣренныя въ парахъ и жидкости.

Давленіе.	Чистый эфиръ.			Смѣсь, сод. 7,63 ⁰ / ₀ нитробензола.			Смѣсь, сод. 9,95 ⁰ / ₀ нитробензола.		
	t ⁰ жидк.	t ⁰ паръ	Разн.	t ⁰ жидк.	t ⁰ паръ	Разн.	t ⁰ жидк.	t ⁰ паръ	Разн.
mm.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.
390	—	—	—	—	—	—	18,58	18,18	0,40
400	—	—	—	—	—	—	19,24	18,82	0,42
410	18,30	18,10	0,20	19,56	19,14	0,42	19,86	19,46	0,40
420	18,85	18,60	0,25	20,17	19,70	0,47	20,46	20,06	0,40
430	19,54	19,32	0,22	20,76	20,28	0,48	21,06	20,64	0,42
440	20,10	19,89	0,21	21,34	20,82	0,52	21,66	21,22	0,44
450	20,67	20,45	0,22	—	—	—	—	—	—
460	21,20	20,99	0,21	—	—	—	—	—	—

ТАБЛИЦА CLVII.

(Продолженіе).

Давленіе.	Смѣсь, сод. 15,96 ⁰ / ₀ нитробензола.			Смѣсь, сод. 20,81 ⁰ / ₀ нитробензола.			Смѣсь, сод. 25,39 ⁰ / ₀ нитробензола.		
	t ⁰ жидк.	t ⁰ паръ	Разн.	t ⁰ жидк.	t ⁰ паръ	Разн.	t ⁰ жидк.	t ⁰ паръ	Разн.
mm.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.
360	—	—	—	—	—	—	18,92	18,40	0,52
370	—	—	—	18,89	18,37	0,52	19,62	19,11	0,51
380	18,87	18,54	0,33	19,57	19,00	0,57	20,32	19,78	0,54
390	19,53	19,15	0,38	20,24	19,63	0,61	20,98	20,43	0,55
400	20,16	19,78	0,38	20,88	20,24	0,64	21,61	21,05	0,56
410	20,77	20,37	0,40	21,50	20,80	0,70	22,25	21,63	0,62
420	21,37	20,94	0,43	22,10	21,36	0,74	—	—	—
430	22,00	21,54	0,46	—	—	—	—	—	—

ТАБЛИЦА CLVII.

(Продолженіе).

Давленіе.	Смѣсь, сод. 30,56% нитробензола.			Смѣсь, сод. 35,26% нитробензола.			Смѣсь, сод. 40,01% нитробензола.		
	t° жидк.	t° паръ	Разн.	t° жидк.	t° паръ	Разн.	t° жидк.	t° паръ	Разн.
mm.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.
330	—	—	—	18,40	17,80	0,60	19,26	18,54	0,72
340	—	—	—	19,15	18,49	0,66	20,02	19,28	0,74
350	19,04	18,50	0,54	19,88	19,20	0,68	20,74	19,98	0,76
360	19,75	19,22	0,53	20,60	19,91	0,69	21,46	20,68	0,78
370	20,44	19,91	0,50	21,30	20,60	0,70	22,20	21,42	0,78
380	21,13	20,59	0,54	21,98	21,25	0,73	22,89	22,12	0,77
390	21,80	21,20	0,60	22,66	21,90	0,76	22,56	22,78	0,78
400	21,45	21,81	0,64						

ТАБЛИЦА CLVII.

(Продолженіе).

Давленіе.	Смѣсь, сод. 44,85% нитробензола.			Смѣсь, сод. 49,99% нитробензола.			Смѣсь, сод. 60,04% нитробензола.		
	t° жидк.	t° паръ	Разн.	t° жидк.	t° паръ	Разн.	t° жидк.	t° паръ	Разн.
mm.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.
270							18,44	17,97	0,47
280							19,38	18,85	0,53
290							20,28	19,70	0,58
300							21,15	20,50	0,65
310				19,78	19,02	0,76	24,01	21,37	0,64
320	19,34	18,72	0,62	20,62	19,82	0,80	22,82	24,02	0,80
330	20,12	19,50	0,62	21,42	20,61	0,81			
340	20,88	20,24	0,64	22,20	21,36	0,84			
350	20,61	20,96	0,65	22,96	22,08	0,88			
360	22,34	20,69	0,65	23,70	22,77	0,93			
370	23,03	22,38	0,65						

ТАБЛИЦА CLVII.

(Продолженіе).

Давленіе.	Смѣсь, сод. 70,24 % нитробензола.			Смѣсь, сод. 78,86 % нитробензола.		
	t° жидк.	t° паръ	Разн.	t° жидк.	t° паръ	Разн.
<i>mm.</i>	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.	°C.
200				20,02	18,94	1,08
210				21,23	20,11	1,22
220				22,58	21,34	1,24
230				23,78	22,50	1,28
240	19,46	18,76	0,70	24,86	23,52	1,34
250	20,51	19,78	0,73	25,91	24,48	1,48
260	21,53	20,75	0,78			
270	22,52	21,68	0,84			
280	23,47	22,56	0,91			
290	24,38	23,36	1,02			

Таблица CLXII иллюстрируетъ слѣдующіе выводы.

1) Температура кипѣнія раствора, измѣренная въ парахъ, никогда *не равна* температурѣ кипѣнія чистаго растворителя.

2) Температура кипѣнія, измѣренная въ жидкости, всегда *выше* температуры кипѣнія, измѣренной въ парахъ. Положеніе это одинаково примѣнимо какъ къ *чистой* жидкости, такъ и къ *раствору*.

Разница между температурами кипящей жидкости и высылаемаго ею пара тѣмъ *больше*, чѣмъ выше температура кипѣнія; это замѣтно даже для того сравнительно небольшого интервала температуры (около 5°), въ предѣлахъ котораго были произведены измѣренія.

Разница между температурами кипящей жидкости и ея пара тѣмъ *больше*, чѣмъ *концентрированнѣе* растворъ. Если исключить собственно перегрѣваніе, то температура кипящей жидкости зависитъ отъ гидростатическаго давленія вышележащаго слоя кипящей жидкости и отъ капиллярныхъ свойствъ жидкости. Въ данномъ случаѣ, уд. вѣсъ жидкости съ увеличеніемъ концентрации растетъ. Весьма вѣроятно, что и капиллярныя свойства съ возрастаніемъ концентрации измѣняются также въ сторону „затрудненія“ парообразованія.

3) Температура пара *слѣдитъ* за измѣненіемъ концентрации раствора. Кривая, выражающая законъ измѣненія температуры пара кипящаго раствора съ измѣненіемъ концентрации раствора имѣетъ *тотъ же видъ*, что и соответствующая кривая температуръ кипѣнія, измѣренныхъ въ жидкости. Протекаетъ она, впрочемъ, менѣе плавно, чѣмъ эта вторая кривая.

Въ какихъ условіяхъ измѣреніе упругости пара растворовъ по методу кипѣнія даетъ тѣ же результаты, что и барометрический методъ?

Такъ какъ температура пара—другая, чѣмъ температура кипящей жидкости, то о такомъ равновѣсіи между растворомъ и находящимся надъ растворомъ паромъ, какое имѣетъ мѣсто въ барометрической пустотѣ, когда и растворъ и паръ имѣютъ *одну и ту же* температуру, очевидно, не можетъ быть и рѣчи.

Но можно представить себѣ при одной и той же температурѣ двѣ равновѣсныхъ системы: первая равновѣсная система, *при температурѣ кипящей жидкости*, состоитъ изъ жидкости и соприкасающагося съ нею пара, заключеннаго въ пузырькахъ внутри жидкости; вторая равновѣсная система, *при температурѣ, равной температурѣ пара*, состоитъ изъ пара надъ жидкостью и самаго верхняго слоя кипящей жидкости или капелекъ жидкости (раствора), разбрасываемыхъ при кипѣніи, температура которыхъ, вслѣдствіе охлажденія, успѣваетъ понизиться до температуры пара.

Давленіе, подъ которымъ находится первая равновѣсная система, очевидно, *больше*, чѣмъ давленіе атмосферы въ приборѣ, именно, оно равно давленію атмосферы въ приборѣ + гидростатическое давленіе слоевъ жидкости, лежащихъ надъ среднимъ горизонтомъ парообразованія, + капиллярное давленіе. Слѣдовательно, наблюдаемое манометромъ въ опытѣ кипѣнія раствора давленіе *неравно (меньше)* упругости пара раствора въ барометрической пустотѣ при температурѣ кипящей жидкости.

Давленіе, подъ которымъ находится вторая равновѣсная система, *равно* внѣшнему атмосферному давленію. Это давленіе должно быть *равно* упругости пара раствора при той же температурѣ въ барометрической пустотѣ.

Итакъ, теоретическія соображенія позволяютъ предвидѣть, что давленіе, при которомъ кипитъ растворъ, равно *упругости пара раствора при температурѣ, измѣренной въ парѣхъ термометромъ, помѣщеннымъ возможно ближе къ кипящей жидкости*.

Матеріалы, собранныя этимъ изслѣдованіемъ подтверждаютъ это. Въ таблицѣ CLVIII сравнены величины упругости пара смѣсей нитробензола и эфира, полученныя Раулемъ и Д. П. Коноваловымъ, съ величинами упругости, найденными мною по методу кипѣнія и отнесенными къ температурѣ кипящей жидкости и къ температурѣ пара. Измѣренія Рауля ¹⁾ произведены по барометрическому методу при темп. 16°, измѣренія Коновалова ²⁾ произведены по методу плотностей (изотермической перегонки въ струѣ газа) при темп. 18,1°. Сравненія произведены при температурѣ 17°, такъ какъ измѣренія Рауля, а также и мои показали, что относительное пониженіе упругости пара смѣсей эфира и нитробензола можно считать независимымъ отъ температуры.

Таблица CLVIII.

Сравненіе величинъ упругости пара смѣсей нитробензола и эфира, полученныхъ различными авторами.

$\pi^{\circ}/_{\circ}$	Рауль	Михайленко и Цельтнеръ		$\pi^{\circ}/_{\circ}$	Конова-ловъ.	Михайленко и Цельтнеръ.	
	p_1	p_1 паръ	p_1 жидк.		p_1	p_1 паръ	p_1 жидк.
0	392,4	392,4	388,4	0	392,4	392,4	388,4
9,6	370,7	373,2	366,3	24,0	340,9	344,1	335,9
26,7	336,6	338,6	330,1	52,9	279,8	280,3	271,9
47,2	291,9	293,9	285,5	63,3	248,4	250,7	243,2
65,4	243,2	243,3	235,8	70,6	220,5	223,2	215,6
				74,6	204,8	206,0	198,5
				76,8	193,4	195,4	187,6

¹⁾ Raoult, Zeitschr. phys. Ch. 2, 362. 1888; Ann. de chim. et de phys. (6) 15, 375. 1888.

²⁾ Коноваловъ, Ж. Р. Ф. Х. О. 34 (1) 738. 1902.

Въ таблицѣ CLVIII концентрація (π%) раствора выражена содержаніемъ граммовъ нитробензола въ 100 граммахъ *смѣси*. Въ графѣ p_1 паръ помѣщены упругости пара раствора, соотвѣтствующія температурѣ 17°, *измѣренной въ парахъ*; въ графѣ p_1 жидк. помѣщены упругости пара раствора, соотвѣтствующія температурѣ 17°, *измѣренной въ жидкости*.

Таблица CLVIII свидѣтельствуетъ, что и для растворовъ методъ кипѣнія даетъ тѣ же результаты, что и методъ барометрическій и методъ плотностей, при условіи, что давленіе должно быть *отнесено къ наблюдаемой температурѣ не жидкости, а пара*. Разницы не выходятъ изъ предѣловъ обычныхъ разницъ между численными величинами упругости пара, получаемыхъ различными наблюдателями даже и по одному и тому же методу и обусловливающихъ неодинаковостію матеріаловъ и трудностью эксперимента.

Кромѣ того, легко замѣтить, что въ то время, какъ разность между величинами p_1 паръ и величинами, полученными по другому методу остается приблизительно одной и той же при разныхъ концентраціяхъ растворовъ, разность между величинами p_1 жидк. и аналогичными величинами, полученными по другому методу, растетъ съ увеличеніемъ концентраціи.

Этотъ же выводъ, именно, что методъ кипѣнія въ примѣненіи къ растворамъ даетъ тѣ же результаты, что и другіе методы, подтверждаетъ и таблица XCIX, дающая для водныхъ растворовъ сахара сравненіе величинъ упругости пара, полученныхъ мною по методу кипѣнія, съ величинами упругости пара, полученными другими авторами другими методами.

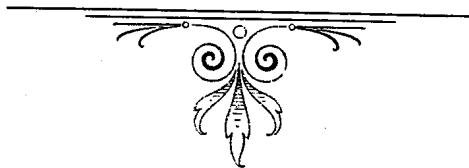
Тотъ же выводъ поддерживаютъ результаты измѣреній упругости пара двухъ насыщенныхъ растворовъ іода въ хлороформѣ, помѣщенные въ таблицахъ CXLIX B и CL B. Величины упругости пара, соотвѣтствующія температурамъ, измѣреннымъ въ парахъ для обоихъ растворовъ оказались *идентичными*.

Описанные только что опыты измѣренія упругости пара, конечно, далеко не исчерпываютъ вопроса о примѣненіи метода кипѣнія къ измѣренію упругости пара растворовъ. Давъ извѣстный опытный матеріалъ, они съ полною опредѣленностію выдвинули лишь то положеніе, что при измѣреніи упругости пара растворовъ по методу кипѣнія наблюдаемую упругость должно относить не къ температурѣ кипящей жидкости, а къ температурѣ ея пара. За недостаткомъ опытнаго матеріала нельзя, однако, съ полною увѣренностію утверждать, что въ приведенныхъ опытахъ удалось измѣрить температуру пара (находящагося въ равновѣсіи съ растворомъ той же температуры, при давленіи, равномъ давленію въ приборѣ) съ тою точностію, съ какой позволяли это сдѣлать термометры. Нѣтъ данныхъ, чтобы вполне устранить предположеніе, что температура, показываемая термометромъ въ парахъ, было немного ниже дѣйствительной температуры насыщеннаго пара раствора.

Дальнѣйшіе опыты должны быть направлены въ сторону изысканія наилучшаго способа защитить паръ отъ охлажденія, а также въ сторону изысканія такого расположенія опыта, чтобы паръ, уже выдѣленный растворомъ, находился въ болѣе тѣсномъ соприкосновеніи съ кипящей жидкостью. Наблюденія кипѣнія растворовъ, а также теоретическія соображенія, выска-

занная выше, привели меня къ слѣдующей схемѣ опыта, давшей въ предварительныхъ опытахъ хорошіе результаты. Термометръ, шарикъ котораго обернуть ватой, помѣщаютъ въ парахъ кипящаго раствора и затѣмъ медленно заставляютъ притекать на вату термометра растворъ того же вещества въ томъ же растворителѣ, но концентрація котораго слабѣе, чѣмъ концентрація кипящаго раствора. Растворъ, попадая въ среду, температура которой выше температуры его кипѣнія, начинаетъ испаряться и, такъ какъ испареніе происходитъ въ средѣ пара растворителя, упругость котораго сравнительно немного ниже упругости пара раствора, и такъ какъ, кромѣ того, растворъ непрерывно притекаетъ на вату, обертывающую шарикъ термометра, то концентрація раствора, пропитывающаго вату, должна изменяться лишь въ самой ничтожной степени и показываемая термометромъ температура должна ничтожно мало отличаться отъ дѣйствительной температуры насыщеннаго пара притекающаго раствора.

Предпринятая въ настоящее время разработка опытовъ измѣренія упругости пара растворовъ по этой схемѣ покажетъ, въ какой мѣрѣ эти ожиданія оправдаются.



ОГЛАВЛЕНІЕ.

	СТР.
ГЛАВА ПЕРВАЯ. Выводъ соотношенія между парціальной плотностію растворителя въ растворѣ и упруностію его пара приложеніемъ закона дѣйствующихъ массъ къ равновѣсію между растворомъ и его паромъ	1
Водные растворы	12
Растворы въ органическихъ растворителяхъ	28
ГЛАВА ВТОРАЯ. Соотношенія между парціальной плотностію растворителя въ растворѣ и другими величинами	42
Парціальная плотность и температура	42
Парціальная плотность и осмотическое давленіе	51
Парціальная плотность и концентрація	77
Вычисленіе молекулярнаго вѣса растворенныхъ тѣлъ по плотности раствора	98
Молекулярный вѣсъ іода въ растворахъ іода въ органическихъ растворителяхъ	108
ГЛАВА ТРЕТЬЯ. Опыты опредѣленія уд. вѣса растворовъ	113
Жидкости, смѣшивающіяся другъ съ другомъ во всѣхъ отношеніяхъ .	132
Растворы іода въ органическихъ растворителяхъ	141
Отдѣльные опредѣленія	147
ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ. Опыты измѣренія упруности пара растворовъ . . .	149
Измѣреніе упруности пара водныхъ растворовъ тростниковаго сахара	150
Измѣреніе упруности пара растворовъ въ органическихъ растворителяхъ	178
О температурѣ пара кипящей жидкости	238
