

РАЗСУЖДЕНІЕ

# О СОЕДИНЕНІИ СПИРТА СЪ ВОДОЮ,

ПРЕДСТАВЛЕННОЕ ВЪ ФИЗИКОМАТЕМАТИЧЕСКІИ ФАКУЛЬТЕТЪ

И. С.-ПЕТЕРБУРГСКАГО УНИВЕРСИТЕТА

*Д. Менделѣевымъ,*

для полученія степени доктора химіи.



САНКТПЕТЕРБУРГЪ.

Типографія Товарищества «Общественная Польза».

1865.

Одобрено къ печати физико-математическимъ факультетомъ Императорскаго С.-Петербургскаго Университета. 1-го декабря 1864 года.

Исправляющій должность декана *А. Савичъ*.

Неопредѣленные химическія соединенія изучены весьма мало, сравнительно съ тѣмъ важнымъ значеніемъ, какое они имѣютъ въ ряду сложныхъ тѣлъ. Сходство первыхъ съ опредѣленными химическими соединеніями несомнѣнно изъ перемѣны въ свойствахъ, происходящей при образованіи тѣхъ и другихъ, даже въ парообразномъ состояніи. Многіе точные законы уже извѣстны относительно такъ называемыхъ опредѣленныхъ соединеній и есть поводы думать, что основной законъ паевъ, проявляющійся не только въ моментъ образованія новыхъ опредѣленныхъ соединеній, но имѣющій свое значеніе и для состоянія химическаго равновѣсія, что этотъ законъ принимаетъ участіе и въ образованіи даже такихъ характерныхъ неопредѣленныхъ соединеній, какъ растворы. Однимъ изъ главныхъ поводовъ къ тому служитъ давно высказанное мнѣніе, что при образованіи растворовъ наибольшее измѣненіе въ свойствахъ происходитъ при пайномъ отношеніи между количествами веществъ, составляющихъ растворъ. Изслѣдованія преимущественно относились къ измѣненію объемовъ, происходящему при образованіи растворовъ. Юрь, Рудбергъ и Коппъ, особенно содѣйствовали утвержденію этого мнѣнія въ наукѣ. Еслибъ это мнѣніе, о совпаденіи наибольшаго сжатія съ пайнымъ отношеніемъ, было доказано, то это совпаденіе могло бы послужить основаніемъ для изученія законовъ образованія неопредѣленныхъ химическихъ соединеній. Между тѣмъ справедливость этого мнѣнія нельзя считать строго доказанною, потому что ни одно изъ изслѣдованій этого рода не выдерживаетъ критики или по неполнотѣ данныхъ, или по отсутствію указаній на методы наблюденія, или по малой степени точности наблюденій. Есть даже такія изслѣдованія, какъ Биннъ надъ растворомъ воды и сѣрной кислоты, которыя прямо отвергаютъ справедливость мнѣнія о совпаденіи наибольшаго сжатія съ пайнымъ отношеніемъ. Первая цѣль предлагаемой работы есть собраніе фактовъ, которые могли бы служить для положительнаго или отрицательнаго отвѣта на разсматриваемый вопросъ. Для этой цѣли выбранъ былъ на первый разъ растворъ — воды и спирта.

Въ первой главѣ разсмотрѣны и оцѣнены результаты предшествующихъ изслѣдованій объ этомъ предметѣ.

Во второй главѣ описаны методы, употребленные для опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ разныхъ растворовъ, потому что опредѣленіе величины сжатія производится посредствомъ опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ.

Въ третьей главѣ изложено описаніе приемовъ полученія и результатовъ изслѣдованія надъ удѣльнымъ вѣсомъ безводнаго спирта.

Въ четвертой главѣ приведены результаты изслѣдованія надъ растворами воды и спирта приблизительно такого состава, которому соответствуетъ наибольшее сжатіе.

Этимъ собственно и кончается запасъ тѣхъ свѣдѣній, которые были необходимы для рѣшенія вопроса о наибольшемъ сжатіи, происходящемъ при раствореніи спирта и воды другъ въ другъ. Достиженіе результатовъ двухъ послѣднихъ главъ стоило мнѣ долгаго труда; но я рѣшился продолжить изслѣдованія и для растворовъ, содержащихъ мало воды, потому что свѣдѣнія о всѣхъ такихъ растворахъ казались мнѣ мало надежными, работа же съ ними не представляла никакихъ новыхъ затрудненій. Пятая глава содержитъ результаты изслѣдованій, предпринятыхъ съ этою цѣлію.

Изслѣдованіе надъ растворами около наибольшаго сжатія, я производилъ при температурахъ отъ  $-15^{\circ}$  до  $+50^{\circ}$ ; но когда сталъ приводить въ порядокъ и списывать результаты, то замѣтилъ, что для

температуръ ниже  $0^{\circ}$  и выше  $30^{\circ}$  результаты имѣютъ значительную погрѣшность, которая не свойственна наблюдениямъ для температуръ отъ  $0^{\circ}$  до  $30^{\circ}$ . Эта значительная погрѣшность происходитъ конечно отъ непостоянства ваннъ при низкихъ температурахъ, а при высокихъ отъ незначительности величины сжатія. Замѣченныя мною погрѣшности заставили оставить въ сторонѣ результаты отъ  $-15^{\circ}$  до  $0^{\circ}$  и отъ  $30^{\circ}$  до  $50^{\circ}$ , хотя эти результаты и не противорѣчили выводу, сдѣланному для температуръ отъ  ~~$-35^{\circ}$~~  до  $0^{\circ}$ . При этомъ я руководствовался тѣмъ соображеніемъ, что только тѣ результаты и могутъ говорить въ пользу или противу отыскиваемого совпаденія, которыхъ погрѣшность доведена до столь малой величины, которая была только возможна при средствахъ наблюденія, бывшихъ въ моемъ распоряженіи. Если позволять обстоятельства, я постараюсь достигнуть уменьшенія погрѣшности для низкихъ и высокихъ температуръ, если не для растворовъ воды и спирта, то для другихъ, къ изслѣдованію которыхъ уже многое приготовлено.

Въ предлагаемомъ теперь изслѣдованіи я стараюсь избѣжать всякихъ теоретическихъ соображеній о природѣ растворовъ, по недостатку возможно точныхъ данныхъ, предѣлъ погрѣшности которыхъ былъ бы извѣстенъ. Считаю, впрочемъ, не лишнимъ замѣтить, что разсмотрѣніе совокупности нѣкѣхъ извѣстныхъ фактовъ, относящихся къ неопредѣленнымъ химическимъ соединеніямъ, приводитъ меня къ убѣжденію о томъ, что опредѣленныя химическія соединенія составляютъ только частный случай неопредѣленныхъ химическихъ соединеній, что болѣе полное изученіе послѣднихъ отразится въ теоретическихъ воззрѣніяхъ на всю совокупность химическихъ свѣдѣній. Собраніе матеріаловъ, нужныхъ для рѣшенія вопроса о неопредѣленныхъ соединеніяхъ, составляетъ задачу моихъ работъ, которыхъ первый примѣръ и предлагаю въ этомъ сочиненіи.

Оставляя пока въ сторонѣ теоретическую часть, я обратилъ въ настоящее время главное вниманіе на усовершенствованіе способовъ изслѣдованія и на оцѣнку данныхъ опыта. Это составляетъ одну изъ цѣлей, которая имѣлась въ виду при составленіи отчета о моемъ трудѣ. Если мои замѣчанія, сдѣланныя въ этомъ отношеніи, внушатъ кому нибудь мысли о приѣмахъ болѣе точныхъ, чѣмъ тѣ, которые употреблены мною, то мой трудъ изложенія всѣхъ деталей произведенныхъ опытовъ, будетъ уже вполне вознагражденъ. Такое изложеніе кромѣ того необходимо было и потому, что мои приемы во многихъ отношеніяхъ отличались отъ приемовъ моихъ предшественниковъ. Привести всѣ численныя данныя моихъ наблюденій, какъ я сперва предполагалъ, стало невозможнымъ, послѣ того какъ число наблюденій достигло той цифры, какой, признаться, я не ожидалъ приступая къ работѣ. Это изложеніе потребовало бы много лишнихъ печатныхъ листовъ, не давши ничего новаго.

## Г Л А В А П Е Р В А Я.

О СЖАТИИ, ПРОИСХОДЯЩЕМЪ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ РАСТВОРОВЪ, И ОБЪ ОЦѢНКѢ ДАННЫХЪ ДЛЯ НЕГО.

Прямые опредѣленія (по сличенію объемовъ до и послѣ смѣшенія) величины сжатія, происходящаго при смѣшеніи взаимно растворяющихся жидкостей, не представляютъ точности, какъ потому что измѣреніе объемовъ сопряжено съ значительными погрѣшностями, сравнительно съ опредѣленіемъ вѣса, такъ особенно потому, что объемы значительно измѣняются отъ малаго измѣненія температуръ. Потому-то, съ тѣхъ поръ какъ на вопросъ о сжатіи обращено было вниманіе, сжатіе опредѣлялось всегда почти косвеннымъ путемъ, чрезъ вычисленіе, изъ наблюдаемыхъ отношеній между удѣльнымъ вѣсомъ и процентнымъ содержаніемъ составныхъ частей.

Если назовемъ:

$D$  — удѣльный вѣсъ одной изъ смѣшивающихся жидкостей, при температурѣ  $t^{\circ}$ .

$d$  — удѣльный вѣсъ другой жидкости, при  $t^{\circ}$ .

$S$  — уд. вѣсъ ихъ смѣси (при той же температурѣ), содержащей

$P$  — частей по вѣсу первой жидкости и

$p$  — частей по вѣсу второй жидкости (<sup>1</sup>).

Тогда величина сжатія опредѣляется слѣдующимъ образомъ:

Объемъ первой жидкости до смѣшенія былъ  $\frac{P}{D}$ , второй  $\frac{p}{d}$ , т. е. объемъ до смѣшенія  $= \frac{P}{D} + \frac{p}{d}$ .

Вѣсъ жидкости происходящей послѣ смѣшенія  $= P + p$ , слѣдовательно объемъ ея послѣ смѣшенія

$$= \frac{P + p}{S}.$$

Сжатіе происшедшее во время смѣшенія, очевидно, равно:

$$\frac{P}{D} + \frac{p}{d} - \frac{P + p}{S}.$$

Для удобства сравненія, величины сжатія относятъ или къ 100 объемамъ происходящей жидкости, или къ 100 объемамъ жидкости до смѣшенія. Назовемъ сжатіе перваго рода  $C$ , а втораго  $K$ ; изъ выше опредѣленнаго сжатія слѣдуетъ:

$$C: \frac{P}{D} + \frac{p}{d} - \frac{P + p}{S} = 100: \frac{P + p}{S};$$

откуда

$$C = 100 \frac{P S d + p S D - d D (P + p)}{(P + p) d D}.$$

Точно также

$$K: \frac{P}{D} + \frac{p}{d} - \frac{P + p}{S} = 100: \frac{P}{D} + \frac{p}{d};$$

откуда:

$$K = 100 \frac{P d S + p D S - d D (P + p)}{P d S + p D S}.$$

(<sup>1</sup>) Предполагая, конечно, что  $P$  и  $p$  суть абсолютные вѣса, а не вѣса въ воздухъ и замѣчая, что  $D$ ,  $d$  и  $S$  суть удѣльные вѣса при  $t^{\circ}$ , отнесенные къ водѣ при наибольшей плотности или при одной какой либо температурѣ.

Обыкновенно вѣсовое отношеніе составныхъ частей выражается процентами (т. е.  $P = 100 - p$ ) одной изъ составныхъ частей, а потому выраженія для  $C$  и  $K$  при этомъ будутъ слѣдующія:

$$C = pS \left( \frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right) + S \frac{100}{D} - 100. \quad \dots \quad \text{I.}$$

$$K = 100 \frac{100 d S - p d S + p D S - 100 d D}{100 d S - p d S + p D S} = 100 - \frac{10000}{pS \left( \frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right) + S \frac{100}{D}} = 100 - \frac{10000}{100 + C}. \quad \dots \quad \text{II.}$$

Для нашей цѣли, то есть для отысканія отношенія, при которомъ происходитъ наибольшее сжатіе, совершенно одинаково разсматривать ли  $C$  или  $K$ , потому что въ томъ и другомъ случаѣ наибольшему сжатію соответствуетъ одно и то же значеніе переменной ( $p$ ), что видно и изъ формулъ I и II. Дѣйствительно, принимая  $p$  за переменную, и считая  $S$  какъ функцію  $p$ , получимъ:

$$C = p F(p) \left( \frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right) + \frac{100}{D} F(p) - 100$$

$$C' = \left( \frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right) [F(p) + p F'(p)] + \frac{100}{D} F'(p).$$

Полагая  $C' = 0$  получимъ значеніе  $p$ , при которомъ произойдетъ наибольшее сжатіе перваго рода. Для наибольшаго сжатія втораго рода, значеніе производной будетъ слѣдующее:

$$K' = \frac{10000 C'}{(100 + C)^2}.$$

Полагая  $K' = 0$ , получимъ выраженіе для опредѣленія  $p$ , при которомъ произойдетъ наибольшее сжатіе втораго рода. Это уравненіе будетъ:

$$0 = \frac{10000 C'}{(100 + C)^2} \text{ или } C' = 0.$$

Слѣдовательно, одно и то же значеніе переменной ( $p$ ) удовлетворяетъ наибольшему значенію сжатія, какъ ( $C$ ) отнесеннаго къ 100 об. происходящей смѣси, такъ и ( $K$ ) отнесеннаго къ 100 объемамъ взятыхъ веществъ (<sup>1</sup>). Вслѣдствіе этого во всемъ дальнѣйшемъ изложеніи мы будемъ подразумѣвать подъ словомъ сжатіе одно только его значеніе, а именно: принимаемъ первое, т. е. сжатіемъ мы называемъ то число объемовъ, которымъ сумма объемовъ взятыхъ веществъ превышаетъ 100 объемовъ происходящихъ послѣ взаимнаго растворенія веществъ. Напримѣръ сжатіе при 50% вѣса спирта при 15° Ц., = 3,76; это означаетъ, что для полученія 50%-го спирта въ количествѣ 100 объемовъ, должно взять одинаковыя по вѣсу количества безводнаго спирта и воды, а именно такія, чтобы сумма взятыхъ объемовъ была = 103,76 объемамъ.

И такъ сжатія можно вычислить, если даны отношенія между измѣненіемъ процентнаго содержанія которой либо составной части и измѣненіемъ удѣльнаго вѣса смѣси, и если кромѣ того будутъ извѣстны удѣльные вѣса смѣшивающихся жидкостей.

Для полученія какого либо опредѣленнаго вывода, необходимо знать наибольшую погрѣшность, входящую въ величину сжатія, опредѣляемую изъ уравненія I. Такъ, напримѣръ, опредѣляя точку, при которой происходитъ наибольшее сжатіе и желая изслѣдовать совпаденіе ея съ пайнымъ отношеніемъ въ количествахъ составныхъ веществъ, мы должны найдти, по способу наименьшихъ квадратовъ, функцію, выражающую вѣроятнѣйшую зависимость сжатія отъ измѣненія ( $p$ ) состава, а потомъ должны опредѣлить тотъ процентный составъ, при которомъ *впрямь* всего происходитъ наибольшее сжатіе. Зная же наибольшую погрѣшность въ опредѣленіи величинъ сжатія, мы опредѣлимъ предѣлы, между которыми *непрѣменно* находится то отношеніе, при коемъ происходитъ наибольшее сжатіе. Чтобы опредѣлить наибольшую по-

(<sup>1</sup>) Если дѣло идетъ о другихъ опредѣленныхъ точкахъ въ величинахъ сжатій или объ самой величинѣ сжатія, то необходимо брать уже одно опредѣленное значеніе сжатія. Такъ, напримѣръ, не при однихъ и тѣхъ же  $p$  происходитъ перегибъ въ кривой, выражающей сжатіе.

грѣшность, могущую заключаться въ сжатіи, нужно знать наибольшія погрѣшности, могущія заключаться въ величинахъ  $p$ ,  $S$ ,  $d$  и  $D$ , то есть наибольшую погрѣшность въ опредѣленіи процентнаго состава и удѣльных вѣсовъ.

Назовемъ  $a(C)$ ,  $a(p)$ ,  $a(S)$ ,  $a(d)$  и  $a(D)$  наибольшія погрѣшности, могущія заключаться въ соответствующихъ величинахъ, требуется опредѣлить  $a(C)$  посредствомъ остальныхъ величинъ въ каждомъ данномъ случаѣ.

Изъ уравненія I ясно, что

$$C + a(C) = (S + a(S)) (p + a(p)) \left[ \frac{1}{d - a(d)} - \frac{1}{D + a(D)} \right] + (S + a(S)) \frac{100}{D + a(D)} - 100. \dots \text{III.}$$

Такъ какъ погрѣшности  $a(d)$  и  $a(D)$  гораздо меньше  $d$  и  $D$ , то разлагая въ строку и пренебрегая вторыми порядками, получимъ, что

$$\frac{1}{d - a(d)} - \frac{1}{D + a(D)} = \frac{1}{d} - \frac{1}{D} + \frac{a(d)}{d^2} + \frac{a(D)}{D^2}; \dots \text{IV.}$$

а также:

$$\frac{100}{D + a(D)} = \frac{100}{D} - \frac{100 a(D)}{D^2} \dots \text{V.}$$

Подставляя, I, IV и V въ III получимъ:

$$pS \left( \frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right) + S \frac{100}{D} - 100 + a(C) = (S + a(S)) (p + a(p)) \left[ \frac{1}{d} - \frac{1}{D} + \frac{a(d)}{d^2} + \frac{a(D)}{D^2} \right] + (S + a(S)) \left[ \frac{100}{D} - \frac{100 a(D)}{D^2} \right] - 100.$$

Раскрывая скобки, пренебрегая членами заключающими вторые порядки погрѣшностей и дѣлая сокращенія, получимъ:

$$a(C) = a(S) \left[ p \left( \frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right) + \frac{100}{D} \right] + a(d) \frac{S p}{d^2} + a(D) \frac{S}{D^2} (p - 100) + a(p) S \left( \frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right). \text{VI.}$$

Если одна изъ составныхъ частей есть вода, и  $p$  выражаетъ процентъ вещества смѣшаннаго съ водою, то  $D$  можно принять равнымъ единицѣ и погрѣшность въ  $D$ , то есть  $a(D)$ , можно положить = 0<sup>1)</sup>, тогда

$$a(C) = a(S) \left[ p \left( \frac{1}{d} - 1 \right) + 100 \right] + a(d) \frac{S p}{d^2} + a(p) S \left( \frac{1}{d} - 1 \right), \dots \text{VII.}$$

что и даетъ возможность опредѣлить для каждаго даннаго случая наибольшую погрѣшность сжатія, если извѣстны погрѣшности въ опредѣленіи удѣльных вѣсовъ и процентнаго содержанія.

Для опредѣленія наибольшей погрѣшности въ процентномъ составѣ, можно руководствоваться отчасти слѣдующимъ соображеніемъ. Процентъ вещества по вѣсу опредѣляется по-крайней-мѣрѣ изъ 3-хъ взвѣшиваній: 1) пустаго сосуда, 2) сосуда съ одною изъ жидкостей и 3) сосуда съ обѣими жидкостями. Если назовемъ чрезъ  $P$ ,  $P_1$  и  $P_2$  эти три вѣса, то процентъ

$$P = \frac{P_1 - P}{P_2 - P} 100.$$

Если ошибка взвѣшиванія =  $a(P)$ , то:

$$P + a(p) = \frac{P_1 + a(P) - (P - a(P))}{P_2 - a(P) - (P - a(P))} 100;$$

откуда опредѣляемъ:

$$a(p) = a(P) \cdot \frac{200}{P_2 - P} \dots \text{VIII.}$$

<sup>1)</sup> Это было бы вполне справедливо, если бы опредѣлялось сжатіе при температурѣ наибольшей плотности воды, или вообще при той температурѣ, при которой удѣльный вѣсъ воды принять за 1.

Необходимо замѣтить, что  $a(p)$  будетъ больше этой величины, если вмѣсто  $a(P)$  поставимъ чувствительность вѣсовъ, потому что испареніе и притягиваніе влажности измѣняютъ весьма значительно вѣрность взвѣшиванія.

Впрочемъ весь послѣдній членъ VII такъ незначителенъ, что не сдѣлавши большой ошибки, можно принять выраженіе VIII, какъ вѣрное. Во всякомъ случаѣ при этомъ мы сужимъ, а не расширимъ предѣлъ погрѣшности въ сжатіи. Малость четвертаго члена зависитъ отъ незначительности множителя при  $a(p)$ , который меньше единицы. Въ обыкновенныхъ опредѣленіяхъ, когда  $P_2 - P$  (то есть количество взвѣшиваемой смѣси) измѣняется отъ 60 до 150 граммовъ и когда вѣсы ясно показываютъ миллиграммы (т. е.  $a(P) = 0,001$ ), величина  $a(p)$  будетъ не болѣе 0,005; слѣдовательно послѣдній членъ въ VII будетъ еще меньше этой величины.

Гораздо значительнѣе погрѣшность, зависящая отъ точности въ опредѣленіи удѣльнаго вѣса. Для опредѣленія погрѣшности этого рода замѣтимъ, что удѣльный вѣсъ

$$S = \frac{P}{V};$$

то есть вѣсу дѣленному на объемъ. Вѣсъ жидкости опредѣляется по-крайней-мѣрѣ двумя взвѣшиваніями,  $P = P_2 - P_1$ , объемъ опредѣляется по-крайней-мѣрѣ двумя измѣреніями объема — одинъ разъ съ водою, другой разъ съ жидкостію и по-крайней-мѣрѣ двумя взвѣшиваніями — пустаго сосуда и съ водою  $V = P_3 - P_1$ . При опредѣленіи удѣльнаго вѣса мы дѣлаемъ еще погрѣшность вслѣдствіе не вѣрности въ опредѣленіи температуры жидкости. На основаніи этого можно опредѣлить погрѣшность удѣльнаго вѣса.

Назовемъ:

- $a(P)$  погрѣшность взвѣшиванія,
- $a(V)$  » въ отчитываніи объемовъ,
- $a(t)$  » въ опредѣленіи температуръ,
- $K$  измѣненіе удѣльнаго вѣса на  $1^\circ$  Цельзія,

$$S + a(S) = \frac{P_2 + a(P) - (P_1 - a(P))}{P_3 - a(P) - (P_1 - a(P)) - 2a(V)} + K a(t).$$

Разлагая въ строку и сокращая, получимъ:

$$a(S) = \frac{2}{V} [Sa(V) + a(P)] + Ka(t) \quad \dots \dots \dots IX.$$

При обыкновенныхъ опредѣленіяхъ, когда объемъ тѣла, погружаемаго въ жидкость, или объемъ сосуда около 20 куб. сантиметровъ, удѣльный вѣсъ около 1-цы, погрѣшность во взвѣшиваніи 0,001, погрѣшность въ отчитываніи объема 0,001; погрѣшность термометра 0,1 и когда  $K$  около 0,0009 (напр. для спирта 0,00084), погрѣшность могущую заключаться въ удѣльномъ вѣсѣ, должно принимать около 0,0003.

Вставляя въ уравненіе VII выраженія VIII и IX, получимъ, принимая даже, что  $d$  и  $S = 1$  (при всякомъ другомъ значеніи  $d$  и  $S$  получится болѣе большой результатъ) и что погрѣшности  $a(S)$  и  $a(d)$  также равны:

$$a(C) = (100 + p) a(S);$$

или

$$a(C) = \frac{200 + 2p}{V} [a(V) + a(P)] + (100 + p) Ka(t).$$

Изъ этого очевидно, что главное вниманіе при изслѣдованіи сжатія должно быть обращено на точность въ опредѣленіи удѣльныхъ вѣсовъ.

Вышеописанный способъ опредѣленія наибольшей погрѣшности въ сжатіи даетъ, при разсмотрѣніи изслѣдованій не достаточно полно описанныхъ, величину меньшую истиннаго maximum погрѣшности; потому что этотъ способъ предполагаетъ только неизбежныя ошибки, опредѣляемые свойствомъ самыхъ способовъ изслѣдованія. Въ практикѣ же часто входятъ и другія ошибки, а потому, не принимая ихъ во вниманіе, мы имѣемъ выраженіе, дающее для погрѣшностей болѣе узкій предѣлъ, чѣмъ въ дѣйствительности.

Если съ этими предварительными свѣдѣніями и замѣчаніями мы приступимъ къ опредѣленію процентнаго состава, соответствующаго наибольшему сжатію, то придемъ къ заключенію о томъ, что вмѣющийся до сихъ поръ запасъ свѣдѣній недостаточенъ для точнаго рѣшенія вопроса о томъ, совпадаетъ ли тахішим сжатія съ пайвымъ отношеніемъ.

По весьма понятнымъ причинамъ, я не останавливаюсь надъ растворами твердыхъ тѣлъ въ жидкостяхъ, а прямо перехожу къ случаю болѣе доступному для полныхъ и точныхъ изслѣдованій, а именно къ случаю взаимнаго растворенія жидкостей другъ въ другѣ.

Изъ разныхъ смѣшеній жидкостей наиболѣе изслѣдованы смѣси воды съ сѣрною кислотою и со спиртомъ. Разсмотримъ же вкратцѣ первыя изъ нихъ и болѣе подробно изслѣдованія относящіяся до спирта.

Изслѣдованія Юра <sup>1)</sup>, Паркса <sup>2)</sup>, Делезена <sup>3)</sup>, Бинн <sup>4)</sup> и Кремерса <sup>5)</sup> должно считать лучшими изъ числа многихъ изслѣдованій надъ удѣльнымъ вѣсомъ водяныхъ растворовъ сѣрной кислоты. Между остальными изслѣдованіями болѣе извѣстны опыты Вокелена, Дарсе, Дальтона и Рихтера. Большинство этихъ изслѣдованій было произведено съ практическою и теоретическою цѣлями; но всѣ они не отличаются полнотою и не снабжены подробнымъ описаніемъ приѣмовъ изслѣдованія, такъ что сдѣлать точный выводъ объ ихъ степени точности невозможно. Въ результатахъ даже лучшіе изслѣдователи значительно несогласны.

Юръ въ 1821 г. вывелъ изъ своихъ опредѣленій заключеніе, что наибольшее сжатіе соответствуетъ такому отношенію, когда въ водѣ и въ безводной сѣрной кислотѣ заключается одинаковое число паевъ кислорода, то есть, когда растворъ можетъ быть выраженъ формулою  $S H^2 O^4 + 2 H^2 O$ . Эта формула соответствуетъ содержанію во 100 ч. раствора 73,136 ч. сѣрной кислоты. Тотъ же результатъ вывелъ Коппъ <sup>6)</sup> изъ изслѣдованій Делезена и Юра, и Лангбергъ <sup>7)</sup> изъ изслѣдованій Юра и Паркса. Бинн изъ своихъ опытовъ выводитъ заключеніе, что наибольшее сжатіе не соответствуетъ простому пайному отношенію, вслѣдствіе чего многіе и не признаютъ совпаденія наибольшаго сжатія съ пайнымъ отношеніемъ. Но посмотримъ ближе на дѣло.

Бинн приводитъ свои опредѣленія удѣльнаго вѣса съ тремя десятичными, изъ чего мы имѣемъ полное право допустить въ его наблюденіяхъ наибольшую погрѣшность  $= 0.0009$ , опредѣленія процентнаго состава приведены Бинн только съ одною десятичною (напр. 71,3; 71,7 и т. д.), почему съ полнымъ правомъ можно принять наибольшую погрѣшность  $a(p) = 0,09$ . Удѣльный вѣсъ 75%-й сѣрной кислоты  $= 1,688$  самой сѣрной кислоты  $= 1,857$  (по Бинн), а потому по формулѣ VII <sup>8)</sup> наибольшая погрѣшность въ сжатіи, опредѣляемому по даннымъ Бинн, есть:

$$a(C) = 0,0009 \left[ 134,6 + 36,7 \right] - 0,09 \cdot 0,78 = 0,22.$$

Если примемъ даже, что ошибка въ сжатіи  $= 0,1$ , то и тогда на всемъ пространствѣ отъ 70 до 80% ~~вѣся~~ будетъ рѣшить, гдѣ находится наибольшее сжатіе; потому что въ этомъ промежуткѣ, по даннымъ Бинн, сжатіе измѣняется отъ 10,38 до 10,20 и это измѣненіе весьма неправильно, изъ того ясно видно, что въ наблюденіяхъ есть значительная погрѣшность:

<sup>1)</sup> *Ure*. Извлеченіе изъ его изслѣдованій, помѣщавшихся въ *Annals of Philosophy* и въ *Journal of science*, находится въ *Dictionary of Chemistry* 1821 и въ *Schweigger's Jahrbuch der Chemie und Physik* 1822. Т. XXXV, p. 440.

<sup>2)</sup> *Parkes* Chemical Essays Vol. I, p. 504.

<sup>3)</sup> *Delezenne*. Его изслѣдованія помѣщены въ *Recueil des trav. de la soc. des sciences, de l'Agricult. et des Arts de Lille* 1823, 1824, p. 1. Отчетъ объ нихъ помѣщенъ въ *Bulletin des sciences de Ferrussac*, 1827.

<sup>4)</sup> *Bineau*. *Annales de chimie et de physique* 1848 (3) Т. XXIV, p. 340.

<sup>5)</sup> *Kremer*. *Poggendorff's Annalen* Т. 114 стр. 41 и Т. 120 стр. 493.

<sup>6)</sup> *Копп*. *Physikalisch-chemische Beiträge* I, 1841, p. 92.

<sup>7)</sup> *Лангберг*. *Nyt Magazin for Naturvidenstaberne*. Bind 319. Извлеченіе въ *Forschrutte der Physik im Jahre* 1849, p. 224.

<sup>8)</sup> Въ этой формулѣ множитель  $\frac{1}{d} - 1$  выходитъ отрицательнымъ, — онъ долженъ быть положительнымъ, какъ видно изъ вывода формулы, а потому вмѣсто него должно поставить  $1 - \frac{1}{d}$ .

Процентъ сѣр. кислоты.	Сжатіе при 0°, вычисленное по даннымъ Бинно.
70 .....	10,21
71,3 .....	10,21
71,7 .....	10,24
72,9 .....	10,20
73,1 .....	10,37
73,3 .....	10,31
74,2 .....	10,28
74,7 .....	10,38
75,5 .....	10,32
78,4 .....	10,31
80 .....	10,27

Такъ какъ максимумъ оказывается лежащимъ въ пространствѣ отъ 70 до 80%, то опыты Бинно ни коимъ образомъ не могутъ служить противу допущенія совпаденія наибольшаго сжатія съ простымъ пайнымъ составомъ, потому что составъ  $\text{SH}^2\text{O}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$  въ этомъ промежуткѣ. Объ изслѣдованіяхъ Бинно должно только замѣтить, что опредѣленіе сжатія по нимъ сопряжено съ большими погрѣшностями.

Сличая данныя разныхъ наблюдателей, замѣчаемъ разности доходящія для самой сѣрной кислоты до 0,009, а для смѣсей ея (отъ 70 до 83%) съ водою до 0,013, что и дѣлаетъ невозможнымъ болѣе или менѣе точное рѣшеніе вопроса о составѣ смѣси, которой соответствуетъ наибольшее сжатіе. Если допустить столь большія различія въ удѣльныхъ вѣсахъ, то погрѣшность въ сжатіи окажется еще большею, чѣмъ у Бинно.

Нѣтъ сомнѣнія, что нѣкоторыя изъ данныхъ заслуживаютъ большаго довѣрія, сравнительно съ другими; но выборъ при недостаткѣ полныхъ данныхъ о способахъ наблюденій и безъ новыхъ, хотя немногихъ наблюденій, не можетъ быть сдѣланъ съ надлежащею строгостію.

При томъ все почти (исключая Кремерса) наблюденія надъ сѣрной кислотою сдѣланы только для одной или двухъ температуръ, а вопросъ о максимумѣ сжатія тогда только можно считать вполне рѣшеннымъ въ пользу химизма растворовъ, когда окажется, что максимумъ не мѣняетъ своего положенія съ переменною температурой. Правда, что изъ имѣющихся наблюденій, въ особенности при помощи новыхъ данныхъ Кремерса, вопросъ о наибольшемъ сжатіи для сѣрной кислоты можно было бы рѣшить съ довольно большою вѣроятностію, но это потребовало бы столь большой работы вычисленія и результатъ былъ бы еще столь сомнителенъ, что гораздо лучше уже произвести новый рядъ наблюденій съ надлежащею точностію, что я и намѣренъ сдѣлать современемъ.

Болѣе утѣшительные результаты даетъ сравненіе извѣстнѣйшихъ наблюденій надъ удѣльнымъ вѣсомъ смѣсей спирта съ водою. Здѣсь еще больше затрудненій въ практическомъ исполненіи такихъ опредѣленій, чѣмъ при сѣрной кислотѣ, потому что для этихъ смѣсей нѣтъ возможности опредѣлять количество спирта химическимъ путемъ. Элементарный органическій анализъ даетъ результаты, заключающіе погрѣшность доходящую до 0,4% въ углеродѣ, что соответствуетъ при 46% спирта погрѣшности въ  $\rho$  равной 0,75%. Поэтому при изслѣдованіи спирта становится необходимымъ каждый разъ или имѣть безводный спиртъ для смѣшенія, или знать процентъ безводнаго спирта въ томъ спиртѣ, который берется для смѣшенія. А потому при изслѣдованіи спиртовъ самый первый вопросъ есть вопросъ о безводномъ спиртѣ. Я разсматриваю его въ особой главѣ, а здѣсь замѣчу только, что имѣющіяся до сихъ поръ свѣдѣнія о немъ представляютъ въ удѣльномъ вѣсѣ часто столь значительныя разности (нар. по Дюма и Буле при 15°, 7928, по Пьерру 0,8027), что необходимо избрать изъ имѣющихся наблюденій наиболѣе вѣроятныя. Сравнивая болѣе вѣроятныя, то есть лучшія наблюденія, также замѣчаемъ разность доходящую до 0,0033, напр. по Дрикуотеру при 15° 0,7935, а по Коппу при 15° 0,7968.

Если перейдемъ къ смѣшеніямъ спирта съ водою, то находимъ прежде всего рядъ весьма полныхъ и тщательныхъ наблюденій Гильпина <sup>1)</sup>; но они были сдѣланы въ то время, когда не былъ еще извѣстенъ безводный спиртъ и потому для смѣшеній былъ взятъ такой спиртъ, какой въ то время можно было получить простою отгонкою изъ спиртовыхъ растворовъ, а именно спиртъ имѣющій при 60° Ф удѣльный вѣсъ 0,82514 (считая воду при 60° Ф. за 1). Въ таблицахъ данныхъ Гильпиномъ за исходный спиртъ, взятъ спиртъ имѣющій удѣльный вѣсъ 0,825. Гильпинъ смѣшивалъ 100 ч. по вѣсу этого спирта съ 5, 10, 15. . . . 95, 100 ч. по вѣсу воды; потомъ дѣлалъ смѣси изъ 100 ч. воды и 5, 10, 15. . . . 90, 95 ч. нормального спирта и такимъ образомъ получилъ 40 смѣсей. Для каждой изъ нихъ былъ опредѣленъ удѣльный вѣсъ при 30, 35, 40. . . . 90, 95 и 100° Фаренгейта. Всѣ удѣльные вѣса отнесены къ водѣ при 60° Ф. Привожу таблицу результатовъ Гильпина, потому что, сколько то мнѣ извѣстно, такая таблица не опубликована ни въ одномъ русскомъ изданіи, да и въ иностранныхъ, или въ извлеченіи, или съ многими ошибками, и сверхъ того потому, что выводы Гильпина служатъ основой всѣмъ почти, даже современнымъ, изслѣдованіямъ о смѣсяхъ спирта съ водою. Должно замѣтить, что данныя прилагаемыхъ таблицъ исправлены на расширение сосудовъ, на испареніе спирта, но не исправлены на потерю чрезъ взвѣшивание въ воздухѣ.

ТАБЛИЦА ПЕРВАЯ ГИЛЬПИНА.

Температура Фаренгейта.	На 100 частей по вѣсу спирта (82500 $\frac{60^\circ \text{Ф}}{60^\circ \text{Ф}}$ ) взято воды по вѣсу																				
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
30	83896	84995	85957	86825	87555	88282	88921	89511	90054	90558	91023	91449	91847	92217	92563	92889	93191	93474	93741	93991	94222
35	672	769	729	578	357	059	701	294	89839	345	90811	241	640	009	355	680	92986	274	541	790	025
40	445	539	507	361	134	87838	481	073	617	127	595	026	428	91799	151	476	783	072	341	592	93827
45	214	310	277	131	86905	613	255	88849	396	89909	380	90812	211	584	91937	264	570	92559	131	382	621
50	82977	076	042	85902	676	384	030	626	174	684	160	596	90997	370	723	051	358	647	92919	177	419
55	736	83834	84802	664	441	150	87796	393	88945	458	89933	367	768	144	502	91837	145	436	707	92963	208
60	500	599	568	430	208	86918	569	169	720	232	707	144	549	90927	287	622	91933	225	499	758	002
65	262	362	334	193	85976	686	337	87938	490	006	479	89920	328	707	066	400	715	010	283	546	92794
70	023	124	092	84951	736	451	105	705	254	88773	252	695	104	484	90847	181	493	91793	069	333	580
75	81780	82878	83851	710	496	212	86864	466	018	538	018	464	89872	252	617	90952	270	569	91849	111	364
80	530	631	603	467	248	85966	622	228	87776	301	88781	225	639	021	385	723	046	340	622	91891	142
85	283	386	355	221	006	723	380	86984	541	067	551	88998	409	89793	157	496	90818	119	403	670	91923
90	039	142	111	83977	84762	483	139	743	302	87827	312	758	173	558	89925	270	590	90891	177	446	795
95	80788	81888	82860	724	511	232	85896	499	060	586	069	521	88937	322	688	037	358	662	90949	221	481
100	543	643	618	478	262	84984	646	254	86813	340	87824	271	691	082	453	89798	132	428	718	90992	252

<sup>1)</sup> Report on the best method of porportioning the excise upon spirituous Liquors. By Charles *Blagden* Read. 22 april 1790. (Philos. Transact.). *Gilpin's*. Tables for spirituous liquors. Philos. Transaction of the royal socof London. 1792 и 1794.

ТАБЛИЦА ВТОРАЯ ГИЛЬПИНА.

Температура Фаренгейта.	На 100 частей воды по вѣсу спирта $(82500 \frac{60^{\circ} \Phi}{60^{\circ} \Phi})$ по вѣсу.																			
	95	90	85	80	75	70	65	60	55	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5	0
30	94447	94675	94920	95173	95429	95681	95944	96209	96470	96719	97967	97200	97418	97635	97860	98108	98412	98804	99334	100074
35	249	484	734	94988	246	502	772	048	315	579	840	086	319	556	801	076	397	804	344	90
40	058	295	547	802	060	328	602	95879	159	434	706	96967	220	472	737	033	373	795	345	094
45	93860	096	348	605	94871	143	423	705	95993	280	563	840	110	384	666	97980	338	774	338	086
50	658	93897	149	414	683	94958	243	534	831	126	420	708	96995	284	589	920	293	745	316	068
55	452	696	93948	213	486	767	057	357	662	95966	272	575	877	181	500	847	239	702	284	038
60	247	493	749	018	296	579	94876	181	493	804	122	437	752	074	410	771	176	654	244	000
65	040	285	546	93822	099	388	689	000	318	635	95962	288	620	96959	309	688	106	594	194	99950
70	92828	076	317	616	93898	193	500	94813	139	469	802	143	484	836	203	596	028	527	134	894
75	613	92865	132	413	695	93989	301	623	94956	292	638	95987	344	708	086	495	97943	454	060	830
80	393	646	92917	201	488	785	102	431	768	111	467	826	192	568	96963	385	845	367	98991	759
85	179	432	700	92989	282	582	93902	236	579	94932	297	667	046	437	843	271	744	281	912	681
90	91962	220	491	779	075	381	703	042	389	748	123	502	95889	293	711	153	637	185	824	598
95	740	91998	272	562	92850	170	497	93839	196	563	94944	328	727	139	568	025	523	082	729	502
100	513	769	047	346	646	92957	293	638	93999	368	759	152	556	95983	424	96895	401	97969	625	402

Постараемся опредѣлить, по мѣрѣ возможности, степень точности наблюдений Гильпина и введемъ въ нихъ поправки, сообразныя съ тѣми, какія вводятся въ современныя опредѣленія.

Мы видѣли, что для опредѣленія погрѣшности въ удѣльномъ вѣсѣ, нужно знать (формула IX) объемъ сосуда, служившаго для опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ, чувствительность вѣсовъ, погрѣшность въ опредѣленіи объемовъ и погрѣшность въ опредѣленіи температуры. Для опредѣленій Гильпину служила стеклянка съ барометрическою трубкою, которая имѣла внутренній діаметръ 0,25 дюйма или 0,635 сантиметра. Вместимость стеклянки до черты, назначенной на трубкѣ, равнялась 2965 грамамъ воды въ 60° Ф. или 192,333 куб. сантиметровъ. Вѣсы Гильпина были сдѣланы Рамсденомъ и были чувствительны до  $\frac{1}{100}$  грама, т. е. около до 0,0006 грамма. Но нельзя думать, что точность взвѣшивания была столь велика, потому что чувствительность опредѣляется чаще всего при пустыхъ чашкахъ. Во всѣхъ данныхъ Гильпина приводятся только сотыя доли грама, а потому принимаемъ вышеуказанную чувствительность вѣсовъ. Погрѣшность въ опредѣленіи объемовъ должно считать не меньшею столба жидкости, помещавшейся въ трубочкѣ высотой въ 0,05 сантиметра, потому что отчитываніе производилось въ широкой трубкѣ, съ возможною поспѣшностію (чтобы жидкость не перемѣнила температуры, опредѣляемой предварительнымъ погруженіемъ термометра) и безъ помощи трубы. Такъ какъ трубка имѣла діаметръ 0,635 сантиметра, то столбъ высотой въ 0,05 сантиметра соответствуетъ объему 0,0158 куб. сантиметра. Должно полагать, что въ опредѣленіяхъ Гильпина находится значительная ошибка въ температурахъ. Термометръ Гильпина былъ правда провѣряемъ, но имѣлъ отъ 30 до 100° Ф., длину 6,82 дюйма, слѣдовательно на каждый градусъ Цельсія приходилось около 0,44 сантиметра длины, а потому въ прямомъ отчитываніи должно уже предполагать ошибку около 0°,1 Ц., что составитъ 0,44 миллиметра, величина, на которую при отчитываніи глазомъ въ обыкновенныхъ толстостѣнныхъ термометрахъ легко сдѣлать ошибку. Но кромѣ этой основной погрѣшности, должна быть въ данныхъ Гильпина другая погрѣшность, гораздо большаго значенія, обусловливаемая способомъ наблюденія. Способъ этотъ былъ слѣдующій: спиртъ доводился, въ особой стеклянкѣ, примѣрно, до той температуры, при которой дѣлались опредѣленія, вливался въ сосудъ для взвѣшивания, въ него вставлялся термометръ, жидкость взбалтывалась и доводилась до надлежащей температуры не въ ваннѣ съ этою именно температурою, а посредствомъ охлажденія или нагрѣванія. Когда термометръ указывалъ желаемую температуру, его вынимали, доливали жидкости выше черты и бумаж-

кою вынимали излишек прилитой жидкости. Такимъ образомъ между моментомъ опредѣленія температуры и моментомъ отчитыванія объема, проходило нѣкоторое время. При этомъ если температура была ниже обыкновенной, конечно, происходило нагрѣваніе, чему способствовало приближеніе и прикосновеніе наблюдателя. Такимъ образомъ наибольшую погрѣшность въ опредѣленіи температуръ, должно считать, по моему мнѣнію, ни какъ не менѣе 0,2°. Ц., въ чемъ убѣдился я, сдѣлавши предварительный опытъ при условіяхъ весьма близкихъ къ гильпинновскимъ.

По этимъ даннымъ опредѣлимъ наибольшую погрѣшность для удѣльнаго вѣса спиртовъ изслѣдованныхъ Гильпинномъ. При удѣльныхъ вѣсахъ 0,83, 0,9 и 0,95:

$$a(0,83) = \frac{0,0274}{192,3} + 0,2 \cdot 0,00085 = 0,00031.$$

$$a(0,9) = \frac{0,0296}{192,3} + 0,2 \cdot 0,00082 = 0,00031.$$

$$a(0,95) = \frac{0,0300}{192,3} + 0,2 \cdot 0,00066 = 0,00029.$$

Кромѣ этихъ погрѣшностей, въ опредѣленія Гильпина вкралась при низкихъ температурахъ значительная погрѣшность, судить о величинѣ которой нѣтъ возможности. Дѣло вотъ въ чемъ. Когда жидкость въ мѣрительной стеклянкѣ была доведена до желаемой температуры, то стеклянка закрывалась и взвѣшивалась. Очевидно, что вѣсъ въ воздухѣ тогда только будетъ представлять величину постоянную, когда вытѣсняемый воздухъ не мѣняется во время взвѣшивания своей плотности и когда взвѣшиваемый предметъ ничего не теряетъ и не приобретаетъ, по крайней мѣрѣ въ предѣлахъ чувствительности вѣсовъ. Если дѣлаются опредѣленія при низкихъ температурахъ, то предъ взвѣшиваньемъ предметъ доводится до комнатной температуры—иначе во время взвѣшивания воздухъ, вытѣсняемый сосудомъ, будетъ мѣнять свою плотность и на холодныя стѣнки сосуда будутъ садиться пары изъ воздуха. Но когда Гильпинъ производилъ свои опредѣленія при низкихъ температурахъ, онъ *долженъ* былъ взвѣшивать стеклянку холодную, что можно предполагать и изъ описанія приѣмовъ опредѣленія и что можно точно доказать изъ данныхъ мемуара. Стеклянка Гильпина имѣла объемъ около 192,3 куб. сант. и была снабжена трубкою діаметромъ въ 0,25 (а не въ  $\frac{1}{25}$  дюйма, какъ цитируютъ иногда по ошибкѣ — тогда нельзя было бы вставлять термометра) дюйма и высотой въ 1,5 дюйма или 3,81 сантиметра. На этой трубкѣ была черта, до которой и считался постоянный объемъ. Если предположимъ, что она была даже въ самомъ низу трубки, т. е. напр. на разстояніи 0,31 сантиметра отъ низу, то поверхъ черты остается 3,5 сантиметра. Изъ нихъ 0,3 сантиметра должно оставить на менискъ и свободное пространство поверхъ него. Остальные 3,2 сантиметра высоты соответствуютъ объему 1,011 куб. сантиметра. Если былъ влить до черты спиртъ удѣльнаго вѣса 0,839 при 30° Ф. то онъ занималъ объемъ около 192,3 куб. сантиметровъ. Для взвѣшивания его должно было нагрѣть по крайней мѣрѣ до 60° Ф. (15°,55 Ц.). При этомъ спиртъ расширится бы, а именно занялъ бы объемъ  $192,3 \frac{0,839}{0,825} = 195,56$ . Слѣдовательно, поверхъ черты должно было бы оставаться пространство болѣе 3,2 куб. сантиметра, чтобы можно было точно взвѣшивать спирты для опредѣленія ихъ плотности при низкихъ температурахъ, начиная съ 30° Ф. А какъ трубка гильпинновскаго прибора имѣла объемъ поверхъ черты только въ 1 куб. сантиметръ, то температура во время взвѣшивания и не должна была бы быть выше 40° Ф. т. е. ниже + 5° Ц. Взвѣшивание при столь низкой температурѣ сопряжено со случайностями и погрѣшностями, мѣру которыхъ трудно дать, а потому опредѣленія Гильпина при низкихъ температурахъ, должны заключать болѣе значительную погрѣшность, чѣмъ при другихъ температурахъ.

Эти выводы, которые можно было сдѣлать à priori, подтвердились впоследствии для меня сличеніемъ моихъ выводовъ съ гильпинновскими.

Кромѣ вышеуказанныхъ погрѣшностей, въ данныхъ Гильпина есть погрѣшность, которую легко исправить. Она состоитъ въ томъ, что удѣльные вѣса и опредѣленіе состава по вѣсу у Гильпина не исправлены на взвѣшиваніе въ воздухѣ. Такъ какъ такую же поправку намъ придется дѣлать и съ нѣкоторыми другими данными, то мы остановимся на этомъ предметѣ.

Если условія взвѣшиванія обыкновенны, то можно ввести весьма точную поправку въ удѣльные вѣса. Если назовемъ чрезъ  $P_1$  кажущійся вѣсъ стклянки со спиртомъ чрезъ  $P_2$  кажущійся вѣсъ стклянки съ водою и чрезъ  $P_3$  вѣсъ стклянки, то удѣльный вѣсъ, безъ поправки на взвѣшиваніе въ воздухѣ, равенъ

$$S_1 = \frac{P_1 - P_3}{P_2 - P_3} \dots \dots \dots X.$$

Истинный вѣсъ равенъ кажущемуся + вѣсъ воздуха вытѣсненнаго взвѣшиваемымъ предметомъ — (минусъ) вѣсъ воздуха вытѣсненнаго гириами, а потому удѣльный вѣсъ съ поправкою на взвѣшиваніе въ воздухѣ,

$$S = \frac{P_1 + e \left( \frac{P_1 - P_3}{S} + M - \frac{P_1}{N} \right) - P_3 - e \left( M - \frac{P_3}{N} \right)}{P_2 + e \left( \frac{P_2 - P_3}{1} + M - \frac{P_2}{N} \right) - P_3 - e \left( M - \frac{P_2}{N} \right)}, \dots \dots \dots XI,$$

гдѣ  $M$  означаетъ объемъ воздуха, вытѣсняемаго пустою стклянкою,  $N$  — удѣльный вѣсъ гири и  $e$  — вѣсъ одного кубическаго сантиметра воздуха. При этомъ само собою разумѣется, мы подразумѣваемъ вѣсъ вѣса выраженными граммами и вѣсъ объемы кубическими сантиметрами. Конечно, приведенное выраженіе не вполне точно, потому наиримѣръ, что величина  $e$  измѣняется въ разныхъ взвѣшиваніяхъ; но эту и другія поправки уже нельзя ввести, да они и оказываютъ уже очень малое вліяніе на результатъ.

Упрощаемъ выраженіе XI, пользуясь малостію членовъ, въ которые входитъ множителемъ  $e$ , а потому разлагаемъ въ строку и пренебрегаемъ членами, гдѣ  $e$  входитъ во второй и въ высшихъ степеняхъ. Такимъ образомъ послѣдовательно получимъ:

$$S = \frac{P_1 - P_3}{P_2 - P_3 + e \left( P_2 - P_3 - \frac{P_2 - P_3}{N} \right)} + e \frac{\frac{P_1 - P_3}{S} - \frac{P_1 - P_3}{N}}{P_2 - P_3},$$

$$S = \frac{P_1 - P_3}{P_2 - P_3} - e (P_1 - P_3) (P_2 - P_3) \frac{1 - \frac{1}{N}}{(P_2 - P_3)^2} + e (P_1 - P_3) \frac{\frac{1}{S} - \frac{1}{N}}{P_2 - P_3},$$

$$S = \frac{P_1 - P_3}{P_2 - P_3} + e \frac{P_1 - P_3}{P_2 - P_3} \left( \frac{1}{S_1} - 1 \right),$$

или подставляя X,

$$S = S_1 + e(1 - S_1) \dots \dots \dots XII.$$

Слѣдовательно, при измѣненіи вѣса одного кубическаго сантиметра воздуха, поправка на удѣльный вѣсъ измѣняется очень мало. Такъ, напр. при  $S_1 = 0,8$ , если  $e = 0,00129$  (при  $0^\circ$  и  $760^{mm}$  давленія, когда воздухъ сухъ), поправка будетъ  $= +0,00026$ , при  $e = 0,00114$  (при  $+25^\circ$  Ц.,  $738,9^{mm}$  давленія и при полномъ насыщеніи водянымъ паромъ) поправка  $= 0,00023$ . Мы взяли крайніе предѣлы и будемъ совершенно близки къ истинѣ, если примемъ вѣсъ одного кубическаго сантиметра воздуха  $= 0,0012$ , тогда:

При удѣльномъ вѣсѣ, опредѣленномъ безъ поправки на взвѣшиваніе въ воздухѣ и равномъ:	Поправка такого удѣльнаго вѣса должна состоять въ прибавленіи къ нему:
0,79 .....	+ 0,00025
0,80 .....	24
0,81 .....	23
0,82 .....	22
0,83 .....	20
0,84 .....	19
0,85 .....	18
0,86 .....	17
0,87 .....	16

0,88. ....	0,00014
0,89. ....	13
0,90. ....	12
0,91. ....	0,00011
0,92. ....	0,00010
0,93. ....	0,00008
0,94. ....	7
0,95. ....	6
0,96. ....	5
0,97. ....	4
0,98. ....	2
0,99. ....	1
1,00. ....	0,00000.

Такимъ образомъ поправка на взвѣшиваніе въ воздухѣ, хотя и имѣетъ совершенно определенное значеніе, но столь значительна при удѣльныхъ вѣсахъ меньшихъ (и большихъ) 1-цы, что ее не должно упустать изъ вида.

Напротивъ того, поправка взвѣшиваній для опредѣленія процентнаго содержанія спирта (р) на потерю въ воздухѣ, столь мала, что уже впадаетъ далеко въ предѣлъ ошибокъ наблюденій. Предполагая, что вѣсъ всей взвѣшиваемой жидкости былъ даже 500 граммовъ, и что ошибка взвѣшиванія была при этомъ не болѣе 0,02 (что нельзя недопустить, потому что приливаніе для полученія определенной смѣси производилось съ помощію пипетки, по каплямъ), получимъ ошибку въ процентѣ по VIII равную 0,008 процента. Опредѣлимъ теперь поправку въ процентѣ спирта зависящую отъ взвѣшиванія въ воздухѣ. Процентъ безъ поправки равенъ

$$p_1 = \frac{P_1 - P}{P_2 - P} 100 \text{ (стр. 7).}$$

Здѣсь  $P_1$  означаетъ вѣсъ стклянки со спиртомъ и  $P_2$  — вѣсъ стклянки со спиртомъ и водою, а  $P$  — вѣсъ стклянки.

Переводя наблюденные вѣса въ истинные, какъ мы дѣлали это при поправкѣ удѣльныхъ вѣсовъ, и дѣлая такія же упрощенія и сокращенія, получимъ, что истинный исправленный процентъ

$$p = p_1 + e p_1 \frac{P_2 - P_1}{P_2 - P} \left( \frac{1}{S} - 1 \right),$$

гдѣ  $S$  означаетъ удѣльный вѣсъ спирта, взятаго для смѣси. Вмѣсто этого выраженія можно написать:

$$p = p_1 + e p_1 \frac{100 - p_1}{100} \cdot \frac{1 - S}{S} \dots \dots \dots \text{XIII.}$$

Полагая  $e = 0,0012$  и  $S = 0,825$ , какъ у Гильпина, получимъ, что *наибольшая* поправка, т. е. при  $p_1 = 50$ , будетъ равна 0,0063 процента, а это не окажетъ ощутимаго вліянія на удѣльный вѣсъ, потому что произведетъ въ немъ перемѣну равную 0,000010; удѣльные же вѣса заключаютъ ошибку несравненно большую.

И такъ погрѣшность и поправка въ процентѣ, гораздо менѣ чѣмъ въ удѣльномъ вѣсѣ, а потому при дальнѣйшихъ выводахъ мы о первыхъ и не будемъ упоминать.

Чтобъ сдѣлать данныя Гильпина сравнимыми съ данными другихъ наблюдателей и чтобы пользоваться ими для опредѣленія сжатія, необходимо удѣльные вѣса отнести къ водѣ при наибольшей ея плотности т. е. при 4° Ц. (а не къ водѣ при 60° Ф. какъ у Гильпина) и составъ спиртовъ выразить въ процентахъ безводнаго спирта.

Первое сдѣлать очень легко; для производства же втораго нужны были новыя изслѣдованія.

Если извѣстно измѣненіе объема или удѣльнаго вѣса воды, принимая объемъ или уд. вѣсъ при наи-

большей плотности за 1, то легко сдѣлать первый переводъ. Дѣйствительно, уд. вѣсъ отнесенный къ водѣ при наибольшей плотности равенъ

$$\frac{P_1}{P_2} \text{ или } \frac{P_1}{P_2 \cdot V_t},$$

$$\frac{P_1}{D_t}$$

гдѣ  $P_1$  есть вѣсъ жидкости,  $P_2$ —вѣсъ воды при температурѣ  $t^\circ$  (имѣющей тотъ же объемъ, какъ и жидкость);  $D_t$  есть удѣльный вѣсъ воды при температурѣ  $t$ , считая воду при наибольшей плотности за 1 и  $V_t$  есть объемъ воды при той же температурѣ, считая объемъ при наибольшей плотности за 1. Такъ какъ  $\frac{P_1}{P_2}$  есть удѣльный вѣсъ, отнесенный къ водѣ при  $t^\circ$  принятой за единицу, то, называя такой удѣльный вѣсъ  $S_1$ , получимъ, что удѣльный вѣсъ, отнесенный къ водѣ при наибольшей плотности

$$S = S_1 \cdot D_t = \frac{S_1}{V_t} \dots \dots \dots \text{XIV.}$$

И такъ для вышеупомянутаго перевода нужно знать только  $D_t$  или  $V_t$ . Чтобъ облегчить считаніе, замѣтимъ, что и  $D_t$  и  $V_t$  близки къ 1, а потому полагая

$$D_t = 1 - d_t,$$

получимъ, что

$$S = S_1 - S_1 d_t.$$

Значенія  $D_t$  и  $d_t$  беру изъ опредѣленій Копна, потому что они хотя несомнѣнно содержатъ ошибку, но незначительную.

При температурѣ Цельзія.	Удѣльный вѣсъ воды, $D_t$ принимая воду при наибольшей плотности за 1.
0°	0,99988
4°	1,00000
5°	0,99999
10°	0,99975
15°	0,99918
15°,555 = 60° Ф. = 12° $\frac{4}{9}$ P.	0,99910
20° = 16° P. = 68° Ф.	0,99831.

Слѣдовательно, для температуры 60° Ф., при которой плотность воды принята у Гильпина за 1, значеніе  $d_t = 0,00090$ , а потому

Если данъ у Гиль- пина удѣльный вѣсъ ( $S_1$ ),	то поправка $d_t \cdot S_1$ для пе- ревода къ водѣ при нап- большей плотности:	Для произведенія же едновременной поправки на переводъ къ водѣ при 4° и на взвѣшиваніе въ воздухѣ, должно къ удѣльному вѣсу Гильпина приба- вить (отнять).
0,80	— 0,00072	— 0,00049
0,81	— 0,00073	— 0,00050
0,82	— 0,00074	— 0,00052
0,83	— 0,00075	— 0,00055
0,84	— 0,00076	— 0,00057
0,85	— 0,00076	— 0,00058
0,86	— 0,00077	— 0,00060
0,87	— 0,00078	— 0,00062
0,88	— 0,00079	— 0,00065

0,89	— 0,00080	— 0,00067
0,90	— 0,00081	— 0,00069
0,91	— 0,00082	— 0,00071
0,92	— 0,00083	— 0,00073
0,93	— 0,00084	— 0,00076
0,94	— 0,00085	— 0,00078
0,95	— 0,00085	— 0,00079
0,96	— 0,00086	— 0,00081
0,97	— 0,00087	— 0,00083
0,98	— 0,00088	— 0,00086
0,99	— 0,00089	— 0,00088
1,00,	— 0,00090	— 0,00090

Эта таблица совершенно упрощает поправки данных Гильпина. Поправимъ, такимъ образомъ, данныя Гильпина относительно его нормального спирта и замѣтимъ, что здѣсь, а иногда и на слѣдующихъ страницахъ, мы ставимъ послѣ удѣльнаго вѣса въ скобкахъ дробь, которой числитель показываетъ температуру, при коей опредѣленъ удѣльный вѣсъ жидкости, а знаменатель, ту температуру, при которой вода принята за единицу. Для нормального спирта Гильпина, по его таблицамъ имѣемъ:

	По таблицамъ Гильпина.	Удѣльные вѣса послѣ поправки.
0° Ц.	0,83806 $\left(\frac{32^{\circ}\text{F}}{60^{\circ}\text{F}}\right)$	0,83750 $\left(\frac{0^{\circ}}{4^{\circ}\text{C.}}\right)$
5° Ц.	0,83399 $\left(\frac{41^{\circ}\text{F}}{60^{\circ}\text{F}}\right)$	0,83344 $\left(\frac{5}{4}\right)$
10° Ц.	0,82977 $\left(\frac{50^{\circ}\text{F}}{60^{\circ}\text{F}}\right)$	0,82922 $\left(\frac{10}{4}\right)$
15° Ц.	0,82547 $\left(\frac{59^{\circ}\text{F}}{60^{\circ}\text{F}}\right)$	0,82494 $\left(\frac{15}{4}\right)$
15°,555 Ц.	0,82500 $\left(\frac{60^{\circ}\text{F}}{60^{\circ}\text{F}}\right)$	0,82447 $\left(\frac{15,55}{4}\right)$
20° Ц.	0,82118 $\left(\frac{68^{\circ}\text{F}}{60^{\circ}\text{F}}\right)$	0,82066 $\left(\frac{20}{4}\right)$
25° Ц.	0,81880 $\left(\frac{77^{\circ}\text{F}}{60^{\circ}\text{F}}\right)$	0,81829 $\left(\frac{25}{4}\right)$
30° Ц.	0,81234 $\left(\frac{86^{\circ}\text{F}}{60^{\circ}\text{F}}\right)$	0,81184 $\left(\frac{30}{4}\right)$
35° Ц.	0,80788 $\left(\frac{95^{\circ}\text{F}}{60^{\circ}\text{F}}\right)$	0,80738 $\left(\frac{35}{4}\right)$

Для того чтобы имѣть возможность выразить составъ гильпиновскихъ спиртовъ процентами безводнаго спирта, необходимо знать процентное содержаніе безводнаго спирта въ нормальномъ спиртѣ Гильпина. Если оно извѣстно, назовемъ его К, то, соображаясь съ расположеніемъ гильпиновскихъ таблицъ, процентъ безводнаго спирта въ данной смѣси

$$p = \frac{K}{100 + B} \cdot 100, \text{ или}$$

$$p = \frac{K \cdot A}{A + 100} \dots \dots \dots \text{XV}$$

гдѣ В означаетъ количество воды на 100 ч. нормального спирта (содержащаго К% безводнаго спирта) и А означаетъ количество нормального спирта, взятое на 100 ч. воды (2-я таблица Гильпина).

Итакъ, чтобы воспользоваться таблицами Гильпина, необходимо только знать составъ его нормального спирта. Если этотъ составъ будетъ опредѣленъ съ точностію до а(К), то каждое другое р будетъ опредѣлено съ точностію до  $\frac{p}{K}$  а(К), слѣдовательно, еще точнѣе чѣмъ нормальный спиртъ.

Я остановился довольно долго на опытах Гильпина, потому что это суть самые полные изъ всѣхъ имѣющихся до сихъ поръ изслѣдованій, и потому было необходимо по возможности опредѣлить степень довѣрія, какую должно имѣть дать.

Вскорѣ послѣ публикаціи результатовъ работы Гильпина, Ловицъ сдѣлалъ свое весьма замѣчательное изслѣдованіе \*) о спиртѣ, получилъ безводный спиртъ и опредѣлилъ удѣльные вѣса процентныхъ смѣсей его съ водою. Ловицъ, новидимому, не зналъ работъ Гильпина, иначе онъ не цитировалъ бы одного celeb. Boggio's, сдѣлавшаго изслѣдованія надъ смѣсями воды со спиртомъ удѣльнаго вѣса  $0,8170128 \left(\frac{15^\circ}{15} \text{ P.}\right)$ . Изслѣдованія Ловица, относительно полученія безводнаго спирта, описаны весьма подробно, но относительно опредѣленія удѣльнаго вѣса, весьма недостаточно, чтобы судить о степени его точности. Извѣстно, впрочемъ, что его удѣльные вѣса опредѣлены при  $16^\circ \text{ P} = 20^\circ \text{ Ц.}$  и отнесены къ водѣ при той же температурѣ; даны же они съ тремя десятичными, а потому наибольшую погрѣшность его наблюдений должно считать не менѣе 0,0009.

Приводимъ въ извлеченіи таблицы Ловица и поправляемъ его данныя:

Процентъ спирта по вѣсу.	Уд. вѣса по Ловицу $\left(\frac{20^\circ}{20^\circ} \text{ Ц.}\right)$	Удѣлн. вѣса, поправленные на взвѣшиваніе въ воздухѣ и на отношеніе къ водѣ при наиб. плотности $\left(\frac{20^\circ}{4} \text{ Ц.}\right)$ .
100	0,791	0,7899
95	0,805	0,8039
91	0,816	0,8149
90	0,818	0,8169
89	0,821	0,8198
88	0,823	0,8218
87	0,826	0,8248
86	0,828	0,8268
85	0,831	0,8298
80	0,844	0,8428
75	0,856	0,8547
70	0,868	0,8667
65	0,880	0,8787
60	0,892	0,8906
55	0,903	0,9016
50	0,914	0,9125
45	0,925	0,9235
40	0,936	0,9345
35	0,946	0,9445
30	0,956	0,9545
25	0,965	0,9634
20	0,973	0,9714
15	0,980	0,9784
10	0,987	0,9853
5	0,994	0,9923
0	1,000	0,9983.

\*) *Tobia Lowitz*. Experimentorum circa summam spiritus vini dellegmationem a me institutorum expositio. Conventui exhib. die 29 Octob. 1795. Nova acta Ac. Sc. Imp. Petropolitanae, T. XI, a. 1798, pag. 299.

При другихъ температурахъ Ловицъ не дѣлалъ опредѣленій.

По даннымъ Ловица опредѣляемъ, что нормальный спиртъ Гильпина  $0,82066 \left(\frac{20^{\circ}}{4}\right)$  имѣетъ крѣпость  $K = 88,55\%$  безводнаго спирта. Но это опредѣленіе заключаетъ погрѣшность по крайней мѣрѣ въ  $0,4\%$ , а въ соединеніи съ ошибкою опредѣленій (удѣльнаго вѣса) Гильпина, въ этомъ опредѣленіи можно предполагать ошибку до  $0,5\%$  безводнаго спирта. Эта погрѣшность столь велика, что при ней невозможно дѣлать довольно точныхъ сужденій о сжатіи.

Вотъ основные результаты изслѣдованій прошлаго столѣтія. Считаю излишнимъ разбирать работы Рихтера, Мейснера, Делезенна, Гувенена и нѣкоторыхъ другихъ, потому что ихъ данныя или не обширны, какъ у Рихтера (всего 5 наблюдений  $100\%$  —  $0,792$ ; —  $0,860$ .  $56,60$  —  $74,71\%$   $0,901$ ;  $41,00$  —  $0,934$  и  $32,14$  —  $0,9525$ , всѣ при  $16^{\circ}$  Р.), или имѣютъ значеніе не превышающее по достоинству Ловица, но неимѣющее его новизны, что должно сказать объ работахъ Мейснера. Третьи изъ этихъ изслѣдованій, каковы Делезенна, хотя произведены новидимому съ большею тщательностію, но заключаютъ несомнѣнно многія ошибки, что уже указано было Коппомъ и Баумхауэромъ. Изслѣдованія Гувенена были произведены по способамъ не допускающимъ точности (а именно, смѣшенія производились по объему, а не по вѣсу) и исходный спиртъ далеко не безводный. Всѣ эти вновь собранныя данныя, послѣ работъ Гильпина и Ловица, не имѣютъ другаго значенія, кромѣ того, что опредѣляютъ приблизительно измѣненіе удѣльнаго вѣса (съ температурою) спиртовъ близкихъ къ безводному, что не сдѣлалъ Ловицъ. Опредѣляя по даннымъ выше названныхъ наблюдателей, составъ нормального спирта Гильпина, получимъ, что онъ содержитъ:

89,63	%	вѣса безводнаго спирта по Мейснеру (опредѣлено по даннымъ его $14^{\circ}$ Р.).
90,31 и 89,76	%	» » по Делезенну (опредѣлено по даннымъ его при 0 и $18^{\circ}$ Ц.).
88,55	%	» » по Ловицу и т. д.

Эти различія уже ясно показываютъ относительно малое достоинство вышеупомянутыхъ изслѣдованій. Можетъ быть нѣкоторые изъ нихъ (а именно Мейснера) заслуживаютъ гораздо большаго довѣрія, чѣмъ другія, но по недостаточности описанія методовъ изслѣдованія нельзя сдѣлать этого опредѣленія и потому мы оставляемъ эти работы въ сторонѣ. Предъ обширными работами Гильпина они теряются и при различіи съ нимъ (въ измѣненіи удѣльнаго вѣса) должно отдать преимущество Гильпину, потому что его данныя обширны, представляютъ правильность въ результатахъ и сравнительно малую погрѣшность.

Перейдемъ теперь къ двумъ работамъ, имѣющимъ важнѣйшее, послѣ Гильпина, значеніе для алкоолометрии, а именно къ работамъ Траллеса и Ге-Люссака. Обѣ онѣ предприняты были съ чисто практической цѣлю, установленія алкоолометрическихъ таблицъ для опредѣленія достоинства спиртовыхъ жидкостей и обѣ онѣ извѣстны только въ результатахъ и нигдѣ не описаны съ надлежащею подробностію.

Работа Траллеса извѣстна по извлеченію, сдѣланному Гильбертомъ въ его анналахъ <sup>1)</sup> изъ протоколовъ траллесовыхъ изслѣдованій. Изъ этого отчета видно: 1) что Розе приготовилъ Траллесу спиртъ не безводный, а имѣющій удѣльный вѣсъ  $0,79876$  и  $0,79841 \left(\frac{60}{60}\text{Ф.}\right)$ ; 2) что, изъ чиселъ приведенныхъ въ извлеченіи, ни одно опредѣленіе не относится къ этимъ спиртамъ, потому что Гильбертъ приводитъ числа, относящіяся до спиртовъ  $0,79846$ ;  $0,79836$ ;  $0,79506 \frac{60}{60}\text{Ф.}$ ; 3) что погрѣшность въ опытахъ Траллеса достигаетъ по крайней мѣрѣ до  $0,00015$ , наиримѣръ одинъ спиртъ былъ опредѣленъ 4 раза и далъ результаты  $0,79862$ ;  $0,79885$ ;  $0,79883$  и  $0,79876 \left(\frac{60}{60}\text{Ф.}\right)$ ; 4) что Траллесъ нашелъ измѣненіе удѣльнаго вѣса спирта  $0,7986 \left(\frac{60}{60}\text{Ф.}\right)$  на каждый градусъ Фаренгейта =  $0,00050$ ;  $0,000465$  и  $0,00047$ , слѣдовательно почти такое же, какъ и для нормального спирта Гильпина; 5) что Траллесъ двумя рядами опытовъ опредѣлялъ (числа не приведены) измѣненіе удѣльнаго вѣса спирта  $0,7986 \left(\frac{60}{60}\text{Ф.}\right)$  чрезъ разбавленіе его водою и нашелъ, что нормальный спиртъ Гильпина  $0,825 \left(\frac{60}{60}\text{Ф.}\right)$  содержитъ на 100 частей по вѣсу 9,63 воды

<sup>1)</sup> Gilbert's Annalen der Physik 1821. Т. 38, стр. 349.

и 90,37 спирта, имѣющаго удѣльный вѣсъ  $0,7986 \left(\frac{60}{60} \Phi.\right)$ ; 6) что Траллесъ принялъ спиртъ Ловица и Рихтера за безводный и вычислилъ, что его удѣльный вѣсъ при  $\frac{60}{60} \Phi.$  равенъ  $0,7946$  <sup>1)</sup>, тогда какъ руководясь опытами Гильпина надъ расширеніемъ воды и Траллеса надъ измѣненіемъ удѣльнаго вѣса спирта, должно было принять спиртъ Ловица  $0,7942 \left(\frac{60}{60} \Phi.\right)$  за безводный, потому что спиртъ Рихтера  $0,7952 \left(\frac{60}{60}\right)$  тяжелѣе ловицескаго. Траллесъ очевидно взялъ среднее число  $0,7946$ . Далѣе Траллесъ, на основаніи опытовъ упомянутыхъ въ 5, вычислилъ (непзвѣстно какъ), что спиртъ  $0,7986 \frac{60}{60} \Phi.$  содержитъ 1,29 вѣсовыхъ процента воды, и слѣдовательно  $98,71\%$  безводнаго спирта, а потому опредѣлилъ, что нормальный спиртъ Гильпина  $0,825$  содержитъ  $\frac{98,71 \times 90,37}{100}$  или  $89,20\%$  по вѣсу безводнаго спирта. 8) Нашедши составъ нормальнаго спирта Гильпина, Траллесъ взялъ остальные числа изъ опытовъ Гильпина, убѣдившись сперва, что такъ называемый безводный спиртъ не есть продуктъ измѣненнаго химическаго состава, а есть обыкновенный спиртъ безъ воды и что отъ смѣшенія съ водою онъ даетъ обыкновенный спиртъ со всѣми его свойствами.

И такъ, важнѣйшая часть работы Траллеса (измѣненіе удѣльнаго вѣса съ процентомъ воды отъ  $0,7986$  до  $0,8250$ ) непзвѣстна; самъ онъ безводнаго спирта не имѣлъ, и принялъ за такой спиртъ Ловица и Рихтера. Потому погрѣшность его чиселъ будетъ, по крайней мѣрѣ при крѣпкихъ спиртахъ, столь же велика, если не болѣе, чѣмъ у Ловица. Таблица, данная Траллесомъ <sup>2)</sup>, вычислена не для вѣсовыхъ, а для объемныхъ процентовъ. Подъ объемнымъ процентомъ, въ практикѣ условлено считать число объемовъ безводнаго спирта, входящее при нормальной температурѣ, во 100 объемовъ воднаго спирта, измѣреннаго при той же температурѣ. Отъ объемныхъ процентовъ легко перейти къ вѣсовымъ. Если  $d$  означаетъ удѣльный вѣсъ, при норм. температурѣ безводнаго спирта,  $S$  — удѣльный вѣсъ спирта содержащаго  $a$  объемныхъ процентовъ спирта, называя чрезъ  $p$  вѣсовую процентъ, получимъ:

$$\text{объемъ спирта} = 100, \text{ вѣсъ его } 100 \cdot S,$$

$$\text{объемъ безв. спирта, содержащагося въ немъ} = a, \text{ вѣсъ его } a \cdot d.$$

Слѣдовательно

$$p : 100 = a \cdot d : 100 \cdot S,$$

откуда

$$p = \frac{d}{S} a.$$

Приводить всю таблицу Траллеса здѣсь бесполезно, потому что то, что въ ней есть новаго (удѣльнаго вѣса отъ 100 до  $90\%$  вѣса) только одно и составляетъ отчасти оригинальный выводъ его, остальное находится изъ таблицъ Гильпина, полагая въ формулѣ приведенной на стр. 17  $K = 89,2$ .

<sup>1)</sup> Спиртъ Ловица:  $0,791 \left(\frac{68}{68} \Phi.\right)$ , измѣнивъ по даннымъ Траллеса, получимъ при  $\frac{60}{68} \Phi.$  удѣльный вѣсъ этого спирта  $= 0,791 + 8 \cdot 0,00047 = 0,7948$ , относя къ водѣ при  $60^\circ \Phi.$  получимъ  $0,7942 \left(\frac{60}{60} \Phi.\right)$ , а не  $0,7946$ , какъ приводитъ Траллесъ въ извлеченіи и какъ онъ принимаетъ въ своихъ таблицахъ. Должно замѣтить, что Траллесъ цитируетъ еще Рихтера, но его спиртъ  $(0,792 \frac{68}{68} \Phi. = 0,7952 \frac{60}{60} \Phi.)$  тяжелѣе того, который принялъ Траллесомъ за безводный.

<sup>2)</sup> L. c. p. 369 и 370.

Объемный процент Траллеса, принима за нормал. темпер. 60° Ф.	Удельный вѣсъ $\frac{60^{\circ}\text{Ф.}}{4^{\circ}\text{Ц.}}$	Вѣсовой про- центъ.
92	0,8265	88,37
93	0,8230	89,71
94	0,8194	91,07
95	0,8157	92,50
96	0,8118	93,88
97	0,8077	95,34
98	0,8034	96,84
99	0,7988	98,39
100	0,7939	100,00.

Ге-Люссака несомненно имѣлъ уже тотъ спиртъ, который призналъ за безводный, а именно 0,7947 ( $\frac{15^{\circ}\text{Ц.}}{15^{\circ}\text{Ц.}}$ ). Нѣтъ сомнѣнія, что онъ дѣлалъ и многія другія опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ при разномъ со-  
держаніи безводнаго спирта; но его подлинныя работы, къ сожалѣнію, не извѣстны. Все что мы знаемъ о  
результатахъ его, состоитъ: въ его Instruction pour l'alcoolomètre centésimale 1824 года, въ таблицѣ со-  
общенной Берцеліусу и помѣщенной въ его химіи и, наконецъ, въ таблицѣ опубликованной недавно Кол-  
лардо <sup>1)</sup>, участвовавшимъ въ работѣ Ге-Люссака по устройству спиртомѣровъ. Коллардо далъ таблицу, ко-  
торая служила Ге-Люссаку основаніемъ при устройствѣ его спиртомѣра. Вотъ извлеченіе изъ нея.

Процентъ спирта по объему, принимаю за норм. темпер. 15°Ц.	Удельный вѣсъ при 15°Ц., принимаю волю той же темп. за 1.	Удельный вѣсъ при 15°Ц., принимаю волю при 4° за 1.	Соответственный вѣ- совой процентъ.
0	1,0000	0,9992	
10	0,9867	0,9859	
20	0,9763	0,9755	
30	0,9657	0,9649	
40	0,9523	0,9515	
50	0,9348	0,9340	42,51
55	0,9248	0,9240	47,28
60	0,9141	0,9134	52,16
70	0,8907	0,8900	
80	0,8645	0,8638	
90	0,8346	0,8339	85,70
91	0,8312	0,8305	87,01
92	0,8278	0,8271	88,32
93	0,8242	0,8235	89,67
94	0,8206	0,8199	91,04
95	0,8168	0,8161	92,43
100	0,7947	0,79405	100,00.

Вычисляя по этимъ даннымъ, находимъ, что нормальный спиртъ Гильяна ( $0,82494 \frac{15^{\circ}\text{Ц.}}{4}$ ) содержитъ  
89,14 процентовъ безводнаго спирта.

Таблица Коллардо дѣйствительно изображаетъ результаты Ге-Люссака, потому что она совершенно  
одинакова съ таблицею Рюо, <sup>2)</sup>, который, руководясь данными, помѣщенными въ Instruction Ге-Люссака и

<sup>1)</sup> Collardeau. Comptes Rendus LIII. p. 925.

<sup>2)</sup> Annales de Chimie et de Physique 1861, T. LXIII, p. 350.

въ химіи Берцелиуса, ранѣе публикаціи Коллардо, вычислилъ основныя данныя Ге-Люссака и они вполне согласны съ тѣми, которые далъ Коллардо. Подобныхъ же выводовъ достигъ Пулье <sup>1)</sup>, подробно разбившій результаты Ге-Люссака, но выводы Пулье менѣе точны, хотъ и болѣе обширны.

Несмотря на общезвѣстное совершенство опредѣленій Ге-Люссака, нельзя его результаты признать предпочтительно другимъ за болѣе близкія къ истинѣ, потому что неизвѣстны методы изслѣдованія, употребленныя имъ. Впрочемъ его результаты весьма согласны съ гильпиновыми, если ввести въ послѣдніе всѣ тѣ поправки, которыя по всей вѣроятности были введены Ге-Люссакомъ, напр. поправку на взвѣшиваніе въ воздухѣ. Такъ на примѣръ, признавъ, какъ слѣдуетъ по Ге-Люссаку, нормальный спиртъ Гильпина за 89,14<sup>0</sup>/<sub>10</sub>-ный, то есть полагая  $K = 89,14$  (стр. 17) получимъ по даннымъ Гильпина:

Количество нормального спирта Гильпина.	Количество воды.	Въсовой процентъ безводнаго спирта Ге-Люссака.	Удельный вѣсъ при 15° Ц. = 59° Ф., отнесенный къ водѣ при 4° съ поправкою на взвѣшиваніе въ воздухѣ.
85	100	40,96	0,93712
90	100	42,22	0,93457
95	100	43,43	0,93212
100	100	44,57	0,92967
100	95	45,71	0,92724
100	90	46,92	0,92466
100	85	48,18	0,92193
100	80	49,52	0,91902
100	75	50,94	0,91593
100	70	52,44	0,91258.

По этимъ даннымъ выведемъ, что

По гильпиновымъ даннымъ привѣсовомъ процентъ безв. спирта.	Удельный вѣсъ $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ Ц.	По даннымъ Ге-Люссака при томъ же процентъ уд. вѣсъ $1 \frac{5^\circ}{4^\circ}$ Ц.	Разность.
42,51	0,93398	0,9340	0,00002
47,28	0,92389	0,9240	0,00011
52,16	0,91320	0,9134	0,00020.

Перейдемъ теперь къ разбору новѣйшихъ алкоолометрическихъ изслѣдованій. Они всѣ были вызваны чисто практической потребностію въ точныхъ таблицахъ, для опредѣленія достоинства спиртовыхъ жидкостей.

На первомъ мѣстѣ между новѣйшими наблюдателями должно считать два изслѣдованія, англичанъ Фоунса <sup>2)</sup> и Дринкуотера <sup>3)</sup>, оба относятся къ 1847 году. Оба они, особенно же послѣдній, обратили прежде всего вниманіе на безводный спиртъ; первый нашелъ удельный вѣсъ его равнымъ 0,7938 ( $\frac{60^\circ}{60}$  Ф.), второй 0,793811 ( $\frac{60^\circ}{60}$  Ф.); оба изслѣдовали вліяніе времени на сжатіе и нашли, что сжатіе не измѣняется чрезъ продолжительность стоянія; оба опредѣлили удельные вѣса при 60° Ф., оба (повидимому, судя по мемуарамъ) не дѣлали поправки на взвѣшиваніе въ воздухѣ, оба наконецъ опредѣляли удельные вѣса смѣсей безв. спирта съ опредѣленнымъ кратнымъ процентнымъ количествомъ воды. Довѣріе къ обоимъ изъ нихъ долж-

<sup>1)</sup> Pouillet. Memoires de l'Acad. des Sciences de l'Inst. de France T. XXX, 1860 года.

<sup>2)</sup> Fownes. Philos. Trans 1847.

<sup>3)</sup> Joseph Drinkwater. Phyllos. Magazine, 1848, vol. 32, p. 123.

но быть одинаковое. Исследования Фоунса обширнее, чем Дринкуотера, а именно, первый определил удельный вес для всех четных процентов (след. 50-ти смесей), тогда как Дринкуотер делал определение только следующих смесей  $\frac{1}{2}$ , 1, 2, 3, 4... 10%<sup>1)</sup>, потом для 49 и 49,5% (для определения содержания безв. спирта в английском, законом установленном, нормальном или пробном спирте). Наблюдения Дринкуотера повидимому производились с большею тщательностью, чем Фоунса.

Чтобы судить о их результатах, сравним их между собою и с Гильпином.

Въсовой процентъ безводнаго спирта.	Удельный весъ при $\frac{60^\circ}{60^\circ}$ Ф.		По Гильпину, принявъ K = 89,154%, какъ следуетъ изъ изслѣ- дованія Фоунса.
	По Фоунсу.	По Дринкуотеру.	
0	1,0000	1,00000	1,00000
0,5	0,9991	0,99905	—
1	9981	99813	—
2	9965	99629	—
3	9947	99454	—
4	9930	99283	0,99287
5	9914	99121	—
6	9898	98963	—
7	9884	98813	—
8	9869	98668	0,98668
9	9855	98527	—
10	9841	98389	—
40	9396	—	0,93943
45	9292	—	0,92912
49	9206	92036	0,92049
49,5	9195	91930	0,91940
50	9184	—	0,91830
88	8279	—	0,82799
89	8254	—	0,82540
90	8228	—	—
100	7938	79381	—

Сличеніе данныхъ Фоунса и Дринкуотера съ данными Гильпина показываетъ, что разность ихъ не превышаетъ 0,00030, что и даетъ весьма большое вѣроятіе ихъ выводамъ. Ихъ результаты согласны въ предѣлахъ точности наблюдений Гильпина <sup>1)</sup>.

Постараемся же определить наибольшую погрѣшность удельныхъ весовъ и процентовъ въ разсматриваемыхъ наблюденияхъ.

Для разбора беру наблюдения Дринкуотера, потому что они описаны болѣе подробно и еще ближе чемъ Фоунса къ гильпиновымъ. Дринкуотеръ определялъ удельные веса совершенно сходно съ Гильпиномъ, только его бутылка запиралась пробкою, конечно такъ, чтобъ не оставалось подъ нею воздуха.

<sup>1)</sup> Это сходство результатовъ Фоунса и Гильпина я замѣтилъ только послѣ окончанія всей своей работы, а до тѣхъ поръ полагалъ, судя по сравненію находящемуся у Баумхауэра (Mémoir sur la densité des mélanges d'alcool et d'eau par *Baumhauser*. Amsterdam. 1860, стр. 21), что тѣ именно удельные веса, которые мнѣ нужны (около 45%), весьма различны у Фоунса и Гильпина. У Баумхауэра стоитъ, напр. при 45% Гильпинъ 9286, а Фоунсъ 9293 ( $\frac{15^\circ}{4^\circ}$  Ц.) разность = 0,0007. Впоследствии я убѣдился, что Бумхауэръ делалъ весьма часто ошибки въ своихъ переводахъ и поправкахъ. Предполагая, что въ новѣйшихъ данныхъ существуютъ значительныя разпорѣчія съ данными Гильпина, я началъ первый рядъ своихъ изслѣдованій, причемъ замѣтилъ уже трудность въ полученіи безводнаго спирта, что и заставило меня обратить вниманіе на всѣ данныя, относящіяся какъ до безводнаго спирта, такъ и до смесей его съ водою.

Термометръ и вѣсы употреблены были большой чувствительности. Разность во взвѣшиваніяхъ не превышала 0,02 грана или 0,0013. Термометръ былъ проверенный, нормальный, съ дѣленіями на десятыя доли Фаренгейта; слѣдовательно, наибольшую погрѣшность должно принять не болѣе 0,05° Ц. Эту же погрѣшность допустить должно, потому что до такой точности во вѣсхъ опытахъ удержать одну опредѣленную температуру весьма затруднительно, а ни Дринкуотеръ, ни Фоунсъ не описываютъ особыхъ приѣмовъ для установленія своей нормальной температуры 60° Ц. Объемъ стѣянки Дринкуотера равнялся объему 1000,01 грана воды 60° Ц. или около 64,92 кубич. сантиметровъ.

По многимъ опытамъ, которые я лѣтъ шесть тому назадъ дѣлалъ для опредѣленія удѣльнаго вѣса въ стѣянкахъ съ хорошо притертыми пробками (вмѣщавшими отъ 50 до 120 к. с.), я вывелъ заключеніе, что чѣмъ шире пробки, тѣмъ неодинаковѣе въ разныхъ случаяхъ умѣщается она въ горлы, и при пробкѣ діаметромъ въ 7 миллиметровъ, объемъ подъ пробкою варіируетъ (при одной и той же температурѣ) на 0,008 куб. сантиметра.

Потому я полагаю, что можно съ увѣренностію считать въ опредѣленіяхъ Дринкуотера наибольшую погрѣшность въ отсчитываніи объема равную 0,005. По формулѣ IX опредѣлимъ изъ этихъ данныхъ, что погрѣшность наблюденій Дринкуотера надъ удѣльными вѣсами не должна превышать, при удѣльномъ вѣсѣ 0,92, дроби 0,00022, а при удѣльномъ вѣсѣ 0,79, она не должна быть болѣе 0,00020. Должно думать, что погрѣшность Фоунса въ удѣльномъ вѣсѣ не многимъ только превышаетъ Дринкуотера.

Погрѣшность въ процентномъ составѣ при опредѣленіяхъ Дринкуотера (и Фоунса) происходила навѣрное отъ того, что онъ стремился произвести смѣси совершенно опредѣленнаго состава, напр. въ 49%, и потому бралъ, напр., ровно 588 гр. безъ спирта и 612 грановъ воды. При этомъ взвѣшиванія его шли медленно (поглощалась влажность воздуха) и происходила ошибка по крайней мѣрѣ на одну каплю, то есть около 0,01 грамма. Потому по формулѣ VIII наибольшая погрѣшность въ процентѣ должна быть по крайней мѣрѣ ( $P_2 - P = 1200$  гранамъ или 77,7 граммовъ) равна 0,025, что соответствуетъ при 50% спирта разности въ удѣльномъ вѣсѣ 0,00006.

Изъ всего этого видно, что каждому изъ чиселъ Дринкуотера должно довѣрять по крайней мѣрѣ около 0,00025. То же можно сказать о Фоунсѣ. Сличеніе наблюденій ихъ обомъ и данныхъ Гильпина, показываетъ справедливость нашихъ соображеній о наибольшихъ ошибкахъ наблюденій; потому что нигдѣ разность двухъ опредѣленій не превосходитъ 0,00030, тогда какъ случайно (+ у одного и — у другаго наблюдателя) она могла бы достигъ 0,00052.

Это согласіе даетъ большое вѣроятіе тому заключенію, что въ предѣлахъ извѣстной точности и если признать безводный спиртъ Фоунса и Дринкуотера за истинно безводный, ихъ наблюденія вѣрны истинѣ.

Мэккуллохъ <sup>1)</sup> въ своемъ официальномъ отчетѣ объ алкоолометрическихъ изслѣдованіяхъ не доходитъ до столь опредѣленнаго вывода, потому что не дѣлаетъ надлежащихъ сличеній. Въ концѣ онъ приводитъ рядъ своихъ опытовъ, которые, впрочемъ, незаслуживаютъ столь большого вниманія, какъ изслѣдованія двухъ его предшественниковъ, потому что, столь безводнаго спирта, какъ Фоунсъ и Дринкуотеръ, онъ не имѣлъ. Крѣпчайшій спиртъ его имѣлъ при  $\frac{18^{\circ},4}{4^{\circ},2}$  Ц., удѣльный вѣсъ 0,793082, то есть при  $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$  Ц. удѣльный вѣсъ 0,79595; тогда какъ Ловицъ имѣлъ уже спиртъ 0,794. Притомъ изъ трехъ опредѣленій, сдѣланныхъ Мэккулохомъ для безводнаго спирта, выходятъ числа значительно различныя. Первое опредѣленіе, приведенное выше, даетъ при  $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$  Ц. удѣльные вѣса 0,79595, второе 0,785399 ( $\frac{27^{\circ},1}{4^{\circ},2}$  Ц.) даетъ число 0,79565 ( $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$  Ц.) и третье 0,785849 ( $\frac{26^{\circ},7}{4^{\circ},2}$  Ц.) даетъ число 0,79576 при  $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$  Ц. Подобныя же различія встрѣчаются и при другихъ процентахъ. Впрочемъ приводимъ результаты Мэккулоха для десятковъ процентовъ:

<sup>1)</sup> 30 th. Congress (Senate). Ex. Doc. N 50, 1 session. Reports from the Secretary of the Treasury of scientific investigations in relations to sugar and hydrometers, made, under the superintendence of profess. A. D. Bache by professor R. S. Mc. Culloh. Washington, 1848. Этотъ отчетъ я имѣлъ случай читать, благодаря обязанности извѣстнаго дѣятеля по алкоолометріи, г. профессора Бриска, въ Берлинѣ, лѣтомъ нынѣшняго года.

Проценты вѣса.	Удѣльные вѣса, опредѣленные гидрометромъ.	2-й рядъ такихъ же опредѣлений	Удѣльные вѣса, опре- дѣленные посредствомъ взвѣшиваній.	2-й рядъ такихъ же опредѣлений.
10	0,982752 (17°,4)	0,979426 (28°,4)	0,98242 (18°,3)	0,98382 (15°,2)
20	970030 (17°,3)	964766 (28,9)	96965 (18,2)	97157 (15,1)
30	955888 (17°,6)	948088 (29,7)	95575 (17,9)	95812 (15,0)
40	937657 (17°,7)	928318 (30,1)	93739 (17,7)	94030 (15,0)
50	916675 (18°,5)	906574 (30,2)	91670 (17,4)	91717 (15,1)
60	893940 (18°,0)	885792 (27,7)	89428 (17,7)	89712 (14,9)
70	870666 (18°,0)	862791 (27,3)	87080 (17,7)	87199 (14,7)
80	846596 (18°,1)	838440 (27,5)	84682 (17,7)	84994 (14,9)
90	821242 (18°,3)	813525 (26,8)	82149 (17,7)	82472 (14,9).

Всѣ удѣльные вѣса отнесены къ водѣ при наибольшей плотности и исправлены на взвѣшиваніе въ воздухѣ.

Пользуясь этими данными, опредѣлимъ для примѣра удѣльный вѣсъ 90% спирта, принявъ во вниманіе опредѣленія Гильянина для измѣненія удѣльнаго вѣса съ температурою. Находимъ, такимъ образомъ, изъ четырехъ опредѣленій, что 90% спиртъ имѣетъ при  $\frac{15^\circ}{4}$  П. удѣльный вѣсъ: 0,82407; 0,82387; 0,82380 и 0,82463. Разность большаго и меньшаго числа равна 0,00083, слѣдовательно наибольшая погрѣшность по крайней мѣрѣ 0,0004.

Изъ приведенныхъ данныхъ видно, что степень точности наблюдений Мэккулоха меньше чѣмъ Гильянина, Фоунса и Дринкуотера. Съ числами этихъ послѣднихъ данные Мэккулоха согласны въ предѣлахъ точности наблюдений и принимая во вниманіе разность въ удѣльномъ вѣсѣ безводнаго спирта.

Намъ остается дать отчетъ о послѣднемъ изъ новѣйшихъ изслѣдованій — Баумхауера, дѣлавшаго свои изслѣдованія вмѣстѣ съ Ванъ-Моорзелемъ для установленія алкоолометрическихъ таблицъ въ Голландіи, послѣ того какъ Мульдеръ возбудилъ сомнѣніе въ справедливости выводовъ Траллеса <sup>1)</sup>. Вотъ численные результаты двухъ рядовъ его опредѣленій, провѣренныхъ взвѣшиваніемъ:

Вѣсовой процентъ безводнаго спирта.	Удѣльный вѣсъ, поправ- ленный при $\frac{15^\circ}{4}$ П.	Вѣсовой процентъ безводнаго спирта.	Поправленный удѣльный вѣсъ при $\frac{15^\circ}{4}$ П.
100	0,79407	100	0,79415
93,77	81224	93,74	81252
87,68	82863	87,64	82883
81,76	84419	81,71	84373
76,05	85779	76,07	85780
70,38	87108	70,26	87144
64,90	88406	64,76	88450
59,53	89625	59,42	89692
54,32	90819	54,17	90885
49,18	91966	49,04	92025
44,19	93040	44,05	93082
39,32	93965	39,14	94071
34,55	94880	34,42	94958
29,86	95697	29,87	95727

<sup>1)</sup> E. H. von Baumhauer. Первые результаты свои онъ публиковалъ въ засѣданіи голландской академіи 25 февраля 1860 года; но при этомъ сдѣлалъ ошибку, смѣшавши объемный процентъ до смѣшенія съ объемнымъ процентомъ послѣ смѣшенія (съ обыкновенною алкоолометрическою системою). Исправивъ эту ошибку, онъ напечаталъ полную свою работу на французскомъ языкѣ въ отдѣльномъ мемуарѣ (Mémoire sur la densité, la dilatation etc. de l'alcool et des mélanges d'alcool et d'eau. Amsterdam, 1860) и на голландскомъ языкѣ въ Verhandelingen der koninkl. Acad. van Wetenschappen. Amsterdam. T. IX, 1861.

25,30	96382	25,25	96384
20,88	96929	20,82	96979
16,51	97477	16,47	97488
12,27	98000	12,23	98012
8,08	98567	8,07	98562
4,00	99196	3,99	99191
0.	99913	0.	99913.

Посредствомъ дилатометра особаго устройства, Баумхауеръ и Ванъ-Мoorзель опредѣлили также расширение разныхъ смѣсей (а именно перваго ряда) спирта съ водою:

Процентъ спирта по вѣсу.	Объемъ при опредѣленныхъ температурахъ, принимая объемъ при 0° = 1.					
	5°	10°	15°	20°	25°	30° Цельсія.
100	1,0052	1,0103	1,0156	1,0210	1,0265	1,0321
93,77	52	102	153	206	260	315
87,68	49	100	150	201	254	307
81,76	48	097	147	199	251	302
76,05	47	95	143	194	243	296
70,38	46	92	139	187	236	285
64,90	44	90	135	181	229	277
59,53	42	85	131	175	221	268
54,32	41	84	127	171	215	262
49,18	40	81	122	164	207	251
44,19	38	78	117	156	197	239
39,32	35	71	108	146	186	226
34,55	32	65	099	134	169	206
29,86	26	55	86	117	150	184
25,30	22	45	69	096	125	154
20,88	16	32	54	73	097	123
16,51	09	19	37	54	72	094
12,27	09	13	23	37	52	69
8,08	1,0001	05	13	24	37	53
4,00	0,9999	02	08	18	30	45
0,00	0,9999	01	08	16	29	43.

Для опредѣленія удѣльнаго вѣса смѣсей спирта съ водою, Баумхауеръ употреблялъ гидростатическое взвѣшивание при 15° стекляннаго тѣла (прикрѣпленнаго на волоскѣ), имѣющаго вѣсъ въ воздухѣ 38,9345 грамма (барометръ при 0° 758,6<sup>mm</sup>, термометръ 15°,3 Ц., разность термометровъ психрометра 0°,3), вѣсъ въ водѣ при 15° 26,0965 грам. Отсюда имѣемъ объемъ взвѣшиваемой жидкости около 12,865 грамма. Точность во взвѣшиваніи не превышала 0,001, потому что болѣе трехъ десятичныхъ въ опредѣленіяхъ не приводится. Погрѣшность въ объемѣ должно считать незначительною, а потому мы ею и пренебрегаемъ. Наибольшая погрѣшность въ температурѣ, судя по даннымъ Баумхауера, не можетъ быть точно опредѣлена; но какъ нигдѣ при опредѣленіи удѣльнаго вѣса не приводится температуръ съ сотыми долями градуса, то должно полагать погрѣшность температуръ около 0°,1 Ц. По этимъ даннымъ находимъ, что наибольшая погрѣшность въ удѣльномъ вѣсѣ Баумхауера не должна бы быть болѣе 0,00024.

Погрѣшность въ опредѣленіи процентнаго состава можно бы опредѣлить, потому что  $\alpha(P)$  по крайней мѣрѣ = 0,001, а количество взвѣшиваемой жидкости не было больше 95 граммовъ, потому погрѣшность въ процентѣ должно считать по крайней мѣрѣ = 0,002. Въ дѣйствительности же эта погрѣшность была

значительно больше, потому что при гидростатическомъ взвѣшиваніи спиртъ мѣнялъ свою крѣпость, потому что былъ въ открытомъ сосудѣ, а именно крѣпкій (100,95 и 90%) притягивалъ влажнѣсть, средній же терялъ спиртъ. Многіе первоначальные мои опыты научили меня избѣгать всякой точной работы со спиртами въ открытыхъ сосудахъ, и показали мнѣ, что при такой работѣ нельзя ручаться за 0,1—0,05%, потому я увѣренъ, что въ работахъ Баумхауера существуетъ погрѣшность процента по крайней мѣрѣ равная 0,05. Это и не можетъ быть иначе, потому что въ числахъ этого наблюдателя замѣтны разности, необъяснимыя другимъ способомъ, а именно: по двумъ его опредѣленіямъ для одного и того же процента, разность доходитъ до 0,00060. Такъ, на примѣръ, 1-я серія 81,76% 0,84419; 2-я серія 81,71% 0,84373, или такъ какъ при 81,7% разность на одинъ процентъ вѣса производить въ удѣльномъ вѣсѣ разность 0,00249, то по 2-й серіи при 81,76% удѣльный вѣсъ равенъ 0,84361, что разнится отъ 1-й серіи на 0,00058. Точно также по 1-й серіи при 34,55% удѣльный вѣсъ 0,94880, по 2-й серіи 0,94934 при 20,88 проц. удѣльный вѣса суть 0,96929 и 0,96972.

Крѣпость нормального спирта Гильпина по 1-й серіи Баумхауера опредѣляется равною 89,09, а по 2-й 89,12.

Изъ этихъ сравненій видно, что Баумхауеръ избралъ плохія средства для точнаго опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ разныхъ смѣсей спирта съ водою, и что его результатамъ нельзя болѣе довѣрять, чѣмъ результатамъ кого либо изъ его предшественниковъ.

Если обратимся къ работамъ Баумхауера о расширеніи, то найдемъ еще больше поводовъ къ сомнѣніямъ. Не говорю уже о томъ, что для опредѣленія служили тѣ же спирты, которые ранѣе того были подвергаемы гидростатическому взвѣшиванію, слѣдовательно уже измѣнили свою крѣпость, а обращу главное вниманіе на устройство dilatометра, служившаго для опытовъ Баумхауера. Онъ состоитъ изъ цилиндра (длиною около 6 сантиметровъ, діаметромъ въ 1 сантиметръ, емкость до 0 дѣлений 6,256 куб. сант. съ калиброванной трубкою (длина около 50 сантиметровъ), дѣленною на 300 равныхъ по длинѣ частей (емкость одного дѣленія равна 0,000767 куб. сантиметра). Внизу (если трубка съ дѣленіями обращена кверху) цилиндръ оканчивается маленькою трубкою, конецъ которой отшлифованъ и запирается кускомъ обыкновенной пробки, нажимаемой микрометрическимъ винтомъ. Это нововведеніе служитъ Баумхауеру для легкаго очищенія и промыванія прибора. Объемъ и коэффициентъ расширенія были опредѣлены ртутью, но безъ кипяченія, а только наполненіе производилось ртутью, нагрѣтою до 150° Ц. Коэффициентъ расширенія оказался (средній) 0,000028. Жидкость наливалась въ dilatометръ три раза, чтобы его промыть; приборъ помѣщался въ ванну при 40°—50°, вода которой перемѣшивалась вдуваемою струею воздуха; наблюденіе производилось когда термометръ показывалъ 30°, потомъ когда 25°, 20°, и т. д. до 0°. Последнія охлажденія производились льдомъ. Цилиндръ, въ которомъ помѣщался dilatометръ и термометръ, имѣлъ длину 60 сантиметровъ, діаметръ около 18 сантиметровъ. Въ стаканѣ подобнаго же размѣра я сдѣлалъ повтореніе опыта Баумхауера, взявши вмѣсто dilatометра приборъ употребленный мною для опредѣленія удѣльнаго вѣса (онъ далѣе подробно описанъ). Этотъ приборъ имѣетъ внутри термометръ, что и необходимо для сужденія о температурѣ внутри прибора. Взята была вода въ 45° Ц. и въ нее погруженъ приборъ, наполненный 30% спиртомъ. Температура прибора во время погруженія была 18°,3. Когда стали пропускать чрезъ воду ванны воздухъ, температура ея стала быстро падать. Чрезъ нѣкоторое время температура ванны была равна 30° Ц., но тогда температура спирта была только 28°,7; при повтореніи опыта съ замедленнымъ токомъ воздуха, температура прибора была 29°,1, когда термометръ ванны показывалъ 30°. Когда предъ пропусканіемъ воздуха приборъ нагрѣвался въ ваннѣ до 36°, то послѣ пропусканія воздуха, когда въ ваннѣ было 30°, въ приборѣ 31°,3. Когда въ ваннѣ термометръ показывалъ 25°, въ двухъ первыхъ опытахъ температура въ приборѣ была 25,2 и 25,0 (при очень медленномъ охлажденіи). Судя по этимъ опытамъ должно думать, что въ температурахъ не столь постоянныхъ, какъ 0°, Баумхауеръ дѣлалъ ошибку могущую достигнуть до 0°,5 и даже превышающую эту разность. А какъ разность на 1° производитъ въ объемѣ крѣпкихъ спиртовъ разность = 0,0010, то въ опре-

дѣленіи расширеній можно ожидать погрѣшность  $\approx 0,0005$ , что соответствуетъ въ удѣльномъ вѣсѣ разности отъ 0,00050 до 0,00040.

Вслѣдствіе всего выше изложеннаго, числамъ Баумхауера нельзя давать болѣе вѣры, чѣмъ числамъ кого либо изъ его предшественниковъ; особенно нельзя много довѣрять указанному имъ различію своихъ величинъ для расширенія, отъ вычисляемыхъ по Гильпину. Числа Баумхауера меньше (то есть удѣльнаго вѣса больше), чѣмъ Гильпиновы для высшихъ температуръ, особенно для  $30^\circ$ . Оно такъ и должно быть по вышеуказанной причинѣ. Разность гильпиновыхъ и баумхауеровыхъ чиселъ и навела меня на мысль сдѣлать вышеописанные опыты.

Итакъ самыя точнѣйшія изъ извѣстныхъ опредѣленій, даютъ поводъ къ сомнѣнію въ удѣльномъ вѣсѣ на 0,0002, а въ процентахъ на 0,025, а потому наибольшая погрѣшность въ сжатіи при  $50\%$  доходитъ уже вслѣдствіе этихъ только двухъ ошибокъ до 0,028. Если же принять во вниманіе большое разнорѣчіе въ показаніяхъ объ опредѣленіи удѣльнаго вѣса безводнаго спирта, и не принять окончательно ни одного изъ чиселъ, потому что не существуетъ объясненія для замѣченныхъ различій, то наибольшая погрѣшность въ сжатіи дойдетъ до 0,10 (формула VII) потому что въ удѣльномъ вѣсѣ безводнаго спирта встречаются разности, доходящія (при выборѣ изъ однихъ новѣйшихъ и лучшихъ наблюденій) даже до 0,00330 и весьма обыкновенна разность въ 0,0013.

Правда, что повидимому погрѣшность въ удѣльномъ вѣсѣ безводнаго спирта имѣетъ вліяніе только на абсолютное значеніе величины сжатія, а не на опредѣленіе его наибольшаго значенія, но при вопросѣ о спиртахъ это не вполне вѣрно; потому что количество спирта при этомъ опредѣляется не химическимъ путемъ, а взвѣшиваніемъ самаго спирта, а потому неувѣренность въ безводномъ спиртѣ производитъ неувѣренность и въ процентномъ составѣ. Разность удѣльнаго вѣса даже на 0,00130 при безводномъ спиртѣ соответствуетъ болѣе чѣмъ  $0,4\%$ , слѣдовательно при  $50\%$  спиртѣ увеличиваетъ погрѣшность въ процентѣ на  $0,2\%$  и, что для нашей цѣли всего важнѣе, мѣняетъ на столько же мѣсто наибольшаго сжатія. Конечно, если бы точка наибольшаго сжатія опредѣлялась легко, то есть если бы сжатіе быстро мѣнялось около своего maximum, то можно было бы вывести довольно точныя сужденія и изъ довольно грубыхъ опредѣленій; но дѣло въ томъ, что при спиртѣ, да и при всѣхъ болѣе или менѣе хорошо изслѣдованныхъ растворахъ, сжатіе, около своего maximum'a, измѣняется весьма медленно.

Чтобы яснѣе видѣть вышеуказанный фактъ, вычислимъ по даннымъ Фоунса сжатія, происходящія отъ 36 до  $56\%$  вѣса. Удѣльные вѣса мы не исправляемъ на отношеніе къ водѣ при  $4^\circ$ , потому что отъ этого не происходитъ переменны въ сжатіи, а дѣлаемъ поправку на взвѣшиваніе въ воздухѣ:

Процентъ вѣса.	Удѣльный вѣсъ по Фоунсу $\frac{60}{60}$ Ф.	Удѣльн. вѣса $\frac{60}{60}$ Ф. съ попр. на взвѣ- шив. въ воздухѣ.	Сжатіе при $60^\circ$ Ф, по даннѣмъ Фоунса (формула I).
0	10000	100000	0,000
36	9470	94706	3,549
38	9434	94347	3,646
40	9396	93967	3,716
42	9356	93568	3,761
44	9314	93148	3,778
46	9270	92709	3,770
48	9228	92289	3,778
50	9184	91850	3,761
52	9135	91361	3,683
54	9090	90911	3,641
56	9047	90482	3,624
100	7938	79405	0,000

Наибольшая погрѣшность въ сжатіи, зависящая отъ погрѣшности въ опредѣленіи удѣльнаго вѣса смѣсей,  $= 0,022$ , та часть ея, которая зависитъ отъ погрѣшности въ процентѣ не болѣе  $0,006$ , но та часть, которая опредѣляется погрѣшностію въ удѣльномъ вѣсѣ безводнаго спирта — та сравнительно весьма велика.

Очевидно, что въ предѣлахъ точности наблюденій надъ удѣльнымъ вѣсомъ, эти наблюденія довольно ясно показываютъ, что наибольшее сжатіе соответствуетъ  $46\%$ , но полагая это сжатіе равнымъ  $3,778$  и помня, что погрѣшность въ сжатіи можетъ достигнуть и даже превышать  $0,06$ , мы можемъ думать, что всѣ числа, начиная отъ  $3,72$ , отвѣчаютъ отыскиваемому нами наибольшему значенію, и тогда предѣлъ наибольшаго значенія будетъ отъ  $40$  до  $51\%$ . Такой предѣлъ такъ широкъ, что не позволяетъ дѣлать положительнаго заключенія о наибольшемъ сжатіи.

Для того чтобы съ болѣею положительностію судить о составѣ спирта, представляющаго наибольшее сжатіе, необходимо: 1) уменьшить погрѣшность въ опредѣленіи удѣльнаго вѣса на столько, сколько позволяютъ наши средства; 2) получить увѣренность въ безводномъ спиртѣ, опредѣлить его удѣльный вѣсъ съ возможною тщательностію и объяснить замѣченныя въ немъ различія; 3) опредѣлить сжатіе при разныхъ температурахъ, чтобъ узнать, измѣняется ли положеніе точки наибольшаго сжатія съ температурою или остается постояннымъ и 4) опредѣлить составъ нормальнаго спирта Гильпина, чтобы можно было сличать отысканныя величины съ гильпиновскими, и пользоваться его данными, единственными по своей обширности.

Вотъ эти-то задачи и имѣлъ я въ виду, предпринимая представляемое изслѣдованіе. Моя работа, стоившая мнѣ полуторагодоваго труда, вызвана была стремленіемъ — устранить сомнѣніе въ существующихъ данныхъ, разборъ которыхъ я и посвятилъ часть этой главы. Рудбергъ и Коппъ, дѣлая свои заключенія о сжатіи, не обратили вниманія на опредѣленіе погрѣшностей свойственныхъ тѣмъ наблюденіямъ, которыя положены въ основаніи ихъ заключеній.

---

## ОБЪ ОПРЕДѢЛЕНІИ УДѢЛЬНЫХЪ ВѢСОВЪ ЖИДКОСТЕЙ.

Изъ двухъ главныхъ способовъ (съ помощію вѣсовъ, какъ наиболѣе совершеннаго измѣрительнаго прибора) точнаго опредѣленія удѣльнаго вѣса жидкостей — одинъ, а именно гидростатическій способъ, мало применимъ къ изслѣдованію большей части жидкостей, потому что многія изъ нихъ значительно измѣняютъ свой удѣльный вѣсъ отъ прикосновенія съ большою массою воздуха. Гидростатическое взвѣшиваніе представляетъ кромѣ того много практическихъ невыгодъ: а) уменьшеніе чувствительности вѣсовъ, колебанію коромысла которыхъ препятствуетъ вязкость жидкостей, б) необходимость имѣть довольно большое количество жидкости, в) необходимость имѣть при вѣсахъ особыя приспособленія для производства такого взвѣшиванія, г) медленность опредѣленія, происходящая вслѣдствіе того, что одновременно должно слѣдить и за колебаніемъ вѣсовъ и за измѣненіемъ температуры жидкости и е) затрудненіе въ поправкѣ на смачиваніе и на объемъ волоска или проволоки, служащихъ для прикрѣпленія тѣла погружаемаго въ жидкость.

Эти причины заставляютъ большинство изслѣдователей обращаться къ другому способу опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ — къ способу флаконовъ. Этотъ способъ, чаще другихъ употребляющійся, есть конечно самый естественный изъ всѣхъ способовъ, потому что онъ прямо показываетъ отношеніе вѣсовъ разныхъ жидкостей взятыхъ въ равныхъ объемахъ. Главныя выгоды его суть: а) возможность употребленія малаго количества жидкости, б) возможность устраненія вліянія большихъ количествъ воздуха, в) раздѣленіе работы на два совершенно отдѣльные приемы — опредѣленіе объема при данной температурѣ и опредѣленіе вѣса, что значительно ускоряетъ ходъ точнаго опредѣленія, г) возможность производства работы на обыкновенныхъ вѣсахъ при всей ихъ нормальной чувствительности.

Въ рукахъ Реньо <sup>1)</sup> этотъ способъ достигъ наибольшей точности. Но приемы Реньо имѣютъ еще много важныхъ практическихъ недостатковъ, на которыхъ я и останавлиюсь, чтобы показать необходимость измѣненія въ приемахъ опредѣленія. Опредѣленія въ приборѣ Реньо <sup>2)</sup> необходимо производить въ ваннѣ имѣющей весьма постоянную температуру, напримѣръ въ тающемъ лѣдѣ; потому что температуру жидкости невозможно опредѣлять внутри прибора. Опредѣленія въ тающемъ лѣдѣ, конечно, даютъ весьма точные результаты, что можно видѣть напримѣръ изъ сравненія разныхъ опредѣленій удѣльнаго вѣса ртути <sup>3)</sup>; но часто необходимо опредѣлять удѣльные вѣса при другихъ температурахъ и при употребленіи льда во многихъ отношеніяхъ рождаются затрудненія совершенно особаго рода. Такъ напримѣръ, послѣ того какъ жидкость приметъ температуру 0°, должно установить ея уровень до черты, что требуетъ приближенія наблюдателя и прикосновенія къ прибору, а это болѣе или менѣе повышаетъ температуру верхнихъ слоевъ жидкости. Болѣе важно впрочемъ то неудобство, что послѣ установки уровня должно ждать, пока жидкость приметъ температуру окружающаго воздуха, чтобы можно было взвѣшивать. Это

<sup>1)</sup> *Regnault*. Annales des Chimie et de Physique (3) IX — 338.

<sup>2)</sup> Приборъ этотъ состоитъ изъ стекляннаго шара (или цилиндра запаяннаго снизу) снабженнаго на верху волосною трубкою съ чертою, означающею объемъ жидкости. Поверхъ этой трубки припаяна болѣе широкая трубка, запаяющаяся пробкою.

<sup>3)</sup> *Regnault*. Relations des experiences etc. T. I стр. 158 и *Neumann*. Ueber das Maximum der Dichtigkeit beim Meerwasser. München 1861 стр. 47.

можетъ повлечь къ ошибкамъ, если имѣютъ дѣло съ жидкостію сильно расширяющеюся и легко испаряющеюся, какова большая часть органическихъ жидкихъ соединеній, потому что отъ увеличенія объема нагрѣвающихся жидкости и воздуха, давленіе послѣдняго подъ пробкою значительно увеличивается, такъ что пробку подбрасываетъ, если она хорошо пришлифована. Потому необходимо оставить пробку неплотно закрытою, а это влечетъ потерю въ парахъ. Для уменьшенія этого недостатка, даютъ иногда верхней части прибора (надъ чертою) большіе размѣры, но это влечетъ другое неудобство, а именно — большое затрудненіе въ очищеніи внутреннихъ стѣнокъ этой части прибора, что должно производить пока приборъ еще находится во льду.

Если же не употребляютъ ледяной ванны, то необходимо при употребленіи приборовъ Реньо имѣть ванны съ постоянными температурами. Всякій, кто работалъ съ точными требованіями, знаетъ, что полученіе постоянныхъ температуръ на долгое время чрезвычайно затруднительно. Ванну, около которой дѣлаютъ наблюденія и сохраняющую обыкновенную температуру съ точностію до  $0^{\circ}1$  Ц. имѣть легко; но если требуется ванна постоянная до  $0^{\circ},01$ , то рождаются трудности едва преодолимые. А для точнаго опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ, первое условіе — точное опредѣленіе температуры. Перемена на  $1^{\circ}$  Ц. измѣняетъ удѣльный вѣсъ спирта на  $0,00084$ , слѣдовательно  $0^{\circ},1$  на  $0,000084$ , а  $0^{\circ},01$  на  $0,0000084$ . Слѣдовательно, если мы желаемъ, чтобъ погрѣшность отъ температуры не превышала этой точности, которую можно легко достигъ взвѣшиваніемъ, а именно  $0,000008$ , то мы должны ручаться въ температурахъ за  $0^{\circ},01$  Ц., если имѣемъ дѣло съ жидкостями, обладающими такимъ расширеніемъ, какъ спиртъ. Вышеуказанное непостоянство температуры ванны и медленность передачи температуры отъ ванны къ прибору при маломъ различіи ихъ температуръ, составляютъ главнѣйшее неудобство всѣхъ тѣхъ способовъ, при которыхъ термометръ не помѣщается внутри опредѣляемой жидкости. Чтобы получить постоянныя ванны, я пробовалъ употреблять пары низко кипящихъ жидкостей, подобно тому, какъ я употребилъ для полученія постоянныхъ температуръ при опредѣленіи расширенія жидкостей выше ихъ температуры кипѣнія <sup>1)</sup> но такія ванны весьма удобны для грубыхъ опредѣленій, гдѣ разность въ  $0,5^{\circ}$  не имѣетъ большаго значенія; для болѣе же тонкихъ опредѣленій они непригодны: часто при химически-чистыхъ жидкостяхъ, температура ванны втеченіи 10 минутъ мѣняется на  $0^{\circ},5$ , что, конечно, зависитъ отъ измѣненія быстроты тока паровъ, лучеспусканія. В. П. Глуховъ устроилъ небольшой приборъ, которымъ, по его обязанности, я также пользовался одно время. Этотъ приборъ, по моему мнѣнію, практичнѣе всякихъ другихъ для удержанія опредѣленной температуры на долгое время, если только эта температура близка къ обыкновенной. Приборъ этотъ состоитъ изъ тонкостѣннаго, болѣе или менѣе высокаго, внутри пустаго латуннаго кольца, внутренность котораго сообщается съ наружнымъ воздухомъ двумя сбоку стоящими трубками. Кольцо такъ тяжело или такъ нагружается дробью, что тоцетъ въ водѣ ванны. Отверстіе кольца болѣе широко, чѣмъ тотъ приборъ, который ставится въ ванну. Это кольцо служитъ и мѣшалкою, которую необходимо имѣть при ваннахъ для постоянной температуры, и въ то же время весьма облегчаетъ удержаніе постоянной температуры въ ваннѣ, нужно только слѣдить за термометромъ ванны. Если онъ падаетъ, во внутрь кольца наливается теплая вода въ самомъ маломъ количествѣ и кольцо движется въ ваннѣ вверхъ и внизъ, чрезъ что вся масса воды въ ваннѣ скоро и равномерно нагрѣвается на столько, на сколько требуется, если прилито надлежащее количество теплой воды. Здѣсь всего важнѣе скорая передача малаго избытка тепла, что обусловливается тонкостію металлическихъ стѣнокъ прибора. Если термометръ ванны возвышается — уравниваніе производится чрезъ вливаніе въ кольцо холодной воды. Этотъ приборъ даетъ весьма удовлетворительные результаты даже при употребленіи малыхъ ваннъ, но требуетъ много вниманія. При употребленіи его мнѣ удавалось лѣтомъ сохранять температуру въ  $20^{\circ}$  Ц. втеченіи полчаса и болѣе, съ точностію до  $0,04$ , то есть съ колебаніями въ обѣ стороны не болѣе какъ на  $0^{\circ},02$  Ц. Во всякомъ случаѣ удержаніе постоянныхъ температуръ, вопросъ трудно разрѣшимый, а при употребленіи обыкновенныхъ приборовъ Реньо, затрудненіе состоитъ особенно въ томъ, что послѣдняя передача тепла совершается очень медленно. По уровню нѣтъ возможности судить, потому что при различіи въ  $0^{\circ},05$  въ

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie T. XIX p. 4.

приборъ Реньо уровеньъ остается постояннымъ на глазъ втеченіи болѣе пяти минутъ. Тамъ гдѣ о температурѣ (кромѣ  $0^{\circ}$  и  $100^{\circ}$ ) жидкости, находящейся въ стеклянномъ приборѣ, судятъ по температурѣ ванны, тамъ болѣею частию нельзя ручаться за  $0^{\circ},05$ .

Къ неудобствамъ прибора Реньо должно прибавить затрудненіе въ его промываніи и высушиваніи, что зависитъ отъ того, что доступъ во внутрь прибора затрудненъ узкостію отверстія и длиною трубочки. Для промыванія и высушиванія прибора Реньо, необходимо постоянно прибѣгать къ нагрѣванію и выкачиванію воздуха, если только требуется производить цѣлый рядъ опредѣленій.

Чтобы устранить нѣкоторые недостатки обыкновенныхъ флаконовъ, Гейслеръ, въ Боннѣ, устроилъ приборъ, значительно распространенный особенно въ Германіи, подъ именемъ *пикнометра Гейслера*. Этотъ приборъ даетъ возможность опредѣлять удѣльные вѣса при разныхъ температурахъ, потому что онъ даетъ температуру самой жидкости, по показанію термометра впаяннаго въ пробку, которою запирается самый приборъ. Кромѣ того широкаго отверстія, въ которое вставляется пробка съ термометромъ пикнометръ Гейслера имѣетъ тонкую вертикальную трубочку съ дѣленіями, запирающуюся колпачкомъ. Этотъ приборъ удобно очищается и высушивается, но при этихъ удобствахъ онъ имѣетъ слѣдующіе важные недостатки: вмѣстимость сосуда опредѣляется положеніемъ пробки, которая при всемъ совершенствѣ шпифовки, не всегда помѣщается въ одно и то же положеніе. Измѣряя водою вмѣстимость одного пикнометра при  $0^{\circ}$ , я нашелъ, вводя всѣ поправки, числа 23,7583; 23,7605; 23,7520 и 23,7518. Второю не менѣе важный недостатокъ прибора Гейслера состоитъ въ томъ, что въ немъ всегда происходитъ испареніе около широкой пробки; потому что жидкость подъ пробкою подвергается давленію изнутри паружу вслѣдствіе высоты столба жидкости стоящаго въ узкой трубочкѣ. Оттого при опредѣленіи легко испаряющихся жидкостей, нельзя взвѣшивать съ точностію болѣе 2 — 3 миллиграммовъ — вѣсъ постоянно мѣняется. Другіе недостатки прибора Гейслера легко устранимы: въ узкой трубочкѣ его нѣтъ расширенія, что препятствуетъ дѣлать точныя опредѣленія при низкихъ температурахъ. Притомъ приборъ обыкновенно дѣлается изъ столь тонкаго стекла и съ вогнутымъ или плоскимъ дномъ (чтобы приборъ могъ стоять), что вмѣстимость его мѣняется смотря по плотности налитой жидкости. Простой опытъ убѣждаетъ въ этомъ. Оттого съ приборомъ Гейслера для жидкостей тяжелѣйшихъ воды, получается удѣльный вѣсъ болѣе надлежащаго, а для жидкостей легчайшихъ меньшій удѣльный вѣсъ.

Испытывая въ 1858 — 1859 годахъ разные приборы для точнаго опредѣленія удѣльнаго вѣса жидкостей, я пришелъ къ заключенію о необходимости устройства новаго прибора, выполненіе котораго принялъ на себя извѣстный г. Гейслеръ, въ Боннѣ, въ бытность мою тамъ лѣтомъ 1859 года. Описаніе этого прибора дано было въ то время, но оно недостаточно полно и съ тѣхъ поръ въ устройствѣ прибора произошли небольшія измѣненія, а потому я считаю необходимымъ вполне описать этотъ приборъ, служившій мнѣ и для предлагаемаго изслѣдованія растворовъ спирта въ водѣ. Это описаніе моего прибора считаю полезнымъ распредѣлить на слѣдующія части: устройство прибора, способы опредѣленія постоянныхъ величинъ, способы опредѣленія переменныхъ величинъ (то есть объема, вѣса и температуры жидкости) и способы вычисленія удѣльнаго вѣса и наибольшей погрѣшности, свойственной такимъ опредѣленіямъ.

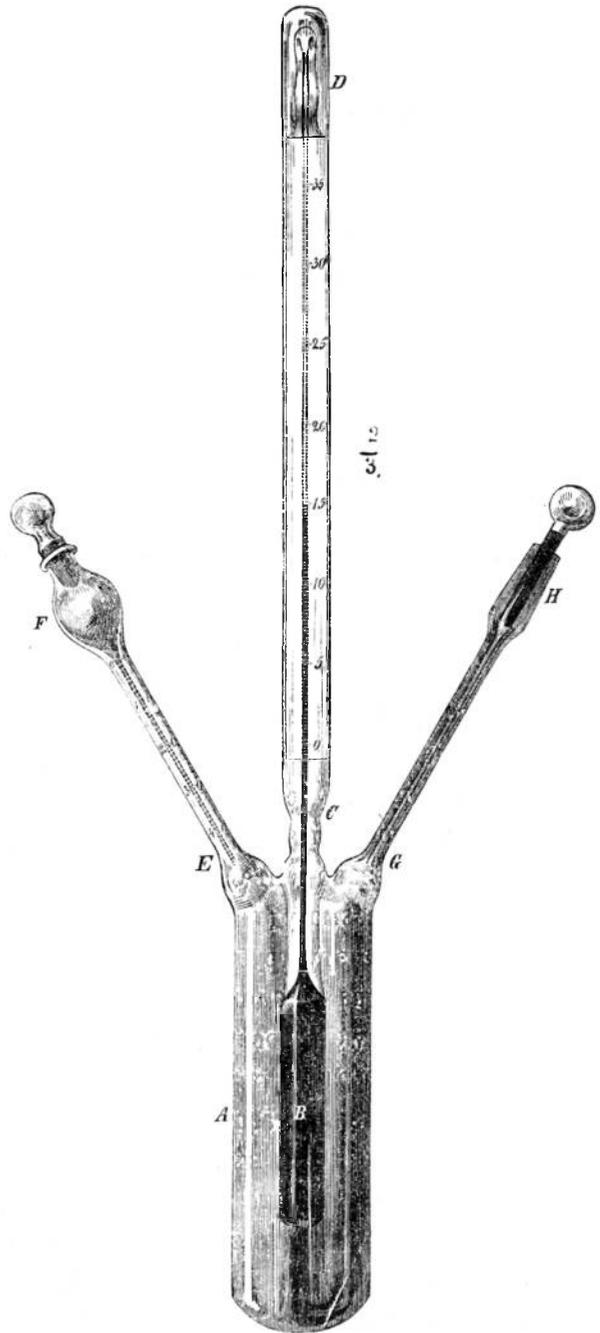
*Устройство прибора.* На прилагаемомъ рисункѣ изображенъ одинъ изъ многихъ моихъ приборовъ въ томъ видѣ, въ которомъ его устройство болѣе соотвѣтствуетъ своей цѣли — скорому и точному опредѣленію удѣльныхъ вѣсовъ. Приборъ состоитъ изъ широкой стеклянной трубки А, запаянной снизу. Диаметръ ея отъ 20 до 30 миллиметровъ, толщина стѣнокъ около 1 миллиметра. Въ верхнюю часть этой трубки *впаяно* (это и составляетъ главную трудность выполненія такихъ приборовъ) чувствительный термометръ ВСD устройства Гейслера, то есть состоящій изъ стеклянной трубки, въ которой находится шкала, начерченная на молочномъ стеклѣ, и термометрическая трубочка. Верхняя часть шкалы припаяна къ верхней части термометрической трубочки, чтобы сдѣлать относит. положеніе этихъ двухъ частей неизмѣннымъ. Верхній конецъ D запаянъ (въ прежнихъ приборахъ надѣвался колпачокъ, какъ во многихъ термометрахъ Гейслера), чтобы устранить всякую переменную внутри трубки CD. Къ верхней части трубки А припаяны двѣ

предварительно калиброванные и разделенные трубки EF и GH. Одна из них закрывается тонкою длинною пробкою, входящею въ расширение верхняго конца, другая же имѣетъ вверху яйцевидное расширение, запирающееся широкою (пустою внутри) пробкою, чтобы можно было легко очищать внутреннюю полость этого расширения. Въ нѣкоторыхъ приборахъ такія яйцевидныя расширения находились наверху обѣихъ трубочекъ.

Вотъ главныя черты устройства. Остановимся на нѣкоторыхъ подробностяхъ.

Вспаянный термометръ даетъ возможность въ каждый моментъ опредѣлять температуру жидкости, устраняетъ возможность испаренія около мѣста вставленія и остается все время на своемъ мѣстѣ. Цилиндрическій резервуаръ термометра В дѣлается по возможности длиннымъ, чтобы термометръ былъ чувствителенъ къ малымъ переменамъ температуры, потому что при этомъ увеличивается поверхность передачи тепла. Длина резервуара обыкновенно равна  $\frac{2}{3}$  длины трубки А; ни въ одномъ приборѣ она не менѣе  $\frac{1}{3}$  длины трубки А. Шкала термометра моихъ приборовъ разделена обыкновенно на пятья доли цельзіева термометра и идетъ отъ  $0^\circ$  до  $31 - 36^\circ$  Ц. Въ нѣкоторыхъ термометрахъ дѣленія сдѣланы на  $\frac{1}{10}$  градуса, въ приборахъ назначенныхъ для самыхъ высшихъ температуръ ( $100^\circ$  Ц.), шкала разделена только на полуградусы, потому что при температурахъ выше  $40^\circ$  мало возможности удержать постоянную температуру съ точностію болѣе  $0^\circ,1$ , а эту долю ясно можно опредѣлить и при дѣленіяхъ только на цѣлые градусы. Длина шкалы въ приборахъ назначенныхъ для температуры отъ  $0^\circ$  до  $35^\circ$  — отъ 110 до 150 миллиметровъ, слѣдовательно на каждый градусъ приходится не менѣе 2,5 миллиметра, въ нѣкоторыхъ же она доходитъ до 5 миллиметровъ. Такъ какъ отчитыванія показаній я производилъ посредствомъ трубы (катетометра), то точность прямаго отчитыванія простиралась до 0,02. Въ тѣхъ же случаяхъ, когда требовалась еще болѣшая точность, микрометромъ катетометра измѣрялась предварительно длина одного градуса, а при наблюденіи опредѣлялось тѣмъ же микрометромъ разстояніе верхней части ртутнаго столба (а именно на  $\frac{1}{3}$  высоты мениска, ниже верхней черты мениска) отъ перваго ближайшаго дѣленія. Такъ, какъ микрометръ моего катетометра (сдѣланнаго Перро въ Парижѣ) даетъ  $\frac{1}{200}$  долю миллиметра и глазъ ясно различаетъ посредствомъ трубы 0,01 миллиметра, то при этомъ измѣненіи погрѣшность въ температурѣ при отчитываніи нельзя считать выше  $0^\circ,008$  Ц.

Диаметръ отверстій въ капиллярныхъ трубкахъ EF и GH въ разныхъ приборахъ различенъ, смотря по требованіямъ прибора. Диаметръ этотъ ни въ одномъ изъ моихъ приборовъ не превышаетъ 1,7 миллиметра; обыкновенно около миллиметра, но въ нѣкоторыхъ онъ не болѣе 0,6 миллиметра. Малый диаметръ затрудняетъ (замедляетъ) наполненіе и промываніе, что вредитъ иногда не только скорости работы, но и точности результатовъ. Оттого я предпочитаю давать трубкамъ диаметръ около 1 миллиметра. Болѣе широкія трубки можно употреблять только при наблюденіи уровня жидкости въ трубочкахъ хорошою зрительною трубою, иначе



вкрадется ошибка въ отсчитываніи объемовъ большая, чѣмъ при опредѣленіи вѣса. Должно замѣтить, что затрудненіе въ точномъ измѣреніи высоты мениска не позволяетъ дѣлать скорое опредѣленіе высоты столба жидкости въ трубкѣ съ большею точностію, чѣмъ до 0,1 миллиметра, даже при употребленіи хорошо увеличивающей трубы. За столбъ высотой въ 0,2 миллиметра, можно поручиться даже при отсчитываніи простымъ глазомъ, если только на трубкѣ находятся дѣленія на миллиметры. Столбъ же воды діаметромъ въ 1 миллиметръ и высотой въ 0,1 миллиметра вѣситъ менѣе 0,0001, то есть при діаметрѣ въ 1 миллиметръ погрѣшность въ объемѣ не будетъ превышать обыкновенной чувствительности хорошихъ вѣсовъ. Если даже діаметръ отверстія трубочки будетъ  $\approx 1,5$  миллиметра, опредѣленіе высоты съ точностію до 0,1 миллиметра можно считать достаточно хорошимъ при употребленіи обыкновенныхъ вѣсовъ, потому что такой столбъ воды вѣситъ только 0,00017 грамма. (Если наблюденія производятся безъ помощи трубы, то должно дѣлать трубки болѣе узкими.) Длина каждаго дѣленія на трубочкахъ обыкновенно равна миллиметру, и тогда число дѣленій около 30 или 40. На нѣкоторыхъ приборахъ дѣленія болѣе далеки и число ихъ меньше. Въ большей части случаевъ счетъ дѣленій идетъ снизу и если раздѣлены обѣ трубки, то на одной трубкѣ счетъ дѣленій служить продолженіемъ счета дѣленій другой трубки. Такъ на одной отъ 0 до 30; на другой отъ 30 до 60. Это сдѣлаано для того, чтобы не перемѣшать стороны. Прежде припаиванія и разрѣзыванія на части, раздѣленная трубочка должна быть измѣрена ртутью, чтобы опредѣлить емкость одного дѣленія. Только послѣ этого измѣренія трубочки разрѣзываются и припаиваются къ прибору. Употребленіе трубочекъ съ одною чертою весьма затрудняетъ работу опредѣленія удѣльнаго вѣса и она дѣлается менѣе точною, потому что тогда необходимо предъ самымъ отсчитываніемъ снять жидкость ровно до черты, а это не всегда удается съ разу и во всякомъ случаѣ не можетъ быть исполнѣе точно. Потому-то я и произвожу отсчитываніе объема жидкости не заботясь о приведеніи къ опредѣленному уровню, лишь бы только менискъ былъ между дѣленіями.

Весьма большое удобство при употребленіи описываемаго прибора составляютъ двѣ припаянныя трубки. Когда обѣ онѣ открыты — легко наполнять, промывать, опоражнивать и просушивать приборъ, какъ о томъ будетъ сказано далѣе. Должно замѣтить, что послѣ наполненія прибора и слѣдуемою жидкостію, во многихъ случаяхъ весьма удобно поступать такъ: наклонить приборъ въ сторону трубки GH, пока жидкость не наполнитъ всю эту трубку и тогда заткнуть эту трубку пробкою, которая конечно должна быть хорошо пришлифована и недолжно, конечно, оставлять надъ пробкою пузырька воздуха. Тонкую коническую пробку, запирающую волосную трубку, можно пришлифовывать и запирать столь вѣрно, что невозможно открыть никакого различія въ положеніи пробки самыми тщательными взвѣшиваніями. Когда пробка вставлена, приборъ можно ставить въ какое угодно положеніе. Испареніе около такой тонкой и длинной пробки, какая придѣлывается къ этой трубкѣ, втеченіи даже двухъ дней при безводномъ спиртѣ, составляетъ не болѣе 0,0016, такъ что въ тѣ полчаса, которые нужны для окончанія всего опредѣленія, его можно считать ничтожнымъ. Это зависитъ конечно отъ того, что давленіе надъ пробкою будетъ при вертикальномъ положеніи прибора менѣе атмосфернаго, если въ другомъ колѣнѣ уровень будетъ ниже чѣмъ конецъ пробки въ трубкѣ GH. Но если давленіе въ трубкѣ EF будетъ больше атмосфернаго, то испареніе около пробки H значительно усиливается. Такое условіе имѣетъ опытъ, когда производится опредѣленіе удѣльнаго вѣса при низкихъ температурахъ, напр. при 0°. Когда вынуть приборъ изъ льда, то жидкость нагрѣвается, расширяется, поднимается въ шаръ F, доходитъ до большаго уровня, чѣмъ въ трубкѣ GH, да и воздухъ въ шарикѣ F сгущается и давитъ. Тогда около H происходитъ значительное (до 0,0018 грамма втеченіи четверти часа) испареніе жидкости. Въ этомъ послѣднемъ случаѣ, а также и при опредѣленіи очень легко летучихъ жидкостей, должно поступать такъ: Предъ началомъ опредѣленія, когда температура жидкости и прибора уже близка къ желаемой, должно запереть пробку H такъ, чтобы она осталась сухою и чтобы подъ нею былъ воздухъ. Когда въ трубкѣ GH жидкость встанетъ на постоянное мѣсто, въ ней должно произвести опредѣленіе положенія мениска, и потомъ опредѣлить положеніе мениска и въ трубкѣ EF. Если теперь жидкость станетъ нагрѣваться, то она сожметъ воздухъ и въ трубкѣ GH и въ трубкѣ EF, но какъ въ послѣдней останется больше воздуха, то расширяющаяся жидкость и будетъ входить въ шарикъ F, а недости-

гнетъ пробки Н. Если приоткрыть пробку F, то давленіе газовъ въ приборѣ сравняется съ атмосфернымъ и во все время около пробки Н не будетъ жидкости, а только воздухъ, потому не будетъ и испаренія. Если должно производить опредѣленія при очень низкихъ температурахъ, то объемъ одного небольшого шарика F недостаточенъ для вмѣщенія всей расширяющейся жидкости (при нагрѣваніи отъ температуры опредѣленія объема до температуры взвѣшивания), тогда нужно и подъ пробкою Н сдѣлать такой же шарикъ, какъ это и сдѣлано у нѣкоторыхъ моихъ приборовъ <sup>1)</sup>. Если на трубчкѣ GN нѣтъ дѣленій, то тогда для уменьшенія испаренія около пробки Н, должно приборъ, вынувъ изъ льда, поставить въ такое положеніе, чтобы Н было гораздо выше F, чрезъ что давленіе и испареніе подъ Н уменьшается.

Чтобы окончить съ описаніемъ устройства, необходимо сказать, что стекло должно быть самой хорошей выборки, то есть не гигроскопическое и, конечно, чистое, чтобъ легко было видѣть пузырьки воздуха, капельки влажности и т. н. Пробки должны быть со всѣхъ сторонъ обпаяны, чтобы пыль не приставала къ нимъ. Наконецъ расширеніе F должно имѣть яйцевидную форму, чтобъ легко стекала жидкость и чтобъ удобно было вычищать внутреннія стѣнки катышкомъ бумажнымъ.

Всѣ эти условія весьма хорошо выполняются г. Гейслеромъ въ Боннѣ и его братомъ, Гейслеромъ въ Берлинѣ, который въ бытность свою въ Петербургѣ, въ нынѣшнемъ году, также устроилъ мнѣ нѣсколько приборовъ со всѣмъ желаемымъ совершенствомъ.

*Опредѣленіе постоянныхъ величинъ для каждаго прибора.* Такъ какъ для опредѣленія постоянныхъ величинъ каждаго прибора, нужно производить взвѣшиванія и въ нихъ дѣлать поправки на потерю въ воздухъ, то изученіе каждаго прибора должно было начинаться съ опредѣленія наружнаго объема всего прибора. Для ясности будемъ называть эту величину воздухоизмѣщаемостію полнаго прибора. Для опредѣленія ея, во внутрь прибора наливалась до тѣхъ поръ вода, пока приборъ не переставалъ плавать на поверхности воды и начиналъ тонуть. Такое опредѣленіе, съ точностію до одного сантиграмма, производится весьма скоро и даетъ величины вполне одинаковыя, съ точностію до 0,01 грамма. Бѣльшей же точности и не требуется для такого опредѣленія, потому что различіе на одинъ сантиграммъ въ вѣсѣ соотвѣтствуетъ различію въ объемѣ на одну сотую кубич. сантиметра, а вѣсъ  $\frac{1}{10}$  куб. сантиметра воздуха при обыкновенныхъ взвѣшиваніяхъ, гораздо менѣе чувствительности обыкновенныхъ вѣсовъ. Полагая, что при взвѣшиваніи мы можемъ опредѣлять даже 0,00005, то и тогда подобное опредѣленіе воздухоизмѣщаемости будетъ вполне достаточно, потому что этотъ вѣсъ соотвѣтствуетъ  $\frac{4}{100}$  кубич. сантиметра воздуха.

Лишь только дошли до того, что приборъ съ водою начинаетъ вполне погружаться, тогда должно замѣтить температуру воды, — назовемъ ее  $t$ , должно вынуть приборъ изъ воды, вытереть и взвѣсить. Назовемъ черезъ  $p_1$  — истинный (то есть поправленный на взвѣшиваніе въ воздухѣ) вѣсъ прибора, онъ равенъ вѣсу вытѣсненной воды и воздухоизмѣщаемость прибора равна вѣсу  $p_1$ , дѣленному на удѣльный вѣсъ воды при температурѣ  $t$ , что находимъ по таблицамъ. Для опредѣленія же по вѣсу въ воздухѣ  $p$ , вѣса въ безвоздушномъ пространствѣ  $p_1$ , можно здѣсь прямо употребить формулу  $p_1 = p + 0,0012 \left( p - \frac{p}{n} \right)$ , гдѣ  $n$  есть удѣльный вѣсъ гирекъ служащихъ для взвѣшиванія. Эта формула совершенно точна въ предѣлѣ 0,01 грамма для всякаго прибора, объемъ котораго не болѣе 100 куб. сант., если вода и воздухъ имѣютъ обыкновенную температуру. Такъ напр. для опредѣленія воздухоизмѣщаемости прибора F <sup>2)</sup>, онъ былъ наполненъ водою, запертъ герметически своими пробками и погруженъ въ воду. Когда онъ пересталъ плавать и началъ тонуть, тогда температура была 17,2° по термометру, истинная температура равна 17°0; вѣсъ прибора съ водою, кажущійся, былъ равенъ 46,54 грамма, истинный равенъ 46,59, а воздухоизмѣщаемость равна  $\frac{46,59}{0,99887} = 46,64$  куб. сантиметровъ.

Воздухоизмѣщаемость такъ мало измѣняется съ температурою и температуры взвѣшиванія такъ близ-

<sup>1)</sup> Замѣнять два малыхъ расширенія однимъ большимъ не слѣдуетъ, потому что очищеніе большаго расширенія неудобно.

<sup>2)</sup> По обозначенію, которое употреблено на слѣдующихъ страницахъ.

ки другъ къ другу, что далеко въ предѣлахъ ошибокъ наблюденія воздухоизмѣщаемость можно принять за величину постоянную.

При каждомъ взвѣшиваніи наполненнаго прибора, внутри его поперхъ менска остается воздухъ, а потому воздухоизмѣщаемость при каждомъ взвѣшиваніи равна воздухоизмѣщаемости полного прибора безъ объема воздуха, оставшагося въ приборѣ. Чтобы имѣть возможность опредѣлить эту послѣднюю величину, должно знать: емкость всего прибора, т. е. вполне наполненнаго, до пробокъ, и объемъ жидкости, дѣйствительно заключающейся въ приборѣ въ моментъ взвѣшиванія, или, другими словами, должно знать воздухоизмѣщаемость пустаго прибора и объемъ жидкости, въ немъ находящейся. Число кубическихъ сантиметровъ воздуха, вытѣсненнаго при каждомъ взвѣшиваніи, равно суммѣ двухъ послѣднихъ величинъ. Такъ въ дѣйствительности я и опредѣлялъ эту величину каждый разъ. Вслѣдствіе этого мнѣ необходимо знать воздухоизмѣщаемость пустаго прибора. Для опредѣленія ея должно знать абсолютный вѣсъ прибора и вѣсъ его, наполненнаго до-верху водою. Разность обонхъ взвѣшиваній покажетъ вѣсъ воды вполне наполняющей приборъ, а слѣдовательно и всю емкость сосуда. Воздухоизмѣщаемость полного прибора, минусъ эта емкость, и покажетъ воздухоизмѣщаемость пустаго прибора.

Для опредѣленія истиннаго вѣса прибора употреблялся способъ, который описанъ далѣе; для этого же предварительнаго опредѣленія достаточно простаго взвѣшиванія сухаго прибора, съ точностію до одного сантиграмма. Назовемъ этотъ вѣсъ  $p$ . Приборъ вполне наполняется водою, затыкается пробочками, такъ чтобы не осталось ни одного пузырька воздуха и взвѣшивается съ тою же точностію. Получимъ вѣсъ  $P$ .  $P - p$  покажетъ кажущійся вѣсъ заключающейся въ приборѣ воды; поправимъ его на взвѣшиваніе въ воздухъ, приложивъ  $e_1 \left( P - p - \frac{P - p}{n} \right)^1$ . Полученный истинный вѣсъ, дѣленный на удѣльный вѣсъ воды при температурѣ наблюденія, дастъ объемъ, занимаемый водою, т. е. емкость полного сосуда. Такъ напр. вышеназванный приборъ  $F$  пустой вѣситъ въ воздухъ 29,60, наполненный вполне водою, имѣющею температуру 17,2°, вѣситъ 60,48 граммовъ, слѣдовательно вѣсъ воды равенъ 30,88 гр., что соответствуетъ полной емкости сосуда 30,92 куб. сантиметра. Отсюда выводимъ, что воздухоизмѣщаемость пустаго прибора равна  $46,64 - 30,92 = 15,72$  куб. сант.

Эта величина можетъ быть принята за постоянную, вслѣдствіе вышеназложенныхъ причинъ.

Когда эти величины извѣстны, то должно приступить къ опредѣленію поправокъ показаній термометра. Для этого я сравниваю его показанія съ показаніями нормальнаго термометра по способу, который будетъ приведенъ далѣе. Само собою разумѣется, что время отъ времени должно опредѣлять для каждаго прибора положеніе 0 градусовъ, чтобы по показаніямъ термометра судить объ истинной температурѣ жидкости, находящейся въ приборѣ. Должно замѣтить, что въ приборахъ снабженныхъ термометромъ, показывающимъ температуру отъ 0 градусовъ до 35 (особенно если въ верхней части термометрической трубки нѣтъ пустаго шарика), положеніе 0 градусовъ измѣняется весьма медленно и не достигаетъ величинъ большихъ 0,2°. Со временемъ положеніе 0° становится почти постояннымъ.

Для всѣхъ опредѣленій, совершаемыхъ посредствомъ каждаго прибора, необходимо нужно точно знать истинный вѣсъ прибора. Величину его я опредѣляю для каждаго прибора нѣсколько разъ и время отъ времени проверяю. Для одного и того же прибора никогда (даже втеченіи 4 лѣтъ), разные опредѣленія не отличались болѣе какъ на 0,0002, т. е. на ошибку взвѣшиванія, что показываетъ ничтожность измѣненій, совершающихся съ вѣсомъ прибора. Само собою разумѣется, что для этихъ, какъ и для всѣхъ другихъ взвѣшиваній, приборъ долженъ быть тщательно высушенъ внутри и снаружи. Послѣдовательныя промыванія водою (иногда со щелочами и кислотами), спиртомъ и эфиромъ, составляютъ лучшее средство для высушиванія. Опредѣливши кажущійся вѣсъ прибора, легко переведемъ его въ истинный, зная воздухоизмѣщаемость пустаго прибора, воздухоизмѣщаемость гирь и вѣсъ одного куб. сантиметра воздуха. Способъ поправки на взвѣшиваніе въ воздухъ изложенъ далѣе. Для примѣра привожу опредѣленія, сдѣланныя съ приборомъ  $A$ : въ 1859 году кажущійся вѣсъ прибора былъ равенъ 27,5407, вѣсъ одного

<sup>1)</sup> Значеніе объяснено ранѣе и будетъ разобрано подъ особою рубрикою о поправкахъ взвѣшиванія.

кубич. сантиметра воздуха былъ 0,001194, следовательно истинный вѣсъ равенъ 27,5545, потому что воздухоизмѣщаемость пустаго прибора равна 14,90, а воздухоизмѣщаемость гирь равна 3,29. Второе опредѣленіе съ тѣмъ же приборомъ было сдѣлано въ мартѣ 1860 года; кажущійся вѣсъ былъ равенъ 27,5405, истинный вѣсъ равенъ 27,5544, потому что вѣсъ одного кубич. сантиметра воздуха былъ равенъ 0,001201. Третье опредѣленіе было сдѣлано въ апрѣлѣ 1863 года, кажущійся вѣсъ былъ равенъ 27,5401, истинный вѣсъ равенъ 27,5546, потому что вѣсъ одного кубическаго сантиметра воздуха былъ равенъ 0,001233. Дальнѣйшіе примѣры считаю излишними.

За опредѣленіемъ истиннаго вѣса прибора слѣдуетъ опредѣленіе его емкости.

Въ этомъ отношеніи должно различать емкость прибора до какого либо опредѣленнаго дѣленія (большою частію до самаго верхняго) и емкость каждаго дѣленія трубочки. Первая измѣняется съ температурою, а вторую можно принять, въ предѣлахъ точности взвѣшиванія, за неизмѣнную. Объемъ жидкости помѣщающейся въ сосудѣ, каждый разъ опредѣляется черезъ выраженіе:

$$V + ta - nb \dots \dots \dots \text{XVI,}$$

гдѣ  $V$  означаетъ емкость сосуда до опредѣленной черты при  $0^\circ$ ,  $t$  температуру наблюденія, а измѣненіе объема  $V$  на каждый градусъ Цельсія,  $n$  сумму числа дѣленій трубочки выше (тогда  $+$ ) или ниже (тогда  $-$ ) той черты, до которой измѣрялся объемъ  $V$ , и, наконецъ,  $b$  означаетъ емкость каждаго дѣленія трубочки. Следовательно для опредѣленія объема нужно имѣть постоянныя величины  $V$ ,  $a$  и  $b$ .

Величина  $b$ , т. е. емкость каждаго дѣленія, съ легкостью опредѣляется, если выбраны цилиндрическія трубочки и онѣ (послѣ того какъ на нихъ выгравированы дѣленія) прежде припаиванія будутъ калиброваны ртутью, а потомъ уже припаяны къ сосуду. Зная вѣсъ  $p$  капли ртути, занимающей длину  $l$  сантиметровъ <sup>1)</sup>, и зная длину  $m$  (въ сантиметрахъ) каждаго дѣленія, легко найдемъ емкость каждаго дѣленія; она равна  $\frac{p \cdot m}{d \cdot l}$ , гдѣ  $d$  означаетъ удѣльный вѣсъ ртути при температурѣ наблюденія. При  $0^\circ$   $d$  равно 13,596 при  $10^\circ$  равно 13,572, при  $20^\circ$  равно 13,547 (вообще для обыкновенной температуры около 13,596 — 0,0024 $t$ ).

Точное опредѣленіе величины  $b$  становится практически весьма затруднительнымъ, если трубочки уже припаяны къ прибору и предварительно не калиброваны, даже и тогда, если ихъ считать вполне цилиндрическими. Затрудненіе состоитъ въ томъ, что тогда нельзя взять длинной ртутной капли и весьма неудобно производить точное опредѣленіе длины капли, послѣ того какъ трубочка укрѣплена горизонтально. Самое укрѣпленіе измѣряемой трубочки, въ горизонтальномъ положеніи, становится тогда весьма затруднительнымъ. Для этой послѣдней цѣли нужно прибѣгать къ стативу особеннаго устройства и опредѣлять горизонтальность по неподвижности капли. Послѣ долгихъ попытокъ удается иногда удержать каплю, неподвижно заперевъ посредствомъ пробочекъ обѣ трубочки или ту, въ которой производится опредѣленіе. Дальнѣйшее совершенно сходно съ опредѣленіемъ по первому способу. Когда трубочки уже припаяны, то опредѣленіе емкости каждаго дѣленія можно сдѣлать еще слѣдующимъ, хотя менѣе точнымъ, но болѣе легкимъ, способомъ. Приборъ должно вполне высушить, взвѣсить, помѣстить его въ тающій ледъ (чтобъ температура была постоянна), одну изъ трубочекъ запереть, а въ другую должно осторожно впускать посредствомъ тонкой пипетки каплю воды, такъ чтобы нижній конецъ ея приходился еще на раздѣленной части трубочки. Этого можно достигнуть приотворяя запертую трубочку или предварительно чуть прикасаясь къ прибору и потомъ давая ему охладиться. Это удается послѣ нѣсколькихъ попытокъ; тогда сверху должно снять излишекъ воды, издали, посредствомъ трубы (чтобы избѣжать нагрѣванія при приближеніи) опредѣлить число дѣленій, занимаемыхъ столбикомъ воды, потомъ отворить трубочку и дать водѣ

<sup>1)</sup> Я производилъ это опредѣленіе, положивъ трубку вполне горизонтально на особомъ стативѣ (чтобъ капля ртути не сбѣгала во время отсчитыванія, производимаго на краяхъ ея), посредствомъ микроскопа, двигающагося микрометрическимъ винтомъ, съ оборотомъ равнымъ  $\frac{1}{2}$  миллиметра и съ кругомъ, дѣленнымъ на 250 частей. Этотъ приборъ былъ сдѣланъ мнѣ Саллерономъ въ 1859 году для моихъ капиллярныхъ изслѣдованій.

упасть въ приборъ, который тогда и должно взвѣсить вмѣстѣ съ водою. Разность покажетъ вѣсъ воды, а слѣдовательно и объемъ опредѣленнаго числа дѣленій и каждаго дѣленія.

У первыхъ употребленныхъ мною приборовъ, они были снабжены только одною чертою, приходилось опредѣлять емкость каждаго миллиметра длины трубки и при каждомъ опредѣленіи уставлятъ ее вертикально. Это представляло и неудобство, и неточности. Всѣ послѣдніе приборы снабжены трубочками, предварительно калиброванными и съ дѣленіями.

Для опредѣленія объема сосуда  $V$  лучше всего принимать за такой объемъ вмѣстительность сосуда до обѣихъ верхнихъ черточекъ, если обѣ трубочки имѣютъ дѣленія, потому что чаще всего уровень жидкости находится около верхняго дѣленія. Тогда очевидно величина  $a$ , будетъ входить со знакомъ минусъ. Чтобы опредѣлить величину  $V$ , т. е. емкость сосуда при  $0^\circ$  до верхней черты, должно наполнить сосудъ водою, охладить до  $0^\circ$  и взвѣсить. Для этихъ опредѣленій была приготовляема дистиллированная вода со всевозможными предосторожностями, она собиралась въ колбу изъ тугоплавкаго стекла, гдѣ потомъ и кипятилась въ продолженіи минутъ 20-ти. Въ время кипѣнія колба закрывалась плотною пробкою и въ этомъ видѣ была охлаждаема, чтобы имѣть воду не содержащую въ растворѣ воздуха. Вода содержащая воздухъ, имѣетъ бѣльшій удѣльный вѣсъ, чѣмъ чистая вода и это различіе простирается до 0,00003 (?). Такою водою должно наполнить приборъ и притомъ не дать возможности водѣ поглотить воздухъ. Этого легко достигнуть, погружая одну изъ трубочекъ прибора въ воду, вытягивая чрезъ другую трубочку (посредствомъ каучуковой трубки) воздухъ и при этомъ измѣнять наклоненіе прибора къ горизонту, такъ чтобы вливающаяся вода собиралась подъ поверхностію воды, уже находящейся въ сосудѣ. Воду передъ наполненіемъ сосуда должно охладить до  $0^\circ$ , чтобы ускорить охлажденіе воды въ приборѣ. Когда приборъ наполненъ водою, его должно помѣстить въ тающій ледъ или, еще лучше, въ снѣгъ и, когда вода приметъ температуру  $0^\circ$ , выбрать пипеткою и бумагою излишекъ воды, такъ чтобы уровень воды былъ немного выше верхней черты. Тогда приборъ вполнѣ окружаютъ льдомъ или снѣгомъ, оставляя только ту часть трубочки, гдѣ находится менискъ. Тогда должно наблюдать трубою положеніе мениска и если оно не измѣняется втеченіи получаса, то вода приняла температуру  $0^\circ$ . Тогда осторожно выбираютъ излишекъ воды бумагою, чтобы по возможности пригнать менискъ къ верхней чертѣ. Когда этого достигли, открытую трубочку должно запереть и опредѣлить, противъ котораго дѣленія находится нижняя часть мениска, а также опредѣлить высоту его. Объемъ занимаемый водою равенъ  $V - b\left(n - \frac{1}{3}q\right)$ , гдѣ  $V$  есть объемъ до верхней черты,  $b$  есть емкость одного дѣленія (должна быть ранѣе извѣстна),  $n$  — число дѣленій отъ верхняго дѣленія до нижней точки мениска и  $q$  — высота мениска, выраженная въ доляхъ длины дѣленія (весьма удобно если длина дѣленія равна одному миллиметру, а высота мениска опредѣляется катетометромъ съ миллиметрическою шкалою). Этотъ объемъ  $V - b\left(n - \frac{1}{3}q\right)$  въ то же время равенъ истинному вѣсу  $d$  воды; дѣленному на 0,99988 (удѣльный вѣсъ воды при  $0^\circ$ ) или умноженному на 1,00012.

$$V - b\left(n - \frac{1}{3}q\right) = P \cdot 1,00012,$$

слѣдовательно

$$V = P \cdot 1,00012 + b\left(n - \frac{1}{3}q\right) \dots \dots \dots \text{XVII.}$$

Чтобы опредѣлить истинный вѣсъ воды, приборъ вынимаютъ изъ льда или снѣга, погружаютъ въ теплую воду, по временамъ открываютъ пробочку (для того, чтобы давленіе внутри прибора не увеличилось вслѣдствіе расширенія воды и воздуха), гдѣ и оставляютъ до тѣхъ поръ, пока приборъ не приметъ температуру воздуха. Тогда приборъ обтираютъ и взвѣшиваютъ. Такимъ образомъ найдется кажущійся вѣсъ прибора съ водою  $p$ .

$$P = p + e\left(c + v - \frac{p}{n}\right) - r \dots \dots \dots \text{XVIII.}$$

гдѣ  $P$  — истинный вѣсъ воды;  $p$  — наблюдаемый кажущійся вѣсъ,  $e$  — вѣсъ одного кубическаго сантиметра

воздуха при взвѣшиваніи (объ опредѣленіи его смотри далѣе);  $s$  — воздухоизмѣщаемость пустаго сосуда (ранѣе извѣстна),  $v$  — объемъ занимаемый водою во время взвѣшиванія,  $\frac{p}{n}$  — воздухоизмѣщаемость гирекъ,  $g$  — истинный вѣсъ пустаго сосуда. Для опредѣленія  $v$  достаточно въ предѣлахъ точности наблюденія (потому что  $v$  входитъ въ формулу умноженное на  $e$ ), опредѣлить значеніе  $\frac{p-g}{d}$ , гдѣ  $d$  означаетъ удѣльный вѣсъ воды при температурѣ взвѣшиванія.

Такимъ образомъ предварительно вычисляется  $P$ , а потомъ  $V$  по формуламъ XVII и XVIII. Напримѣръ (избираю наиболѣе сложный примѣръ): приборъ  $F$  съ двумя дѣленными трубочками, положеніе нижнихъ частей менисковъ слѣдующее: 19,7, въ той трубочкѣ, которая наверху имѣетъ дѣленіе 20, а въ другой трубочкѣ, у которой наверху стоитъ 50 дѣленіе, нижняя часть мениска при 47,8 дѣленіи:

$$n = 20 - 19,7 + 50 - 47,8 = 0,3 + 2,2 = 2,5.$$

Высота мениска въ первой трубочкѣ равна 0,3 дѣленія, а въ другой трубочкѣ 0,4 дѣленія; слѣдовательно  $q$  равно 0,7 дѣленій. Такъ-какъ емкость каждаго дѣленія = 0,00204, то

$$b (n - \frac{1}{3} q) = 0,00204 (2,5 - 0,2) = 0,0047.$$

Кажущійся вѣсъ прибора въ воздухѣ  $p = 58,0718$ , вѣсъ воздуха  $e = 0,001185$ , истинный вѣсъ пустаго сосуда 29,6112, температура взвѣшиванія 18°, а потому истинный вѣсъ  $P = p - 0,001185 (15,72 + 28,50 - 7,02) - 29,6112 = 28,5047$ .

А потому объемъ при 0° до 20 и 50 дѣленій

$$V = 28,5047 \cdot 1,00012 + 0,0047 = 28,5128.$$

Теперь остается опредѣлить величину измѣненія емкости прибора на каждый градусъ Цельзія, т. е. величину  $a$ . Для точныхъ опредѣленій нельзя руководствоваться прежде извѣстнымъ коэффициентомъ расширенія стекла, потому что этотъ коэффициентъ измѣнивъ. Въ моихъ приборахъ коэффициентъ расширенія выходилъ нѣсколько менѣе обыкновеннаго, который должно считать около 0,000026 для обыкновеннаго натроваго стекла, изъ котораго и сдѣланы мои приборы. Въ моихъ приборахъ выходятъ числа отъ 0,000022 до 0,000025.

Опредѣленіе разсматриваемой величины нельзя было сдѣлать посредствомъ ртути, потому что такія опредѣленія требуютъ, чтобы ртуть была прокипячена въ приборѣ, а это здѣсь невозможно вслѣдствіе того, что термометръ назначенъ только для низкихъ температуръ и вслѣдствіе того, что при сильномъ нагрѣваніи этотъ цѣнный приборъ легко ломается.

Слѣдовательно остается одно средство опредѣлить измѣненіе объема съ температурою посредствомъ воды. Такія опредѣленія были бы не только самыми удобными, но и достаточно точными, если бы намъ было столь же хорошо извѣстно расширеніе воды, какъ расширеніе ртути<sup>1)</sup>; къ сожалѣнію, показанія на этотъ счетъ весьма различны, сравнительно съ точностію, возможною для нашего времени. Изъ лучшихъ наблюденій должно было сдѣлать выборъ. Я принялъ въ своихъ опредѣленіяхъ таблицу Коппа, а именно:

<sup>1)</sup> Эти опредѣленія для температуръ отъ 0° до 30° были бы даже точнѣе, чѣмъ опредѣленія со ртутью, потому что въ этомъ предѣлѣ коэффициентъ расширенія воды меньше чѣмъ ртути.

Температура по Цельсию.	Удельный вѣсъ воды, принимаемая воду при 4° за 1.	Температура по Цельсию.	Удельный вѣсъ воды, принимаемая воду при 4° за 1.
0°	0,99988	16	0,99903
1	0,99993	17	0,99887
2	0,99997	18	0,99869
3	0,99999	19	0,99851
4	1,00000	20	0,99831
5	0,99999	21	0,99810
6	0,99997	22	0,99789
7	0,99994	23	0,99766
8	0,99989	24	0,99742
9	0,99983	25	0,99717
10	0,99975	26	0,99691
11	0,99966	27	0,99664
12	0,99956	28	0,99637
13	0,99945	29	0,99608
14	0,99932	30	0,99579.
15	0,99918		

Считаю необходимымъ замѣтить, что во всѣхъ своихъ физикохимическихъ изслѣдованіяхъ я держался этихъ величинъ расширенія воды. Въ прошломъ году мнѣ сдѣлалась извѣстна статья Миллера <sup>1)</sup>, въ которой онъ, при установленіи вѣса англійскаго фунта, сводитъ численныя опредѣленія, сдѣланныя въ отношеніи къ водѣ, дѣлаетъ выборъ, интерполируетъ численныя данныя по способу наименьшихъ квадратовъ и находитъ, что на основаніи нынѣ извѣстныхъ опредѣленій вѣроятнѣйшая формула измѣненія объемовъ воды есть слѣдующая (справедлива до 25°):

$$\lg V_t = 32,72 (t - 3,945)^2 - 0,215 (t - 3,945)^3.$$

По этой формулѣ объемы опредѣляются значительно различныя отъ данныхъ Коппа:

Температуры.	По Коппу.	По формулѣ Миллера.	
		Логарифмъ.	Число.
4°	1,00000	0,0000000	1,00000
14°	1,00068	0,0003089	1,00071
24°	1,00259	0,0011426	1,00263.

Предпочестъ выводъ Миллера выводамъ Коппа я не могъ, потому что въ результатахъ перваго припята и числа Пьера, наблюденія котораго, какъ я не разъ могъ убѣдиться самъ, менѣ заслуживаютъ довѣрія, чѣмъ числа Коппа. Такъ-какъ погрѣшность всѣхъ этихъ опредѣленій довольно велика, то безъ дальнѣйшей провѣрки нельзя было однихъ чиселъ предпочестъ другимъ иначе, какъ опираясь на довѣріе къ наблюдателю. Оттого я оставилъ у себя цифры Коппа. Но окончивъ и свѣряя свои результаты, я прихожу къ заключенію о томъ, что данныя Коппа менѣ вѣроятны, чѣмъ выводъ Миллера. Къ сожалѣнію, теперь уже весьма затруднительно сдѣлать во всей работѣ надлежація исправленія, но они впрочемъ могутъ быть сдѣланы съ результатами, то есть безъ передѣлки всей работы, какъ я вскорѣ покажу, а теперь приведу факты, показавшіе мнѣ, что выводъ Миллера болѣе достовѣренъ, чѣмъ Коппа.

Уже было упомянуто, что для моихъ приборовъ, употребляя числа Коппа, получались коэффиціенты расширенія отъ 0,000022 до 0,000025. Вотъ примѣры: Приборъ D. Емкость при 0° до верхней черты 25,5432 к. с., емкость при 15°, 17 Ц. опредѣлена изъ слѣдующихъ данныхъ: исправленный вѣсъ воды,

<sup>1</sup> W. H. Miller. Philos. Trans. III — 1856.

при  $n - \frac{1}{3}q = 1,7$  дѣленія, равенъ былъ  $= 25,5292$  граммъ; емкость при  $28^{\circ},56$  опредѣлена по даннымъ:  $P = 25,4612$  при  $n - \frac{1}{3}q = 2,3$  дѣленія. Для этого прибора  $b$ , то есть емкость одного дѣленія  $= 0,00044$  к. с. Отсюда по даннымъ Коппа находимъ:

$$\text{Объемъ при } 15^{\circ},17 = \frac{25,5292}{0,99915} + 0,0007 = 25,5516$$

$$\text{— — } 28^{\circ},56 = \frac{25,4612}{0,99621} + 0,0010 = 25,5591.$$

Отсюда опредѣляемъ, что измѣненіе объема всего сосуда на  $1^{\circ}$  Ц. отъ 0 до  $15^{\circ} = 0,000554$   
отъ  $15^{\circ}$  до  $28^{\circ} = 0,000557$ .

А по этимъ даннымъ находимъ, что коэффициентъ расширенія

$$\text{отъ 0 до } 15^{\circ} = \frac{0,000554}{25,54} = 0,0000217$$

$$\text{отъ 15 до } 28 = \frac{0,000557}{25,54} = 0,0000218,$$

съ наибольшою погрѣшностію 0,0000016.

Точно также найдемъ коэффициентъ расширенія другихъ приборовъ, а именно для прибора С 0,0000232 для прибора Е 0,0000249, для прибора Н 0,0000235, и т. д.

Если теперь вмѣсто данныхъ Коппа поставимъ данныя Миллера, то получимъ другіе коэффициенты расширенія. Если по даннымъ Коппа  $v$  есть объемъ воды при  $15^{\circ}$ , а по даннымъ Миллера онъ равенъ  $v + m$ , то коэффициентъ расширенія получится:

$$\text{по Коппу } \frac{P \cdot v - V_0}{t \cdot V_0};$$

$$\text{по Миллеру } \frac{P \cdot (v + m) - V_0}{t \cdot V_0}.$$

$$\text{Разность обоихъ} = \frac{Pm}{t \cdot V_0} \text{ или } = \frac{m}{t};$$

По Коппу при  $t = 15^{\circ}$ ,  $v = 1,00082$ , по Миллеру 1,000854, слѣдовательно  $m = 0,000034$ , а потому для  $15^{\circ}$  коэффициентъ расширенія увеличится для каждаго прибора на 0,0000023 и тогда будетъ гораздо ближе къ коэффициенту расширенія стекла, находимому по расширенію ртути.

Впрочемъ эта поправка имѣетъ совершенно одинаковое значеніе для всѣхъ полученныхъ мною данныхъ, а потому можетъ быть введена прямо въ результаты. Замѣчу теперь только, что точныя данныя объ расширеніи воды имѣютъ столь важное значеніе для многихъ физическихъ изслѣдованій, что желательно сколь возможно скорѣе имѣть болѣе совершенное изслѣдованіе объ этомъ предметѣ, чѣмъ тѣ, которые имѣются до сихъ поръ. Если дозволить время и обстоятельства, я займусь вскорѣ этимъ предметомъ, который при всей кажущейся простотѣ представляетъ огромныя трудности.

Измѣненія объема  $V$  съ температурою, удобнѣе выражать посредствомъ увеличенія всего объема, а не одного кубическаго сантиметра. Для этого нужно опредѣлить объемъ сосуда при разныхъ температурахъ; если  $V$  есть объемъ при  $0^{\circ}$ , а  $V_t$  объемъ при температурѣ  $t$ , то:

$$a = \frac{V_t - V}{t}.$$

Въ предѣлахъ точности возможной для наблюденій этого рода, величина  $a$  неизмѣнна. Различныя опредѣленія даютъ числа, измѣняющіяся неправильно; а потому, для опредѣленія болѣе вѣроятной величины, должно брать среднее изъ многихъ опредѣленій. Для каждаго изъ приборовъ я опредѣлялъ величину  $a$ , по крайней мѣрѣ четыре раза, и именно болѣе всего при  $t$  отъ  $15$  до  $20^{\circ}$ ; потому что большинство опредѣленій производилось при этихъ температурахъ. Для каждаго прибора были производимы опредѣленія и при температурахъ около  $30^{\circ}$ . Замѣчательно, что эти послѣднія опредѣленія, при всей тщательности наблюденія, давали *обыкновенно* величины  $a$ , немного меньшія, чѣмъ опредѣленія при обыкновенной тем-

пературѣ, что должно приписать неточности таблицъ для расширенія воды; потому что, во всѣхъ извѣстныхъ случаяхъ, съ увеличеніемъ температуры коэффициентъ расширенія увеличивается, а не уменьшается.

Первое опредѣленіе величины  $V_i$  производилось обыкновенно тотчасъ послѣ вышеописаннаго опредѣленія величины  $V$  и по способу вполне съ нимъ сходному. Приборъ послѣ взвѣшиванія, которымъ кончается опредѣленіе  $V$ , помѣщался въ большой сосудъ съ водою, долго стоявшею при комнатной температурѣ. Я старался лучше имѣть ванну болѣе теплую, чѣмъ окружающій воздухъ, чѣмъ болѣе холодную; потому что болѣе теплая вода сжимается при взвѣшиваніи, отчего изъ прибора не такъ легко происходитъ выдѣленіе водяныхъ паровъ и потеря отъ этой причины уменьшается. Приборъ должно погружать въ ванну такъ, чтобы и большая часть трубочекъ находилась въ водѣ, но чтобы менискъ можно было видѣть поверхъ края сосуда; оттого сосудъ долженъ быть до краевъ наполненъ водою. Чтобы по возможности предохранить ванну отъ потери и поглощенія теплоты, я окутывалъ ванну шерстяною матеріей. Въ ванну помѣщался чувствительный термометръ, разумѣется сличенный съ нормальнымъ, какъ и термометръ прибора. Когда оба термометра показывали почти одну температуру, тогда изъ подъ пробки вынимался излишекъ воды, а также часть воды изъ трубочки; шарикъ, находящійся надъ трубочкою, высушивался внутри бумагою, пробка закрывалась и тогда начиналось настоящее опредѣленіе. Волосокъ трубы устанавливался на нижнюю точку мениска, чтобы замѣтить, измѣняется ли температура прибора или остается постоянною. Если температура ванны только на доли градуса отличается отъ температуры окружающаго воздуха и если температура этого послѣдняго не подвергается быстрымъ переменамъ, то легко имѣть большую ванну, неизмѣняющую своей температуры даже на  $\frac{2}{100}$  градуса втеченіи часа, или полуторыхъ, если только ванна окружена худымъ проводникомъ и *наблюдатель находится отъ нея вдали*. Приближеніе (безъ прикосновенія) наблюдателя при моей металлической ваннѣ, — вмѣщающей около 10 литровъ воды, — измѣняетъ втеченіи 10 минутъ температуру ея, по крайней мѣрѣ, на  $0,08^\circ$ ; при стеклянной ваннѣ, вмѣщающей около 5 литровъ, даже окруженной шерстяною матеріей, втеченіи минутъ десяти происходитъ измѣненіе даже большее  $0,1^\circ$ ; а потому для болѣе точныхъ наблюдений необходимо удаленіе наблюдателя и увеличеніе объема ванны, назначаемой для обыкновенныхъ температуръ. Когда положеніе мениска въ трубочкѣ установится, то есть втеченіи минутъ двухъ или трехъ менискъ замѣтно не передвигается, тогда необходимо, прежде чѣмъ начать отчитываніе, наблюдать температуру ванны и температуру прибора по термометрамъ и только тогда начать отчитываніе, когда объ эти температуры различаются не болѣе какъ на двѣ или три сотыхъ градуса. Иногда кажущееся постоянство въ менискѣ происходитъ оттого, что переходъ теплоты измѣняется; напримѣръ, если первоначально приборъ нагревался отъ ванны (температура ванны была выше температуры прибора), а потомъ отъ пониженія температуры ванны, и тогда, когда оно начинаетъ распространяться на приборъ, настаетъ въ немъ кажущееся постоянство температуры. Тогда разные слои жидкости въ приборѣ имѣютъ разную температуру и точныхъ опредѣленій при этомъ производить нельзя, а потому объ постоянствѣ температуры жидкостей должно судить по постоянству трехъ признаковъ: стоянія мениска, по термометру прибора и по термометру ванны. Достигнуть совершенной одинаковости показаній обоихъ термометровъ невозможно, потому что окончательное уравненіе температуры происходитъ чрезвычайно медленно и ожидая его должно продлить опытъ, что сопряжено со случайностями, тѣмъ болѣе, что температура самой ванны не вполне постоянна. Чтобы соединить практическое удобство съ точностію, я поступалъ слѣдующимъ образомъ. При погруженіи прибора въ ванну всегда наблюдалось, чтобы температура прибора была немногимъ *ниже* температуры ванны, и отчитываніе производилось тогда, когда менискъ становился постояннымъ и когда показаніе термометра прибора было *ниже* показанія термометра въ ваннѣ. Менискъ становится постояннымъ уже тогда, когда различіе температуръ не превышаетъ  $0,04$ . При такомъ различіи, передача тепла чрезвычайно медленна, такъ что втеченіи минуты (а это время достаточно для отчитыванія) не происходитъ перемены уровня даже для безводнаго спирта, имѣющаго большой коэффициентъ расширенія, а тѣмъ болѣе для воды.

Отчитываніе состоитъ въ опредѣленіи: 1) разстоянія нижней части мениска отъ верхней черты, выраженаго въ дѣленіяхъ трубочки; 2) высоты мениска, выраженной въ тѣхъ же доляхъ, и 3) въ отчитываніи



жая его на  $D_t$  (удѣльный вѣсъ воды при  $t^\circ$ , принимая воду при  $4^\circ$  за 1), получили бы удѣльный вѣсъ тѣла при  $t^\circ$  отнесенный къ водѣ при  $4^\circ$ .

Ту же самую величину мы получали для полученный вѣсъ жидкости на объемъ  $V_t = V - at$ . По первому способу, удѣльный вѣсъ  $S$  при температурѣ  $t^\circ$

$$S = \frac{P}{Q} \cdot D_t; \text{ гдѣ } P \text{ вѣсъ жидкости, } Q \text{ вѣсъ воды при } t^\circ \text{ и } D_t \text{ удѣльный вѣсъ воды;}$$

а по второму

$$S = \frac{P}{V - at} = \frac{P}{V_t} = \frac{P}{\frac{Q}{D_t}} = \frac{P}{Q} D_t.$$

А потому въ опредѣленіяхъ при  $0^\circ$  и обыкновенной температурѣ не заключается ошибки, находящейся въ  $a$ , и если заключается постоянная ошибка, въ этихъ и всѣхъ другихъ опредѣленіяхъ, то только вслѣдствіе неточнаго знанія удѣльнаго вѣса воды при разныхъ температурахъ. А какъ всѣ наши дальнѣйшіе выводы изъ опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ различныхъ смѣсей спирта съ водою совершенно одинаково зависятъ отъ этого опредѣленія удѣльнаго вѣса воды, то указанная неточность и не должна имѣть вліянія на ту законность, для содѣйствія къ открытію которой и былъ предпринятъ нашъ трудъ. Если когда нибудь будутъ извѣстны точныя величины  $D'_t$  удѣльныхъ вѣсовъ воды, то всѣ мои данныя для удѣльныхъ вѣсовъ можно легко поправить, раздѣляя на  $D_t$  (удѣльные вѣса, приведенные на стр. 40) и умножая на  $D'_t$ .

Такъ какъ нѣтъ возможности привести всѣ численныя данныя, относящіяся до каждаго опредѣленія удѣльнаго вѣса, а необходимо дать, кромѣ полнаго описанія способовъ, численныя данныя, которыя легли въ основаніе опредѣленій, то я и привожу почти при каждомъ опредѣленіи удѣльнаго вѣса, указаніе на тотъ приборъ, въ которомъ было сдѣлано опредѣленіе, а здѣсь привожу всѣ тѣ постоянныя величины, которыя служили для вычисленія удѣльныхъ вѣсовъ при всѣхъ моихъ опредѣленіяхъ.

Для каждаго прибора были опредѣлены, по вышеописаннымъ способамъ: 1) воздухоизмѣщаемость всего прибора, предполагая его вполнѣ наполненнымъ жидкостью; 2) воздухоизмѣщаемость пустаго прибора, т. е. то число кубич. сантиметровъ, которое занимаютъ масса прибора и заключенный въ немъ (въ термометрѣ и пробкахъ) воздухъ; 3) истинный вѣсъ пустаго прибора, опредѣленный по способу, указанному на стр. 36; 4) емкость прибора до верхней черты при  $0^\circ$ , выраженная въ кубическ. сантиметрахъ и опредѣленная по способу стр. 38; 5) измѣненіе этого объема на одинъ градусъ Цельзія, или та величина, которая на предыдущихъ страницахъ называлась  $a$ ; 6) емкость одного дѣленія трубочки, или та величина, которая названа нами  $b$ . Наконецъ для каждаго прибора указываемъ 7) поправку показаній термометра, для перевода ихъ къ истинной температурѣ. Въ концѣ главы будетъ описанъ способъ употребленный для этого.

### Приборъ А.

Сдѣланъ Гейслеромъ, въ Боннѣ, въ 1859 году; на трубочкѣ только одна черта и при наблюденіяхъ опредѣлялось катетометромъ разстояніе (въ миллиметрахъ) нижней части мениска отъ черты. Термометръ отъ  $3^\circ$  до  $+39^\circ$ . Этотъ приборъ я употреблялъ только въ началѣ работы, также какъ и приборъ В. Для этого прибора прировненного къ опредѣленію при обыкновенной температурѣ, были опредѣлены слѣдующія постоянныя величины:

Воздухоизмѣщаемость полнаго прибора	=	33,29	куб. сант.
» пустаго »	=	14,90	»
Истинный вѣсъ пустаго прибора	=	27,5545	грам.
Емкость при $0^\circ$ до черты	=	18,3136	куб. сант.
Измѣненіе ея на $1^\circ$ Ц.	=	0,000400	»
Емкость одного миллиметра трубочки	=	0,002131	»

Поправка термометра:			
	1859 года.	1860 года.	1863 года.
при 0°	— 0,08	— 0,11	— 0,28
при 95°	— 0,07	— 0,11	— 0,28
при 30°	— 0,05	— 0,08	— 0,25

### Приборъ В.

Тѣ же замѣчанія, что и для прибора А.

Воздухоизмѣщаемость полного прибора	= 37,83 куб. сант.
» пустого	= 14,81 »
Истинный вѣсъ пустого прибора . . .	= 31,3498 грам.
Емкость при 0° до черты . . . . .	= 22,3895 куб. сант.
Измѣненія ея на 1° Ц. . . . .	= 0,000529 »
Емкость одного миллиметра трубочки .	= 0,001726 »

Поправка термометра:			
	1859 года.	1860 года.	1863 года.
			мартъ.
			апрѣль.
при 0°	— 0,15	— 0,19	— 0,33
при 15°	— 0,16	— 0,20	— 0,33
при 30°	— 0,14	— 0,19	—

### Приборъ С.

Сдѣланъ Гейсслеромъ, въ Боннѣ, въ 1863 году, дѣленія на одной изъ трубочекъ ихъ 30, длина каждаго дѣленія 1 миллиметръ, термометръ отъ — 5° до + 32°.

Воздухоизмѣщаемость полного прибора	= 27,11 куб. сант.
» пустого	= 11,00 »
Истинный вѣсъ пустого прибора . . .	= 22,7533 грам.
Емкость при 0° до верхней черты . . .	= 16,0477 куб. сант.
Измѣненія ея на 1° Ц. . . . .	= 0,000372 куб. сант.
Емкость одного дѣленія . . . . .	= 0,00106 куб. сант.

Поправка термометра:	
Юнь, 1863 года.	Мартъ, 1864 года.
при 0° = — 0,03	— 0,15
при 15° = — 0,04	— 0,16
при 30° = — 0,04	— 0,16.

### Приборъ D.

Тогда же полученъ и тѣ же признаки. Только термометръ отъ — 8° до + 39°, каждый градусъ какъ во всѣхъ предыдущихъ, дѣленъ на 5 частей.

Воздухоизмѣщаемость полного прибора	= 39,94 куб. сант.
» пустого	= 13,52 »
Истинный вѣсъ пустого прибора . . .	= 27,7602 грам.
Емкость при 0° до верхней черты . . .	= 25,5432 куб. сант.
Измѣненія ея на 1° Ц. . . . .	= 0,000555 »
Емкость одного дѣленія . . . . .	= 0,00044 »

Поправка термометра:

Июнь, 1863 года.	Мартъ, 1864 года.
при 0° = + 0,02	— 0,10
при 15° = + 0,02	— 0,10
при 30° = + 0,02	— 0,10.

Приборъ Е.

Тогда же полученъ. На трубочкѣ 40 дѣленийъ длиною въ миллиметръ, термометръ отъ 5° до + 31°, каждый градусъ дѣленъ на 10 частей.

Воздухоизмѣщаемость полного прибора	= 59,50 куб. сант.
» пустого »	= 16,43 » »
Истинный вѣсъ пустого прибора	. . = 38,6197 грам.
Емкость при 0° до верхней черты	. . = 42,1878 куб. сант.
Измѣненіе ея на 1° Ц.	. . . . = 0,001051 » » »
Емкость одного дѣленія	. . . . = 0,000435 » »

Поправка термометра.

Июнь, 1863.	Декабрь, 1863.	Мартъ, 1864.
при 0° — 0,04	— 0,82	— 0,11
при 15° — 0,04	— 0,82	— 0,11
при 30° — 0,04	— 0,82	— 0,11.

Приборъ F.

Сдѣланъ Гейсслеромъ въ С.-Петербургѣ въ началѣ 1864 года; обѣ трубочки съ 20 дѣленіями, длина 20 дѣленийъ 35 миллиметровъ, термометръ отъ — 27° до + 35°, каждый градусъ раздѣленъ на 5 частей. Этотъ приборъ служилъ главнымъ образомъ для опредѣленій при низшихъ температурахъ.

Воздухоизмѣщаемость полного прибора	= 46,64 кубич. сантим.
» пустого »	= 15,72 » »
Истинный вѣсъ	» » = 29,6112 грам.
Емкость при 0° до верхнихъ чертъ	= 28,5128 кубич. сантим.
Измѣненія ея на 1° Ц.	= 0,000668 » »
Емкость одного дѣленія	= 0,00204 » »

Поправка термометра.

при — 0° — 0,21
при — 20° — 0,27 (?)
при + 20° — 0,19.

Приборъ G.

Сдѣланъ около того же времени; имѣетъ двѣ трубочки, каждая съ 20 дѣленіями, длина 20 дѣленийъ 35 миллиметровъ, термометръ отъ — 10° до + 100°; длина каждого градуса 1,6 миллиметра, градусы раздѣлены пополамъ; этотъ приборъ служилъ только для немногихъ опредѣленій удѣльнаго вѣса спирта при высшихъ температурахъ.

Воздухоизмѣщаемость полнаго прибора	=	49,93 куб. сант.
»                    »                    »	=	18,30    »
Истинный вѣсъ                    »                    »	=	29,8903 гр.
Емкость при 0° до верхней черты	=	30,0537 к. с.
Измѣненіе ея на 1° Ц. (опредѣлено при 100°)	=	0,000765    »
Емкость одного дѣленія	=	0,00204.    »

Поправка термометра:

при 0°	— 0°,15
при 20°	— 0,05
при 50°	+ 0,15
при 100°	+ 0,25.

Я имѣю кромѣ того другіе приборы, но они не были употреблены для предлагаемой работы. Для точнѣйшихъ опредѣленій преимущественно были употребляемы приборы D и E.

*Способъ опредѣленія удѣльнаго вѣса посредствомъ вышеописанныхъ приборовъ.* При опредѣленіяхъ удѣльнаго вѣса различныхъ химическихъ соединений, представляются часто затрудненія, на первый взглядъ маловажныя, но въ сущности оказывающія большое вліяніе на точность результатовъ. Главными препятствіями, затрудняющими точное опредѣленіе удѣльныхъ вѣсовъ, служатъ: 1) способность очень многихъ тѣлъ поглощать влажность воздуха; такое свойство имѣетъ, напр., безводный спиртъ и спирты, содержащіе мало воды; 2) способность многихъ тѣлъ растворять въ себѣ воздухъ, причемъ удѣльный вѣсъ, конечно, измѣняется; крѣпкіе спирты обладаютъ этой способностью въ сильной степени; 3) значительная потеря отъ испаренія. Эта причина оказываетъ особенно рѣзкое вліяніе при опредѣленіи смѣсей не одинаково летучихъ тѣлъ; какъ напр. смѣсей воды и спирта; 4) окисляемость многихъ соединений въ прикосновеніи съ кислородомъ воздуха, что, впрочемъ, не имѣетъ мѣста при опредѣленіи удѣльнаго вѣса смѣсей спирта съ водою; 5) трудность полученія постоянныхъ температуръ.

Для устраненія этихъ причинъ неточностей, необходимѣе всего дѣлать опредѣленія возможно быстро и по возможности устранять доступъ воздуха, по крайней мѣрѣ новыхъ его количествъ. Во время самаго наполненія прибора: должно употреблять всѣ предосторожности; такъ напр. безводный спиртъ достаточно только одинъ разъ перелить изъ одного сосуда въ другой въ воздухѣ, чтобы удѣльный вѣсъ его увеличился на 0,0006 и даже гораздо болѣе. Достаточно оставить безводный спиртъ втеченіи  $\frac{1}{4}$  часа въ прикосновеніи съ влажнымъ воздухомъ, чтобы его удѣльный вѣсъ увеличился еще на болѣшую величину.

Манипуляціи, предшествующія опредѣленію удѣльныхъ вѣсовъ, состояли въ слѣдующемъ:

Приборъ промывался и вполне высушивался внутри. При монхъ приборахъ это дѣлается очень легко. Въ одну изъ трубочекъ вмѣсто пробки вставляется притѣленный конецъ колѣчатой трубочки, а на другую трубочку прибора надѣвается конецъ каучуковой трубки. Открытый конецъ приственной стеклянной трубки погружается въ жидкость, назначаемую для промыванія, а изъ каучуковой трубки высасывается воздухъ, что и заставляетъ втекать жидкость въ приборъ. Когда нальется желаемое количество жидкости, тогда отнимаются стеклянная и каучуковая трубки, приборъ закрывается и взбалтывается. При изслѣдованіи спиртовъ употреблялось промываніе водою, спиртомъ и эфиромъ. Когда приборъ промытъ этимъ послѣднимъ, то его легко высушить. Для этого на одну изъ трубочекъ прибора надѣвается каучуковая трубка, другой конецъ которой идетъ къ трубкѣ съ хлористымъ кальціемъ и къ обыкновенному мѣху, употребляемому для работы со стекломъ. Внутри каучуковой трубки положена вата, для того чтобы токъ воздуха не унесъ въ приборъ пыли. Нѣсколько качаній мѣха продуваютъ весь эфиръ изъ прибора. Окончательное удаленіе паровъ эфира легко замѣтитъ по прекращенію эфирнаго запаха того воздуха, который выходитъ изъ свободной трубочки прибора. Иногда случается, что капли эфира долго остаются въ нижнихъ частяхъ прибора, тогда къ этой части прибора прикладываютъ руку, эфиръ испаряется и уноситъ

ся токомъ воздуха. Промываніе и высушиваніе кончается минуты въ 2 или въ 3. Высушенный приборъ, конечно, тотчасъ запирается пробками.

Вслѣдъ за тѣмъ приборъ наполняется жидкостью, которая предварительно, по возможности, лишена воздуха. Для того чтобы при этомъ наполненіи не произошло поглощенія влаги и уменьшилось испареніе, переливаніе производилось изъ закрытыхъ сосудовъ слѣдующимъ образомъ. Въ стеклянку, содержащую спиртъ, вставляется по возможности скоро пробка, въ которую вправлены трубочка съ хлористымъ кальціемъ и колѣчатая трубка. Конецъ ея, погружаемый въ сосудъ, долженъ быть длинный, такъ чтобы погружался въ жидкость. Другой конецъ ея надъ пробкой загнуть и притереть къ отверстию одной изъ трубочекъ прибора. Эта изогнутая трубка предварительно высушивается. Когда пробка съ обѣими трубочками вставлена, тогда на притертый конецъ колѣчатой трубки прикрѣпляется приборъ посредствомъ одной изъ своихъ трубочекъ. Ранѣе того на другую трубочку прибора надѣвается каучуковая трубка, кончающаяся хлорокальціевою трубкою. Вытягивая воздухъ изъ послѣдней, т. е. разрѣжая его въ приборѣ, легко заставить жидкость изъ стеклянки переливаться въ приборъ. Измѣняя наклоненіе оси прибора къ горизонту, по мѣрѣ накопленія жидкости и соразмѣряя быстроту втеканія жидкости, легко достигнуть того, что она не будетъ вливаться въ приборъ струею и чрезъ то не будетъ приходить въ прикосновеніе съ большой массой воздуха. Когда для опредѣленія удѣльнаго вѣса бралась смѣсь спирта съ водою, тогда переливаніе жидкости изъ стеклянки въ приборъ производилось не черезъ вытягиваніе воздуха изъ прибора, а обратно, чрезъ сгущеніе воздуха дуваніемъ его въ стеклянку. Такъ поступалъ я для того, чтобы имѣть меньшую потерю отъ испаренія спирта. Такимъ образомъ переливаніе производилось въ сухой атмосферѣ, при ограниченномъ доступѣ сухаго воздуха и жидкость бралась изъ нижнихъ слоевъ стеклянки. При наполненіи, конечно, наблюдалось, чтобы въ приборѣ не осталось большихъ пузырьковъ воздуха, что легко достигается при нѣкоторомъ навыкѣ. Какъ только жидкость наполнила приборъ, снимаютъ каучукъ съ одной изъ трубочекъ, запираютъ этотъ конецъ пробкой и тогда отдѣляютъ приборъ отъ колѣчатой трубки и запираютъ другую трубочку пробкой. Если предназначалось производить опредѣленія при  $0^{\circ}$ , то жидкость въ стеклянкѣ предварительно была охлаждаема.

Самое опредѣленіе удѣльныхъ вѣсовъ должно начинаться соблюденіемъ того условія, чтобы жидкость совершенно наполняла приборъ, т. е. чтобы ниже черточекъ прибора не оставалось пузырьковъ воздуха. Если употреблялся приборъ съ одною раздѣленною трубочкою, то необходимо наблюдать, чтобы подъ пробкою другой трубочки не осталось пузырька воздуха. Если онъ тамъ находится, то открываютъ пробку, наклоняютъ сосудъ такъ, чтобы жидкость дошла до краевъ трубочки и тогда запираютъ пробкою. При слабыхъ спиртахъ, въ особенности начиная съ 40% спирта, часто остаются внутри прибора мелкіе пузырьки воздуха, которые современемъ скопляются въ верхнихъ частяхъ прибора; ихъ должно своевременно удалить. Когда приборъ такимъ образомъ наполненъ, его должно подогрѣвать или охлаждать до температуры ванны. Вслѣдствіе причинъ, объясненныхъ выше, я постоянно наблюдалъ однообразныя условія: приборъ при погруженіи въ ванну имѣлъ низшую температуру, чѣмъ температура ванны. Когда опредѣленія производились при  $0^{\circ}$ , тогда предварительное охлажденіе ниже  $0^{\circ}$  производилось посредствомъ смѣси льда или снѣга съ солью или вовсе не производилось предварительнаго охлажденія, потому что ванна изъ льда очень длительна.

Опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ производились преимущественно при  $0^{\circ}$ , при обыкновенной температурѣ и при температурахъ около 10, 20 и  $30^{\circ}$ . Для безводнаго спирта и для спиртовъ, представляющихъ наибольшее сжатіе, дѣланы были опредѣленія и при низкихъ температурахъ, а именно около  $-20^{\circ}$  и  $-10^{\circ}$ . Для безводнаго спирта было сдѣлано нѣсколько опредѣленій при температурахъ отъ  $30^{\circ}$  до  $75^{\circ}$ . Для температуръ между  $0^{\circ}$  и  $75^{\circ}$  служили большія водяныя ванны, соответственныхъ температуръ. Ванна каждый разъ окружалась худыми проводниками тепла. Для температуръ выше  $25^{\circ}$  и ниже  $15^{\circ}$  употреблялась большая ванна, вмѣщающая около 25 литровъ воды, чтобы чрезъ увеличеніе количества воды, по возможности, замедлить перемену температуры. При температурахъ весьма отличныхъ отъ обыкновенныхъ, втеченіи тѣхъ 10 — 15 минутъ, когда приборъ находился въ ваннѣ, температура ея мѣня-

лась не болѣе какъ на  $0,5^{\circ}$ . Для опредѣленій при  $0^{\circ}$ , употреблялся ледъ или снѣгъ. Для температуръ ниже  $0^{\circ}$ , употреблялась большая ванна изъ смѣси льда или снѣга съ солью. Впрочемъ, такая ванна не даетъ достаточно равномернаго охлажденія и потому опредѣленія и, и этихъ температурахъ содержатъ въ себѣ ошибку по крайней мѣрѣ на  $0,5^{\circ}$ .

Ванны каждый разъ наполнялись до самаго верха и приборъ укрѣплялся въ серединѣ ванны такъ, чтобы большая часть трубочекъ была погружена въ ванну. Тотчасъ около него укрѣплялся термометръ ванны и притомъ такъ, чтобы его шарикъ былъ около середины прибора. Передъ погруженіемъ прибора ванна перемѣшивалась, а для ваннъ непостоянныхъ перемѣшиваніе производилось и во время самаго опредѣленія. Если опредѣленія производились при температурѣ отличной отъ обыкновенной, то около термометра прибора укрѣплялся третій термометръ, необходимый для поправки температуры наблюденія, какъ о томъ сказано будетъ далѣе, въ статьѣ объ опредѣленіи температуры.

Когда термометръ прибора покажетъ температуру очень близкую къ температурѣ ванны (а именно низшую), тогда вынимается пробка изъ раздѣленной трубочки, тонкою пипеткою выбирается излишекъ жидкости, пропускною бумагою снимается слой жидкости, приставшій внутри къ верхнимъ частямъ трубочки и уровень жидкости доводится до такого положенія, чтобы менискъ находился между дѣленіями трубочки. Заперевъ пробку (которая обтирается), должно перейти къ трубѣ и посредствомъ ея слѣдить за приборомъ. Я слѣдовалъ при этомъ обыкновенно слѣдующему порядку: сперва отчитывалъ и записывалъ температуру ванны, потомъ температуру прибора и тогда наводилъ микрометрическія винтомъ нить трубы на нижнюю часть мениска, закрѣпивъ трубу нажимнымъ винтомъ катетометра. Тогда легко было замѣчать, остается ли менискъ неподвижнымъ, или поднимается вверхъ. Если уже началось опусканіе мениска, то я вынималъ приборъ и немного охлаждалъ его, а потомъ начиналъ опредѣленіе снова. Если замѣчалось повышеніе мениска, то слѣдилъ за нимъ, двигая микрометрическій винтъ катетометра, пока менискъ не устанавливался неподвижно втеченіи, примѣрно, полуминуты. Этотъ моментъ не должно упускать. Немедленно слѣдуетъ записать положеніе высшей точки мениска, отчитать показанія термометра прибора и потомъ снова навести трубу на менискъ и опредѣлить высоту его въ доляхъ дѣлений трубочки. Во время этихъ манипуляцій, менискъ не мѣняетъ своего положенія, если только надлежащій моментъ не пропущенъ: это происходитъ оттого, что тогда совершается послѣдняя передача тепла *отъ ванны прибору*. Въ этотъ моментъ температура прибора на  $0,02$  (при обыкновенной температурѣ) —  $0,05$  (при температурахъ, отличающихся отъ обыкновенныхъ) ниже температуры ванны. Когда опредѣлены вышеназванныя показанія, приборъ должно вынуть и, если температура ванны отлична отъ обыкновенной, погрузить въ другую ванну, чтобы привести къ обыкновенной температурѣ. Если первая ванна была холодная, то должно протворять пробку трубочки съ дѣленіями, чтобы дать выходъ расширяющемуся воздуху. Когда приборъ приметъ температуру воздуха вѣсовъ, его должно вынуть изъ ванны, тщательно обтереть и помѣстить подъ колпакомъ вѣсовъ. Никогда не должно взвѣшивать до тѣхъ поръ, пока температура прибора не сравнялась (съ разностию на  $0,5^{\circ}$ ) съ температурою вѣсовъ, потому что иначе нельзя производить точнаго взвѣшиванія, т. е. нельзя уравновѣсить приборъ гирями, потому что приборъ ежеминутно измѣняется въ кажущемся вѣсѣ отъ измѣненія температуры воздуха, который онъ вытѣсняетъ. Сравненіе показаній термометровъ при приборѣ и при вѣсахъ даетъ возможность легко наблюдать вышеизложенныя условія. Когда температуры сравниются, должно приступить немедленно къ взвѣшиванію.

По даннымъ наблюденнымъ въ ваннѣ (а именно по температурѣ прибора, и по объему, высотѣ и положенію мениска) вычисляется объемъ, какъ такъ указано на стр. 37. Остается знать вѣсъ жидкости, чтобы опредѣлить удѣльный вѣсъ при температурѣ наблюденія.

*Объ взвѣшиваніи.* Для всѣхъ моихъ взвѣшиваній въ предлагаемой работѣ употреблены были вѣсы сдѣланные въ 1859 году Саллерономъ, въ Парижѣ. Они отличаются простотою устройства при чувствительности. Чашки ихъ на крючкахъ, а не на призмахъ, длина коромысла 40 сантиметровъ, длина стрѣлки 25 сантиметровъ. При нагрузкѣ отъ 100 — 200 граммовъ на каждую чашку, они показываютъ отклоненіе равное двумъ дѣленіямъ при перевѣсѣ  $0,0005$ . При нагрузкѣ менѣе 100 граммовъ, на каждой чаш-

къ, одинъ миллиграммъ перевѣса замѣтенъ по отклоненію на пять дѣлений, такъ что при обыкновенныхъ взвѣшиваніяхъ моихъ приборовъ, чувствительность вѣсовъ должно считать равною 0,1 миллиграмма. При многократномъ взвѣшиваніи одного и того же предмета, послѣ поправки на взвѣшиваніе въ воздухъ, никогда не замѣчалось разности болѣе 0,0002, что показываетъ значительное достоинство устройства вѣсовъ. Мнѣ не разъ приходилось испытывать вѣсы, снабженные боковыми призмами, однако чувствительные съ моими вѣсами и даже болѣе чувствительные и ни одни не давали результатовъ болѣе согласныхъ при многократномъ повтореніи, чѣмъ на 0,0002. Правда, что для этихъ вѣсовъ я производилъ отчитыванія простыми глазами и, находясь около вѣсовъ, а при моихъ вѣсахъ я производилъ отчитыванія трубою, но все-таки замѣчаемыя различія весьма велики, противу ожиданія. Ихъ должно приписать неодинаковости положенія боковыхъ призмъ или крючковъ при разныхъ взвѣшиваніяхъ. Опуская призмы на мѣсто, механизмъ вѣсовъ обыкновенно не ставитъ ихъ на совершенно одно и то же мѣсто, чѣмъ легко и объясняются замѣчаемыя различія. Въ моихъ вѣсахъ при остановкѣ только закрѣпляется коромысло противъ качаній, а чашки не поднимаются. Это не вредитъ вѣсамъ, потому что чашки весьма легки и висятъ на тонкихъ платиновыхъ проволокахъ. Для устраненія колебанія, подъ ними придѣланы вращающіяся кп-сточка, осторожное прикосновеніе которыхъ и останавливаетъ колебанія.

При каждомъ взвѣшиваніи, когда уклоненіе стрѣлки не было болѣе одного или двухъ дѣлений, я удалялся отъ вѣсовъ и наблюдалъ показаніе стрѣлки трубою. Нагрузка менѣе одного сантиграмма производилась крючкомъ, вѣсящимъ 0,01 грам. Черезъ перемѣну положенія крючка, опредѣлялись малыя разности вѣса. Я употребилъ этотъ способъ, потому что имъ скорѣе достигается конечный результатъ, чѣмъ способомъ качаній, когда требуемая точность находится вполне въ предѣлѣ чувствительности вѣсовъ. Мои вѣсы ясно показываютъ 0,1 миллиграм. Способомъ качаній и повторенныхъ взвѣшиваній я бы могъ опредѣлить и меньшую долю вѣса, но не стремился этого сдѣлать, потому что во всѣхъ остальныхъ частяхъ опредѣленій (напр. въ отчитываніи объемовъ и температуръ) была допущена ошибка по крайней мѣрѣ соответствующая 0,1 м. грам. и еще потому, что различныя взвѣшиванія одного и того же предмета часто различались на 0,1 миллиграмма. Положивъ крайнимъ предѣломъ точности взвѣшиванія 0,1 миллиграмма, я направилъ главное усиліе на то, чтобы до этой степени чувствительности имѣть, по возможности, вполне точные результаты. Чтобы достигнуть этого, я обратилъ особенное вниманіе на: 1) провѣрку разновѣсокъ; 2) способъ взвѣшиванія и 3) поправку взвѣшиванія относительно безвоздушнаго пространства.

Механикъ Саллеронъ, въ Парижѣ, доставилъ мнѣ, по особому заказу, разновѣски тщательно провѣренныя имъ съ нормальными парижскими разновѣсами. Я просилъ его не золотить разновѣсы, потому что мало надѣялся на позолоту при частомъ употребленіи. Дограмма разновѣсъ былъ латунный, одинъ граммъ платиновый, особенно сличенный съ оригинальнымъ граммомъ (не знаю впрочемъ какимъ?). Онъ-то и служилъ мнѣ для провѣрки. Доляграмма до 0,01 изъ платины. Прежде всего я опредѣлялъ удѣльные вѣса моихъ гирь при температурѣ около 20° Ц. Гиря въ одинъ граммъ имѣла удѣльный вѣсъ 8,278; первая гиря въ 2 грамма 8,283; другая гиря въ 2 грамма того же удѣльнаго вѣса 8,283; гиря въ 5 граммовъ 8,289; въ 10 граммовъ одна 8,270, другая 8,273; гиря въ 20 граммовъ 8,283; въ 50 граммовъ 8,271. Изъ этого можно было заключить, что большихъ пустотъ нѣтъ. Ошибка въ наблюденіи не превышала 0,008; разность въ удѣльномъ вѣсѣ, конечно, зависитъ отъ обработки. Такъ какъ объемъ наибольшей гири въ 50 гр. не болѣе 6,06 кубич. сантиметровъ, и какъ вѣсъ такого количества воздуха около 0,0072 грамма, то разность замѣченная въ удѣльномъ вѣсѣ не имѣетъ вліянія на вѣсъ въ предѣлѣ чувствительности моихъ вѣсовъ, а потому я принималъ удѣльный вѣсъ моихъ латунныхъ гирь за  $n = 8,275$  (среднее изъ всѣхъ, пропорціонально массѣ). Удѣльный вѣсъ платиновыхъ гирекъ я считалъ для круглости счета за 20, хотя въ дѣйствительности онъ больше, но такъ удобнѣе считать и ошибки нѣтъ. По этимъ даннымъ составила таблицу:

Гиря.	Воздухоизмѣщаемость $\frac{P}{n}$	Гиря.	Воздухоизмѣщаемость.
1	0,1208		
2	0,2417	6	0,7251
3	0,3625	7	0,8459
4	0,4834	8	0,9668
5	0,6042	9	1,0876.

Поэтому каждый разъ легко было опредѣлить воздухоизмѣщаемость гирь. Напримѣръ полученъ вѣсъ 75,3978, воздухоизмѣщаемость гирь

для 70 — 8,459,

для 5 — 0,604,

для 0,39 — 0,020.

9,08 кубич. сантиметровъ.

Когда опредѣлены были удѣльные вѣса, должно было сравнить гири, что я и сдѣлалъ въ Гейдельбергѣ въ 1860 году. Сперва исходя изъ платинового грамма я сравнилъ, способомъ двойнаго взвѣшиванія и счета отклоненій стрѣлки при колебаніяхъ, этотъ граммъ съ суммою всѣхъ низшихъ гирекъ (0,5; 0,2; 0,1 0,1; 0,05; 0,02; 0,01; 0,01 и 0,01) и нашелъ, что разность не достигаетъ (среднее изъ 3-хъ взвѣшиваній) 0,00008, что соответствуетъ отклоненію на 0,9 дѣленія (вѣсы были предъ опытомъ установлены на наибольшую чувствительность). Мелкія гири были тяжелѣе грамма. Продолжая такъ же съ подраздѣленіями, я дошелъ до того, что опредѣлялъ въ гирькѣ 0,2 перевѣсъ = 0,00005. Съ возможною тщательностію я старался снять этотъ излишекъ. Послѣ новой провѣрки оказалось, что мнѣ удалось снять этотъ перевѣсъ почти совершенно вѣрно. Въ прочихъ гиряхъ чувствительной погрѣшности я не открылъ. Сличивъ еще разъ граммъ съ суммою всѣхъ мелкихъ гирь, я опредѣлялъ разность въ вѣсѣ столь малую, что она едва оказывалась на моихъ вѣсахъ. Должно быть я чуть-чуть перепилилъ гирю 0,2. Я не стремился до болѣе точности и потому не опредѣлялъ погрѣшностей въ мелкихъ гиряхъ. Сумма погрѣшностей всѣхъ мелкихъ гирь не будетъ никакъ достигать 0,00005. Тогда я провѣрилъ граммовую латунную гирю, — она оказалась тяжелѣе платинового грамма на 0,00010, а по различію воздухоизмѣщаемостей должна быть тяжелѣе на 0,00009; слѣдовательно была вѣрна въ предѣлѣ точности. Двуграммовыя гири тоже оказались съ погрѣшностію, впадающею въ предѣлъ чувствительности. Пятиграммовая и десятиграммовая гири обѣ были тяжелѣе надлежащаго около на 0,0001. Я старался снять приблизительно это количество (дѣлавши пробы на другой гирѣ) и въ гирѣ 5 граммовой успѣлъ сдѣлать, а въ гирѣ 10 граммовой снялъ болѣе, но она стала легче надлежащей менѣе чѣмъ на 0,0001, по четыремъ опредѣленіямъ на 0,00005, но такія разности при обыкновенныхъ взвѣшиваніяхъ неощутимы. Гиря 20 граммовая оказалась совершенно вѣрною. Гиря 50 граммовая была тяжелѣе суммы всѣхъ гирь на 0,00038. Я снялъ излишекъ, но она осталась еще чуть тяжелѣе всѣхъ остальныхъ гирь. Боясь сдѣлать ту же ошибку, что и при гирѣ въ 10 граммовъ, я оставилъ ее съ этимъ перевѣсомъ, который опредѣлилъ изъ 3-хъ взвѣшиваній равнымъ 0,00026; слѣдовательно вся поправка въ гирѣ 50 граммовой = — 0,0002. Каждый разъ, когда употреблялась эта гиря, отнималось отъ отчитываемаго вѣса 0,0002 грамма. Такимъ образомъ я принялъ вѣса моихъ гирь за норму и хотя осталась погрѣшность въ гиряхъ, но она не превосходила ни при одной комбинаціи 0,0001 грамма.

Когда въ 1863 году я началъ свои изслѣдованія спиртовъ и хотѣлъ вновь провѣрить гири, то оказалось, что мои вѣсы въ нынѣшнемъ ихъ состояніи уже не столь чувствительны, а именно уставивъ ихъ на наибольшую чувствительность, они при перевѣсѣ 0,0003 давали отклоненіе только на 1,8 дѣленія, тогда какъ новые они давали при этомъ отклоненіе болѣе 3-хъ дѣленій, при нагрузкѣ до 5 грам. При этой чувствительности оказалось, что несмотря на то, что на нѣкоторыхъ гиряхъ явились малыя пятнышки окиси и несмотря на то, что они въ этотъ промежутокъ часто были въ дѣлѣ (кромѣ платинового грамма)

ихъ вѣсъ сохранился неизмѣннымъ въ предѣлахъ чувствительности вѣсовъ. 100-граммовая гиря, которую я вновь получилъ, была проверена и оказалась меньше нормы на 0,0008, что и было принимаемо во вниманіе при ея употребленіи.

Хотя эта двукратная проверка гирь и стоила мнѣ много труда, но по крайней мѣрѣ послѣ нея я получилъ увѣренность въ томъ, что отъ гирь не происходитъ какой-либо значительной ошибки.

Для взвѣшиванія при опредѣленіи удѣльнаго вѣса жидкостей невозможно, да и излишне было бы, искать такой точности, какая возможна при взвѣшиваніи такихъ постоянныхъ предметовъ, какъ напримѣръ гири. Если нѣкоторые наблюдатели и даютъ 8 и 7 десятичныхъ при опредѣленіи удѣльнаго вѣса жидкостей, то это не ведетъ ни къ чему, потому что уже въ 5-й и 6-й, а еще чаще и въ 4-й десятичной обыкновенно заключается погрѣшность.

При взвѣшиваніяхъ, необходимыхъ для опредѣленія удѣльнаго вѣса, я обращалъ главное вниманіе на устраненіе грубыхъ ошибокъ, оказывающихъ вліяніе на десятыя доли миллиграмма, но старался по возможности увеличить быстроту взвѣшиванія. Не описываю тѣхъ разнообразныхъ попытокъ, которыя дѣлалъ въ этомъ отношеніи, но прямо привожу описаніе тѣхъ двухъ способовъ, которые дали лучшіе результаты при испытаніи и которые употреблялись при работѣ.

Стремиться къ полному уравненію длины плечъ коромысла я считаю всегда бесполезнымъ, когда желаютъ вѣрно взвѣшивать до предѣла чувствительности вѣсовъ, а потому я употреблялъ способъ двойнаго взвѣшиванія, и именно въ двухъ его видоизмѣненіяхъ: прямой способъ Борда и слѣдующій другой способъ. На одну чашку, А, вѣсовъ, кладется столь большая (напримѣръ 100 гр.) гиря (вѣрныхъ разновѣсовъ), болѣе которой не придется взвѣшивать (вѣсы устанавливаются на наибольшую чувствительность при этой нагрузкѣ), а на другую чашку, В, *грузъ* (изъ другихъ, болѣе грубыхъ, разновѣсовъ), уравновѣшивающей эту гирю. Это уравненіе производится со всею возможною тщательностію. Когда приходится взвѣшивать, то грузъ помѣщается на чашку В, предметъ на чашку А и на нее же кладутся гири до тѣхъ, поръ пока не уравновѣсятъ груза, лежащаго на чашкѣ В. Вѣсъ положенный на чашку А будетъ равенъ той гирѣ (напр. 100 граммовъ), которая первоначально лежала на этой чашкѣ, слѣдовательно вѣсъ предмета равенъ этому вѣсу, безъ вѣса тѣхъ гирекъ, которыя вновь положены до уравновѣшиванія. Этотъ способъ взвѣшиванія имѣетъ слѣдующія выгоды: онъ требуетъ каждый разъ только одного взвѣшиванія, слѣдовательно сокращаетъ время и уменьшаетъ наибольшую погрѣшность, могущую происходить отъ двукратнаго взвѣшиванія; кромѣ того этотъ способъ даетъ возможность установить вѣсы для опредѣленной чувствительности и всегда работать при совершенно одной чувствительности вѣсовъ.

Часть моихъ опредѣленій, а именно всѣ предварительныя работы при опредѣленіи безводнаго спирта были произведены по этому способу; но въ скоромъ времени должно было его оставить, убѣдившись въ томъ, что съ вѣсами, разъ установленными, происходятъ иногда и *со временемъ* какія-то перемѣны, причину которыхъ мнѣ не удалось открыть<sup>1)</sup>. Тогда я обратился къ обыкновенному способу двойнаго взвѣшиванія, который представляетъ больше ручательства, чѣмъ вышеописанный способъ въ томъ, что во время взвѣшиванія въ вѣсахъ не произошло перемѣны. Даже если случайно температуры обонхъ плечъ коромысла и не будутъ вполне одинаковы, то и тогда это не окажетъ вліянія на результаты двойнаго взвѣшиванія, если оба взвѣшиванія скоро слѣдуютъ другъ за другомъ; потому что перемѣна температуры одного изъ плечъ коромысла во всякомъ случаѣ будетъ весьма медленна, если только нѣтъ грубыхъ вліяній. Поступалъ я именно такъ: на одну

<sup>1)</sup> Въ началѣ іюня я установилъ свои вѣсы такъ, что 100 граммовъ однихъ разновѣсокъ совершенно уравновѣшивали 100 граммовъ другихъ разновѣсокъ; на слѣдующіе дни предъ началомъ работы я проверилъ установку — оказалась совершенно вѣрною. Черезъ недѣлю я повторилъ проверку и замѣтилъ разность = 0,0008, на другой день она была равна 0,0012. Тогда я оставилъ вышеописанный способъ. Я полагалъ, что замѣченное обстоятельство зависитъ отъ неполной равномерности металла обонхъ плечъ коромысла, расширяющихся не совершенно одинаково при перемѣнѣ тепла. Разсматривая свой журналъ нахожу, что температура тѣхъ первыхъ дней, въ которые я устанавливалъ и дѣлалъ проверку, была (при взвѣшиваніи, подъ футляромъ вѣсовъ) 18 и 19° Ц., а въ тѣ дни, когда я замѣтилъ вышеупомянутое неравенство, она была 20 и 22° Ц. Этимъ до нѣкоторой степени подтвердилось мое предположеніе, но оно не вѣроятно. Если бы коэффициентъ линейнаго расширенія одного плеча былъ равенъ 0,0000190, то нужно было бы, чтобы коэффициентъ расширенія другаго плеча былъ = 0,0000250, чтобы при разности въ 4° Ц. произошла разность въ вѣсѣ на 0,0010, при длинѣ плеча = 20 сантиметрамъ и нагрузкѣ 100 граммовъ. Это невозможно.

чашку ставилъ (устроивъ, между штаями поддерживающими чашку, кольцо для удержанія термометра прибора въ вертикальномъ положеніи) приборъ, на другую клалъ грузъ (пзъ ряда непровѣренныхъ разновѣсокъ), до грубаго уравниванія; окончательное же уравниваніе производилъ крючкомъ <sup>1)</sup>. Когда достигалось равновѣсіе, тогда замѣчалъ температуру прибора, снималъ его и на мѣсто него клалъ мои провѣренныя разновѣски. При каждомъ взвѣшиваніи наблюдалось, чтобы не было причинъ измѣненія температуры <sup>2)</sup>, а потому сосудъ съ жидкостью предварительно нагрѣвался или охлаждался до температуры вѣсовъ, свѣчи или лампы удалялись отъ вѣсовъ, а при послѣднихъ минутахъ взвѣшиванія и я самъ отходилъ отъ вѣсовъ и слѣдилъ за ихъ колебаніемъ въ трубу, поправляя положеніе крючка и вновь отходилъ. Только при соблюденіи этихъ условій можно, при прочихъ благоприятныхъ условіяхъ, взвѣшивать точно въ предѣлѣ чувствительности вѣсовъ, если въ этотъ предѣлъ входятъ десятыя доли миллиграммовъ. Изучивъ свои вѣсы, я имѣлъ возможность послѣ двухъ или трехъ перемѣнъ положенія крючка помѣщать его вѣрно съ точностію до полумиллиграмма, остальные доли я опредѣлялъ по числу дѣленій шкалы, на которые отклоняется стрѣлка при колебаніяхъ. Замѣчу при этомъ, что многократные опыты показали мнѣ, что при этомъ я никогда не ошибался на десятую долю миллиграмма. Переносить же крючокъ пока не дойдешь до равновѣсія, мѣшкотно; а сокращеніе времени, кромѣ всѣхъ другихъ выгодъ, было даже вполне необходимо при изслѣдованіи спиртовъ, потому что нѣтъ средства сохранять данную спиртовую смѣсь долго вполне неизмѣнною. Разныя попытки, которыя я дѣлалъ для этой цѣли, были напрасны, если дѣло шло о спиртѣ болѣе крѣпкомъ, чѣмъ въ 80°<sub>100</sub> вѣса. Запаять можно было безопасно, но послѣ раскрытія, запаянный сосудъ былъ очень неудобенъ для безопаснаго извлеченія жидкости изъ этого сосуда. Послѣднее наблюденіе колебаній продолжалось до тѣхъ поръ, пока колебанія недѣлались малыми, то есть пока дуга описываемая стрѣлкою не была равна 4 — 5 дѣленіямъ. Каждое взвѣшиваніе продолжалось такимъ образомъ не болѣе пяти минутъ, что зависѣло отъ того, между прочимъ, что грубая нагрузка мнѣ была уже всегда извѣстна заранѣе. Тотчасъ послѣ перваго взвѣшиванія слѣдовало второе, чтобы не имѣть шансовъ какой-либо перемѣны въ вѣсахъ.

Чтобы производить поправку каждаго взвѣшиванія, нужно было знать каждый разъ вѣсъ одного кубическаго сантиметра воздуха. Для этого, какъ извѣстно, служатъ формулы:

$$e_1 = e \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot \frac{H - \frac{3}{8}QR}{760}, \text{ или } ^3)$$

$$e_1 = e \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot \frac{H}{760} - \frac{3}{5}Z,$$

гдѣ  $e$  означаетъ вѣсъ одного кубическаго сантиметра сухаго воздуха при 0° и 760 миллим.;  $\alpha$  — коэффициентъ расширенія воздуха при постоянномъ давленіи,  $t$  — температура воздуха,  $H$  — давленіе атмосферы, выраженное въ миллиметрахъ высоты ртути по 0°,  $Q$  — влажность отнесенная къ 1-цѣ,  $R$  — давленіе водянаго пара при температурѣ  $t^\circ$  и  $Z$  — вѣсовое количество (въ граммахъ) водянаго пара, заключающагося въ одномъ кубическомъ сантиметрѣ воздуха, что опредѣляется химическимъ путемъ. Если объемъ взвѣшиваемыхъ тѣлъ менѣе 100 кубическихъ сантиметровъ, какъ то было въ моихъ изслѣдованіяхъ, и если условія опы-

<sup>1)</sup> Употребленіе сантиграммоваго крючка для опредѣленія миллиграммовъ и ихъ долей не вполне точно, особенно при ромбoidalной формѣ коромысла, потому что крючокъ измѣняетъ положеніе центра тяжести самаго коромысла, по эта неточность менѣе чувствительности вѣсовъ, что показали мнѣ и прямой опытъ, когда я сравнивалъ (при наибольшей чувствительности вѣсовъ и безъ нагрузки) вѣсъ 9 миллиграммовъ, взятыхъ изъ провѣреннаго разновѣса, съ вѣсомъ 9 миллиграммовъ опредѣляемымъ положеніемъ крючка.

<sup>2)</sup> Потому что при этомъ измѣненіе можетъ быть неравномѣрно, а достаточно, чтобы при грузѣ въ 50 граммовъ на каждомъ плечѣ длиною въ 20 сантиметровъ, была разность температуръ плечъ равная одному градусу, чтобы произвести въ вѣсѣ разность около 0,0010 грамма.

<sup>3)</sup> Вообще вѣсъ одного кубическаго сантиметра влажнаго газа

$$e_1 = e \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot \frac{(H - QR) d + \frac{5}{8}QR}{760},$$

гдѣ  $d$  означаетъ плотность газа отнесенную къ чистому воздуху. Такъ какъ воздухъ содержитъ углекислоту, то и нужно, собственно говоря, принять  $d$  болѣе единицы, какъ и старается опредѣлять Миллеръ; но погрѣшность въ опредѣленіи  $e$ ,  $Q$  и  $H$  столь велика, что подобную поправку вводить бесполезно.

товъ обыкновенныя, то въ предѣлѣ точности до  $\frac{1}{10}$  доли миллиграмма достаточно знать  $e$  съ точностію до шестой десятичной (включительно),  $H$  съ точностію до полумиллиметра,  $R$  съ точностію до миллиметра,  $Q$  съ точностію до 0,05,  $\alpha$  съ точностію до 5-й десятичной,  $t$  съ точностію до  $0^{\circ},2$  Ц. и  $Z$  съ точностію до миллиграммовъ въ литрѣ воздуха. Въ этомъ предѣлѣ постоянныя величины суть :

$$e = 0,001293.$$

$$\alpha = 0,00366.$$

$R$  при  $15^{\circ} = 12,7$ , при  $17^{\circ} = 14,4$ , при  $19^{\circ} = 16,4$ , при  $21^{\circ} = 18,5$ , при  $23^{\circ} = 20,9$ . при  $25^{\circ} = 23,6$ .

Когда объемъ взвѣшиваемаго предмета не болѣе 50 кубическихъ сантиметровъ, тогда съ достаточною точностію можно признать  $Q = \frac{2}{3}$ , какъ это видно изъ изслѣдованій Реньо и что признаеть Миллеръ въ цитированной уже его работѣ, тогда

$$e_1 = e \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot \frac{H - \frac{1}{4}R}{760}.$$

Если чрезъ  $H$ , означимъ наблюдаемую высоту столба ртути и если примемъ (что не ведетъ въ практикѣ къ погрѣшности сколько-либо значительной) температуру ртути равною температурѣ воздуха  $t$ , то

$$H = H_t(1 - t \cdot 0,0001795).$$

$R$  есть также величина зависящая отъ  $t$ , а потому зная прямо наблюдаемую температуру и замѣчая высоту барометра въ миллиметрахъ, можно уже довольно точно знать вѣсъ одного кубического сантиметра воздуха. На основаніи этого я составилъ вспомогательную табличку, весьма облегчающую вычисления.

Вѣсъ (въ граммахъ) одного кубического сантиметра воздуха, принимая во вниманіе влажность и поправку барометра. Въ первомъ столбцѣ находятся показанія барометра въ миллиметрахъ по прямому отчитыванію, безъ поправки на переводъ къ  $0^{\circ}$ .

$t =$	$14^{\circ}$ .	$15^{\circ}$ .	$16^{\circ}$ .	$17^{\circ}$ .	$18^{\circ}$ .	$19^{\circ}$ .	$20^{\circ}$ .	$21^{\circ}$ .	$22^{\circ}$ .	$23^{\circ}$ .
742	0,001193	0,001188	0,001183	0,001179	0,001174	0,001170	0,001165	0,001160	0,001156	0,001150
744	0,001196	0,001192	0,001187	0,001182	0,001177	0,001173	0,001168	0,001164	0,001159	0,001153
746	0,001199	0,001195	0,001190	0,001186	0,001180	0,001176	0,001171	0,001167	0,001162	0,001156
748	0,001202	0,001198	0,001193	0,001189	0,001184	0,001179	0,001174	0,001170	0,001165	0,001159
750	0,001206	0,001201	0,001196	0,001192	0,001187	0,001183	0,001178	0,001173	0,001168	0,001162
752	0,001209	0,001205	0,001199	0,001195	0,001190	0,001186	0,001181	0,001176	0,001172	0,001165
754	0,001212	0,001208	0,001203	0,001198	0,001193	0,001189	0,001184	0,001179	0,001175	0,001169
756	0,001215	0,001211	0,001206	0,001202	0,001196	0,001192	0,001187	0,001183	0,001178	0,001172
758	0,001219	0,001214	0,001209	0,001205	0,001200	0,001195	0,001190	0,001186	0,001181	0,001175
760	0,001222	0,001217	0,001212	0,001208	0,001203	0,001198	0,001193	0,001189	0,001184	0,001178
762	0,001225	0,001221	0,001215	0,001211	0,001206	0,001202	0,001196	0,001192	0,001187	0,001181
764	0,001228	0,001224	0,001219	0,001214	0,001209	0,001205	0,001200	0,001195	0,001190	0,001184
766	0,001231	0,001227	0,001222	0,001218	0,001212	0,001208	0,001203	0,001198	0,001194	0,001187

Вообще можно съ достаточною точностію принять (когда  $V$  не болѣе 50 куб. с.), что вѣсъ 1-го куб. сантиметра воздуха при  $t^{\circ}$  Ц. и при наблюденномъ давленіи  $H$ ,

$$e_1 = 0,001209 - 0,0000048(t - 10) + 0,0000016(H - 740).$$

Предлагаю еще одинъ способъ для опредѣленія вѣса одного кубическаго сантиметра воздуха. Этотъ способъ я употреблялъ долгое время, много разъ свѣрялъ результаты его съ вышеупомянутымъ способомъ и всегда получалъ совершенно вѣрные, въ предѣлахъ неизбежныхъ ошибокъ, результаты. Если извѣстенъ *истинный* вѣсъ  $P$  легкаго, но объемистаго тѣла и если намъ извѣстенъ его объемъ, т. е. объемъ вытѣсняемаго имъ воздуха, то легко отыскать  $e_1$ , зная  $p$ , вѣсъ этого тѣла въ воздухѣ, потому что

$$P = p + e_1 \left( V - \frac{p}{n} \right),$$

гдѣ  $V$  есть объемъ прибора,  $n$  удѣльный вѣсъ гирь. Отсюда:

$$e_1 = \frac{P - p}{V - \frac{p}{n}}.$$

Истинный вѣсъ должно опредѣлить нѣсколькими взвѣшиваніями и поправить, опредѣливъ всѣ необходимыя данныя для поправки на взвѣшиваніе въ воздухѣ (т. е.  $H$ ,  $Q$  и  $t$ ). Вѣсъ въ воздухѣ  $p$  опредѣляется прямымъ взвѣшиваніемъ и при этомъ не требуется особенно тщательнаго взвѣшиванія (напр. точно до 1 миллиграмма и безъ двойнаго взвѣшиванія), если  $V$  гораздо болѣе объема того предмета, для поправки вѣса котораго производится опредѣленіе. Объемъ  $V$  опредѣляется такимъ же путемъ, какой описанъ для опредѣленія воздухоизмѣщаемости (стр. 35). Вводить поправку на измененіе объема съ температурою не нужно. Членъ  $\frac{p}{n}$  также можно считать постояннымъ, потому что  $p$  измѣняется очень мало; а потому весь знаменатель есть постоянное число.

При моихъ изслѣдованіяхъ употребляются два такихъ легкихъ объемистыхъ тѣла: стеклянный запаянный шаръ и мѣдный золоченный, запаянный же, цилиндръ. Объемъ перваго при  $20^\circ\text{C}$ . равенъ 355,08 кубическимъ сантиметрамъ, объемъ втораго = 406,20 куб. сантим. Истинный вѣсъ перваго = 24,9649, втораго 83,8950. Оба послѣднія опредѣленія суть среднія изъ трехъ поправленныхъ взвѣшиваній, при которыхъ содержаніе влажности въ воздухѣ было опредѣлено химическимъ путемъ и которыхъ результаты не были различны болѣе какъ на 0,0008. Потому для перваго прибора

$$e_1 = \frac{24,9649 - p}{352,15},$$

а для втораго

$$e_1 = \frac{83,8950 - p}{395,15}.$$

При опредѣленіи вѣса одного кубическаго сантиметра воздуха по этому способу, съ приборами указанного размѣра наибольшая погрѣшность въ  $e_1$  не болѣе 0,000005; слѣдовательно такое опредѣленіе достаточно для точной поправки, если объемъ взвѣшиваемаго предмета не болѣе 30 — 40 куб. сантиметровъ.

Такимъ образомъ однимъ изъ двухъ способовъ каждый разъ опредѣлялся вѣсъ кубическаго сантиметра воздуха, а слѣдовательно и поправка для cadaго взвѣшиванія, потому что истинный вѣсъ равенъ

$$p + e_1 (V + V_1 - V_2),$$

гдѣ  $p$  означаетъ вѣсъ въ воздухѣ,  $V$  — воздухоизмѣщаемость пустаго сосуда (стр. 36),  $V_1$  — объемъ жидкости во время взвѣшиванія и  $V_2$  — объемъ гирь (стр. 51). Для опредѣленія  $V_1$  нужно знать емкость сосуда, въ которомъ дѣлано было опредѣленіе; температуру  $T$ , при которой дѣлалось опредѣленіе объема; температуру  $t$  во время взвѣшиванія, которая опредѣлялась тотчасъ послѣ взвѣшиванія по термометру прибора (стр. 49) и сверхъ того нужно было знать коэффициентъ расширенія взвѣшиваемой жидкости. Всѣ эти величины достаточно было знать приближенно, а потому для коэффициентовъ расширенія я принялъ слѣдующія среднія величины, извлеченныя изъ данныхъ Копша и Гильпина:

Крѣпость спирта въ % вѣса.	Сред. приблж. коэф. расширенія.
100	0,00106
90	0,00105
80	0,00096
70	0,00094
60	0,00089
50	0,00083
45	0,00080
40	0,00074
30	0,00058

Назовемъ этотъ коэффициентъ чрезъ  $k$  и обозначимъ чрезъ  $v$  емкость сосуда во время опредѣленія объема жидкости (это  $v$  опредѣлялось каждый разъ для вычисленія удѣльнаго вѣса по формулѣ, XV стр. 37 и 49), получимъ:

$$V_1 = v [1 + (t - T)k].$$

Если температура опредѣленія значительно разнилась отъ температуры взвѣшиванія (напримѣръ на 20 — 30° Ц.), то  $V_1$  значительно разнилось отъ  $v$ . Не принимая во вниманіе этой разности, можно было дѣлать значительную ошибку въ удѣльномъ вѣсѣ.

*Поправка температуръ*, то есть показаній термометровъ, составляетъ одну изъ самыхъ существенныхъ принадлежностей большинства точныхъ физико-химическихъ работъ. Для этой цѣли мнѣ служили сличенія съ моимъ нормальнымъ термометромъ и опредѣленіе положенія 0°.

Нормальный термометръ сдѣлалъ мнѣ Гейсслеръ въ Боннѣ въ 1859 году. Система его устройства такая, какъ во всѣхъ термометрахъ Гейсслера, то есть съ внутреннею шкалою изъ молочнаго стекла. Эту систему можно предпочитать обыкновенной, потому что термометрическая трубочка готовится самимъ мастеромъ изъ стекла желаемого сорта предъ самымъ изготовленіемъ термометра <sup>1)</sup> и она получается гораздо болѣе равномерною, чѣмъ въ обыкновенныхъ термометрахъ. Ясность при отчитываніи, мелкость дѣленій и малая хрупкость дѣлаютъ гейсслеровы термометры весьма практическими. Конечно точность зависитъ отъ выполненія. Мой термометръ выполненъ со всѣмъ совершенствомъ. Дѣленія на шкалѣ равныя, градусныя, длина градуса около 3,3 миллиметра, каждый градусъ дѣленъ на 10 частей тонкими штрихами. Шкала идетъ отъ — 18° до + 115° Ц. Проверка дѣленій шкалы катетометромъ показала, что при — 12° дѣленіе не вполне одинаково съ прочими, а въ другихъ частяхъ существуетъ совершенное согласіе. Такъ какъ ниже — 10° не дѣлалось сличеній, то эта, конечно, случайная погрѣшность и не оказываетъ вліянія на результаты. Въ 1859 году получивъ готовый термометръ, я калибровалъ его трубку, хотя г. Гейсслеръ и увѣрялъ, что случайно трубка совершенно цилиндрична, какъ рѣдко бываетъ, и что на всей длинѣ не будетъ разности отъ калibra, превышающей 0°,05 Ц. Для калиброванія, шарикъ термометра былъ столь охлажденъ, что остался только самый короткій столбъ ртути и тогда встряхиваніемъ этотъ столбъ отдѣлялся отъ остальной ртути. Въ нѣсколько приѣмовъ удалось оторвать столбикъ длиною около сантиметра. Этотъ столбикъ передвигался при наклоненіи термометра и легкихъ ударахъ, но здѣсь, конечно, не могло быть и рѣчи о передвиженіи на равныя разстоянія. Многократныя попытки давали возможность передвигать почти на одинаковые промежутки. После каждой перестановки капли, термометръ помещался въ желобокъ достаточно горизонтальный для того, чтобы капля оставалась неподвижною, въ чемъ я убѣдился, замѣтивъ, что положеніе капли не мѣняется по прошествіи двухъ часовъ. При каждомъ положеніи капли, отмѣчалось положеніе ея пажняго конца по дѣленію шкалы и измѣрялась длина капли микроскопомъ, двигающемся въ кулисѣ, посредствомъ провереннаго микрометра. При-

<sup>1)</sup> Оттого меньше вѣроятности имѣть слѣды нечистоты въ трубкѣ.

боръ этотъ сдѣланъ мнѣ Саллерономъ и очень удобенъ для калиброваній. Оборотъ вѣнта равенъ полу-миллиметру, число дѣленій круга равно 250; но точность опредѣленій не превышаетъ 0,004 миллиметра, что впрочемъ составляетъ менѣе 0,0004 доли длины капли. Капля такимъ образомъ была проведена отъ  $-2^\circ$  до  $+110^\circ$  и обратно, до  $-5^\circ$ . Когда капля приближалась къ низкимъ градусамъ, шарикъ термометра охлаждался, чтобы дать мѣсто движенію капли <sup>1)</sup>. Когда, послѣ двукратной не вполне удачной попытки удалось выполнить все вышеописанное, получилось 48 опредѣленій. Наибольшая длина оказалась около  $75^\circ$ , а именно 9,243 миллиметра; наименьшая около при  $108^\circ$ , а именно 9,207; при  $0^\circ$  длина капли равна 9,228.

Тогда я опредѣлялъ положеніе постоянныхъ точекъ:  $0^\circ$  оказался при 0,080, а  $99^\circ,702$  (давление 751,9<sup>мм</sup>) при 99,805, слѣд.  $100^\circ$  при 100,103. Требовалось раздѣлить пространство отъ 0,080 до 100,103, т.-е. 100,023 на 100 частей равнообъемныхъ и опредѣлить точки шкалы, соответствующія этимъ объемамъ. Я поступилъ слѣдующимъ образомъ. Длину капли въ разныхъ ея положеніяхъ я отнесъ къ средній капли и для этой точки опредѣлялъ, по длинѣ капли емкость одного дѣленія (градуса) шкалы, принявъ емкость одного дѣленія при 0 за единицу. Такимъ-образомъ я начертилъ кривую; на оси абсциссъ отложены были дѣленія шкалы, ординаты составляли тѣ доли, которыя показывали разность емкости одного дѣленія шкалы (одного градуса шкалы) отъ единицы. Взявъ площадь (графически: масштабъ длины въ 5 разъ превышалъ длину термометра, а масштабъ для ординатъ былъ взятъ: 1 миллиметръ равнялся 0,00001) между 0,08 и 100,103, я опредѣлялъ, что длина одного истиннаго градуса равна 1,000623, принимая длину градуса при  $0^\circ$  за единицу. Тогда получилась возможность сдѣлать всѣ поправки: отъ 0,080 отложены площади равныя  $\frac{1}{20}, \frac{2}{20}, \frac{3}{20}$  ..... долямъ всей площади; т.-е. площади въ 5,003115; 10,00623; 20,01246 и т. д., и опредѣлены были абсциссы, соответствующія ординатамъ замыкающимъ эти площади. При большомъ масштабѣ изображенія и при отсутствіи той части площади, которая соответствуетъ единицѣ емкости, это опредѣленіе представляетъ совершенно достаточную точность и не вводитъ никакихъ новыхъ ошибокъ, кромѣ тѣхъ погрѣшностей, которыя свойственны этого рода наблюденіямъ. Раздѣливъ такимъ-образомъ трубку на части равныя по емкости и равныя кратному числу градусовъ, я опредѣлялъ тѣ поправки, которыя должно было ввести въ показанія моего термометра при его тогдашнемъ состояніи ( $0^\circ$  при 0,080), напр. при  $0^\circ$  поправка—0,080, при  $5^\circ$  поправка—0,073, при  $10^\circ$ —0,066, при  $15^\circ$ —0,059, при  $20^\circ$ —0,050 и т. д. Изъ этого оказалось, что поправка на калибръ нигдѣ не превышала  $0^\circ,042$ , и что большая часть поправки приходилась на переменную постоянныхъ точекъ. Такъ составленная таблица дала возможность каждый разъ дѣлать поправку на показаніе нормальнаго термометра, если извѣстно было положеніе  $0^\circ$ . Напр. въ последнее время положеніе  $0^\circ$  было при 0,500, а потому поправка при  $0^\circ$  = — 0,500, при  $5^\circ$  = — 0,493, при  $10^\circ$  = — 0,486 и т. д.

Отчитываніе показаній нормальнаго термометра производилось каждый разъ трубою моего катетометра и притомъ нить его ставилась на  $\frac{1}{3}$  (мениска) ниже верхней точки мениска.

Такой способъ отчитыванія устраняетъ не только паралактическую погрѣшность, но и нагрѣваніе при приближеніи наблюдателя; кромѣ того онъ даетъ возможность точно отчитывать на глазъ двадцатая доли, т. е. доводить точность отчитыванія до  $0^\circ,005$ , тогда какъ простымъ глазомъ съ увѣренностію можно различать не болѣе какъ  $0^\circ,03$ . Если опредѣлялись температуры ваннъ, то ванны всегда наливались до-верху и термометръ опускался возможности весь въ ванну. Если не было возможности дѣлать этого, то дѣлалась поправка на температуру столба ртути, выдающагося изъ ванны. Эта поправка, какъ извѣстно, равна

$$+n(T-t) 0,000153,$$

гдѣ n, означаетъ число градусовъ, занимаемыхъ столбомъ ртути, находящимся вѣ ваннѣ, T—означаетъ температуру показываемую самымъ термометромъ, t температуру выдающагося столба ртути или температуру воздуха около его середины и 0,000153 есть кажущійся коэффициентъ расширенія ртути. Испытанія показали мнѣ, что эта формула даетъ поправку вполне точно. Каждый разъ, когда нужно было точное свѣдѣніе о температурѣ ванны или жидкости, дѣлалась эта поправка.

<sup>1)</sup> Конечно, было бы удобнѣе калибровать невправленную трубочку, но для столь тонкихъ трубочекъ какъ гейслеровы, это представляетъ много неудобствъ.

Оканчивая описаніе нормального термометра, укажу ту постепенность, которой слѣдовала у него перемѣна въ 0°.

16 сентября	1859	года	положеніе 0°	было при	0,080;	полож.	100°	при	100,103
— октября	—	»	»	»	0,095	»	»	»	—
15 февраля	1860	»	»	»	0,200	»	»	»	—
26 апрѣля	—	»	»	»	0,335	»	»	»	—
4 января	1861	»	»	»	0,505	»	»	»	100,110
5 марта	1863	»	»	»	0,500	»	»	»	—
4 мая	—	»	»	»	0,500	»	»	»	—
4 іюля	—	»	»	»	0,500	»	»	»	—
17 апрѣля	1864	»	»	»	0,500	»	»	»	—

Нѣкоторыя изъ промежуточныхъ опредѣленій (незаписанныя особо), которыя я въ свое время сличалъ съ предшествующими, показываютъ, что постепенность эта вполне сохранилась. Нынѣ все остается 0°,500.

Термометры, которые употреблялись въ моей работѣ, сличались съ нормальнымъ въ ваннахъ разныхъ температуръ, съ соблюденіемъ того условія, чтобы шарики сличаемыхъ термометровъ, стояли рядомъ, чтобы температура ванны была возможно долго постоянна и чтобы перемѣна температуры, не была болѣе 0°,05 Ц. Сличенія производились при наибольшихъ и наименьшихъ показаніяхъ термометровъ. Сличеніе термометровъ, при приборахъ для удѣльнаго вѣса, представляло мнѣ долго большія трудности, потому что требовало ваннъ очень долго удерживающихъ постоянную температуру, чтобы температура жидкости въ сосудѣ сдѣлалась одинаковою съ температурою ванны. Но впоследствии нашлось средство скоро достигать точнаго результата. Пустой сосудъ, съ открытыми пробками и съ каучуковой трубкой надѣтой на одно изъ горлышекъ, помѣщался въ ванну, пока не принималъ приближенно ея температуру, тогда свободное горло опускалось въ жидкость ванны, а изъ каучуковой трубки высасывался воздухъ, чрезъ что жидкость ванны вливалась внутрь прибора. Тогда приборъ укрѣплялся и тотчасъ же наблюдалась температура его термометра.

Такимъ образомъ съ помощію постоянныхъ величинъ и наблюденій надъ перемѣнными величинами, опредѣлялся каждый изъ приводимыхъ далѣе удѣльныхъ вѣсовъ. Чтобы сдѣлать обзоръ всѣхъ пріемовъ, напомнимъ, что все опредѣленіе состоитъ изъ двухъ главныхъ дѣйствій: опредѣленія объема при данной температурѣ и взвѣшиванія. Объемъ опредѣляется по наблюденію:

1) Дѣленія трубочки (или двухъ) соответствующаго нижней части мениска.

2) Высоты мениска.

3) Температуры жидкости (и ванны),

4) Температуры воздуха около средней части термометра. Опредѣленіе этихъ величинъ служитъ для указанія температуры и объема жидкости при помощи постоянныхъ величинъ, заранее опредѣленныхъ для каждаго прибора. Изъ сказаннаго ранѣе понятенъ весь способъ этого опредѣленія.

Для опредѣленія истиннаго вѣса производилось:

5) Уравновѣшиваніе прибора грузомъ или первое взвѣшиваніе.

6) Опредѣленіе температуры жидкости во время взвѣшиванія.

7) Второе взвѣшиваніе, то есть замѣна прибора гириями и, наконецъ,

8) Опредѣленіе высоты барометра или взвѣшиваніе сосуда, служащаго для опредѣленія вѣса одного кубическаго сантиметра воздуха.

Изъ этихъ данныхъ находился сперва истинный объемъ, потомъ истинный вѣсъ жидкости; первый дѣлился на второй и получался уд. вѣсъ жидкости при той температурѣ, при которой измѣрялся объемъ.

Такъ получены всѣ мои данныя. Слѣдовательно, они *исправлены на расширеніе стекла, исправиль-*

ность термометровъ, на неодинаковость объемовъ, на объемъ мениска, на точность шри и вѣсовъ, и на взвѣшиваніе въ воздухѣ, и отнесены къ водѣ при наибольшей ея плотности.

Затѣмъ остаются еще нѣкоторыя погрѣшности, на которыхъ теперь и остановимся.

При опредѣленіи удѣльнаго вѣса, при низкихъ и высокихъ температурахъ, должно вводить поправку на различіе въ температурахъ главной массы жидкости и той части ея, которая, находясь въ верхнихъ частяхъ трубки GH, имѣла температуру болѣе близкую къ обыкновенной, чѣмъ ванна. Эта поправка впрочемъ столь мала, что ее можно было производить приблизительно. Малость этой поправки зависитъ отъ двухъ причинъ: отъ близости температуръ, при которыхъ были производимы мои изслѣдованія, къ обыкновенной и отъ того, что объемъ жидкости, заключающейся въ трубкѣ GH, ничтоженъ, сравнительно съ остальною массою жидкости.

Какъ велика упомянутая погрѣшность? Рѣшимъ этотъ вопросъ о поправкѣ уд. вѣса на неравномѣрность температуры въ возможно болѣе общей формѣ. Пусть P вѣсъ жидкости, которой объемъ мы считаемъ (по предварительнымъ опредѣленіямъ) равнымъ V, принимая, что вся жидкость и весь сосудъ имѣютъ температуру T°.

Изъ этихъ данныхъ найдемъ, что удѣльный вѣсъ при температурѣ T° равенъ:

$$S = \frac{P}{V}.$$

Это будетъ не вѣрно, если часть жидкости, а именно объемъ ея равный W имѣетъ температуру t°. Найденное нами S должно исправить. Истинный уд. вѣсъ будетъ  $= S + x$ , гдѣ x означаетъ поправку найденнаго удѣльнаго вѣса. Чтобы найти эту поправку, должно знать коэффициентъ расширенія сосуда  $\alpha$  и коэффициентъ расширенія жидкости k. Если они извѣстны, то будетъ извѣстенъ объемъ, который заняла бы жидкость объема W, еслибъ имѣла температуру T°, а не t°. Этотъ объемъ равенъ:

$$W [1 + (T - t) k].$$

Объемъ той части сосуда, въ которой была жидкость, былъ бы

$$W [1 + (T - t) \alpha],$$

а потому при опредѣленіи объема V въ предыдущей формулѣ, мы ошиблись на

$$W - W [1 + (T - t) (k - \alpha)],$$

откуда и слѣдуетъ, что истинный уд. вѣсъ при T° будетъ:

$$S + x = \frac{P}{V - W + W [1 + (T - t) (k - \alpha)]} = \frac{P}{V + W (T - t) (k - \alpha)}.$$

Если W значительно меньше V, то разлагая въ строку и пренебрегая величинами втораго порядка, получимъ:

$$S + x = \frac{P}{V} - \frac{P W (T - t) (k - \alpha)}{V^2},$$

или, такъ какъ  $\frac{P}{V} = S$ , то и выводимъ, что поправка удѣльнаго вѣса

$$x = S \frac{W}{V} (t - T) (k - \alpha).$$

Если возьмемъ одинъ изъ нашихъ приборовъ, напр. E, и предположимъ, что опредѣленія дѣлаются при T° = 0, что температура жидкости во всей верхней половинѣ (чего не будетъ при опытѣ) трубочки GH равна даже 20° и, наконецъ, предполагая, что имѣемъ безводный спиртъ, то найдемъ, что поправка, при этихъ самыхъ невыгоднѣйшихъ условіяхъ, равна:

$$x = 0,8 \cdot \frac{0,008}{25,5} \cdot 20 \cdot 0,00104 = 0,000005;$$

потому что емкость верхней половины трубочки GH не болѣе 0,008, а коэффициенты  $\alpha = 0,000025$ ,  $k = 0,00106$ .

Итакъ вышеупомянутая погрѣшность столь ничтожна, что она находится далеко въ предѣлахъ ошибокъ наблюдений; въ дѣйствительности же она будетъ еще меньше, потому что при 0° трубочка ГН вся погорлышко окладывалась льдомъ или снѣгомъ; при температурахъ же 10° и 30°, при которыхъ также дѣлались опредѣленія, эта поправка не болѣе 0,000002.

Зная приблизительно емкость трубочки ГН для каждаго изъ моихъ приборовъ, я и вводилъ поправку, чтобы не было по возможности даже самыхъ малыхъ постоянныхъ ошибокъ, которыя всего болѣе вредятъ точности выводовъ, чѣмъ непостоянныя ошибки, которыя исчезаютъ при интерполированіи.

Этотъ незначительную поправкою кончается рядъ поправокъ, которыя я могъ ввести въ величины мною опредѣляемыя. Остаются, конечно, еще сверхъ того неточности или погрѣшности отчасти неизбежно связанныя съ природою самаго способа опредѣленія, а отчасти такія, которыя нѣтъ возможности исправить, по недостатку точныхъ свѣдѣній о природѣ нѣкоторыхъ явленій. Къ послѣднему ряду погрѣшностей принадлежитъ сжатіе, происходящее въ жидкостяхъ отъ дѣйствія на нихъ стѣнокъ прибора и отъ дѣйствія свободной поверхности. Существованіе этого сжатія несомнѣнно а priori, но на фактъ оно неизмѣрено и даже еще недоказано надлежащимъ образомъ. Несогласіе явленій волосности съ закономъ обратной пропорціональности высотъ съ радиусомъ трубокъ весьма сомнительно, хотя это утверждаютъ Артуръ, Беде, Плато и многіе другіе. Сомнѣніе возбуждается тѣмъ, что эти наблюдатели не опредѣляли своихъ погрѣшностей наблюдений и изъ изученія ихъ работъ можно вывести, что замѣченныя ими несогласія съ закономъ находятся въ предѣлахъ неизбежныхъ погрѣшностей, зависящихъ отъ неточности опредѣленія радиусовъ, высотъ, температуръ и природы жидкостей. Занимаясь явленіями капиллярности года четыре тому назадъ, я обратилъ вниманіе на этотъ вопросъ и не нашелъ никакого отступленія отъ вышеупомянутаго закона, хотя мои способы опредѣленія были гораздо лучше, чѣмъ большей части наблюдателей волосныхъ явленій. Сущность этого вопроса состоитъ въ томъ: неизмѣримо или неизмѣримо, малъ слой жидкости, сгущающейся на поверхности твердаго тѣла. Теорія принимаетъ слой неизмѣримо-малымъ и выводитъ результаты согласныя съ дѣйствительностію, что отвергается послѣдователями мнѣнія объ измѣримости этого слоя. Что касается до опытовъ съ прилипаніемъ жидкости къ твердымъ тѣламъ, то опредѣленія этого рода весьма сомнительны по невозможности имѣть столь хорошо смачиваемыя поверхности, какъ внутри капиллярныхъ трубокъ. Опредѣленіе удѣльныхъ вѣсовъ могло бы разрѣшить вопросъ. Если бы слой сжатой жидкости былъ измѣримъ и если бы сгущенная на стѣнкахъ жидкость представляла хотя въ пятой десятичной разность въ уд. вѣсѣ отъ несгущенной части, то можно было бы открыть разность по разнымъ опредѣленіямъ уд. вѣса, потому что нѣтъ сомнѣнія въ разности сгущенія, производимаго хотя бы стекломъ въ водѣ и въ спиртѣ. Рѣшимъ вопросъ объ этомъ опредѣленіи. Пусть даны два сосуда, назовемъ ихъ первымъ и вторымъ. Пусть первый имѣетъ объемъ  $V_1$ , второй  $V_2$ , поверхность (внутренняя) перваго  $O_1$ , втораго  $O_2$  въ квадрат. сантиметрахъ. Толщина сгущеннаго слоя воды  $n$  (въ сантиметрахъ), плотность  $1+a$ , если  $1$  есть плотность воды. Толщина сгущеннаго слоя спирта пусть будетъ  $m$ , плотность  $d+b$ , если  $d$  есть плотность спирта. Температуру считаемъ постоянною и для простоты вычисленій именно такую, при которой даны удѣль. вѣса, слѣдовательно около 4° Ц. Если въ первый сосудъ нальемъ воду, то около поверхности сосуда сгустится объемъ равный  $O_1 \cdot n$ ; вѣсъ этого слоя будетъ  $O_1 \cdot n \cdot (1+a)$ . Объемъ остальной влитой воды будетъ  $V_1 - O_1 \cdot n$ ; вѣсъ ея  $= V_1 - O_1 \cdot n$ , слѣдовательно вѣсъ влитой воды:

$$V_1 - O_1 \cdot n + O_1 \cdot n (1+a), \text{ или } V_1 + O_1 \cdot n \cdot a.$$

Точно также найдемъ, что вѣсъ влитаго спирта равенъ:

$$V_1 \cdot d + O_1 \cdot m \cdot b;$$

слѣдовательно, по наблюденію въ первомъ сосудѣ, получимъ удѣльный вѣсъ:

$$\frac{V_1 \cdot d + O_1 \cdot m \cdot b}{V_1 + O_1 \cdot n \cdot a};$$

или, зная, что члены заключающіе  $O_1$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $a$  и  $b$  малы, то удѣльный вѣсъ получимъ равнымъ:

$$d + \frac{O_1}{V_1} (mb - dna).$$

Для втораго сосуда также получимъ удѣльный вѣсъ спирта:

$$d + \frac{O_2}{V_2} (mb - dna).$$

Разность опредѣленій въ обоихъ сосудахъ будетъ:

$$\left( \frac{O_1}{V_1} - \frac{O_2}{V_2} \right) (mb - dna).$$

Итакъ чѣмъ больше будетъ разность въ отношеніяхъ поверхностей сосудовъ къ ихъ емкостямъ, тѣмъ больше должны отличаться удѣльные вѣса. Боле, Робенъ и особенно Густавъ Розе <sup>1)</sup> обратили давно на это вниманіе; послѣдній даже прямымъ опытомъ подтвердилъ измѣненіе удѣльнаго вѣса съ увеличеніемъ отношенія поверхности къ объему (взявъ твердыя тѣла различной величины: кристаллы и порошокъ). Этотъ выводъ я желалъ провѣрить надъ моими изслѣдованіями удѣльныхъ вѣсовъ разныхъ жидкостей и потому сличилъ результаты тѣхъ опредѣленій, въ которыхъ были для одной и той же жидкости употреблены разные сосуды. Изъ ряда моихъ прежнихъ опредѣленій нашлось много такихъ опредѣленій; въ вышеуказанныхъ изслѣдованіяхъ нашлось также до 15-ти опредѣленій, которыя могли служить для сравненія. Чтобы дѣлать эти сравненія, я приближенно опредѣлилъ отношенія  $\frac{O}{V}$  для каждаго сосуда и получилъ для сосуда А отношеніе 2,4; для В 2,3, для С 3,2, для D 2,3 и для Е 1,8. Для каждой пары опредѣленій удѣльнаго вѣса, найдена была разность удѣльныхъ вѣсовъ (приведенныхъ къ одной температурѣ), она не превышала 0,00006. Эта разность была раздѣлена на разность отношеній  $\frac{O_1}{V_1}$  и  $\frac{O_2}{V_2}$ . Такихъ опредѣленій составилось 42, каждое опредѣленіе давало

$$mb - dna,$$

и если бъ эта величина имѣла реальнаго значенія, то получилось бы среднее число, изъятае отъ неизбѣжныхъ погрѣшностей наблюденія. Среднее изъ 42 опредѣленій получилось — (минусъ) 0,000023. Когда же я взялъ только одни опредѣленія спиртовъ, то получилъ среднее значеніе  $mb - dna$  равнымъ  $-0,000008$ . Итакъ если и есть погрѣшность отъ сжатія на поверхности сосудовъ, то она весьма мала. Судя по приведенному числу для спиртовъ поправка уд. вѣса будетъ около  $-0,000002$ , что входитъ далеко въ предѣлы погрѣшностей наблюденія.

Полученные выше описанными способами удѣльные вѣса заключаютъ погрѣшности. Опредѣлимъ сперва ихъ наибольшее значеніе для нашихъ опытовъ.

Наибольшую погрѣшность взвѣшиванія, при тѣхъ предосторожностяхъ какія были приняты при каждомъ взвѣшиваніи, нельзя считать больше 0,0003 грамма, потому что ни однажды не получалось при многихъ взвѣшиваніяхъ большей разности. Среднюю же погрѣшность взвѣшиванія нельзя считать выше 0,0001.

Наибольшую погрѣшность въ отчитываніи объемовъ нельзя допустить выше 0,2 дѣленій трубочки, средняя погрѣшность этого рода конечно не болѣе 0,07 дѣленія, потому что десятая доля одного дѣленія столь ясно различаема въ трубу, что въ нихъ никакъ нельзя ожидать ошибки.

Погрѣшность въ температурахъ различна для разныхъ опредѣленій. Для постоянныхъ ваннъ, напримѣръ, для ваннъ въ  $0^\circ$  и около  $15^\circ$ , эту погрѣшность нельзя считать выше  $0^\circ,02$ , средняя же погрѣшность не болѣе  $0,01^\circ$ ; потому что отчитываніе было ясно и показанія не сопряжены съ грубыми ошибками. Для температуръ около  $30^\circ$ , и  $40^\circ$  погрѣшность въ температурѣ едва ли выше  $0,05^\circ$  Ц.

<sup>1)</sup> Poggendorffs. Annalen, LXXIII — 1, LXXV — 403.

Измѣненіе удѣльнаго вѣса съ температурою для спиртовъ отъ 30 до 60% вѣса можно принять среднимъ числомъ равнымъ 0,00075, а отъ 60 до 100%  $= 0,00083$ . На основаніи этого, по формулѣ IX вычисляемъ для трехъ приборовъ С, D и E наибольшую и среднюю погрѣшность въ удѣльномъ вѣсѣ разныхъ спиртовъ для опредѣленій при 0° и 15° Ц.

	Сосудъ С.		Сосудъ D.		Сосудъ E.	
	Погрѣшности уд. вѣса.		Погрѣшности уд. вѣса.		Погрѣшности уд. вѣса.	
	Наибольшая.	Средняя.	Наибольшая.	Средняя.	Наибольшая.	Средняя.
Для спиртовъ отъ 30 до 60%	0,000079	0,000029	0,000045	0,000018	0,000034	0,000014
Для спиртовъ отъ 60 до 100%	78	28	46	18	35	14

Въ этихъ именно сосудахъ и производилось большинство опредѣленій.

Сравненіе получаемыхъ результатовъ даетъ второе средство къ опредѣленію переменныхъ погрѣшностей. Въ началѣ работы всѣ почти мои опредѣленія были производимы по крайней мѣрѣ въ двухъ приборахъ, которые ставились или рядомъ въ ванну, или одинъ вслѣдъ за другимъ. Дѣлая всѣ поправки нужныя для сличенія, я не получалъ *никогда*, въ результатѣ удѣльныхъ вѣсовъ, различающихся болѣе какъ на 0,00008 <sup>1)</sup>. Большинство же результатовъ было согласно въ пятой десятичной и разность замѣчалась только въ шестой. Такъ, напр., первая порція, собранная 24 іюня 1863 года при перегонкѣ долго стоявшей смѣси извести со спиртомъ почти безводнымъ, имѣла удѣльный вѣсъ въ сосудѣ D 0,790344 при 19°,10, въ сосудѣ E 0,790389 при 19°,05. Переводя послѣднее опредѣленіе къ 19°,10; получимъ число 0,790347; разность не превышаетъ 0,000003.

При опредѣленіи удѣльнаго вѣса безводнаго спирта, на что я обратилъ свое вниманіе съ самаго начала окончательный выводъ составленъ изъ 4-хъ опредѣленій, неразличающихся болѣе какъ на 0,000018. Изъ этой близости получаемыхъ результатовъ и изъ того, что замѣчаемыя разности находятся далеко въ предѣлѣ теоретически возможныхъ погрѣшностей, можно вывести заключеніе о степени довѣрія къ результатамъ, добытымъ вышеописанными способами.

<sup>1)</sup> Первоначально, не зная еще вполне свойствъ безводнаго спирта, я получалъ разности достигавшія до 0,00028; но когда принялъ предосторожности противъ притягиванія влаги во время наполненія сосудовъ—такъхъ большихъ разностей никогда не было.

## Г Л А В А Т Р Е Т Ь Я.

### О БЕЗВОДНОМЪ СПИРТЪ <sup>1)</sup>.

Сравнивая изслѣдованія о безводномъ спиртѣ, мы встрѣчаемъ значительныя разнорѣчія.

Ловиць получилъ въ 1795 году безводный спиртъ чрезъ повторенную перегонку самаго крѣпкаго спирта (удѣльный вѣсъ  $0,816 \frac{16^\circ}{16^\circ} \text{P.}$ ), стоявшаго съ такимъ количествомъ (2 — 3 раза по вѣсу болѣе чѣмъ спирта) прокаленного чистаго поташа, чтобы спиртъ только смачивалъ эту соль. Ловиць велъ перегонку весьма осторожно, такъ чтобы дистиллатъ собирался медленно, по каплямъ, отбиралъ первыя порціи перегонки и уже послѣ вторичной операціи получилъ спиртъ удѣльнаго вѣса  $0,791$  при  $\frac{16^\circ}{16^\circ} \text{P.}$  Слѣдующія перегонки даже при долгомъ стояніи съ солью не измѣнили этого удѣльнаго вѣса. Полученный спиртъ Ловиць осторожно перегналъ въ отдѣльности и замѣтилъ, что разныя порціи имѣютъ тотъ же удѣльный вѣсъ изъ чего и заключилъ о безводности полученнаго имъ спирта. Повторяя опытъ Ловица по возможности съ соблюденіемъ вѣсхъ его пріемовъ, я убѣдился въ совершенной точности его наблюденій, потому что получилъ спиртъ удѣльнаго вѣса:

$$0,78972 \left( \frac{20^\circ}{4^\circ} \text{Ц.} \right) . . . . . \text{п}^\circ 1.$$

и  $0,78980 \quad \text{—} . . . . . 2.$

По даннымъ Ловица:  $0,791$  при  $\frac{16^\circ}{16^\circ} \text{P.}$ , выходитъ, что его спиртъ имѣетъ удѣльный вѣсъ  $0,7899 \frac{20^\circ}{4^\circ} \text{Ц.}$  Но такой спиртъ нельзя считать безводнымъ, потому что можетъ быть полученъ спиртъ меньшаго удѣльнаго вѣса.

Соссюръ, установившій составъ безводнаго спирта, получилъ безводный спиртъ посредствомъ двукратной дробной перегонки очень крѣпкаго спирта съ половиннымъ противу его вѣсомъ хлористаго кальція. Соссюръ даетъ <sup>2)</sup> безводному спирту удѣльный вѣсъ  $0,792$  при  $\frac{16^\circ}{16^\circ} \text{P.}$ , что соответствуетъ  $0,7909$  при  $\frac{20^\circ}{4^\circ} \text{Ц.}$

Результаты Мейснера ( $0,791 \frac{20^\circ}{20^\circ} \text{Ц.} = 0,7899 \frac{20^\circ}{4^\circ} \text{Ц.}$ ), Рихтера ( $0,792 \frac{20^\circ}{20^\circ} \text{Ц.} = 0,7909 \frac{20^\circ}{4^\circ} \text{Ц.}$ ), Гелюссака ( $0,7940$  при  $\frac{15^\circ}{4^\circ} \text{Ц.} = 0,7898$  при  $\frac{20^\circ}{4^\circ} \text{Ц.}$ ), весьма близки къ опредѣленію Ловица, хотя эти наблюдатели для обезводненія спирта употребляли другія средства, а именно хлористый кальцій и негашеную известь.

Дюма и Буле <sup>3)</sup> дали для безводнаго спирта, полученнаго чрезъ многократную перегонку съ хлористымъ кальціемъ, удѣльный вѣсъ  $0,7915$  при  $18^\circ \text{Ц.}$  Неизвѣстно, впрочемъ, при какой температурѣ вода

<sup>1)</sup> Мои изслѣдованія надъ безводнымъ спиртомъ, были сдѣланы весною и лѣтомъ 1863 года. При опредѣленіяхъ удѣльнаго вѣса, чаще всего приходилось имѣть ванны съ температурою около  $20^\circ$ , а потому, для удобства сравненія, всѣ удѣльные вѣса, кромѣ тѣхъ, при которыхъ стоитъ температура, даны при температурѣ  $20^\circ \text{Ц.}$ , принимая воду при  $4^\circ$  за 1. Если удѣльный вѣсъ былъ опредѣленъ при температурѣ  $t^\circ$ , то удѣльный вѣсъ при  $20^\circ$  находился по выраженію  $D + (20 - t) 0,000846$ , гдѣ  $0,000846$  означаетъ измѣненіе удѣльнаго вѣса на  $1^\circ \text{Ц.}$ , выведенное изъ опредѣлений Коппа, которые въ этомъ отношеніи очень близки къ истинѣ.

<sup>2)</sup> *Th. Saussure Gilbert's Annales* 1808. T 29.

<sup>3)</sup> *Dumas et Boullay. Annales de Chimie et de Physique* T. XXXVI, p. 297.

принята ими за 1. По всей вѣроятности также при  $18^{\circ}$  Ц. Тогда этотъ удѣльный вѣсъ, съ поправкою на взвѣшиваніе въ воздухъ  $= 0,78903$  при  $\frac{20^{\circ}}{4}$  Ц.

Гувененъ и Делезеннъ даютъ для безводнаго спирта числа опять другаго рода: Гувененъ <sup>1)</sup> —  $0,79364$  при  $\frac{16^{\circ}}{10}$  Р, или  $0,79325$  при  $\frac{20^{\circ}}{4}$  Ц., а съ поправкою на взвѣшиваніе въ воздухъ  $0,79348$   $\frac{20^{\circ}}{4}$  Ц. Делезеннъ даетъ числа, изъ которыхъ выводится, что при  $\frac{20^{\circ}}{0}$  Ц. его безводный спиртъ имѣетъ удѣльный вѣсъ  $0,79370$ , что равно  $0,79361$  при  $\frac{20^{\circ}}{4}$  Ц. Оба эти числа довольно близки и повидимому получены съ надлежащими предосторожностями, что возбуждаетъ сомнѣніе въ вѣрности ловицовскаго и другихъ съ нимъ сходныхъ чиселъ.

Л. Гмелинъ приготовилъ Мунке безводный спиртъ для его опредѣленій надъ расширеніемъ спирта <sup>2)</sup>. Мунке даетъ этому спирту удѣльный вѣсъ  $0,8062$  при  $\frac{0^{\circ}}{4}$  Ц. Пользуясь его же опредѣленіями расширенія спирта, находимъ, что при  $\frac{20^{\circ}}{4}$  удѣльный вѣсъ безводнаго спирта Мунке  $= 0,7893$ . Это число уже значительно менѣе чиселъ Ловица и многихъ другихъ; впрочемъ, кажется, и въ немъ должно сдѣлать поправку на взвѣшиваніе въ воздухъ, тогда получимъ  $0,7895$  при  $\frac{20^{\circ}}{4}$  Ц.

Изъ новѣйшихъ наблюденій наиболее обращаютъ на себя вниманія слѣдующія:

Пьерръ <sup>3)</sup> въ своемъ изслѣдованіи надъ расширеніемъ жидкостей, дѣлалъ опредѣленіе и для безводнаго спирта, и нашелъ, что безводный спиртъ имѣетъ при  $\frac{0^{\circ}}{4}$  Ц. удѣльный вѣсъ  $0,81508$ . Пользуясь его же данными надъ расширеніемъ спирта, получимъ, что при  $\frac{20^{\circ}}{4}$  удѣльный вѣсъ безводнаго спирта равенъ  $0,79777$ . Это число весьма сомнительно, даже при простомъ сравненіи съ данными другихъ наблюдателей.

Коппъ <sup>4)</sup>, занимаясь тѣмъ же предметомъ, какъ и Пьерръ, даетъ для безводнаго спирта при  $\frac{0^{\circ}}{0}$  удѣльный вѣсъ  $0,80950$ , что соотвѣтствуетъ, судя по его даннымъ для расширенія спирта при  $\frac{20^{\circ}}{4}$  Ц., удѣльному вѣсу  $0,79277$  (съ поправкою на взвѣшиваніе въ воздухъ).

Результаты Фоунса и Дринкуотера, столь согласные относительно смѣсей спирта съ водою, согласны и относительно безводнаго спирта. Первый даетъ число  $0,7938$  при  $\frac{60^{\circ}}{60}$  Ф., второй  $0,793811$  при  $\frac{60^{\circ}}{60}$  Ф. Переводя эти данныя къ  $\frac{60^{\circ}}{4}$  Ц. и дѣлая поправку на взвѣшиваніе въ воздухъ, получимъ числа  $0,79334$  и  $0,79335$ , а пользуясь данными Коппа для расширенія безводнаго спирта, получимъ при  $\frac{20^{\circ}}{4}$  Ц. удѣльные вѣса  $0,78959$  и  $0,78958$ . Опять пара чиселъ весьма близкихъ между собою, полученныхъ почти одновременно, какъ и числа Гувенена и Делезенна, но весьма различныхъ отъ данныхъ этими послѣдними. Числа Фоунса и Дринкуотера, очень близки къ числу данному Мунке.

Пулье <sup>5)</sup>, желая узнать, которое изъ чиселъ—данное Ге-Люссакомъ или данное Пьерромъ — ближе къ истинѣ, опредѣлялъ нѣсколько порціи безводнаго спирта, перегнаннаго Фреми, и нашелъ числа столь близкія къ выводу Ге-Люссака ( $0,7947$  при  $\frac{15}{15}$  Ц. или  $0,7898$  при  $\frac{20^{\circ}}{4}$  Ц.), что принимаетъ этотъ выводъ за вѣрнѣйшій.

Баумхауэръ также дѣлалъ изслѣдованіе надъ безводнымъ спиртомъ и нашелъ удѣльные вѣса  $0,79407$

<sup>1)</sup> *Gouvenain*. Table exacte de la pesanteur spécifique de mélanges d'alcool et d'eau. Dijon. 1825. Bulletin des sciences de Gerasac. 1827. стр. 147.

<sup>2)</sup> *Muncke*. Gehler's Physikalische Wörterbuch. T. X, 1841, p. 924.

<sup>3)</sup> *Pierre*. Annales de Chimie et de Physique (3) XV — 325.

<sup>4)</sup> *Kopp*. Poggendorff's Annalen LXXII — 1.

<sup>5)</sup> *Pouillet*. Mémoires de l'Acad. des sciences de l'Inst. de France, XXX, стр. 424.

и 0,79415 при  $\frac{15^\circ}{4^\circ}$  Ц.; принимая среднее 0,7941, найдемъ, пользуясь его данными для расширенія, что при  $\frac{20^\circ}{4^\circ}$  Ц. удѣльный вѣсъ безводнаго спирта = 0,7899, число совершенно одинаковое съ Ловицомъ.

Не привожу цѣлаго ряда другихъ опредѣленій удѣльнаго вѣса безводнаго спирта, потому что они и менѣе извѣстны, и находятся въ предѣлахъ выше приведенныхъ чиселъ.

Достаточно слѣдуетъ эти результаты, чтобъ быть въ нерѣшимости относительно перваго вопроса, который нужно разрѣшить, приступая къ изслѣдованію сжатія, происходящаго при смѣшеніи спирта съ водою. Избирая даже одни лучшіе результаты, замѣчаемъ разности, которыя могутъ оказать значительное вліяніе на положеніе точки наибольшаго сжатія, а потому, приступая къ изслѣдованію этого вопроса, я началъ съ того, что старался получить спиртъ, въ безводности котораго былъ бы увѣренъ и потомъ стремился объяснить тѣ значительныя разпорѣчія, которыя замѣчаются въ результатахъ разныхъ изслѣдователей этого вопроса.

Для моихъ работъ служилъ хлѣбный спиртъ, пятнадцать ведеръ котораго, крѣпостію въ 71,6% (вѣса), были сперва перегнаны въ обыкновенномъ кубѣ, служащемъ для полученія перегнанной воды. Эта перегонка была сдѣлана въ химической лабораторіи института инженеровъ путей сообщенія. Спиртъ, служившій для этого, былъ полученъ г. академикомъ Купферомъ и мною изъ казеннаго склада, по обязательному распоряженію г. директора департамента неокладныхъ сборовъ. При первой перегонкѣ было прибавлено къ спирту небольшое количество извести и ѣдкаго натра для удержанія кислотъ и для разложенія эфировъ, могущихъ находиться въ неочищенномъ спиртѣ. Первые продукты перегонки, а именно первые 10 ведеръ имѣли крѣпость отъ 86 до 75 процентовъ вѣса. Остальная масса спирта была слабѣе и менѣе чиста, потому что предъ ея отгонкою прибавлена была вода, которая позволила перегоняться сивушному маслу въ гораздо болѣе значительныхъ количествахъ, чѣмъ въ первой части перегонки, не имѣвшей характернаго запаха хлѣбнаго вина. Предварительныя испытанія, показанія Дринкуотера и дешевизна матеріала, заставили меня для дальнѣйшаго отнятія воды употребить негашеную известь предпочтительно предъ другими матеріалами: поташемъ, хлористымъ кальціемъ (Соссюръ, Делезениъ, Ге-Люссакъ и др.), прокаленнымъ мѣднымъ купоросомъ, и др.

Для дальнѣйшихъ перегонокъ служилъ спиртовой кубъ химической лабораторіи артиллерійской академіи. Этотъ кубъ снабженъ дефлегматоромъ и окруженъ паровою ванною, что и дало возможность скорѣе, чѣмъ въ простомъ кубѣ, дойти до отнятія воды. Обязательность академическаго начальства и моего друга, Л. Н. Шинкова, управляющаго лабораторіею, дали мнѣ возможность этимъ путемъ значительно сократить время работы. Считаю здѣсь необходимымъ замѣтить, что старался обрабатывать сразу большое количество спирта, не только для того чтобы имѣть достаточный для работы запасъ спирта, но также и для того, чтобы имѣть возможность при обработкѣ большихъ количествъ отдѣльно изслѣдовать разныя порціи перегонки, что могло дать указаніе на чистоту получающагося продукта.

Въ вышеупомянутомъ кубѣ сдѣлано было шесть перегонокъ при содѣйствіи лаборанта Г. В. Васильева. Перечислю цѣль и результаты каждой изъ этихъ шести перегонокъ.

Первая перегонка была сдѣлана безъ подмѣсей, въ надеждѣ очистить спиртъ дефлегмаціею. Получено было въ первыхъ порціяхъ около 8 ведеръ спирта, имѣвшаго среднюю крѣпость около 86% вѣса. Последняя часть спирта была слабѣе и имѣла еще сивушный запахъ, а потому для дальнѣйшей обработки и не была употреблена.

Вторая перегонка была произведена со свѣжепрокаленнымъ углемъ, надъ частію котораго спиртъ перемѣшивался и стоялъ двое сутокъ. Цѣль этой перегонки — отнять могущій заключаться сивушный спиртъ. Осторожная перегонка 8 ведеръ, дала немного болѣе 6 ведеръ спирта крѣпостію отъ 90 до 80 вѣсовыхъ процентовъ. При этой перегонкѣ въ самомъ началѣ, при самомъ холодномъ состояніи дефлегматора, было собрано два литра первой порціи перегонки. Этотъ спиртъ имѣлъ крѣпость 90,7% вѣса. Онъ былъ впоследствии отдѣльно подвергнутъ перегонкѣ съ известью по тому способу, который далѣе будетъ описанъ.

Троекратною перегонкою полученъ изъ первыхъ его порціи безводный спиртъ совершенно одинаковый съ тѣмъ, который полученъ изъ остальной массы, что видно по 3-мъ опредѣленіямъ удѣльнаго вѣса.

Третья порція перегонки	0,789463 . . . . .	n°3
Четвертая порція новой перегонки	0,789448 . . . . .	4
Третья порція особой перегонки	0,789438 . . . . .	5.

Это показало мнѣ, что въ хлѣбномъ спиртѣ не содержится вещества, несоединяющагося со щелочами (и углемъ) и болѣе летучаго, чѣмъ обыкновенный спиртъ. Этотъ опытъ показалъ также, что способъ извлеченія безводнаго спирта не даетъ возможности оставаться въ немъ и другимъ спиртамъ, болѣе трудно летучимъ, чѣмъ обыкновенный спиртъ, потому что иначе въ послѣднихъ порціяхъ заключался бы этотъ спиртъ въ большемъ количествѣ, чѣмъ въ первыхъ, или обратно. Смѣшавъ почти безводный спиртъ съ  $\frac{1}{50}$  частію по вѣсу чистаго амиловаго спирта и перегнавъ его сперва съ углемъ, потомъ съ бѣжимъ кали и известью, а наконецъ съ одною известью, я убѣдился (5-ью опредѣленіями удѣльнаго вѣса отъ n° 6-го до n° 10-го), что полученный спиртъ при способѣ полученія употребленномъ мною, не содержитъ такого количества сивушнаго спирта, которое имѣло бы хотя малѣйшее ошутимое вліяніе на удѣльный вѣсъ. Если бъ въ массѣ спирта заключалось хоть 0,05% сивушнаго спирта (удѣльный вѣсъ при  $\frac{20^\circ}{4} = 0,8103$ ), то и тогда полученный спиртъ показывалъ бы ошутительную разность при опредѣленіи удѣльнаго вѣса.

Третья порція перегонки	0,789462 . . . . .	n°6
Четвертая «	0,789452 . . . . .	7
Пятая «	0,789458 . . . . .	8.

Первыя двѣ и двѣ послѣднія порціи были собраны и вновь перегнаны съ известью:

Вторая порція	0,789473 . . . . .	n°9
Третья	0,789445 . . . . .	10.

Третья перегонка была произведена надъ однимъ пудомъ негашеной, возможно чистой, извести и 3—4 фунтами основнаго хлористаго кальція. Предварительно спиртъ стоялъ надъ этою смѣсью часовъ тридцать и былъ слабо нагрѣтъ. Перегонка была ведена съ возможною медленностію. Первыя 5 ведеръ (въ двѣ перегонки; потому что кубъ не вмѣщалъ всего количества извести и спирта) имѣли среднюю крѣпость около 94% вѣса. Для извлеченія остальной массы спирта, должно было прибавить воды; полученный при этомъ спиртъ болѣе не употреблялся для изслѣдованія. Эта перегонка показала, что отнятіе воды совершается приближенно по паямъ, что известь реагируетъ почти вся. Дѣйствительно, 1 пудъ или 16,4 кило извести могутъ удержать наибое количество воды, около 5,3 кило воды, а въ 6,2 ведрахъ употребленнаго 87% спирта (то есть въ 63,3 кило) заключалось 8,2 кило воды, изъ нихъ удержано было известью 5,2 кило, перешло въ первый дистиллатъ около 3,0 кило воды. Малое количество взятаго хлористаго кальція нельзя было вводить въ расчетъ.

Четвертая перегонка была сдѣлана съ 5 ведрами (въ два пріема) 94% спирта, стоявшаго въ кубѣ надъ пудомъ извести два дня. Отобрано было около 4 $\frac{1}{4}$  ведеръ спирта, имѣвшаго крѣпость отъ 97 до 98,5 процентовъ вѣса. Сперва перегонялся спиртъ болѣе крѣпкій, потомъ пошелъ слабѣе, потомъ снова болѣе крѣпкій. Эта перегонка указала всю трудность отнятія послѣднихъ порціи воды.

Пятая перегонка надъ новымъ количествомъ извести, которой взято было опять около пуда, дали спиртъ отъ 99% вѣса до 99,9% (эти измѣренія дѣланы были спиртомѣромъ Грейнера). Опять сперва перегонялся болѣе слабый спиртъ, потомъ болѣе крѣпкій. Такого спирта получилось менѣе 4-хъ ведеръ.

Шестая перегонка была произведена надъ пудомъ извести въ одинъ пріемъ, послѣ того какъ спиртъ стоялъ 2 ночи надъ известью. Взятъ былъ спиртъ въ 99,4%. Всѣ скрѣпы куба были тщательно очищены,

свищены и замазаны. Къ холодильнику приставлена герметически изогнутая трубка, вправленная въ пробку входящую въ пріемникъ (бутылъ). Въ этой пробкѣ была вставлена другая трубка, кончающаяся трубкою съ хлористымъ кальціемъ, что дало возможность устранить доступъ влажности воздуха. При этой перегонкѣ получено восемь порцій, каждая немного болѣе  $\frac{1}{3}$  ведра. Какъ только пріемникъ наполнялся, его замѣняли скорѣе новымъ и отнятый заперлся стеклянной пробкою, хорошо пришлифованною. Проба грейнеровымъ спиртомѣромъ крѣпости трестей порцій показала, что этотъ спиртомѣръ не вѣренъ, потому что (послѣ поправки на температуру) приборъ показалъ крѣпость 100,3% вѣса.

Этимъ закончены были перегонки въ большомъ видѣ, потому что въ большомъ составномъ снарядѣ невозможно сдѣлать всѣхъ скрѣпленій совершенно герметическими. Остальныя испытанія и перегонки производились въ маломъ видѣ.

Первоначально былъ опредѣленъ, уже моимъ приборомъ со всѣми предосторожностями и поправками удѣльный вѣсъ всѣхъ восьми порцій. Для удобства сравненія удѣльные вѣса переведены къ температурѣ 20° Ц.

Первая порція имѣла удѣльный вѣсъ при $\frac{20^\circ}{4}$	= 0,79240	. . . . .	n°11
Вторая	»	0,79200	. . . . . 12
Третья	»	0,79182	. . . . . 13
Четвертая	»	0,79081	. . . . . 14
Пятая	»	0,79069	. . . . . 15
Шестая	»	0,79002	. . . . . 16
Седьмая	»	0,78973	. . . . . 17
Восьмая	»	0,78985	. . . . . 18.

Послѣдняя порція была нѣсколько мутна отъ переброшенной извести. Для дальнѣйшихъ изслѣдованій служили мнѣ преимущественно порціи 7-я и 8-я, а подъ конецъ изслѣдованія и порція 6-я, которую я отдѣльно перегналъ надъ значительнымъ количествомъ извести въ большой колбѣ и получилъ (отбросивъ первую часть перегона) спиртъ въ двухъ порціяхъ имѣвшихъ удѣльный вѣсъ:

$$0,78970 \text{ и } 0,78948 \text{ при } \frac{20^\circ}{4} \text{ Ц. . . . . n°19 и 20.}$$

Для испытанія окончательнаго отнятія воды, испробованы были многія средства; но прежде чѣмъ описывать эти опыты должно замѣтить, что при самомъ приступѣ къ работѣ и при дальнѣйшемъ ея ходѣ мнѣ удалось замѣтить нѣсколько обстоятельствъ, которыя оказали существенное вліяніе на ея исходъ: они дали возможность объяснить нѣкоторыя несогласія въ замѣченныхъ результатахъ относительно удѣльнаго вѣса безводнаго спирта. Оттого то замѣткою о нихъ и хорошо начать описаніе моихъ работъ.

Прежде всего меня поразилъ тотъ фактъ, который кажется еще никто изъ работавшихъ съ безводнымъ спиртомъ не имѣлъ въ виду — а именно, что первыя порціи перегонки имѣютъ удѣльный вѣсъ болѣе послѣдующихъ. При первыхъ сдѣланныхъ мною перегонкахъ крѣпкаго спирта съ известью, можно было полагать, что первыя порціи содержатъ больше воды, чѣмъ слѣдующія потому, что въ кубѣ, хотя и запертомъ пробкою, остается влажный воздухъ, что извести взято было недостаточно, что спиртъ не только покрывалъ известь, но уровень его была выше извести, а потому испареніе происходило сперва съ поверхности, то есть изъ спирта содержащаго воду. Можно было также объяснять себѣ это явленіе тѣмъ, что известь отнимаетъ воду отъ спирта сильнѣе при температурѣ кипѣнія спирта, а потому первыя порціи суть тѣ, которыя не подверглись дѣйствию всей поглощающей способности извести. Конечно, и эти обстоятельства имѣютъ вліяніе на содержаніе воды въ разныхъ порціяхъ, но изъ послѣднихъ перегонокъ, особенно изъ точнаго опредѣленія удѣльнаго вѣса разныхъ порцій, стало яснымъ, что не одни вышеуказанныя обстоятельства опредѣляютъ это явленіе. Чтобы уяснить замѣченное явленіе, сдѣлана была перегонка отдѣльно первой порціи (удѣльный вѣсъ 0,79240) въ колбѣ, соединенной съ холодильникомъ и пріемникомъ герметически. Въ пріемникъ была проведена трубка съ хлористымъ кальціемъ, для доступа сухаго воздуха. При перегонкѣ были

собраны 4 порціи равнаго объема, въ колбѣ осталось почти столько же сколько было и въ каждой порціи. Удельные вѣса получились:

Первая часть	0,79253 при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц.	. . . . .	n° 21
Вторая	0,79242	»	22
Третья	0,79238	»	23
Четвертая	0,79236	»	24.

Эти числа убѣждаютъ, что и безъ извести въ хорошо запертномъ сосудѣ явленіе повторяется примѣрно въ томъ же видѣ, какъ замѣчено было при перегонкѣ большихъ порціи.

Указанное явленіе, какъ сдѣлалось мнѣ извѣстнымъ потомъ, было замѣчено уже Земмерингомъ <sup>1)</sup>, который утверждаетъ, что при содержаніи въ спиртѣ воды меньше чѣмъ  $2\frac{1}{2}\%$ , сперва перегоняется спиртъ въ  $97\frac{1}{2}\%$ , а потомъ все болѣе и болѣе безводный. Новые факты относительно перегонки смѣсей спирта и сѣрнистаго углерода показываютъ, что подобное явленіе — отгонки въ первыхъ порціяхъ выше-кипящаго вещества при извѣстномъ отношеніи между количествомъ кипящихъ веществъ, есть явленіе не столь исключительное. Не вхожу здѣсь въ объясненіе этого явленія, а останавливаюсь на немъ потому, что оно имѣетъ большое значеніе для полученія безводнаго спирта. Это явленіе могли замѣтить и другіе наблюдатели, какъ видно изъ ихъ чиселъ, но вѣроятно считали замѣчаемыя разности зависящими отъ неточности наблюдений. Такъ, напримѣръ, Дринкуотеръ получилъ четыре порціи, имѣвшія удѣльный вѣсъ при  $\frac{60^\circ}{60^\circ}$  Ф.: I) 0,793836; II) 0,793806; III) 0,793798 и IV) 0,793804, онъ принялъ среднее 0,79381, тогда какъ имѣлъ порцію спирта болѣе легкаго и именно третью, какъ это и бываетъ обыкновенно, если дистиллатъ раздѣлить на 4 или 5 порціи. Пулье передалъ свой безводный спиртъ для перегонки Фремп, который раздѣлялъ спиртъ на три части, перегонялъ отдѣльно каждую и возвратилъ отъ каждой части по двѣ порціи, обозначивъ одну изъ порціи знакомъ ('). Пулье пишетъ, что такъ были обозначены первыя порціи, но весьма вѣроятно значкомъ означались вторыя порціи, что видно и по сравненію удѣльныхъ вѣсовъ. Вотъ результаты Пулье (N° 1' было мало и потому опредѣленія не сдѣлано для температуры  $\frac{16^\circ}{15^\circ}$  Ц.

	N° 2	N° 2'	N° 3	N° 3'
Первое опредѣленіе	79484	79468	79487	79473
Второе опредѣленіе	79502	79473	79493	79475.

Среднее для порціи безъ знака (вѣроятно первыхъ) 0,794915, для порціи со знакомъ (вѣроятно вторыхъ) 0,794722. Такимъ образомъ изъ первыхъ своихъ наблюдений я вывелъ правило — раздѣлять дистиллатъ на порціи и слѣдить за измѣненіемъ удѣльнаго вѣса этихъ разныхъ порціи. Это хотя и умножило работу, но дало мнѣ возможность получить увѣренность въ своихъ результатахъ. Утверждаю, что одна изъ причинъ разнорѣчивыхъ показаній въ удѣльномъ вѣсѣ безводнаго спирта состоитъ въ томъ, что до сихъ поръ мало обращали вниманіе на различіе въ удѣльномъ вѣсѣ разныхъ порціи и что одна изъ причинъ высокихъ показаній для удѣльнаго вѣса безводнаго спирта состоитъ въ томъ, что не отбрасывали первыя порціи перегонки, а напротивъ того чаще всего брали именно эти порціи.

Второе обстоятельство, имѣвшее еще больше вліянія чѣмъ первое на дальнѣйшій ходъ работы съ безводнымъ спиртомъ: часть спирта 7-й порціи (удѣльный вѣсъ 0,78973), находившуюся въ сосудѣ E, я перелилъ въ приборъ D, чтобъ сдѣлать опредѣленіе во второй разъ. Это опредѣленіе меня поразило своею разностию, — получилось при

$\frac{19^\circ,60}{4^\circ}$  Ц. 0,79052, т. е. при  $\frac{20^\circ}{4^\circ}$  Ц. 0,79018. . . . . n° 25.

Убѣдившись повтореніемъ вычисленія, что не сдѣлано ошибки, я сталъ отыскивать причину замѣчен-

<sup>1)</sup> Результаты *Sommering* и *Felin* извѣстны мнѣ по статьѣ Поггендорфа въ *Liebig, Poggendorff und Wöhler Handwörterbuch der Chemie* T. I Art. Absorption, стр. 51 (изданіе 1842 года).

ной перемены удельнаго вѣса (на 0,00045 или около на 0,05% вѣса), и послѣ разныхъ испытаній убѣдился, что такая перемена происходитъ при каждомъ переливаніи спирта отъ двухъ причинъ: отъ поглощенія спиртомъ изъ воздуха влажности и отъ растворенія самаго воздуха въ спиртѣ. Оставивъ открытою на полчаса стеклянку со 100 граммами спирта, имѣвшаго удѣльный вѣсъ 0,78973, я получилъ спиртъ удѣльнаго вѣса

$$0,78992 \text{ при } \frac{20^\circ}{4^\circ} \text{ Ц. . . . . } n^\circ 26.$$

Тотъ же спиртъ (100 граммовъ) втеченіи пяти минутъ при 18° Ц. взбалтывался въ стеклянкѣ, съ хорошо притертою пробкою, объемъ которой былъ около 300 кубическихъ сантиметровъ и оказался имѣющимъ послѣ того удѣльный вѣсъ

$$0,79007 \text{ при } \frac{20^\circ}{4^\circ} \text{ Ц. . . . . } n^\circ 27.$$

Поглощеніе воды изъ воздуха и раствореніе самаго воздуха, достаточно объясняютъ эту перемену въ удѣльномъ вѣсѣ. Количество газовыхъ пузырьковъ, выдѣляющихся при смѣшеніи воды съ безводнымъ спиртомъ до взбалтыванія и послѣ него, показало, что, дѣйствительно, во время взбалтыванія поглощается много кислорода и азота изъ воздуха. При смѣшеніи равныхъ объемовъ прокипяченной воды и прокипяченнаго спирта, или спирта прямо полученнаго при перегонкѣ, или не отдѣляется газовыхъ пузырьковъ, или отдѣляются только немногіе пузырьки: ихъ легко счесть, такъ ихъ мало. Если же взять для смѣси долго стоявшій или взболтанный съ воздухомъ спиртъ, то отдѣленіе пузырьковъ продолжительно и число ихъ весьма велико. Судя по даннымъ Бунзена <sup>1)</sup> можно вычислить, что безводный спиртъ можетъ содержать въ себѣ, при 15° Ц. и давленіи 760<sup>mm</sup>, 10,1 объемовъ азота и 6,3 объема кислорода на 100 объемовъ спирта. Извѣстно, что эти газы, растворяясь, увеличиваютъ удѣльный вѣсъ воды. То же должно сказать и относительно спирта, что видно изъ слѣдующаго опыта. Былъ взятъ спиртъ изъ порціи 7-й, прокипяченъ въ колбѣ, и охлажденъ безъ доступа воздуха, потому что во время кипѣнія колба была заперта герметически пробкою, съ заткнутою хлорокальціевою трубкою. Когда спиртъ охладился, сперва былъ впущенъ въ колбу сухой воздухъ, потомъ со всею осторожностію сифономъ и возможно быстро (перемѣнивъ пробку), какъ было упомянуто на стр. 48, спиртъ былъ влитъ въ сосудъ для опредѣленія удѣльнаго вѣса. Это опредѣленіе показало, что взятый спиртъ имѣетъ удѣльный вѣсъ

$$0,78975 \text{ при } \frac{20^\circ}{4^\circ} \text{ Ц. . . . . } n^\circ 28.$$

Когда изъ колбы былъ отлитъ спиртъ для опредѣленія удѣльнаго вѣса, свободное отверстіе сифона было обсушено и заперто завязанною каучуковою трубкою. Тогда могъ входить въ приборъ воздухъ только чрезъ хлористый кальцій. Спиртъ былъ въ колбѣ приведенъ въ движеніе, чтобы увеличить количество поглощающагося кислорода и азота. Послѣ получасоваго поглощенія, спиртъ былъ чрезъ тотъ же сифонъ влитъ въ тотъ же приборъ для опредѣленія удѣльнаго вѣса, который оказался равнымъ

$$0,78997 \text{ при } \frac{20^\circ}{4^\circ} \text{ Ц. . . . . } n^\circ 29.$$

Что при этомъ дѣйствительно поглотився воздухъ, было ясно изъ того, что послѣдній спиртъ выдѣлялъ пузырьки воздуха. Поглощеніе влажности при этомъ опытѣ было уменьшено до весьма малой величины, а потому замѣченную разность въ удѣльныхъ вѣсахъ, а именно повышеніе удѣльнаго вѣса на 0,00022 должно приписать преимущественно поглощенію газовъ воздуха. Поглощеніе влажности воздуха доказывается тѣмъ, что долго стоящій въ открытомъ сосудѣ спиртъ становится все болѣе-и-болѣе слабымъ.

Эти наблюденія дали мнѣ возможность объяснить цѣлый рядъ несогласій, замѣчаемыхъ въ опредѣленіяхъ удѣльнаго вѣса спирта, потому что только одинъ Дринкуотеръ, судя по описанію его работъ, забо-

<sup>1)</sup> *Bunsen. Gasometrische Methoden, p. 298.*

тился объ устраненіи влажности воздуха, но никто не старался объ удаленіи раствореннаго воздуха; многі же, какъ Пулье и Баумхауэръ, дѣлали даже опредѣленія удѣльнаго вѣса въ незапертыхъ сосудахъ, а именно гидростатическимъ взвѣшиваніемъ.

Замѣченное поглощеніе влаги и воздуха заставило меня во всемъ дальнѣйшемъ изслѣдованіи держаться слѣдующихъ правилъ:

1) Каждый разъ для опредѣленій даннаго дня готовить новый безводный спиртъ. Всѣ попытки сохранять безводный спиртъ, оказались неудачными. Пробы закупориванія разными средствами были вполнѣ безуспѣшны: чрезъ два или три дня замѣчался уже разности въ удѣльныхъ вѣсахъ, замѣтныя даже при довольно грубыхъ опредѣленіяхъ. Сохраненіе подъ колоколомъ надъ известью (не надъ сѣрною кислотою, потому что она можетъ измѣнять спиртъ и много поглощаетъ его) было лучше всѣхъ другихъ средствъ, но и то не устраняло неудобствъ. Приходилось сохранять въ колбѣ, для того чтобы можно было прокипятить для изгнанія воздуха, но тогда приходилось прикрывать простою пробкою, а это представляетъ мало гарантіи даже при недолговременномъ сохраненіи. Для недолговременнаго сохраненія, стеклянки съ хорошо притертыми пробками и наполненныя до-верху спиртомъ лучше всѣхъ другихъ средствъ. Было испытано и запаиваніе, но оно практически неудобно; притомъ во время открытія и вставленія пробки съ сифономъ (для переливанія) успѣвало поглощаться много воздуха и влажности, что зависѣло отъ неизбежнаго взбалтыванія, происходящаго при этомъ. Перепробовавъ эти средства, я пришелъ къ тому, что не нашелъ удобнаго средства для сохраненія безводнаго спирта, а потому и избѣгалъ его сохраненія.

2) Употреблять безводный спиртъ для взвѣшиваній, опредѣленій удѣльнаго вѣса и т. п. возможно скоро послѣ полученія. Сокращеніе времени, при спокойствіи, въ которомъ оставались сосуды со спиртомъ во все время, значительно уменьшало поглощеніе влажности и воздуха. Спиртъ поглощаетъ кислородъ и азотъ очень медленно, если имѣетъ съ ними прикосновеніе малою площадью. Потому-то стеклянки, въ которыхъ собирался спиртъ, я употреблялъ не широкія, а высокія, суживающіяся кверху и спиртъ собирался почти по самое горло стеклянки. Все было приспособлено для того, чтобы такія стеклянки съ разными порціями перегонки не подвергались движенію во время протекающее между перегонкою и употребленіемъ спирта. Обыкновенно, если порціи перегонки были нужны чрезъ нѣсколько часовъ — стеклянки ставились подъ колоколъ надъ негашеною известью, чтобы устранить доступъ влажнаго воздуха.

3) Всѣ переливанія спирта производились весьма осторожно въ атмосферѣ сухаго воздуха, избѣгая образованія капель и струй, притомъ столь быстро, какъ возможно. Если требовалось перелить спиртъ изъ стеклянки въ приборъ, или отлить въ другой сосудъ, то въ горло стеклянки быстро вставлялась предварительно подобранная сухая (для того сохраняющаяся постоянно подъ колоколомъ надъ сѣрною кислотою) пробка. Въ этой пробкѣ два отверстія: въ одно вставленъ длинный конецъ сифона, который и опускался въ спиртъ до двухъ третей глубины стеклянки, а въ другомъ оканчивался изогнутый конецъ внизъ направленной трубки съ хлористымъ кальціемъ. Отъ свободнаго конца этой послѣдней трубки идетъ каучуковая трубка. Вдувая въ эту трубку воздухъ, заставимъ выливаться спиртъ чрезъ короткій конецъ сифона. Этотъ короткій конецъ хорошо пришлифованъ къ одному изъ горлышекъ прибора для удѣльныхъ вѣсовъ. Этотъ приборъ предварительно высушивался, на другое его горло надѣвалась каучуковая трубочка, кончающаяся трубкой съ хлористымъ кальціемъ и когда приборъ былъ приготовленъ, онъ соединялся съ короткою вѣтвью сифона. Только тогда пробка съ сифономъ вставлялась въ стеклянку. Короткой вѣтви сифона былъ данъ такой изгибъ, чтобы прикрѣпленный къ ней приборъ имѣлъ горизонтальное положеніе. Это было необходимо для того, чтобы при наполненіи въ приборъ не образовалось капель и струй; чтобы спиртъ не растекался по стѣнкамъ, а чтобы новый втекающій спиртъ вливался подъ слой находящагося уже спирта. При этомъ наполненіи спиртъ въ стеклянкѣ не приводился въ движеніе и стеклянка только въ началѣ наполненія немного наклонялась, чтобы первый втекающій спиртъ образовалъ слой сперва малой поверхности. Хотя, въ описаніи, эти приемы наполненія и кажутся сложными, но въ практикѣ они не представляютъ неудобствъ, потому что каучуковыя трубки и легкость сваряда для удѣльнаго вѣса облегчаютъ дѣло. Приборъ при-

держивается одною рукою, другая свободна и её снимается каучуковая трубка со свободной трубки прибора и вставляется въ горлышко его пробочка, запирающая приборъ (для удѣльнаго вѣса), когда онъ весь наполнится спиртомъ.

4) Четвертое правило, котораго совѣтую держаться изслѣдователямъ спирта: испытывать безводный спиртъ на содержаніе воздуха, смѣшивая съ водою одну порцію этого спирта. Этому правила я держался все время, пока не убѣдился, что воздухъ не успѣвалъ поглощаться въ замѣтныхъ количествахъ не только при скоромъ ходѣ перегонки, если для охлажденія дѣйствуетъ только самый малый столбъ холодной воды въ холодильникѣ, но и при спокойномъ сохраненіи спирта въ стеклянкахъ наполненныхъ почти доверху. Это отсутствіе замѣтныхъ количествъ воздуха въ свѣжемъ, если такъ можно выразиться, спиртѣ, зависитъ конечно отъ медленности поглощенія газовъ жидкостями. Убѣдившись, что при описанныхъ условіяхъ спиртъ не содержитъ замѣтныхъ количествъ воздуха, я не кипятилъ спирта предъ переливаніемъ его, какъ дѣлалъ одно время. Это операція весьма неудобная, долгая и потому уже сопряженная съ невыгодами другаго рода.

Вслѣдъ за этимъ считаю необходимымъ описать тотъ перегонный снарядъ, который былъ употребленъ при большей части моихъ изслѣдованій. Было выбрано значительное количество одинаковыхъ колбъ, емкостью около двухъ литровъ. Отверстія горлъ подобраны одинаковыя, чтобы можно было замѣнять одну колбу другою, не перемѣняя пробки соединяющей съ холодильникомъ. Для нагрѣванія колбы употреблялась сперва малая ванна съ кольцами, такъ что нагрѣваніе производилось паромъ; но это вскорѣ okazało все свои неудобства, и съ тѣхъ поръ для нагрѣванія служила чугунная ванна, діаметромъ и высотой около 16 сантиметровъ. Въ ванну наливалось столько воды, чтобы уровень ея былъ одинаковъ съ уровнемъ спирта въ колбѣ. Между колбою и стѣнкою ванны помѣщался въ воду термометръ. Колба и ванна укрѣплялись на стативѣ <sup>1)</sup>. Нагрѣваніе производилось спиртовою лампою. Здѣсь необходимо обратить вниманіе на то, что при всѣхъ способахъ приготовленія спирта необходимо наблюдать, чтобы ванна, служащая для нагрѣванія, имѣла сколь возможно низкую температуру, только такую, какая нужна для правильнаго хода перегонки. Если температура будетъ выше 83° — 85°, то даже посредствомъ извести невозможно получить столь безводнаго спирта, какъ при температурахъ ниже этой. На это обстоятельство первый обратилъ должное вниманіе Дрикуотеръ, но онъ не приводитъ фактовъ, заставляющихъ держаться указаннаго предѣла. На слѣдующихъ страницахъ эти факты будутъ изложены.

Въ горло колбы вставляется пробка, тщательно прибранная и пропитанная съ верхняго конца парафиномъ, чтобы наименѣе пропускала влагу (каучуковыя пробки здѣсь, къ сожалѣнію, не годны). Въ эту пробку проведенъ загнутый конецъ длинной внутренней трубки либихова (сдѣланнаго изъ стеклянныхъ и каучуковыхъ трубокъ) холодильника. Нижній конецъ этой трубки (конечно послѣ того какъ на ней укрѣплена обхватывающая ее трубка) загнуть вертикально внизъ. На этотъ конецъ холодильника надѣта пробка, хорошо подходящая къ цѣлому ряду однообразныхъ стеклянокъ, служившихъ пріемниками. Стлянки эти имѣютъ емкость около 130 кубическихъ сантиметровъ. Замѣна одной стлянки другою производилась при этомъ очень скоро и легко. Во время перегонки стлянка опускалась, скользя по вертикальному нижнему концу холодильника. Это дѣлалось для того, чтобы перегоняющійся спиртъ не падалъ каплями въ пріемникъ, а скоплялся бы подъ слоемъ прежняго спирта. Для выхода и входа воздуха чрезъ пробку, закрѣпляющую пріемникъ на нижнемъ концѣ холодильника, чрезъ эту пробку проходила трубка, загнутая внизъ и оканчивающаяся трубкою съ хлористымъ кальціемъ. Только при этомъ устройствѣ перегоннаго снаряда было возможно сократить время сборки частей, удобно отбирати порціи, устранить по возможности доступъ новыхъ частей влажнаго воздуха и вести перегонку по желанію скорѣе или медленнѣе.

Конечно, не сразу мнѣ удалось дойти до вышеприведенныхъ пріемовъ, и оттого многіе опыты, которые были сдѣланы ранѣе этого, отличались несогласіемъ результатовъ. Эти опыты были оставлены,

<sup>1)</sup> Для всѣхъ перегонокъ, прокаливаній, выпариваній, титрованій и пр., нельзя не рекомендовать металлическіе, весьма удобные, прочные и недорогіе стативы гейдельбергскаго механика Дезага.

нѣкоторые повторены, объясненіе для другихъ стало яснымъ изъ замѣченныхъ фактовъ. Далѣе припожу только рядъ окончательныхъ выводовъ относительно разныхъ способовъ отнятія отъ спирта послѣднихъ частей воды.

Прокаленный поташъ составляетъ весьма хорошее средство отнимать воду отъ спирта, содержащаго менѣе 99% воды, но затѣмъ онъ дѣйствуетъ невѣрно и при всѣхъ стараніяхъ съ поташомъ мнѣ не удалось получить спирта, имѣющаго удѣльный вѣсъ менѣе  $0,78970 \frac{20^\circ}{4}$  Ц. Такъ, наиримѣръ, перегонка 8-й порціи съ измельченнымъ поташомъ взятымъ въ такомъ количествѣ, что спиртъ только смачивалъ поташъ, дала слѣдующіе результаты (первыя двѣ порціи не опредѣлены):

Третья порція	— 0,78972 при $\frac{20^\circ}{4}$ Ц.	. . .	n° 30.
Четвертая порція	— 0,78976	— . . .	31.

Сравнивая съ результатами перваго испытанія (стр. 63) и съ результатами Ловница, должно заключить, что больше воды отнять поташъ и не можетъ.

Хлористый кальцій также служитъ хорошимъ первоначальнымъ средствомъ для отнятія воды, но послѣднихъ слѣдовъ не отнимаетъ. Спиртъ первой порціи стоялъ три дня надъ сплавленнымъ хлористымъ кальціемъ (на литръ спирта 1 фунтъ хлористаго кальція). При осторожной перегонкѣ разныя порціи имѣли удѣльные вѣса:

Первая порція	0,79031 при $\frac{20^\circ}{4}$ Ц.	. . . . .	n° 32
Вторая	» 0,79002	»	33
Третья	» 0,78980	»	34
Четвертая	» 0,78963	»	35
Пятая	» 0,78965	»	36
Шестая	» 0,79047	»	37.

При концѣ, перегонка уже замедлилась и нужно было температуру ванны поднять, чтобы выдѣлить шестую порцію. Очевидно, что при этомъ хлористый кальцій уступилъ часть воды спирту. Отдѣльно собранныя порціи 4-я и 5-я были перегнаны вновь надъ хлористымъ кальціемъ (въ маленькой колбѣ), первая треть была отброшена, вторая имѣла удѣльный вѣсъ

при $\frac{20^\circ}{4}$ Ц.	0,78967	. . . . .	n° 38.
-----------------------------	---------	-----------	--------

Эту прибыль въ удѣльномъ вѣсѣ должно приписать переливаніямъ и малости перегонявшагося количества спирта. Во всякомъ случаѣ я неждалъ лучшаго результата отъ хлористаго кальція и потому оставилъ пробы съ нимъ. Когда впоследствии установились всѣ мои приемы, я сдѣлалъ еще одну перегонку съ хлористымъ кальціемъ. Взята была седьмая порція спирта (которая въ свѣжемъ состояніи имѣла уд. вѣсъ 0,78973), первыя двѣ порціи перегонки не опредѣлялись, а слѣдующія имѣли удѣльный вѣсъ:

Третья порція	0,79000 при $\frac{20^\circ}{4}$ Ц.	. . . . .	n° 39
Четвертая	» 0,78962	»	40
Пятая	» 0,78960	»	41
Шестая	» 0,78992	»	42.

Результатъ столь сходный съ предъидущимъ, что нѣтъ сомнѣнія въ томъ, что, при употребленныхъ приемахъ, хлористый кальцій не даетъ спирта низшаго уд. вѣса, чѣмъ 0,78960. Правда, что этотъ спиртъ уже болѣе безводенъ, чѣмъ тотъ, который полученъ въ большемъ видѣ и посредствомъ поташа, но съ известью получается гораздо вышій и болѣе увѣренности въ полученіи, чѣмъ при хлористомъ кальціи. Разность этихъ результатовъ отъ Ге-Люссака и др. ничтожна, если только допустить, что онъ не раздѣлялъ пор-

цій. Делезеннъ, Гувененъ и др. получили бѣльшій удѣльный вѣсъ конечно потому, что не приняли какихъ либо предосторожностей, безъ которыхъ всегда получается бѣльшій удѣльный вѣсъ. Результатъ Дюма и Буле ниже нашего (0,7890 при  $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ -Ц.; стр. 64) по крайней мѣрѣ на 0,0006; но должно замѣтить, что Дюма и Буле въ другой части своего мемуара объ эфирѣ <sup>1)</sup>, приводятъ опредѣленія удѣльнаго вѣса даже самаго эфира, для изслѣдованія образованія котораго и предпринята была вся работа, только съ тремя десятичными знаками, а потому должно полагать, что точность ихъ результатовъ не достигаетъ четвертой десятичной. Притомъ они не даютъ указанія на то, при какой температурѣ принята вода за 1, а это можетъ имѣть вліяніе на измѣненіе удѣльнаго вѣса до полного согласія съ опредѣленіемъ Ге-Люссака и др. если только допустить (что впрочемъ мало вѣроятно), что Дюма и Буле отнесли свои удѣльные вѣса къ водѣ при наибольшей плотности и дѣлали поправку на взвѣшиваніе въ воздухѣ, потому что тогда получимъ 0,7898 при  $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ -Ц.

Обожженный мѣдный купоросъ далъ результаты такіе же, какъ хлористый кальцій. Полученныя порціи имѣли удѣльные вѣса:

Первая порція	0,79022	при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ -Ц.	.....	n° 43
Вторая »	0,78970	»	»	44
Третья »	0,78961	»	»	45
Четвертая »	0,79000	»	»	46.

Этотъ результатъ лучше результата Дринкуотера, который получилъ (съ мѣднымъ купоросомъ) порціи 0,79470 и 0,79472 при  $\frac{60^\circ}{60^\circ}$ -Ф., или съ поправкою на взвѣшиваніе въ воздухѣ 0,79038 при  $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ -Ц.

Бертелю и Сень-Жиль въ своемъ весьма замѣчательномъ изслѣдованіи объ образованіи сложныхъ эфировъ <sup>2)</sup>, рекомендуютъ для полученія безводнаго спирта употреблять перегонку съ окисью барія (безводный баритъ). Это же вещество они рекомендуютъ, какъ средство для узнанія безводнаго спирта—въ безводномъ спиртѣ окись барія растворяется и сообщаетъ ему желтый цвѣтъ. Какъ средство того и др. рода, окись барія мало пригодна къ дѣлу. Если для испытанія взять мало окиси барія, то явленіе неясно, получается остатокъ (вѣроятно углекислаго барита); если же взять чуть немного болѣе (напр. полграмма на пробирный цилиндръ), то въ спиртѣ содержащемъ немного воды спустя нѣкоторое время появляется желтое окрашиваніе, потому что баритъ сперва отнимаетъ воду; если же спиртъ былъ дѣйствительно безводный, то явленіе также совершается не тотчасъ, а спустя нѣкоторое время, правда болѣе короткое. Какъ средство для отнятія послѣднихъ слѣдовъ воды отъ спирта, баритъ имѣетъ то главное преимущество предъ известью, что при баритѣ можно узнать по появленію желтаго цвѣта образованіе безводнаго спирта. Но этотъ желтый цвѣтъ едва ли не показываетъ начала разложенія спирта. Для опыта былъ взятъ спиртъ удѣльнаго вѣса 0,7896 при  $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ -Ц., полученный при перегонкѣ съ известью.

Въ двухъ колбахъ окись барія была облита этимъ спиртомъ и смѣсь оставлена въ покоѣ при обыкновенной температурѣ. Въ теченіи шести часовъ не было замѣтно окрашиванія (вечеромъ, кажется, оно появилось, но нельзя было быть увѣреннымъ), на утро цвѣтъ жидкости въ одной колбѣ былъ слабо-желтый, въ другой оранжево-желтый. Первая жидкость немедленно была перегнана и дала порціи, имѣвшія удѣльный вѣсъ <sup>3)</sup>:

<sup>1)</sup> Ann. de Ch. et de phys. T. 36 (1827 г.), стр. 299 удѣльный вѣсъ эфира 0,713 при 20° Ц.

<sup>2)</sup> Berthelot et Péan de Saint-Gilles. Annales de chimie et de physique 1862 T. 45 и 46.

<sup>3)</sup> Когда въ первый разъ я дѣлалъ перегонку съ баритомъ, то получалъ спиртъ удѣльнаго вѣса 0,78963, что, конечно, зависѣло отъ того, что не раздѣлялись порціи и не было принято предосторожностей противъ поглощенія воды и влажности. Бертелю совѣтуетъ сливать пожелтѣвшій спиртъ съ барита, но это переливаніе не безопасно отъ поглощенія влаги, а потому оно не было мною употреблено.

Первая порція	0,78965	при $\frac{20}{4}^{\circ}$ Ц.	. . . . .	n° 47
Вторая	« 0,78953	»	. . . . .	48
Третья	» 0,789472	»	. . . . .	49
Четвертая	» 0,789460	»	. . . . .	50
Пятая	» 0,789453	»	. . . . .	51
Шестая	» 0,789458	»	. . . . .	52.

Этотъ результатъ былъ полученъ уже тогда, когда перегонка съ известью дала спиртъ столь же малаго удѣльнаго вѣса.

По прошествіи недѣли былъ подвергнутъ перегонкѣ спиртъ съ баритомъ въ другой колбѣ. Цвѣтъ спирта былъ уже оранжевый. Первыя и послѣднія порціи не были опредѣлены.

Третья порція	0,78953	при $\frac{20}{4}^{\circ}$ Ц.	. . . . .	n° 53
Четвертая	» 0,78956	»	. . . . .	54
Пятая	» 0,78950	»	. . . . .	55.

Это показало мнѣ, что есть какія-то причины измѣненія, хотя очень малаго, спирта при долгомъ стояніи съ баритомъ. Между выгодами употребленія барита должно замѣтить, что его можно употреблять мало (у меня было около 200 граммовъ на литръ или около того спирта), результатъ все таки будетъ хорошъ, если соблюдать всѣ предосторожности и если перегонять тотчасъ, какъ только появится желтое окрашиваніе. Извести должно брать много и нѣтъ признака могущаго показать образованіе безводнаго спирта. Въ послѣднее время я всегда прибавлялъ къ извести кусочекъ барита и это давало возможность судить о безводности по появленію желтаго цвѣта.

Въ 1859 году въ лабораторіи Вюрца я слышалъ, что для полученія безводнаго спирта тамъ обрабатываютъ спиртъ натріемъ и перегоняютъ съ небольшимъ количествомъ натрія. Занимаясь явленіями капиллярности и расширенія жидкостей, я приготавливалъ безводный спиртъ этимъ способомъ. Практически этотъ способъ неудобенъ, хотя и скоръ. Удѣльный вѣсъ полученнаго спирта былъ опредѣленъ мною тогда два раза и даль числа 0,79459 при  $\frac{16,40}{4}^{\circ}$  Ц. и 0,79456 при  $\frac{16,42}{4}^{\circ}$  Ц., то есть среднее число 0,794575 при  $\frac{16,41}{4}^{\circ}$ , или 0,79154 при  $\frac{20}{4}^{\circ}$ . Полагая, что причина полученія столь большаго удѣльнаго вѣса состояла въ недовольно осторожномъ обращеніи со спиртомъ при наполненіи, перегонкѣ и т. п., я вновь испыталъ указанный способъ полученія спирта. Чтобы сдѣлать его болѣе удобнымъ, натрій былъ употребленъ не въ отдѣльномъ состояніи, а въ сплавѣ съ ртутью. Амальгама натрія представляетъ многія удобства: она все время остается на днѣ<sup>1)</sup>, реагируетъ ровно, съ безводнымъ спиртомъ водорода, при обыкновенной температурѣ не выдѣляетъ (если не поглощается влагой), а со спиртомъ, даже имьющимъ удѣльный вѣсъ 0,790  $\frac{20}{4}^{\circ}$  Ц., отдѣляетъ водородъ, во все время перегонки даетъ водородъ, который гораздо менѣ растворимъ въ спиртѣ, чѣмъ азотъ и кислородъ, и т. д. Легкость приготовленія и всѣхъ операций съ амальгамою натрія, говоритъ въ пользу ея предпочтенія натрію. Для опытовъ служила кристаллическая амальгама, содержащая около 8% натрія. Когда былъ взятъ спиртъ удѣльнаго вѣса 0,790  $\frac{20}{4}^{\circ}$  Ц., то первая порція, полученная при перегонкѣ (черезъ часъ, когда при обыкновенной температурѣ совершенно почти прекратилось отдѣленіе водорода), имѣла удѣльный вѣсъ:

Первая порція	0,78962	при $\frac{20}{4}^{\circ}$ Ц.	. . . . .	n° 56
Вторая	» 0,78970	»	. . . . .	57

<sup>1)</sup> Натрій хотя тяжелѣе крѣпкаго спирта, но всплываетъ на поверхность его, вслѣдствіе быстрого отдѣленія водорода; въ безводномъ спиртѣ натрій на холоду тонетъ, но при нагрѣваніи всплываетъ по той же причинѣ.

Въ другой разъ взять былъ спиртъ въ 97,5% вѣса; онъ далъ слѣдующіе результаты:

Первая порція	0,78993	при $\frac{20^\circ}{4}$ Ц.	. . . . .	n° 58
Вторая	» 0,78983	»	. . . . .	59
Третья	» 0,78974	»	. . . . .	60.

Это показываетъ, что до нѣкоторой степени амальгама дѣйствуетъ быстро и хорошо, но ниже 0,7896, она спирта не даетъ. При перегонкахъ съ амальгамою натрія замѣчается, что вмѣстѣ со спиртомъ постоянно перегоняется ртуть, маленькая капля которой скопляется въ пріемникѣ. Замѣтивъ это, я испыталъ реакцію спирта — она оказалась слабо щелочною. Прибавленіе небольшого количества сѣрной кислоты и выпариваніе всей массы показало, что въ полученномъ спиртѣ находилось натровое соединеніе, и потому образовался остатокъ сѣрионатровой соли. Это показываетъ, что натрій, въ видѣ ли металла, или въ видѣ этилового натрія, или просто въ видѣ водной окиси, отчасти перегоняется съ парами спирта. Нельзя приписать появленіе его ни растворенію натра изъ стекла, потому что тогда былъ бы натръ въ спиртѣ другихъ приготовленій (а его тамъ не было); ни перебрасыванію, потому что пары спирта должны восходить по крайней мѣрѣ на высоту 25 сантиметровъ и должны проходить чрезъ жидкость, постоянно накапливающуюся въ верхней части холодильника и оттуда отчасти обратно стекающую въ колбу. Во всякомъ случаѣ эти факты заставили меня вскорѣ оставить способъ отнятія воды посредствомъ амальгамы натрія.

Остается изложить опыты съ известью; но ихъ было сдѣлано столь много, что перечисленіе всѣхъ попытокъ было бы утомительно. Перехожу прямо къ важнѣйшимъ результатамъ.

Известь должна быть жирная; жесткая дѣйствуетъ очень медленно, она должна быть свѣжею, чтобъ не было подмѣси гидрата, — иначе послѣднія порціи получаютъ съ большимъ количествомъ воды, чѣмъ обыкновенно. Куски извести должны наполнять колбу такъ, чтобы уровень спирта былъ ниже поверхности извести. Пробы пропусканія паровъ почти безводнаго спирта чрезъ известь, были неудовлетворительны вѣроятно потому, что снарядъ вышелъ довольно сложнымъ. Смѣсь спирта съ известью въ хорошо закрытомъ (каучуковою пробкою) сосудѣ, сохраняется весьма долго, но долгое стояніе при обыкновенной температурѣ не приноситъ никакой выгоды относительно крѣпости получающагося спирта; если данъ спиртъ въ 99%, то послѣ двухдневнаго стоянія получается такой же результатъ, какъ и послѣ семи мѣсяцевъ. Если смѣсь стояла недолго, напримѣръ часа два или три, то прежде чѣмъ перегонять, ее должно продержать при температурѣ около 50 — 60° Ц. по крайней мѣрѣ полъ часа; иначе известь не отниметъ всей воды. Во всякомъ случаѣ, чтобы получить дѣйствительно безводный спиртъ посредствомъ извести, должно принять не только всѣ вышеописанныя предосторожности, но и имѣть спиртъ удѣльнаго вѣса не болѣе какъ 0,792  $\frac{20^\circ}{4}$  Ц. Если взять спиртъ болѣе водный, то нельзя быть увѣреннымъ въ полученіи безводнаго спирта. Это обстоятельство объясняется ближайшимъ разсмотрѣніемъ явленій, сопровождающихъ перегонку спирта съ известью. Привожу для примѣра опредѣленія удѣльнаго вѣса разныхъ порцій.

Спиртъ 95,5 процента вѣса стоялъ три недѣли съ известью.

Первая порція	0,79206	при $\frac{20^\circ}{4}$ Ц.	. . . . .	n° 61
Вторая	» 0,79007	»	. . . . .	62
Третья	» 0,78993	»	. . . . .	63
Четвертая	» 0,78990	»	. . . . .	64
Пятая	» 0,78990	»	. . . . .	65
Шестая	» 0,79005	»	. . . . .	66
Седьмая	» 0,79083	»	. . . . .	67.

Спиртъ изъ 7-й порціи (уд. вѣсъ около 0,790  $\frac{20^\circ}{4}$  Ц.), стоялъ два дня съ известью взятою въ такомъ количествѣ, что спиртъ не покрывалъ извести.

Первая порція	0,78963 при $\frac{20^\circ}{4}$ Ц.	n° 68
Вторая »	0,78946 »	69
Третья »	0,789442 »	70
Четвертая »	0,789456 »	71
Пятая »	0,789442 »	72
Шестая »	0,789473 »	73.

Тѣ же самыя условія опыта, но уровень спирта былъ на два-три сантиметра слоя выше кусковъ извести.

Первая порція	0,78995 при $\frac{20^\circ}{4}$ Ц.	n° 74
Вторая »	0,78963 »	75
Третья »	0,789528 »	76
Четвертая »	0,789463 »	77
Пятая »	0,789460 »	78
Шестая »	0,789537 »	79.

Всѣ опыты показываютъ, что при перегонкѣ въ ваннѣ не выше 83°—85°, если весь дистиллатъ дѣлится на 6—7 порцій, первыя двѣ порціи имѣютъ удѣльный вѣсъ выше чѣмъ слѣдующія за тѣмъ порціи. Причину должно искать во-первыхъ въ томъ, что въ первой порціи находится вся вода, бывшая въ воздухѣ и на стѣнкахъ приборовъ; во-вторыхъ въ томъ, что первое нагрѣваніе содѣйствуетъ выдѣленію воды. Другой общій фактъ гораздо менѣ понятенъ—последняя порція имѣетъ большій удѣльный, вѣсъ, чѣмъ предшествующія. Полагая, что это зависитъ отъ того, что спиртъ способенъ, при нѣкоторой температурѣ, отнимать воду отъ известковаго гидрата, я сдѣлалъ слѣдующій опытъ: въ колбу, наполненную известью, понемногу влилъ граммовъ двадцать воды, чтобы погасить часть извести, потомъ былъ влитъ спиртъ 7-й порціи, смѣсь оставлена на два дня и перегнана. Первая порція не опредѣлена.

Вторая порція	0,79025 при $\frac{20^\circ}{4}$ Ц.	n° 80
Третья »	0,79008 »	81
Четвертая »	0,79036 »	82
Пятая »	0,79049 »	83.

Очевидно, по сравненію съ опредѣленіями n° 69, 70, 71 и 72, что спиртъ отнялъ воду отъ извести. Когда это было доказано, стало понятнымъ, почему подъ конецъ спиртъ получается водянистымъ: отношеніе между количествомъ спирта, и воды увеличивается весьма значительно подъ конецъ перегонки и потому выдѣляется больше последней. Можно также полагать, что при полученіи последней порціи, нагрѣваніе массы увеличивается и тѣмъ измѣняется относительная прочность двойныхъ соединеній, образующихся изъ воды, спирта и извести. Во всякомъ случаѣ, впрочемъ, несомнѣнно, что законъ массъ и здѣсь, какъ во всѣхъ реакціяхъ, имѣетъ свое значеніе: явленіе измѣняется по относительному содержанию между водою, известью и спиртомъ. Не изслѣдуя это явленіе ближе, я искалъ пока только хорошаго въ практикѣ способа—навѣрное получать спиртъ опредѣленнаго удѣльнаго вѣса.

При выполненіи всѣхъ вышеуказанныхъ приѣмовъ и предосторожностей, отбрасывая 1-ю, 2-ю и последнія порціи, взявши спиртъ не менѣ какъ въ 0,790 удѣльнаго вѣса (при  $\frac{20^\circ}{4}$  Ц.), можно быть увѣреннымъ въ полученіи спирта имѣющаго удѣльный вѣсъ

отъ 0,78944 до 0,78946 при  $\frac{20^\circ}{4}$  Ц.

Такъ какъ разность на 0,00002 находится въ предѣлахъ погрѣшностей наблюденія, то указанные предѣлы характеризуютъ одинъ опредѣленный спиртъ.

Итакъ есть возможность посредствомъ перегонки съ баритомъ и известью, получать навѣрное одинъ и тотъ же спиртъ, имѣющій удѣльный вѣсъ

$$0,77945 \text{ при } \frac{20^\circ}{4^\circ} \text{ Ц.}$$

Спрашивается, не содержитъ ли онъ воды или какихъ либо подмѣсей? Этотъ вопросъ долго занималъ меня и я пробовалъ разными путями рѣшить его. Нѣкоторые перепробованные способы (опредѣленіе упругости паровъ, удѣльнаго вѣса паровъ и др.) оказались вполне непримѣнимыми; я ихъ не описываю. Другіе способы испытанія дали неясные или сомнительные результаты, напр. испытаніе баритомъ, нагрѣваніе съ средними сухими сложными ээрами въ запаянной трубкѣ (способъ Бертелло), проба цинкэтиломъ и др. Всѣ эти попытки хотя и стоили много времени, но не стоятъ описанія, потому что не дали никакихъ точныхъ результатовъ при сравнительномъ испытаніи спиртовъ, имѣющихъ удѣльный вѣсъ 0,78945 и 0,7897—0,7896 при  $\frac{20^\circ}{4^\circ}$  Ц. Чувствительнѣе всѣхъ другихъ испытаній всетаки было нагрѣваніе съ среднимъ сухимъ сложнымъ ээромъ. Но должно замѣтить, что полученіе средняго сухаго ээра—напримѣръ уксуснаго, есть дѣло весьма затруднительное, если требуется абсолютное отсутствіе воды, которое здѣсь узнается легко—простымъ нагрѣваніемъ въ запаянной трубкѣ нѣсколько часовъ при 150—200°. Если есть малая подмѣсь воды—ээръ сдѣлается при этомъ кислымъ. Если средній сухой ээръ смѣшать (при соблюденіи всѣхъ предосторожностей для устраненія влажности) со спиртомъ удѣльнаго вѣса 0,78945 то даже послѣ нагрѣванія втеченіи 30 часовъ (въ три промежутка), реакція остается средняя. Если взять спиртъ удѣльнаго вѣса 0,790 при  $\frac{20^\circ}{4^\circ}$  Ц., то послѣ четырехъ часовъ появляется реакція уже довольно ясно кислая; но если взять промежуточный спиртъ, то результатъ сомнителенъ, что легко и объясняется весьма малымъ количествомъ могущей образоваться кислоты.

Самыми положительными доказательствами въ пользу безводности и вообще чистоты спирта, имѣющаго при 20° уд. вѣсъ 0,78945, я считаю слѣдующіе:

Такой спиртъ не отдаетъ болѣе воды извести, какъ долго ни нагрѣвался бы съ нею. При перегонкѣ спирта, вмѣсто пріемника была поставлена (когда уже отогнались двѣ первыхъ порціи) колба съ известью только что вновь прокаленной и остывшею подъ колоколомъ надъ сѣрною кислотою. Въ эту колбу собраны были третья, четвертая и пятая порціи отъ двухъ перегонокъ. Колба была снабжена восходящимъ холодильникомъ, оканчивающимся длинною трубкою съ хлористымъ кальціемъ. Въ этомъ состояніи приборъ былъ нагрѣтъ въ паровой ваннѣ, такъ что шла очень быстрая перегонка, но пары сгущались и падали обратно. Такое нагрѣваніе продолжалось три часа, потомъ нагрѣваніе было уменьшено, такъ что только немного спирта доходило въ нижнюю часть холодильника и въ этомъ состояніи нагрѣваніе продолжалось часовъ шесть. Потомъ колба была закупорена и завязана, и на ночь оставлена при температурѣ около 40° Ц. На утро была сдѣлана перегонка и получились порціи:

Первая	0,789502 при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц.	. . . . .	n° 84
Вторая	0,789443 . . . . .	. . . . .	85.
Третья	0,789453 . . . . .	. . . . .	86.
Четвертая	0,789447 . . . . .	. . . . .	87.

Второе доказательство есть самое элементарное, но въ то же время одно изъ самыхъ сильныхъ: это перегонка спирта въ отдѣльности. Отъ двухъ перегонокъ были собраны въ колбу среднія порціи со всею возможною осторожностію. Удѣльный вѣсъ такой смѣси, опредѣленный въ сосудахъ D и E, былъ:

$$0,789452 \text{ и } 0,789463 \text{ при } \frac{20^\circ}{4^\circ} \text{ Ц. . . . . n° 88 и 89.}$$

Среднее 0,789457. Изъ этой колбы тотчасъ произведена перегонка и собранные продукты составили 5 порцій. Удѣльные вѣса ихъ были слѣдующіе:

Первая	0,78963	при $\frac{20^\circ}{4}$ Ц.	. . . . .	n° 90.
Вторая	0,789450	. . . . .	. . . . .	« 91.
Третья	0,789463	. . . . .	. . . . .	« 92.
Четвертая	0,789443	. . . . .	. . . . .	« 93.
Пятая	0,789453	. . . . .	. . . . .	« 94.

Первая порція получила свою влагу конечно отъ воздуха, стѣнокъ приборовъ и т.п., всѣ же слѣдующія порціи представляютъ, въ предѣлахъ погрѣшностей наблюденія, совершенно однѣ и тотъ же уд. вѣсъ, какой имѣлъ взятый спиртъ. Среднее изъ четырехъ послѣднихъ порцій есть: 0,789452.

Повтореніе этого опыта убѣдило меня, что при перегонкѣ спирта уд. вѣса 0,78945 не образуется спирта болѣе легкаго и болѣе тяжелаго. Если взять спиртъ удѣльнаго вѣса 0,7900 — 0,7896, то разность продуктовъ очень ясна, двѣ или три первыя (п послѣдняя хотя въ малой степени) порціи имѣютъ высшій удѣльный вѣсъ, чѣмъ слѣдующія. Напр., перегонка спирта 0,78962  $\frac{20^\circ}{4}$  Ц., который былъ полученъ при употребленіи хлористаго кальція и собранъ отъ разныхъ перегонокъ (порціи сохранялись подъ колоколомъ съ хлористымъ кальціемъ и предъ опредѣленіемъ удѣльнаго вѣса ихъ смѣсь была прокипячена и охлаждена въ сухой атмосферѣ); эти перегонки дали слѣдующія числа:

Первая порція	0,78989	при $\frac{20^\circ}{4}$ Ц.	. . . . .	n° 95.
Вторая	»	0,78975	» . . . . .	96.
Третья	»	0,78960	» . . . . .	97.
Четвертая	»	0,78962.	» . . . . .	98.

Необходимо замѣтить, что безводный спиртъ полученный съ известью, имѣетъ особый, слабый, характеристическій запахъ, котораго незамѣчается у самаго крѣпкаго спирта, получающагося чрезъ простую отгонку очищеннаго спирта. Этотъ послѣдній имѣетъ очень слабый, нѣжный, если можно такъ выразиться, запахъ эфировъ.

Замѣчательно то, что при перегонкѣ известковаго безводнаго спирта въ отдѣльности, этотъ запахъ значительно уменьшается. Ни одна изъ порцій не имѣетъ уже того рѣзкаго запаха, какой былъ прежде во всей массѣ. Изъ этого должно вывести заключеніе, что пахучее вещество спирта отлично отъ него и подмѣшано къ нему въ столь ничтожныхъ количествахъ, что значительное уменьшеніе его не оказываетъ вліянія на удѣльный вѣсъ.

Третье и самое, конечно, лучшее доказательство значительной (въ предѣлахъ точности опредѣленія уд. вѣса) чистоты безводнаго спирта, полученнаго съ известью — составляетъ то, что смѣшеніе этого спирта съ водою даетъ спиртъ точно такихъ же свойствъ, какъ и спиртъ полученный прямою отгонкою изъ очищеннаго спирта. Эту пробу дѣлалъ Фоунсъ. Въ моихъ изслѣдованіяхъ находится ясное подтвержденіе справедливости этого факта. Сличеніе полученныхъ мною чиселъ съ числами Гильпина показываетъ, что въ предѣлахъ точности моихъ и его наблюденій существуетъ полное согласіе. Но это сравненіе еще не вполне доказательно, потому что Гильпину свойственны довольно значительныя погрѣшности. Три отдѣльныя наблюденія, нарочно для этой цѣли предпріятыя мною, показали, что и въ предѣлѣ точности моихъ наблюденій, спирты оказываются тождественными: будутъ ли они получены изъ безводнаго спирта, или приготовлены чрезъ смѣшеніе воды съ крѣпкимъ спиртомъ, отогнаннымъ изъ слабаго очищеннаго спирта. Факты служащіе для этихъ сравненій и часть самыхъ сравненій, приведены въ послѣдней главѣ, а потому и не останавливаюсь болѣе на нихъ.

Чтобы дополнить необходимыя свѣдѣнія о безводномъ спиртѣ, я опредѣлилъ, принимая всѣ извѣстныя

предосторожности, его температуру кипѣнія. Она по тремъ опредѣленіямъ, послѣ поправки на температуру ртути и на высоту барометра (пользуясь данными Реньо), была:

$$78^{\circ},302; 78^{\circ},300 \text{ и } 78^{\circ},307,$$

съ точностію до  $0^{\circ},01$ . Слѣдовательно, она выше той ( $78^{\circ},28$ ), которую Реньо опредѣлилъ по своимъ изслѣдованіямъ о давленіи паровъ безводнаго спирта. Разность ничтожна и можетъ быть зависить отъ неполной чистоты спирта, употребленнаго Реньо, а можетъ быть и отъ термометровъ.

Для опредѣленія расширенія спирта былъ употребленъ способъ удѣльныхъ вѣсовъ. Такъ какъ самыя точныя наблюденія можно дѣлать при  $0^{\circ}$  и при обыкновенной температурѣ, то и были сдѣланы преимущественно эти опредѣленія.

Первое опредѣленіе 4-й порціи, уже упомянутой подъ n° 87.

Удѣльный вѣсъ при $\frac{0^{\circ}}{4^{\circ}}$ Ц.	0,806263	99.
» » » $\frac{19^{\circ},37}{4^{\circ}}$ Ц.	0,789979	(87)
» » » $\frac{27^{\circ},99}{4^{\circ}}$ Ц.	0,782683	100.

Это опредѣленіе сдѣлано въ сосудѣ Е и заключаетъ среднюю погрѣшность не болѣе 0,00002.

Второе опредѣленіе въ приборѣ D. Спиртъ изъ третьей порціи упомянутой, подъ n° 92.

Удѣльный вѣсъ при $\frac{0^{\circ}}{4^{\circ}}$ Ц.	0,806260	n° 101.
» » » $\frac{9^{\circ},89}{4^{\circ}}$ Ц.	0,797979	102.
» » » $\frac{15^{\circ},06}{4^{\circ}}$ Ц.	0,793620	103.
» » » $\frac{20^{\circ},01}{4^{\circ}}$ Ц.	0,789455	(92).

Для третьяго и четвертаго опредѣленія былъ взятъ спиртъ 4-й порціи отъ особой перегонки. Третье опредѣленіе въ приборѣ Е, четвертое въ приборѣ D. Третье опредѣленіе:

Удѣльный вѣсъ при $\frac{0^{\circ}}{4^{\circ}}$ Ц.	0,806250	n° 105.
» » » $\frac{15^{\circ},18}{4^{\circ}}$ Ц.	0,793521	106.
» » » $\frac{29^{\circ},96}{4^{\circ}}$ Ц.	0,781013	107.

Четвертое опредѣленіе:

Удѣльный вѣсъ при $\frac{0^{\circ}}{4^{\circ}}$ Ц.	0,806243	n° 108.
» » » $\frac{10^{\circ},38}{4^{\circ}}$ Ц.	0,797553	109.
» » » $\frac{19^{\circ},59}{4^{\circ}}$ Ц.	0,789485	110.
» » » $\frac{30^{\circ},83}{4^{\circ}}$ Ц.	0,780247	111.

Интерполируя по способу наименьшихъ квадратовъ и принимая во вниманіе, что въ 6-й десятичной во всякомъ случаѣ уже заключаетъ погрѣшность, получимъ выраженіе для удѣльнаго вѣса безводнаго спирта, отнесеннаго къ водѣ при наибольшей плотности:

$$d_t = 0,80625 - 0,0008340 t - 0,00000029 t^2.$$

Это выражение даетъ удѣльные вѣса безводнаго спирта:

при	0°	уд. вѣсъ	0,80625
»	5°	»	0,80207
»	10°	»	0,79788
»	15°	»	0,79367
»	20°	»	0,78945
»	25°	»	0,78522
»	30°	»	0,78096.

Сличимъ, опредѣленное такимъ образомъ, расширеніе безводнаго спирта съ результатами другихъ наблюдателей: Коппа, Ге-Люссака (по вычисленію Пулье), Мунке и Баумхауэра.

Объемъ безводнаго спирта при разныхъ температурахъ, принимая объемъ при 0° за 1, по даннымъ нѣсколькихъ наблюдателей:

	По Ге-Люссаку (Пулье).	По Мунке.	По Коппу.	По Баумхауэру.	По моимъ опредѣленіямъ.
При 10°	—	1,01044	1,01052	1,0103	1,01049
» 15°	1,01472	1,01586	1,01585	1,0156	1,01585
» 20°	—	1,02138	1,02128	1,0210	1,02128
» 30°	1,03094	1,03271	1,03242	1,0321	1,03238.

Въ предѣлѣ погрѣшности моихъ опредѣленій (около 0,00005), числа полученныя мною тождественны съ числами Коппа, а потому поправка (выноска стр. 63) сдѣланная по даннымъ Коппа оказывается вполне справедливою. Впрочемъ, это согласіе было для меня неожиданно, потому что Коппъ имѣлъ спиртъ другаго удѣльнаго вѣса, а именно: 0,79277 при  $\frac{20^\circ}{4^\circ}$  Ц., т. е. болѣе водянистый. Такое согласіе можно приписать или случайности, или малому измѣненію въ расширеніи спирта по прибавленіи къ нему небольшого количества воды. Изъ дальнѣйшихъ изслѣдованій оказалось, что послѣднее справедливо.

Излагая способы полученія безводнаго спирта, я коснулся тѣхъ причинъ, которыя, по моему мнѣнію, объясняютъ различіе полученныхъ мною результатовъ отъ результатовъ другихъ наблюдателей.

Эти причины достаточно объясняютъ замѣченныя разности, а потому, не останавливаясь на этомъ предметѣ, перехожу къ результатамъ опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ смѣсей спирта съ водою около точки наибольшаго сжатія. Изложеніе этого предмета не отниметъ много времени у моихъ читателей, хотя въ практическомъ выполненіи оно стоило мнѣ не меньшаго труда, чѣмъ и разработка вопроса о безводномъ спиртѣ.

## ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

### О НАИБОЛЬШЕМЪ СЖАТИИ, ПРОИСХОДЯЩЕМЪ ПРИ ВЗАИМНОМЪ РАСТВОРЕНИИ БЕЗВОДНАГО СПИРТА И ВОДЫ.

Сравнивая опредѣленія разныхъ наблюдателей и принимая во вниманіе наибольшую погрѣшность ихъ наблюдений, можно вывести, что наибольшее сжатіе происходитъ при 44—49 процентахъ вѣса спирта. На основаніи этого, желая съ возможною точностію опредѣлить составъ той смѣси спирта и воды, которой при разныхъ температурахъ соответствуетъ наибольшее сжатіе, я изслѣдовалъ смѣси, содержащія отъ 40 до 50 процентовъ безводнаго спирта. Это изслѣдованіе состоитъ изъ двухъ главныхъ частей: приготовленія смѣсей и опредѣленія ихъ удѣльнаго вѣса. Опишу первое, второе изложено во второй главѣ.

Для смѣшенія употреблялись особые, сдѣланные Гейслеромъ въ Петербургѣ, легкіе стеклянные сосуды, вместимостію отъ 100 до 150 куб. сантиметровъ съ легкими (внутри пустыми) пробками. Было обращено особое вниманіе на тщательность пришлифовки пробокъ. Первоначально была опредѣлена воздухонемѣщаемость и абсолютный вѣсъ каждаго изъ трехъ употреблявшихся сосудовъ. Для смѣшенія употреблялась дистиллированная вода особо приготовленная, прокипяченная <sup>1)</sup> и не содержащая воздуха, потому что она охлаждалась въ колбѣ закупоренной во время кипѣнія. Безводный спиртъ для смѣшенія приготовлялся въ тотъ же день и сохранялся возможно короткое время. При вливаніи его употреблялись всѣ предосторожности, какія описаны въ предъидущей главѣ. Сперва вливалась вода посредствомъ трубки, идущей со дна той колбы, въ которой находилась вода, и доходящей до дна прибора, назначеннаго для смѣшенія. Этимъ устранялось до некоторой степени поглощеніе воздуха водою. Количество вливаемой воды заранее приблизительно опредѣлялось по емкости сосуда служащаго для смѣшенія, по высотѣ слоя воды. Воду я вливалъ прежде спирта потому, что она менѣе летуча и болѣе тяжела, чѣмъ спиртъ. Занимая нижній слой, она почти не смѣшивалась со спиртомъ послѣ его прилитія. Это отсутствіе смѣшенія, было необходимо для того, чтобы избѣжать нагрѣванія, которое потребовало бы охлажденія предъ взвѣшиваніемъ и, слѣдовательно, отдаленно бы взвѣшиваніе, слѣдующее послѣ прилитія спирта.

Когда было влито надлежащее количество воды, тогда производилось взвѣшиваніе сосуда съ водою, замѣчалась температура и состояніе барометра и такимъ образомъ получались величины, необходимыя для опредѣленія истиннаго вѣса воды. Способъ взвѣшиванія и поправки тотъ же, какой описанъ во второй главѣ.

Когда сосудъ съ водою былъ взвѣшенъ, вливался со всѣми предосторожностями безводный спиртъ до опредѣленнаго объема. Для этого переливанія употреблялся способъ описанный на стр. 48, съ тѣмъ различіемъ, что свободный конецъ сифона, служащаго для переливанія, вправлялся въ одно изъ отверстій пробки подходящей къ горлу сосуда служащаго для смѣшенія. Въ другомъ отверстіи укрѣплена трубка, кончающаяся трубкою съ хлористымъ кальціемъ. Спиртъ приходилось вливать струею, но

<sup>1)</sup> Колбы, которыя въ прошломъ году приготовлялъ Риттингъ, негодны были для этого — вода растворяла замѣтное количество стекла; я употреблялъ колбы, купленные мною въ Гейдельбергѣ, потому что они оказались пригодными. Нынѣ Риттингъ доставилъ мнѣ пробы стекла новаго приготовленія. Доставленныя колбы оказались сдѣланными изъ стекла вполнѣ нерастворимаго при обыкновенныхъ условіяхъ опыта.

струя направлялась на стѣнку вкось, чтобы не было брызгъ. Вливаемый спиртъ ложился слоемъ поверхъ воды. Не перемишывая, сосудъ съ водою и спиртомъ (конечно запираемый тотчасъ послѣ отнятія сосуда со спиртомъ) переносился на вѣсы и взвѣшивался. Особая проба показала, что при этомъ температура смѣси повышается не болѣе какъ на  $0^{\circ},5$  Ц., что имѣетъ малое вліяніе на точность поправки взвѣшиванія. Объемъ воды и спирта (что нужно для поправки взвѣшиванія) вычислялся по ихъ вѣсу и температурѣ, замѣчаемой тотчасъ послѣ смѣшенія въ стеклянкахъ, изъ которыхъ вливался спиртъ и вода. Итакъ при вычисленіи всѣ взвѣшиванія исправлены на взвѣшиваніе въ воздухѣ. Если при этой поправкѣ и сдѣлана погрѣшность, вслѣдствіе недостаточно-точного опредѣленія объема взвѣшиваемой жидкости, то эта погрѣшность отзовется на процентъ весьма малою величиною, потому что вся-то поправка на взвѣшиваніе въ воздухѣ не превосходитъ 0,008 вѣсового процента.

Такъ какъ вѣсъ смѣси спирта и воды не былъ ни раза менѣе 90 граммовъ, то опредѣляя наибольшую погрѣшность процента, подобно тому какъ на стр. 7, получимъ, что она не болѣе 0,0045, если принять даже, что погрѣшность при взвѣшиваніи пустаго сосуда = 0,0005, а при взвѣшиваніи сосуда съ водою и спиртомъ она = 0,002. А такая ошибка въ процентѣ дастъ при спиртахъ отъ 40 до 54% вѣса, разность въ удѣльномъ вѣсѣ не болѣе 0,000010, а потому погрѣшность въ процентѣ во всякомъ случаѣ должно считать очень малою, сравнительно съ погрѣшностію въ удѣльномъ вѣсѣ.

Тотчасъ по окончаніи взвѣшиванія воды и спирта, жидкость въ сосудѣ перемѣшивалась сперва осторожнымъ взбалтываніемъ, чтобы видѣть, отдѣляются ли при смѣшеніи пузырьки газа, или нѣтъ. Если замѣчались пузырьки (что случилось два раза), то смѣсь не употреблялась для изслѣдованія, потому что содержаніе азота и кислорода въ спиртѣ значительно увеличиваетъ его вѣсъ, а именно: если 50 куб. сант. спирта поглощаютъ наибольшее (для темп.  $15^{\circ}$  Ц.) количество азота и кислорода, то вѣсъ ихъ увеличится почти на сантиграммъ. Если не принимать во вниманіе этого обстоятельства, можно имѣть въ процентѣ погрѣшность до 0,02. Когда при первомъ осторожномъ смѣшеніи не отдѣлялось пузырьковъ, тогда смѣшеніе производилось сперва вращеніемъ сосуда около оси (чтобы спиртъ не попалъ въ пространство между пробкою и стеклянкою), потомъ простымъ взбалтываніемъ, продолжавшимся минуты двѣ и повторявшимся чрезъ нѣкоторый промежутокъ. Этимъ, конечно, вводился въ растворъ воздухъ, но поглощеніе воздуха водянистыми спиртами весьма мало и оставленіе на нѣкоторое время, или всякій другой способъ смѣшенія, влечетъ за собой большія ошибки отъ испаренія спирта. Сосудъ со смѣсью послѣ взбалтыванія помещался прямо въ тающій ледъ для охлажденія. По временамъ онъ вынимался и взбалтывался. Когда смѣсь охлаждалась, ею наполнялся сосудъ для удѣльнаго вѣса тѣмъ же путемъ, какъ и при опредѣленіи удѣльнаго вѣса безводнаго спирта. Опредѣленія удѣльнаго вѣса производились сперва при  $0^{\circ}$ , потомъ при температурѣ около  $10^{\circ}$ , около  $15^{\circ}$ , около  $20^{\circ}$  и около  $30^{\circ}$ . Для нѣкоторыхъ смѣсей дѣлалось опредѣленіе въ двухъ сосудахъ. Для нѣкоторыхъ смѣсей сдѣланы были также опредѣленія въ приборахъ G и F при температурахъ около  $15^{\circ}$  и при температурахъ около  $40^{\circ}$  и  $50^{\circ}$ ; но эти опредѣленія не полны, содержатъ въ себѣ довольно значительную погрѣшность въ опредѣленіи температуры (потому что ванны не постоянны), требуютъ повторенія, и потому не привожу ихъ теперь, надѣясь скорѣе привести ихъ въ порядокъ, пересмотрѣть, дополнить и особенно опредѣлить удѣльные вѣса воды и спирта при столь низкихъ температурахъ. Несмотря на значительныя погрѣшности, для температуры —  $15^{\circ}$ , вычисляемое наибольшее сжатіе приходится при ней, судя по сдѣланнымъ мною наблюденіямъ въ томъ же мѣстѣ, какъ и для другихъ температуръ. Чтобы провѣрить, не происходитъ ли при довольно продолжительныхъ операціяхъ (пяти опредѣленій удѣльнаго вѣса) какого либо ощутительнаго измѣненія въ удѣльномъ вѣсѣ спирта (отъ испаренія), два раза былъ опредѣленъ вторично удѣльный вѣсъ при температурѣ около обыкновенной ( $15^{\circ}$  Ц.); оказалось, что замѣченныя разности не превышаютъ предѣла погрѣшностей наблюденія.

Перечисляю численные результаты, полученные для температуръ отъ  $0^{\circ}$  до  $30^{\circ}$  Ц., начиная со спиртовъ, содержащихъ наименѣе безводнаго спирта. Всѣ удѣльные вѣса отнесены къ водѣ при наибольшей ея плотности.

I. Спиртъ, содержащій 39,890 процентовъ по вѣсу безводнаго спирта; опредѣленія въ приборѣ D.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,949543	. . . . .	n° 112
» 9°,78	»	0,942900	. . . . .	113
15°,20	»	0,939077	. . . . .	114
» 25°,83	»	0,931258	. . . . .	115.

II. Спиртъ, содержащій 40,137 процентовъ по вѣсу безводнаго спирта, имѣеть удѣльные вѣса (опредѣленія въ приборѣ E):

При 0°	II. удѣльный вѣсъ	0,949101	. . . . .	n° 116
» 10°,72	»	0,941802	. . . . .	117
» 14°,39	»	0,939171	. . . . .	118
» 17°,37	»	0,937029	. . . . .	119
» 20°,01	»	0,935081	. . . . .	120
» 30°,72	»	0,927042	. . . . .	121.

Тотъ же самый спиртъ, опредѣленія въ приборѣ D.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,949078	. . . . .	n° 122
» 14°,40		0,939168	. . . . .	123

III. Смѣсь, содержащая 42,003 процента безводнаго спирта по вѣсу; опредѣленія въ приборѣ E.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,945620	. . . . .	n° 124
» 10°,42	»	0,938323	. . . . .	125
» 15°,01	»	0,934970	. . . . .	126
» 20°,30	»	0,931037	. . . . .	127
» 31°,20	»	0,922656	. . . . .	128.

Тотъ же спиртъ, приборѣ F.

При 0°		0,945631	. . . . .	n° 129.
--------	--	----------	-----------	---------

Тотъ же спиртъ, приборѣ G.

При 0°		0,945617	. . . . .	n° 130
» 15°,93		0,934298	. . . . .	131.

IV. Содержаніе безводнаго спирта 43,807 процентнаго вѣса, опредѣленія въ приборѣ E.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,942091	. . . . .	n° 132
» 10°,13	»	0,934883	. . . . .	133
» 15°,98	»	0,930500	. . . . .	134
» 30°,05	»	0,919643	. . . . .	135.

V. Содержаніе безводнаго спирта = 44,992 процента по вѣсу, опредѣленія въ приборѣ E.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,939791	. . . . .	n° 137
» 9°,78	»	0,932720	. . . . .	137
» 15°,17	»	0,928638	. . . . .	138
» 20°,30	»	0,924715	. . . . .	139
» 30°,02	»	0,917102	. . . . .	140.

Тотъ же спиртъ, приборѣ G.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,939781	. . . . .	n° 141.
--------	---------------	----------	-----------	---------

Тотъ же спиртъ приборъ E, повѣрочное опредѣленіе:

при 15°23 удѣльный вѣсъ 0,928620 . . . . . n° 142.

VI. Содержаніе безводнаго спирта 45,723 процента, приборъ D.

При 0	удѣльный вѣсъ	0,938333	. . . . .	n° 143
» 10°10	»	0,930950	. . . . .	144
» 15,30	»	0,927008	. . . . .	145
» 21,02	»	0,922580	. . . . .	146
» 29,83	»	0,915659	. . . . .	147.

VII. Содержаніе безводнаго спирта 46,170 процентовъ по вѣсу, приборъ E.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,937420	. . . . .	n° 148
» 10,32	»	0,929871	. . . . .	149
» 14,83	»	0,926408	. . . . .	150
» 20,10	»	0,922321	. . . . .	151
» 29,93	»	0,914592	. . . . .	152.

Тотъ же спиртъ, въ томъ же приборѣ, послѣ небольшого добавленія спирта того же процентнаго содержанія, повѣрочное опредѣленіе:

при 0°	удѣльный вѣсъ	0,937417	. . . . .	n° 153
» 15,10	»	0,926209	. . . . .	154.

Тотъ же спиртъ; приборъ F.

При 0° удѣльный вѣсъ 0,937435 . . . . . n° 155.

Тотъ же спиртъ; приборъ G.

При 0° удѣльный вѣсъ 0,937402 . . . . . n° 156.

VIII. Процентное содержаніе безводнаго спирта = 47,925; приборъ E.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,933750	. . . . .	n° 157
» 11°01	»	0,925548	. . . . .	158
» 15,83	»	0,921829	. . . . .	159
» 19,93	»	0,918611	. . . . .	160
» 30,70	»	0,910101	. . . . .	161.

IX. Содержаніе безводнаго спирта = 49,504 процентовъ по вѣсу, приборъ D.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,930451	. . . . .	n° 162
» 9°97	»	0,922942	. . . . .	163
» 14°93	»	0,919095	. . . . .	164
» 20°02	»	0,915089	. . . . .	165
» 30°09	»	0,906768	. . . . .	166.

(Опредѣленіе при 30°09 сомнительно, потому что въ журналѣ оказалась неясность въ написанныхъ цифрахъ.)

Тотъ же спиртъ; приборъ F.

При 0° удѣльный вѣсъ 0,930437 . . . . . n° 167.

Тотъ же спиртъ; приборъ G.

При 15,02 удѣльный вѣсъ 0,919024 . . . . . n° 168.

X. Процентное содержаніе безводнаго спирта = 50,275; приборъ D.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,928825	. . . . .	n° 169
» 10,12	»	0,921137	. . . . .	170
» 15,20	»	0,917189	. . . . .	171
» 20,08	»	0,913320	. . . . .	172
» 30,18	»	0,904963	. . . . .	173.

Безводный спиртъ приготовленный для этого опредѣленія, взять изъ третьей порціи особой перегонки. Такъ-какъ у меня родилось сомнѣніе въ отношеніи стеклянки, изъ которой былъ взятъ безводный спиртъ, то сдѣлано было опредѣленіе его удѣльнаго вѣса. Оказалось, что уд. вѣсъ при 15°, 10 равенъ 0,793602, или при 15° = 0,793686, что и показало несправедливость сомнѣнія. Я привожу этотъ фактъ какъ одинъ изъ многихъ постоянно убѣждавшихъ меня, что поступаая по способу установленному въ главѣ 3-й, постоянно получается безводный спиртъ одного и того же удѣльнаго вѣса.

XI. Процентное содержаніе безводнаго спирта 51,830 по вѣсу; приборъ E.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,925482	. . . . .	n° 174
10°,01	»	0,917830	. . . . .	» 175
14,80	»	0,914083	. . . . .	» 176
21,30	»	0,908903	. . . . .	» 177
30,69	»	0,901213	. . . . .	» 178.

XII. Безводнаго спирта на 100 частей по вѣсу 53,935; приборъ E.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,920870	. . . . .	n° 179
10,20	»	0,913008	. . . . .	» 180
14,91	»	0,909271	. . . . .	» 181
21,23	»	0,904183	. . . . .	» 182
30,00	»	0,897008	. . . . .	» 183.

Вотъ факты, служившіе для выводовъ, приведенныхъ въ этой главѣ. Впослѣдствіи, когда дѣлались остальные наблюденія, приведенныя въ слѣдующей главѣ, я сдѣлалъ нѣсколько отрывочныхъ наблюденій въ этомъ же промежуткѣ; но не привожу ихъ, потому что они не полны и не служили мнѣ для выводовъ о положеніи точки наибольшаго сжатія.

Чтобы сдѣлать изчисленныя данныя сравнимыми, должно было прежде всего привести ихъ къ однимъ и тѣмъ же температурамъ: 0°, 10°, 15°, 20° и 30°. Такъ какъ удѣльные вѣса, въ пространствѣ между 40 и 54 процентами, измѣняются съ температурою весьма правильно, а именно, въ предѣлахъ точности наблюденія, вторыя разности (при равныхъ промежуткахъ температуръ) уже можно принять за постоянныя, то для интерполированія можно было довольствоваться выраженіемъ:

$$S_t = S_0 + at + bt^2.$$

Такъ-какъ мнѣ нужно было ввести только малыя поправки въ удѣльные вѣса, потому что температуры наблюденія близки къ тѣмъ, для которыхъ требовалось найти удѣльные вѣса, то я старался еще больше упростить интерполированіе. Въ тоже время мнѣ хотѣлось по возможности избѣгать привычисленія всякихъ величинъ, погрѣшность которыхъ была бы различна отъ той погрѣшности, какую даетъ опытъ, а потому поступалъ такъ: интерполировалъ не самыя удѣльные вѣса, а ихъ конечныя разности для промежутка равнаго 1°. Находимая разность отнесена къ средней температурѣ. При этомъ я ввелъ и наблю-

денія при низкихъ (около —  $15^{\circ}$ ), и при высокихъ температурахъ (отъ 30 до  $50^{\circ}$ ), которые по ихъ неполнотѣ не привелъ на предыдущихъ страницахъ. Такъ напримѣръ, для 42,003 процентовъ данныя суть:

для — $15^{\circ},25$	уд. вѣсъ	95534,2
» » 0	»	94562,3 (сред. изъ 3-хъ)
» » $10,42$	»	93832,3
» » $15,47$	»	93463,4 (сред. изъ 2-хъ)
» » $20,30$	»	93103,7
» » $31,20$	»	92265,6
» » $38,70$	»	91666,3
» » $50,30$	»	90706,2.

(При этихъ, равно какъ и при всѣхъ послѣдующихъ вычисленияхъ, уд. вѣсъ воды принять равнымъ 100000, что облегчаетъ вычисления.) Изъ нихъ выводимъ, что

при — $7^{\circ},6$	конечная разность	=	— 64,8
» » $5,2$	»	»	» 70,1
» » $13,0$	»	»	» 73,0
» » $17,9$	»	»	» 74,4
» » $25,7$	»	»	» 76,8
» » $35,0$	»	»	» 79,9
» » $44,5$	»	»	» 82,8.

Измѣненіе этихъ разностей достаточно вѣрно, въ предѣлахъ точности наблюденій, выражается уравненіемъ прямой

$$a + bp;$$

а потому при интерполированіи, я довольствовался двумя членами. Интерполированіе производилось по способу наименьшихъ квадратовъ, но приѣмамъ даннымъ П. Л. Чебышевымъ <sup>1)</sup>. Эти приѣмы такъ облегчаютъ большія интерполированія, какихъ мнѣ пришлось дѣлать большое число, что и во всѣхъ остальныхъ случаяхъ (исключая одного, который изложенъ въ этой главѣ), я считалъ уже полезнымъ держаться этихъ приѣмовъ. Указаніемъ и объясненіемъ этихъ приѣмовъ, равно какъ и многими другими весьма полезными совѣтами, я обязанъ П. Л. Чебышеву.

Интерполированіе тѣхъ данныхъ, которыя приведены для 42,003 процентовъ, дало для конечныхъ разностей выраженіе:

$$68,07 + 0,3391t.$$

Чтобы опредѣлить удѣльный вѣсъ при  $10^{\circ}$ , должно знать, на сколько нужно увеличить удѣльный вѣсъ, данный для  $10^{\circ},42$ . По выраженію  $68,07 + 0,3391t$  находимъ, что при  $10^{\circ},21$  значеніе конечной разности есть 71,5; слѣдовательно къ удѣльному вѣсу при  $10^{\circ},42$ , а именно къ 93832,3, должно прибавить  $71,5 \times 0,42$  или 30,0, чтобы получить удѣльный вѣсъ при  $10^{\circ}$ . Онъ будетъ равенъ 93862,3.

Такимъ образомъ для каждаго изъ 12-ти смѣшеній найденъ былъ удѣльный вѣсъ при температурахъ 0, 10, 15, 20 и  $30^{\circ}$ . Если было вѣсколько опредѣленій, то взято среднее, но не безразлично, а принимая во вниманіе точность опредѣленія. Опредѣленія въ приборахъ G и F менѣе точны, чѣмъ въ D и E. Для того, чтобы при этихъ вычисленияхъ поступать притомъ съ возможно большею скоростію, заранѣе былъ опредѣленъ *всѣ* наблюденій, полученныхъ каждымъ изъ приборовъ. Для вычисления его я руководствовался данными, приведенными на стр. 61 для наибольшей погрѣшности наблюденій. Если вѣсъ наблюденій въ приборѣ E примемъ за 10, то вѣсъ наблюденій въ приборѣ C = 2 D = 6, въ G = 3 въ F = 3, а потому,

<sup>1)</sup> P. Tchébychef. Memoires de l'Academie Imp. des sciences de St.-Petersbourg. VII serie, T. I. № 15. 1859.

когда приходилось брать среднее, то каждый результат множился на вѣсъ наблюденья, произведенія складывались и сумма раздѣлялась на сумму вѣсовъ наблюденья всѣхъ приборовъ, въ которыхъ были сдѣланы опредѣленія.

Когда составлены были для указанныхъ температуръ таблицы удѣльныхъ вѣсовъ, тогда въ послѣднихъ сдѣлано было, для упрощенія вычисленій, небольшое измѣненіе: удѣльные вѣса отнесены къ десятымъ долямъ процентовъ, а не къ тысячнымъ. Чтобы сдѣлать поправку удѣльныхъ вѣсовъ на сотыя и тысячныя доли процентовъ, я интерполировалъ для каждой температуры конечныя разности измѣненія удѣльныхъ вѣсовъ на 1% спирта, подобно тому, какъ было сдѣлано интерполированіе для конечныхъ разностей измѣненія удѣльныхъ вѣсовъ на 1°. Такъ-какъ поправка удѣльнаго вѣса, соответствующая измѣненію не болѣе какъ на 0,05%, не превышала 11,3, то при этой поправкѣ, равно какъ и при первой, не сдѣлано конечно ни какой новой погрѣшности. Интерполированія для того и производились надъ конечными разностями, чтобы получающіяся числа для удѣльныхъ вѣсовъ были какъ можно ближе къ натуральнымъ числамъ, даннымъ прямымъ опытомъ.

Такимъ-то вычисленіями составилась таблица удѣльныхъ вѣсовъ, которую и привожу здѣсь, удерживая только пять десятичныхъ (кроме 0°) знаковъ, потому что въ шестомъ уже большая погрѣшность.

Процентъ безв. спирта по вѣсу.	Удѣльный вѣсъ при $\frac{0^\circ}{4^\circ}$ Ц.	Удѣльный вѣсъ при $\frac{10^\circ}{4^\circ}$ Ц.	Удѣльный вѣсъ при $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ Ц.	Удѣльный вѣсъ при $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ Ц.	Удѣльный вѣсъ при $\frac{30^\circ}{4^\circ}$ Ц.
39,9	94952,5	94273	93920	93521	92808
40,1	94915,9	94237	93881	93501	92767
42,0	94562,9	93862	93498	93126	92360
43,8	94210,5	93499	93125	—	91970
45,0	93977,0	93254	92875	92493	91710
45,7	93837,0	93106	92729	92342	91558
46,2	93735,8	93004	92622	92233	91447
47,9	93380,2	92625	92253	91861	91072
49,5	93045,2	92291	91905	91511	90686
50,3	92877,1	92117	91730	91334	90512
51,8	92554,8	91790	92399	91002	90185
53,9	92094,7	91324	90928	90526	89709.

Наибольшая погрѣшность въ наблюденьяхъ удѣльнаго вѣса не одинакова при разныхъ температурахъ потому что погрѣшность въ опредѣленіи температуръ весьма различна, т. е. значеніе послѣдняго числа въ выраженіи IX весьма различно. При 0° погрѣшности въ температурѣ почти не можетъ быть, потому что  $a(t) = 0$ . При температурѣ около 15° и 20° погрѣшность въ температурѣ невелика, потому что ванны сохраняютъ при извѣстныхъ предосторожностяхъ довольно долго свою температуру. Полагаю, что для этихъ температуръ въ моихъ опредѣленіяхъ не сдѣлано болѣе погрѣшности, какъ на 0°,02 Ц., а потому для этихъ температуръ  $a(t) = 0,02$ . Для температуры около 10° погрѣшность будетъ немного болѣе, потому что ванна уже не такъ постоянна, но все же не должно думать, что погрѣшность болѣе 0°,04. Для 30° эта погрѣшность будетъ самая большая, потому что такая ванна скорѣе другихъ мѣняетъ температуру, конечно не только отъ лучиспусканія, но также и отъ болѣе усиленнаго испаренія. Для этой температуры наибольшую погрѣшность  $a(t)$  должно положить равную 0°,06. На основаніи этого, вычисляемъ по формулѣ IX среднія, для приборовъ D и E, погрѣшности въ удѣльныхъ вѣсахъ, принимая, что погрѣшность въ объемѣ равна 0,2 дѣленіямъ трубочки и что измѣненіе удѣльнаго вѣса изслѣдуемыхъ спиртовъ на 1° Ц. = 0,00075 и, наконецъ, принимая, что наибольшая погрѣшность взвѣшиванія = 0,0003.

Наибольшая погрѣшность въ удѣльномъ вѣсѣ а (S) при	0° = 0,00023
» » » » »	10° = 0,00053
» » » » »	15° = 0,00038
» » » » »	20° = 0,00038
» » » » »	30° = 0,00068.

А потому опредѣлимъ по формулѣ VII наибольшія погрѣшности для сжатій при разныхъ температурахъ, принимая, что для безводнаго спирта погрѣшность въ удѣльномъ вѣсѣ, а (d), не болѣе 1 и что а (p)=0,003.

Наибольшая погрѣшность въ сжатіи (для приборовъ D и E) при	0° = 0,0048
» » » » »	10° = 0,0079
» » » » »	15° = 0,0063
» » » » »	20° = 0,0063
» » » » »	30° = 0,0094.

Для другихъ приборовъ величина погрѣшности значительнѣе этой, а какъ въ нашихъ результатахъ взято вѣроятнѣйшее среднее, то на основаніи этого должно принять, что среднему результату свойственна наибольшая погрѣшность, немногимъ превышающая вышеприведенныя числа.

Что касается до средней возможной погрѣшности, то ее положительно можно принять близкою при 0°, 15° и 20° къ 0,004, а при 10° и 30° изъ 0,006. Большая противу другихъ погрѣшность при 30° ясно видна и изъ сравненія сжатій при этой температурѣ. Кривая, выражающая сжатіе, для другихъ температуръ, изгибается правильно, весьма мало отстаетъ отъ кривой невысокаго порядка, тогда какъ кривая, выражающая сжатіе при 30°, отличается неправильностями, которыя, конечно, зависятъ не отъ природы явленія, но отъ погрѣшностей наблюденій.

На основаніи приведенныхъ выше удѣльныхъ вѣсовъ, вычисляемъ сжатія по формулѣ III, замѣчая, что

	при 0°	при 10°	при 15°	при 20°	при 30°
Удѣльный вѣсъ воды	= D 99988	99975	99918	99831	99579
» » безв. спирта	= d 80625	79788	79367	78945	78096.

Сжатія на 100 об. происходящаго раствора спирта и воды, поданнымъ опыта:

Количество спирта по вѣсу.	Количество воды по вѣсу.	Сжатіе при 0°.	Сжатіе при 10°.	Сжатіе при 15°.	Сжатіе при 20°.	Сжатіе при 30°.
39,9	60,1	4,0638	3,816	3,709	3,567	3,429
40,1	59,9	4,0692	3,823	3,715	3,595	3,435
42,0	58,0	4,1138	3,862	3,753	3,648	3,467
43,8	56,2	4,1330	3,886	3,773	—	3,487
45,0	55,0	4,1459	3,897	3,784	3,681	3,498
45,7	54,3	4,1495	3,896	3,788	3,684	3,503
46,2	53,8	4,1478	3,900	3,788	3,683	3,516
47,9	52,1	4,1349	3,875	3,782	3,679	3,506
49,5	50,5	4,1189	3,874	3,772	3,673	3,469
50,3	49,7	4,1092	3,854	3,763	3,664	3,472
51,8	48,2	4,0814	3,834	3,744	3,647	3,471
53,9	46,1	4,0285	3,792	3,704	3,610	3,445.

Разсматривая результаты наблюденій, видимъ, что наибольшее сжатіе близко соответствуетъ 46%. Чтобы опредѣлять положеніе точки наибольшаго сжатія, интерполируемъ по способу наименьшихъ квадратовъ величины сжатія относительно процентовъ спирта.

Для начала беремъ данныя при  $0^\circ$ , какъ заключающіе наименьшую погрѣшность.

Чтобы удобнѣе было интерполировать, переносу начало координатъ кривой, выражающей сжатія, въ точку, которой координаты суть  $x = 46$ ,  $y = 4,15$ .

Если процентъ спирта означимъ  $p$ , то абсциссы пусть будутъ  $p - 46 = x$ , а ординаты (чтобъ избѣжать отрицательныхъ знаковъ и дробныхъ чиселъ) пусть будутъ  $10000(4,15 - C) = u$ . На основаніи этого допущенія, данныя интерполированія для  $0^\circ$  суть:

$x_1 = - 6,1$	$u_1 = 862$
$x_2 = - 5,9$	$u_2 = 808$
$x_3 = - 4,0$	$u_3 = 362$
$x_4 = - 2,2$	$u_4 = 170$
$x_5 = - 1,0$	$u_5 = 41$
$x_6 = - 0,3$	$u_6 = 5$
$x_7 = + 0,2$	$u_7 = 22$
$x_8 = + 1,9$	$u_8 = 151$
$x_9 = + 3,5$	$u_9 = 311$
$x_{10} = + 4,3$	$u_{10} = 408$
$x_{11} = + 5,8$	$u_{11} = 686$
$x_{12} = + 7,9$	$u_{12} = 1215$
$x = p - 46$	$u = 10000(4,15 - C)$ .

Наибольшая погрѣшность въ  $u_i$  равна 48.

Строка, выражающая зависимость между переменными, при интерполированіи приемами Чебышева, есть:

$$u = K_0 \Psi_0(x) + K_1 \Psi_1(x) + K_2 \Psi_2(x) + K_3 \Psi_3(x) + \dots \quad \text{XIX.}$$

Для отысканія перваго члена  $K_0 \Psi_0(x)$  этой строки, опредѣляемъ: <sup>1)</sup>

$$(0,0) = \sum x_{i0} = n = 12$$

$$\sum u_i = 5041,0.$$

$$K_0 = \frac{\sum u_i}{(0,0)} = 420,083$$

$$\Psi_0(x) = 1;$$

а потому первый членъ строки будетъ:

$$K_0 \Psi_0(x) = 420,08.$$

Чтобы опредѣлить сумму квадратовъ погрѣшностей, сопряженныхъ съ употребленіемъ этого члена, находимъ сперва:

$$\sum u_i^2 = 3790849,$$

а для суммы квадратовъ погрѣшностей находимъ значеніе ( $\sum d_i^2$  означаетъ сумму квадратовъ погрѣшностей, сопряженныхъ съ введеніемъ въ выраженіе XIX членовъ до  $i$ -го включительно):

$$\sum d_0^2 = \sum u_i^2 - (0,0) K_0^2 = 1673202.$$

Изъ этой суммы квадратовъ погрѣшностей опредѣляемъ среднюю погрѣшность, сопряженную съ употребленіемъ перваго члена. Она равна

$$E_0 = \sqrt{\frac{1}{n} \sum d_0^2} = 373.$$

Такъ какъ эта погрѣшность весьма велика, сравнительно съ погрѣшностію наблюденія (которая, по предъидущему, равна 48), то идемъ дальше, то есть вычисляемъ данныя для слѣдующаго члена

$$K_1 \Psi_1(x),$$

<sup>1)</sup> Знакъ  $\Sigma$  означаетъ сумму всѣхъ значеній переменной въ томъ видѣ, въ какомъ она стоитъ подъ знакомъ  $\Sigma$ . Такъ  $\Sigma x_i^2$ , есть сумма квадратовъ всѣхъ  $x$  — овъ. Знаки (0,0) (1,1) и т. д. составляютъ условное обозначеніе.

а именно:

$$(0,1) = \sum x_i = 4,1; \quad (0,2) = \sum x_i^2 = 224,39.$$

$$b_1 = \frac{(0,1)}{(0,0)} = 0,341667$$

$$(1,1) = (0,2) - b_1(0,1) = 222,99$$

$$\sum x_i u_i = 4821,6.$$

$$K_1 = \frac{\sum x_i u_i - (0,1)K_0}{(1,1)} = 13,899,$$

$$\Psi_1(x) = x - b_1 = x - 0,341667.$$

Отсюда членъ

$$K_1 \Psi_1(x) = -4,74 + 13,898 x.$$

Сумма квадратовъ погрѣшностей, сопряженныхъ съ употребленіемъ этого члена, опредѣляется такъ:

$$\sum d_1^2 = \sum d_0^2 - (1,1) K_1^2 = 1629126.$$

Нечего и вычислять средней погрѣшности: она уменьшилась очень мало, что видно изъ малаго уменьшенія суммы квадратовъ погрѣшностей. Идемъ дальше, опредѣлимъ членъ

$$K_2 \Psi_2(x).$$

Для этого вычисляемъ:

$$(0,3) = \sum x_i^3 = 309,37; \quad (0,4) = \sum x_i^4 = 8408,3.$$

$$(1,2) = (0,3) - b_1(0,2) = 232,70; \quad (1,3) = (0,4) - b_1(0,3) = 8302,60.$$

$$a_2 = \frac{(1,2)}{(0,0)} = 18,5825; \quad b_2 = \frac{(1,3)}{(1,1)} - b_1 = 0,70189.$$

$$(2,2) = (1,3) - b_2(1,2) - a_2(0,2) = 3969,54.$$

$$\sum u_i x_i^2 = 177663$$

$$K_2 = \frac{\sum x_i^2 u_i - (0,2)K_0 - (1,2)K_1}{(2,2)} = 20,195.$$

$$\Psi_2(x) = (x - b_2) \Psi_1(x) - a_2 \Psi_0(x) = x^2 - 1,0436 x - 18,822.$$

$$K_2 \Psi_2(x) = -380,12 - 21,075 x + 20,1952 x^2.$$

$$\sum d_2^2 = \sum d_1^2 - (2,2) K_2^2 = 10099.$$

Откуда находимъ среднюю погрѣшность, сопряженную съ вычисленіемъ значеній  $u_i$  по 3-мъ первымъ членамъ:

$$E_2 = \sqrt{\frac{1}{n} \sum d_2^2} = 29.$$

Хотя эта средняя погрѣшность вычисления и близка къ наибольшей погрѣшности опыта, но такъ-какъ въ опытныхъ данныхъ, по всей вѣроятности, заключается меньшая погрѣшность, то должно вести интерполированіе дальше, чтобъ было большее согласіе между вычисляемыми и наблюдаемыми числами. Вслѣдствіе этого вычисляемъ членъ

$$K_3 \Psi_3(x),$$

а потому последовательно отыскиваемъ:

$$(0, 5) = \sum x_i^5 = 22683; (0, 6) = \sum x_i^6 = 387274.$$

$$(1, 4) = (0, 5) - b_1(0, 4) = 19810; (1, 5) = (0, 6) - b_1(0, 5) = 379524.$$

$$(2, 3) = (1, 4) - b_2(1, 3) - a_2(0, 3) = 8234,4; (2, 4) = (1, 5) - b_2(1, 4) - a_2(0, 4) = 209371,7.$$

$$a_3 = \frac{(2, 2)}{(1, 1)} = 17,802; b_3 = \frac{(2, 3)}{(2, 2)} - b_1 - b_2 = 1,03083.$$

$$(3, 3) = (2, 4) - b_3(2, 3) - a_3(1, 3) = 53084,9.$$

$$\sum u_i x_i^3 = 393075.$$

$$K_3 = \frac{\sum x_i^3 u_i - (0, 3)K_0 - (1, 3)K_1 - (2, 3)K_2}{(3, 3)} = -0,34993.$$

$$\Psi_3(x) = (x - b_3) \Psi_2(x) - a_3 \Psi_1(x) = x_3 - 2,0738 x^2 - 35,0695 x + 25,1$$

$$K_3 \Psi_3(x) = -8,72 + 12,272 x + 0,7259 x^2 - 0,34993 x^3.$$

$$\sum d_3^2 = \sum d_2^2 - (3, 3) K_3^2 = 3599.$$

Отсюда определяемъ погрѣшность вычисления съ четырьмя членами:

$$E_3 = \sqrt{\frac{1}{n} \sum d_3^2} = 17.$$

Эта средняя погрѣшность вычисления столь мала сравнительно съ наибольшею погрѣшностию опыта, что съ большею вѣроятностию можно признать достаточность вычисления, основаннаго на употребленіи 4-хъ членовъ выраженія XIX. Дальше идти въ интерполированіи не для чего. Потому суммируя всѣ члены, найдемъ, что <sup>1)</sup>

$$u = K_0 \Psi_0(x) + K_1 \Psi_1(x) + K_2 \Psi_2(x) + K_3 \Psi_3(x) = 26,5 + 5,09 x + 20,921 x^2 - 0,3499 x^3 \dots \text{XX}$$

Это уравненіе выражаетъ, въ предѣлѣ наибольшей погрѣшности наблюдений, съ точностию фактъ сжатія отъ 40 до 54<sup>0</sup>/<sub>10</sub> вѣса, то есть отъ  $x = -6$  до  $x = 8$ .

Подставляя въ выраженіе XX вмѣсто  $u$  и  $x$  ихъ значенія, получимъ выраженіе зависимости сжатія (C) отъ процентнаго содержанія спирта (p) при 0°, справедливое для содержанія спирта отъ 40 до 54<sup>0</sup>/<sub>10</sub> по вѣсу:

$$C = 4,1473 - 0,00051(p - 46) - 0,002092(p - 46)^2 + 0,000035(p - 46)^3 \dots \text{XXI}$$

<sup>1)</sup> Я нарочно привелъ здѣсь детали вычисления по способу Чебышева, не только для того, чтобы хотя въ одномъ мѣстѣ привести примѣръ того вычисления, которое на слѣдующихъ страницахъ столь часто употребляется, но также и потому, что этотъ мало еще извѣстный способъ интерполированія представляетъ огромныя выгоды, допуская легкую возможность остановиться на томъ или другомъ порядкѣ, основываясь на знаніи погрѣшностей наблюденія и вычисления. Полагаю, что для всѣхъ точныхъ наблюдений весьма важно прилагать этотъ способъ. Желая содѣйствовать распространенію этого изящнаго метода вычисления, привожу детали этого способа. Чтобы дополнить данныя, относящіяся къ этому способу, приводимъ элементы, нужные для вычисления  $m$ -таго члена (общаго), то есть для опредѣленія  $K_m \Psi_m(x)$ .

$$(0, 2m-1) = \sum x_i^{2m-1}; (0, 2m) = \sum x_i^{2m}.$$

$$(1, 1m-2) = (0, 2m-1) - b_1(0, 2m-2); (1, 2m-1) = (0, 2m) - b_1(0, 2m-1).$$

$$(2, 2m-3) = (1, 2m-2) - b_2(1, 2m-3) - a_2(0, 2m-3); (2, 2m-2) = (1, 2m-1) - b_2(1, 2m-2) - a_2(0, 2m-2).$$

$$(3, 2m-4) = (2, 2m-3) - b_3(2, 2m-4) - a_3(1, 2m-4); (3, 2m-3) = (2, 2m-2) - b_3(2, 2m-3) - a_3(1, 2m-3).$$

$$a_m = \frac{(m-1, m-1)}{(m-2, m-2)}; b_m = \frac{(m-1, m)}{(m-1, m-1)} - b_{m-1} - b_{m-2} - \dots - b_2 - b_1.$$

$$(m, m) = (m-1, m-1) - b_m(m-1, m) - a_m(m-2, m).$$

$$K_m = \frac{\sum x_i^m u_i - (0, m)K_0 - (1, m)K_1 - \dots - (m-1, m)K_{m-1}}{(m, m)}$$

$$\Psi(x) = (x - b_m) \Psi_{m-1}(x) - a_m \Psi_{m-2}(x).$$

$$\sum d_m^2 = \sum d_{m-1}^2 - (m, m) K_m^2.$$

$$E_m = \sqrt{\frac{1}{n} \sum d_m^2}.$$

Это выражение даетъ сжатіе съ наибольшею погрѣшностію, равною 0,005.

Чтобы найти значеніе  $p_m$ , при которомъ происходитъ наибольшее сжатіе, беремъ производную и полагаемъ равную нулю.

$$0 = -0,00051 - 2 \cdot 0,002092 (p_m - 46) + 3 \cdot 0,000035 \cdot (p_m - 46)^2$$

$$0 = -51 - 418,4 (p_m - 46) + 10,5 (p_m - 46)^2$$

Рѣшая это уравненіе относительно  $(p_m - 46)$ , найдемъ, что

$$(p_m - 46) = 19,92 \pm \frac{1}{2} \sqrt{397,0 + 4,9}$$

Такъ какъ при + получается значеніе внѣ предѣла нашего изслѣдованія, то отыскиваемое значеніе соответствуетъ минусу, а потому

$$(p_m - 46) = 19,92 - 20,04 = -0,12;$$

слѣдовательно

$$p_m = 45,88.$$

Какъ велика погрѣшность этого опредѣленія? Дѣлая погрѣшность въ сжатіи  $\Delta(C)$ , мы, конечно, делаемъ погрѣшность и въ опредѣленіи  $p_m$ . Опредѣлимъ ея значеніе въ данномъ намъ случаѣ.

Мы нашли, что сжатіе въ предѣлѣ отъ 40 до 54% выражается параболическимъ выраженіемъ третьяго порядка отъ  $(p - 46)$

$$C = a + b(p - 46) + c(p - 46)^2 + d(p - 46)^3 \quad \dots \quad \text{XXII.}$$

Далѣе мы нашли, что процентъ, соответствующій максимуму, т. е.  $p_m$ , близокъ къ 46. Это возможно тогда только, когда коэффициентъ  $b$  малъ и когда при наибольшемъ коэффициентѣ  $c$ , стоитъ знакъ отрицательный. Пользуясь этимъ, легко опредѣлить по погрѣшности сжатія  $\Delta(C)$ , погрѣшность въ опредѣленіи процента  $p_m$ . Этотъ процентъ найдемъ по уравненію:

$$0 = b + 2c(p_m - 46) + 3d(p_m - 46)^2, \quad \dots \quad \text{XXIII.}$$

откуда

$$(p_m - 46)^2 + \frac{2c}{3d}(p_m - 46) + \frac{b}{3d} = 0,$$

а слѣдовательно:

$$p_m - 46 = -\frac{c}{3d} + \sqrt{\frac{c^2}{9d^2} - \frac{b}{3d}} \quad \dots \quad \text{XXIV.}$$

Если въ сжатіи есть погрѣшность  $\Delta(C)$ , то она будетъ заключаться въ первой части уравненія XXIII слѣдовательно истинный процентъ, которому соответствуетъ наибольшее сжатіе  $p_m^1$ , найдется, по уравненію:

$$\Delta(C) = b + 2c(p_m^1 - 46) + 3d(p_m^1 - 46)^2$$

откуда,

$$(p_m^1 - 46) = -\frac{c}{3d} + \sqrt{\left(\frac{c^2}{9d^2} - \frac{b}{3d}\right) + \frac{\Delta(C)}{3d}}$$

Развертывая корень въ строку и пренебрегая членами, въ которыхъ  $\Delta(C)$  входитъ въ квадратъ, кубъ и т. д., получимъ:

$$(p_m^1 - 46) = -\frac{c}{3d} + \sqrt{\frac{c^2}{3d^2} + \frac{b}{3d}} + \frac{1}{2} \frac{\frac{\Delta(C)}{3d}}{\sqrt{\frac{c^2}{9d^2} - \frac{b}{3d}}} \quad \dots \quad \text{XXV.}$$

Вычитая XXIV изъ XXV, получаемъ значеніе погрѣшности въ опредѣленіи  $p_m$

$$\Delta(p_m) = p_m^1 - p_m = \frac{1}{2} \frac{\Delta(C)}{\sqrt{c^2 - 3db}} \quad \dots \quad \text{XXVI.}$$

Такъ-какъ коэффициенты  $b$  и  $d$ , сравнительно съ  $c$ , малы, то можно принять

$$\Delta(p_m) = \frac{\Delta(C)}{2c}$$

Такъ если наибольшая погрѣшность въ сжатіи  $= 0,0048$  и такъ-какъ  $c = 0,0021$ , то наибольшая погрѣшность въ  $p_m = 1,14$ . Принимая даже, что средняя погрѣшность въ сжатіи не болѣе  $0,001$  и тогда погрѣшность въ опредѣленіи  $p_m$  не менѣе  $0,24$  процента, а потому имѣемъ полное право, принявъ даже малую погрѣшность сжатія, допустить, что  $p_m$  лежитъ въ предѣлахъ <sup>1)</sup>:

отъ  $46,12$  до  $45,64$  процентовъ безводнаго спирта.

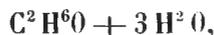
Наибольшее сжатіе навѣрное лежитъ въ предѣлѣ

отъ  $47,02$  до  $44,74\%$  безводнаго спирта.

Итакъ, вѣроятнѣйшій составъ того спирта, при образованіи котораго происходитъ наибольшее сжатіе при  $0^\circ$ , есть слѣдующій:

45,88 безводнаго спирта и } по вѣсу.  
54,12 воды. }

Этотъ составъ отступаетъ отъ состава выраженнаго формулою:



на  $0,12$  процента спирта. По формулѣ XXI спирту содержащему:

45,88% спирта соответствуетъ сжатіе 4,14733.  
46,00%       »               »               »       4,14730.

Слѣдовательно, различіе въ сжатіяхъ обоихъ спиртовъ, а именно  $0,00003$ , лежитъ глубоко въ предѣлѣ не только погрѣшностей нашихъ опытовъ, но даже погрѣшностей свойственныхъ вычисленію. Чтобы возможно было опредѣлить съ точностію это различіе въ сжатіи, необходимо опредѣлить удѣльные вѣса съ точностію до  $0,0000003$ , что невозможно при современномъ состояніи приборовъ и методовъ опредѣленія удѣльнаго вѣса. По этой причинѣ, не уклоняясь отъ прямыхъ данныхъ опыта, мы можемъ принять, что сжатіе соответствуетъ при  $0^\circ$  пайному отношенію, т. е.  $46\%$  вѣса спирта.

Поступая для другихъ температуръ точно также, какъ для температуры  $0^\circ$ , найдемъ подобныя же результаты. Такъ-какъ при разнообразныхъ температурахъ наибольшее сжатіе въ предѣлѣ погрѣшностей опыта совпадаетъ съ постоянною величиною  $46\%$ , то можно съ большею вѣроятностію принять этотъ послѣдній составъ за составъ того спирта, при образованіи котораго при всѣхъ температурахъ происходитъ наибольшее сжатіе.

Чтобы испытать справедливость этого допущенія, выразимъ измѣненія сжатія съ допущеніемъ того, что наибольшая величина соответствуетъ  $46\%$  вѣса спирта. Зависимость сжатія отъ процентнаго содержанія спирта выразимъ параболическимъ уравненіемъ:

$$C = a + b(p - 46) + c(p - 46)^2 + d(p - 46)^3.$$

Предварительное испытаніе показало, что больше членовъ не требуется для выраженія сжатія съ точностію въ предѣлѣ погрѣшностей наблюденія. Введемъ въ это уравненіе условіе, что наибольшее

<sup>1)</sup> Справедливость слѣдующаго нами вывода для опредѣленія погрѣшности въ опредѣленіи  $p_m$  видна изъ чиселъ, приведенныхъ на стр. 88, напримѣръ для  $0^\circ$ . Видно, что максимумъ около  $46\% =$  (около)  $4,15$ . Если допустимъ погрѣшность въ сжатіи  $= 0,01$ , то это число можетъ быть  $= 4,14$ . При  $43,6$  и  $48,4$  процентахъ, сжатіе приблизительно равно  $4,13$ , слѣдовательно при этихъ процентахъ сжатіе можетъ быть (съ наибольшою погрѣшностію)  $= 4,14$ . Слѣдовательно, предѣлы для процента, которому соответствуетъ наибольшее сжатіе  $4,14$ , суть  $43,6$  и  $48,4$  процента, то есть  $46 \pm 2,4$ , а такіе предѣлы равны вычисленнымъ, если принять  $\Delta(C) = 0,01$ .

сжатіе происходитъ при  $p_m = 46$ , т. е. тогда, когда  $p_m - 46 = 0$ . Значеніе  $p_m$ , для котораго происходитъ наибольшее сжатіе опредѣлится изъ уравненія:

$$0 = b + 2c(p_m - 46) + 3d(p_m - 46)^2.$$

Мы допускаемъ, что  $p - 46 = 0$ , слѣдовательно при этомъ допущеніи

$$0 = b,$$

т. е. коэффициентъ при переменнѣй ( $p_m - 46$ ) въ первой степени равенъ нулю, если наибольшее сжатіе соответствуетъ  $46\%$ , а потому сжатіе должно выражаться вполнѣ уравненіемъ:

$$C = a + c(p - 46)^2 + d(p - 46)^3.$$

По даннымъ приведеннымъ на страницѣ 88, испытаемъ эту формулу для  $0^\circ$ . Для нахождения коэффициентовъ  $a$ ,  $c$  и  $d$  по способу наименьшихъ квадратовъ, составляемъ уравненія:

$$\begin{aligned} a n + c \sum x_i^2 + d \sum x_i^3 &= \sum u_i \\ a \sum x_i^2 + c \sum x_i^4 + d \sum x_i^5 &= \sum u_i x_i^2 \\ a \sum x_i^3 + c \sum x_i^5 + d \sum x_i^6 &= \sum u_i x_i^3. \end{aligned}$$

Для простоты вычисления принимаемъ значенія  $x_i$  и  $u_i$  тѣ же, что и на стр. 89. Подставляя уже извѣстныя намъ суммы и рѣшая уравненія, находимъ, что

$$\begin{aligned} a &= 38,57, \\ c &= 20,7189, \\ d &= - 0,22933. \end{aligned}$$

Слѣдовательно

$$u = 38,57 + 20,7189 x^2 - 0,22933 x^3,$$

откуда замѣняя  $u$  и  $x$  ихъ значеніями, получимъ:

$$C = 4,146143 - 0,0020718(p - 46)^2 + 0,000022933(p - 46)^3 \quad \dots \quad \text{XXVII.}$$

Вычисляемъ по этой формулѣ значенія  $C$  для данныхъ на стр. 88 значеній  $p$ :

Процентное содержаніе спирта.	Сжатіе при $0^\circ$ по даннымъ опыта.	Сжатіе при $0^\circ$ по формулѣ XXVII въ предположеніи, что наибольшее сжатіе соответствуетъ $46\%$ .	Разность.
39,9	4,064	4,064	+ 0,000
40,1	4,069	4,069	+ 0,000
42,0	4,114	4,111	+ 0,003
43,8	4,133	4,136	- 0,003
45,0	4,146	4,144	+ 0,002
45,7	4,149	4,146	+ 0,003
46,2	4,148	4,146	+ 0,002
47,9	4,135	4,139	- 0,004
49,5	4,119	4,122	- 0,002
50,3	4,109	4,110	+ 0,001
51,8	4,081	4,081	+ 0,000
53,9	4,028	4,028.	+ 0,000.

Средняя разность (не принимая во вниманіе знака) равна 0,0016, что менѣе не только наибольшей погрѣшности въ опредѣленіи сжатія, но менѣе и средней ожидаемой погрѣшности, а потому предположеніе о со-

ответствии точки наибольшего сжатия съ содержаніемъ 46% безводнаго спирта, вполне удовлетворяетъ факту при 0°. То же относится и до другихъ температуръ. Чтобы интерполировать все наблюденныя значенія величинъ сжатія, я употребилъ послѣ нѣсколькихъ пробъ, слѣдующій способъ. Нужно было выразить зависимость сжатія отъ процента и отъ температуры, допуская, что *maximum* при всехъ температурахъ совпадаетъ съ 46%. Назовемъ сжатіе при переменной температурѣ  $t$  чрезъ  $C_t$ . Очевидно, что можно положить

$$C_t = F_0(p) - t F_1(p, t) \dots \dots \dots \text{XXVIII.}$$

Значеніе  $F_0(p)$  уже опредѣлено. Это есть выраженіе сжатія при 0°; слѣдовательно, нужно найти  $F_1(p, t)$ . Разнообразныя пробы показали мнѣ, что эту функцію можно разложить на двѣ, а именно, можно принять

$$F_1(p, t) = F_2(p) + F_3(t),$$

а потому для отысканія  $F_3(t)$  найдено было для каждаго процента и каждой температуры значенія  $F_1(p, t)$ .

Для  $F_3(p)$  оказалось достаточно перваго порядка  $t$ , что можно было и предвидѣть изъ того, что для каждаго значенія  $p$ , удѣльные веса вполне достаточно выражаются 2-мъ порядкомъ отъ  $t$ , а потому

$$F_3(t) = a_3 + b_3 t.$$

Для опредѣленія значеній  $a_3$  и  $b_3$  взято было для каждой температуры среднее значеніе  $F_1(p, t)$  и эти значенія были интерполированы по способу наименьшихъ квадратовъ. Это показало, что

$$\begin{aligned} a_3 &= 0,02652, \\ b_3 &= -0,0001826. \end{aligned}$$

Найденныя значенія  $F_3(t)$  были вычтены изъ значеній  $F_1(p, t)$ , что и дало значенія  $F_2(p)$ . Для каждаго процента было взято среднее значеніе и составленный такимъ образомъ рядъ былъ интерполированъ относительно  $(p - 46)$ , совершенно такимъ же образомъ какъ въ предшествующемъ интерполированіи.

Для того чтобы при всехъ значеніяхъ  $t$ , *maximum* сжатія соответствовалъ 46°, нужно, чтобы условіе справедливое для  $F_0(p)$  повторялось и для  $F_2(p)$ ; то есть, чтобы здѣсь не было члена съ  $(p - 46)$  въ первой степени, а потому интерполированіе было ведено по формулѣ:

$$F_2(p) = a_2 + c_2 (p - 46)^2 + d_2 (p - 46)^3.$$

Отсюда все выраженіе для сжатія

$$C_t = a + c(p - 46)^2 + d(p - 46)^3 - t [a_2 + c_2 (p - 46)^2 + d_2 (p - 46)^3 + a_3 + b_3 t] \dots \text{XXIX.}$$

Не привожу деталей всего этого вычисленія, потому что они потребовали бы много мѣста, а прямо привожу результатъ достигнутый ими, а именно—значенія коэффициентовъ:

$$\begin{aligned} a &= 4,14614; & c &= -0,002072; & d &= 0,0000229 \\ a_2 &= 0,000357; & c_2 &= -0,00001664; & d_2 &= -0,000001848. \\ a_3 &= 0,026520; & b_3 &= -0,0001826. \end{aligned}$$

Подставляя въ формулу XXIX значенія  $p$  и  $t$ , данныя на страницѣ 88, замѣчаемъ, что различія вычисляемыхъ и наблюденныхъ сжатій не выходятъ изъ предѣла погрѣшностей, свойственныхъ опытамъ. Наибольшая разность свойственна, какъ и должно было предвидѣть, опредѣленіямъ сдѣланнымъ при 30, наименьшая опредѣленіямъ при 0 и 15°.

И такъ предположеніе о совпаденіи наибольшаго сжатія съ 46% при всехъ температурахъ, не ведетъ къ разнорѣчію между фактами и вычисленіемъ, основаннымъ на этомъ допущеніи, а потому можетъ быть допущено.

Принять же это совпаденіе должно потому, что величина сжатія значительно измѣняется съ температурою и, не смотря на это измѣненіе, точка наибольшаго сжатія неизмѣняетъ своего мѣста. Невозможно приписать такое явленіе какой либо другой причинѣ, кромѣ образованія болѣе прочнаго соединенія, чѣмъ

всѣ прочія. Эта прочность легко объясняется изъ аналогіи между составомъ того раствора, которому свойственно наибольшее сжатіе, и составомъ такъ называемыхъ опредѣленныхъ химическихъ соединений. Какъ раствору съ наибольшимъ сжатіемъ, такъ и опредѣленнымъ химическимъ соединеніемъ, соответствуетъ простое пайное отношеніе. Совпаденіе съ простымъ пайнымъ отношеніемъ состава того спирта, при которомъ происходитъ наибольшее сжатіе, доказывается синтезомъ не менѣ строгимъ, чѣмъ обыкновенный химическій синтезъ и анализъ.

Въ заключеніе привожу таблицу сжатій, происходящихъ при смѣшеніи спирта и воды около точки наибольшаго сжатія для разныхъ температуръ. Эти сжатія вычислены на основаніи формулы XXIX.

Величина сжатія (на 100 об. происх. смѣсн) при соединеніи спирта съ водою:

Вѣсовое количество безводнаго спирта.	Вѣсовое количество воды.	Сжатіе при 0° Ц.	Сжатіе при 10° Ц.	Сжатіе при 15° Ц.	Сжатіе при 20° Ц.	Сжатіе при 30° Ц.
40	60	4,0666	3,8180	3,7075	3,6060	3,4306
45	55	4,1440	3,8936	3,7821	3,6796	3,5023
46	54	4,1461	3,8956	3,7840	3,6815	3,5041
47	53	4,1441	3,8937	3,7823	3,6799	3,5027
50.	50.	4,1145.	3,8678.	3,7581.	3,6575.	3,4839.

## Г Л А В А П Я Т А Я .

### О ИЗМѢНЕНІИ УДѢЛЬНАГО ВѢСА ПРИ СОЕДИНЕНІИ СПИРТА СЪ ВОДОЮ.

Чтобы дополнить свѣдѣнія объ этомъ предметѣ, имѣющемъ и теоретическое и практическое значеніе, я произвелъ изслѣдованіе надъ удѣльнымъ вѣсомъ смѣсей безводнаго спирта съ водою, начиная отъ 100 до 55% вѣса. Эти опредѣленія были необходимы, для того чтобъ устранить разнорѣчія, встрѣчающіеся у разныхъ изслѣдователей и чтобы дать фактическую опору теоретическимъ изслѣдованіямъ надъ вопросомъ о сжатіи. Одна изъ моихъ цѣлей при этомъ изслѣдованіи состояла также въ опредѣленіи процентнаго состава нормальнаго спирта Гильпина, работы котораго для практики сохраняютъ и до сихъ поръ свое первенствующее значеніе между всѣми послѣ него произведенными изслѣдованіями.

Для выполненія назначенной цѣли, были произведены изслѣдованія первоначально въ предѣлѣ отъ 85 до 100% безводнаго спирта. Способъ изслѣдованія здѣсь былъ употребленъ совершенно тотъ же самый, какъ и при изслѣдованіяхъ описанныхъ въ предшествующей главѣ, а потому прямо привожу добытые результаты, замѣчая предварительно, что я стремился получать смѣси около 99, 97, 95, 91, 90, 87 и 85%. При исчисленіи результатовъ продолжаю нумерацію прежнихъ опредѣленій.

XIII. Вѣсовой процентъ безводнаго спирта 99,038. Приборъ D.

При 0° Ц.	удѣльный вѣсъ	0,809232	. . . . .	n° 184
» 10,31	»	0,800591	. . . . .	185
» 14,93	»	0,896709	. . . . .	186
» 20,07	»	0,792370	. . . . .	187
» 29,38	»	0,784467	. . . . .	188.

XIV. Вѣсовой процентъ спирта 97,550. Приборъ C.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,813788	. . . . .	n° 189
» 14,39	»	0,801756	. . . . .	190.

Приборъ D.

При 15,62	удѣльный вѣсъ	0,80070,0	. . . . .	n° 191
» 28,97	»	0,789362	. . . . .	192.

XV. Безводнаго спирта по вѣсу 95,013 процентовъ. Приборъ E.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,821147	. . . . .	n° 193
» 10,37	»	0,812583	. . . . .	194
» 14,92	»	0,808650	. . . . .	195
» 20,83	»	0,803575	. . . . .	196
» 30,13	»	0,795366	. . . . .	198.

Приборъ G.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,821139	. . . . .	n° 198
» 15,37	»	0,808271	. . . . .	199.

XVI. Безводнаго спирта 94,952 вѣсовыхъ процента. Приборъ E.

При 0° Ц.	удѣльный вѣсъ	0,821323	n° 200
» 15,07	»	0,808705	201.

Въ томъ же приборѣ второе опредѣленіе.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,821336	n° 202
» 10,81	»	0,812351	203
» 29,18	»	0,796403	204.

XVII. Безводнаго спирта по вѣсу 91,023 процента.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,832218	n° 205
» 10,39	»	0,823611	206
» 15,28	»	0,819463	207
» 20,10	»	0,815291	208
» 29,87	»	0,806660	209.

XVIII. Вѣсовой процентъ безводнаго спирта 90,075; приборъ C.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,834760	n° 210
» 10,47	»	0,826191	211
» 14,99	»	0,822259	212
» 30,13	»	0,809001	213.

Приборъ D.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,834748	n° 214
» 15,39	»	0,821924	215
» 20,00	»	0,817943	216.

XIX. Вѣсовой процентъ безводнаго спирта = 89,653; приборъ D.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,835891	n° 217
» 10,10	»	0,827543	218
» 14,82	»	0,823530	219
» 20,11	»	0,818973	220
» 30,50	»	0,809795	221.

Приборъ C.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,835879	n° 222
» 14,83	»	0,823541	223.

XX. Количество безводнаго спирта равно 87,630 процентамъ по вѣсу.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,841183	n° 224
» 15,08	»	0,828571	225.

XXI. Безводнаго спирта по вѣсу 85,003 процента; приборъ E.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,847883	n° 226
» 10,13	»	0,839558	227
» 14,83	»	0,835577	228
» 19,35	»	0,831705	229
» 30,25	»	0,822086	230.

Чтобы интерполировать эти данныя относительно процентовъ, сперва былъ опредѣленъ удѣльный вѣсъ

для каждой смѣси при 0°, 10°, 15°, 20° и 30°, подобно тому какъ на стр. 86, здѣсь впрочемъ конечныя разности измѣнялись еще менѣе, чѣмъ для спиртовъ, которымъ соответствуетъ большое сжатіе.

Такъ-какъ для опредѣленія состава нормального спирта Гильпина и спиртовъ, называемыхъ разными наблюдателями безводными, нужно было знать удѣльные вѣса около 15°, то для этой температуры и было сдѣлано интерполированіе. Данныя для этого суть:

Въсовой процентъ безводнаго спирта p.	Въсовой процентъ воды q.	Удѣльный вѣсъ S при 15° Ц.	Значенія величинъ: $\frac{S - 99918}{100 - q} + 205,51$
99,038	0,962	79665,0	1,0528
97,530	2,470	80122,8	1,0311
95,013	4,987	80858,9	0,9858
94,952	5,048	80876,5	0,9839
91,023	8,977	81970,3	0,9278
90,075	9,925	82225,3	0,9153
89,653	10,347	82338,2	0,9105
87,630	12,370	82863,9	0,8809
85,003.	14,997.	83543,2.	0,8581.

Въ последнемъ столбцѣ приведены величины, которыя подвергнуты интерполированію въ зависимости отъ величинъ 2-го столбца (q). Прямо интерполировать удѣльные вѣса въ зависимости отъ процента спирта не должно, потому что тогда для безводнаго спирта получится значеніе удѣльнаго вѣса въ зависимости отъ погрѣшностей, свойственныхъ опредѣленіямъ смѣсей спирта съ водою. Будучи увѣренъ, что въ удѣльномъ вѣсѣ безводнаго спирта заключается весьма малая погрѣшность, я не рѣшился подвергать его значеніе какому либо измѣненію, основанному на опредѣленіяхъ, которымъ свойственна бѣльшая погрѣшность не только потому, что они повторены меньшее число разъ, но и потому, что для нахождения этихъ величинъ необходимо было употреблять тотъ же самый безводный спиртъ. Потому удѣльный вѣсъ безводнаго спирта я принялъ за величину несомнѣнную. Для 15° удѣльный вѣсъ безводнаго спирта = 79367. Точно также несомнѣнно значеніе удѣльнаго вѣса воды при 15°, оно равно 99918. Чтобы устранить отъ интерполированія значенія S (удѣльнаго вѣса) при q = 0 (безводный спиртъ, p = 100) и при q = 100 (вода, p = 0), должно было поступить слѣдующимъ образомъ. Общій видъ параболическаго уравненія, выражающаго зависимость удѣльнаго вѣса отъ содержанія спирта (p) или воды (q) есть:

$$S = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots ;$$

гдѣ, A должно быть равно удѣльному вѣсу воды, т. е. 99918, потому что при p = 0, S = A. Такъ-какъ при p = 100, S должно быть равно 79367, то вся форма уравненія должна принять такой видъ:

$$S = 99918 + p \left[ \frac{79367 - 99918}{100} + (100 - p)(a + bp + cp^2 + dp^3 + \dots) \right]$$

Тогда при p = 0, S = 99918, а при p = 100, S = 79367, что и необходимо по условію. Чтобы найти коэффициенты a, b, c. . . должно знать при переменномъ p значенія величинъ

$$\frac{S - 99918}{p} + \frac{205,51}{100 - p} \quad \text{или} \quad \frac{S - 99918}{100 - q} + \frac{205,51}{q};$$

потому что p = 100 - q. Значенія этихъ-то величинъ и приведены въ последнемъ столбцѣ предъидущей таблицы. Подобнымъ образомъ составленныя числа служили мнѣ u, (или y,) въ большей части тѣхъ случа-



Слѣдовательно онъ содержитъ процентовъ безводнаго спирта:

$$89 + \frac{82509,7 - 82494}{264} = 89,0595.$$

Точность этого опредѣленія достигаетъ до 0,01%, потому что разность на 0,01 процента, соответствуетъ въ удѣльномъ вѣсѣ разности на 2,6, что и составляетъ почти наибольшую погрѣшность въ удѣльномъ вѣсѣ. Поэтому составъ спирта Гильпина должно принять, по моимъ изслѣдованіямъ:

$$\left. \begin{aligned} p &= 89,06 \text{ безводнаго спирта} \\ q &= 10,94 \text{ воды} \end{aligned} \right\} \text{ по вѣсу.}$$

Это опредѣленіе разнится отъ опредѣленія Траллеса (89,2% безводнаго спирта). Эту разность нельзя считать зависящею только отъ одного различія безводныхъ спиртовъ, потому что безводный спиртъ Траллеса (удѣльный вѣсъ  $\frac{15^\circ}{4^\circ}\text{Ц.} = 79437$ ) содержитъ 99,77% безводнаго спирта, полученнаго мною; слѣдовательно, 89,2% безводнаго спирта Траллеса, соответствуютъ въ дѣйствительности 88,99% безводнаго спирта: разность отъ истиннаго содержанія безводнаго спирта 89,06 равна 0,07%, что соответствуетъ въ удѣльномъ вѣсѣ разности 18,5. Въ наблюденіяхъ Траллеса должна заключаться, судя по этому, погрѣшность *не меньшая* какъ 0,0002 въ удѣльномъ вѣсѣ, или не меньшая 0,1%, что даетъ, при погрѣшности въ безводномъ спиртѣ на 0,2% разность въ его данныхъ отъ истины, могущую доходить до 0,3%, что и согласно съ сравненіями его данныхъ съ результатами моихъ опредѣленій.

По формуламъ XXXII и XXXI находимъ, что

Удѣльный вѣсъ при 15° безводнаго спирта (q = 0)	равенъ	79367
» спирта содер. 99% безв. спирта	»	79677.
Измѣненіе удѣльнаго вѣса на 1% при 100% безв. спир.	»	312,8
» 99% » » »	»	307,0;

а потому опредѣляемъ, что при  $\frac{15^\circ}{4^\circ}\text{Ц.}$ : удѣльный вѣсъ спирта въ 99,9% равенъ 0,79398 при  $\frac{20^\circ}{4^\circ}\text{Ц.} = 0,78976$

»	»	»	»	99,8	»	0,79430	»	»	0,79008
»	»	»	»	99,7	»	0,79461	»	»	0,79039
»	»	»	»	99,6	»	0,79492	»	»	0,79070
»	»	»	»	99,5	»	0,79523	»	»	0,79101
»	»	»	»	99,4	»	0,79554	»	»	0,79132
»	»	»	»	99,3	»	0,79585	»	»	0,79163
»	»	»	»	99,2	»	0,79615	»	»	0,79193
»	»	»	»	99,1	»	0,79646	»	»	0,79224
»	»	»	»	99,0	»	0,79677	»	»	0,79255.

Эта таблица даетъ возможность по удѣльному вѣсу опредѣлить содержаніе безводнаго спирта въ самыхъ крѣпкихъ спиртахъ, что и служило мнѣ облегченіемъ при производствѣ остальныхъ опредѣленій, къ указанію результатовъ которыхъ я теперь и перехожу.

XXII. Для смѣшенія взять безводный спиртъ; процентъ его по вѣсу = 80,123; приборъ E.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,860046	. . . . .	n° 231
» 10,41	»	0,851508	. . . . .	232
» 15,44	»	0,847258	. . . . .	233
» 20,27	»	0,843126	. . . . .	234
» 29,37	»	0,835074	. . . . .	235.

Тотъ же спиртъ; приборъ D.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,860050	. . . . .	n° 236
» 14,95	»	» 0,847653	. . . . .	237
» 30,03	»	» 0,834513	. . . . .	238.

XXIII. Для смѣшенія взять спиртъ, котораго процентное содержаніе (по особому опредѣленію удѣльнаго вѣса) = 99,632. Въ смѣси этого спирта съ водою заключалось 74,932 процентовъ безводнаго спирта.

Приборъ D.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,872614	. . . . .	n° 239
» 11,00	»	» 0,863610	. . . . .	240
» 15,21	»	» 0,860055	. . . . .	241
» 20,02	»	» 0,855982	. . . . .	242
» 29,75	»	» 0,847573	. . . . .	243.

Приборъ E.

При 15°,20	»	» 0,860052	. . . . .	n° 244.
------------	---	------------	-----------	---------

XXIV. Для смѣшенія взять спиртъ имѣющій:

при 15°08	удѣльный вѣсъ	0,822583	(приборъ E).
» 15,06	»	» 0,822590	(приборъ D).

Этотъ спиртъ былъ приготовленъ простою отгонкою изъ спирта, весьма тщательно очищеннаго. Такой спиртъ былъ приготовленъ для того, чтобы сличить данныя для спирта, получаемаго простою отгонкою съ тѣмъ, которая даетъ спиртъ безводный, добываемый чрезъ перегонку съ известью.

Судя по среднему удѣльному вѣсу

$$0,822586 \text{ при } 15^{\circ},07$$

и по даннымъ для смѣшеній XVII-го XVIII, и XIX-го, выводится, что

$$\text{при } \frac{15^{\circ}}{4^{\circ}} \text{ Ц. удѣльный вѣсъ этого спирта} = 0,822646.$$

Этотъ удѣльный вѣсъ соответствуетъ, судя по формулѣ XXX, содержанію 10,076 процентовъ воды или 89,924 процента безводнаго спирта.

Этого спирта заключалось въ приготовленной смѣси 77,681 процента по вѣсу, слѣдовательно эта смѣсь содержитъ:

$$\frac{89,924 \times 77,681}{100} \text{ или } 70,016 \% \text{ безводнаго спирта.}$$

Приборъ E.

При 0° Ц.	удѣльный вѣсъ	0,884156	. . . . .	n° 245
» 10,23	»	» 0,875904	. . . . .	246
» 15,26	»	» 0,871740	. . . . .	247
» 19,96	»	» 0,867801	. . . . .	248
» 29,87	»	» 0,859332	. . . . .	249.

Приборъ D.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,884197	. . . . .	250
» 15,20	»	» 0,871775	. . . . .	251.

XXV. Для того чтобы убѣдиться въ чистотѣ безводнаго спирта и въ томъ, что чрезъ перегонку съ известью не происходитъ никакого продукта, измѣняющаго въ предѣлахъ погрѣшности опыта, законность сжатія спирта, я старался получить спиртъ, содержащій около 70%, какъ и смѣсь XXIV изъ безводнаго спирта.

Впрочемъ и здѣсь, какъ при другихъ подобныхъ обстоятельствахъ, не было возможности (при тѣхъ предосторожностяхъ, какія необходимы при смѣшеніи) получить совершенно определенную смѣсь, а возможно было приготовить только приближенно желаемую смѣсь. Изъ безводнаго спирта получена была обыкновеннымъ способомъ смѣсь, содержащая 69,870 процентовъ безводнаго спирта по вѣсу. Приборъ Е.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,884492	. . . . .	n° 252
» 15,31	»	» 0,872044	. . . . .	253
» 30,11	»	» 0,859470	. . . . .	254.

Для сличенія определений XXIV и XXV было произведено интерполированіе, подобно тому какъ описано на стран. 86, получено, что поправка удѣльнаго вѣса для 1° Ц. около 15°, равна 0,000833 при 70% спирта, а потому данныя для сличенія суть:

Процентъ безводнаго спирта.	
70,016	69,870.
Удѣльный вѣсъ при 0° 0,884176 (n° 245 и 250); 0,884492 (n° 247 и 251).	
» » » 15° 0,871949 (n° 252); 0,872302 (n° 253).	

Изъ особаго интерполированія данныхъ, заключающихся между 55 и 75% вѣса (объ этомъ интерполированіи вскорѣ будетъ рѣчь) было определено, что при 70% измѣненіи удѣльнаго вѣса, на каждый процентъ спирта при 0° = 0,002352, а при 15° = 0,002375, потому находимъ удѣльный вѣсъ спирта, заключающаго 70% безводнаго спирта.

	По определению смѣси XXIV.	По определению смѣси XXV.	Разность.
Удѣльный вѣсъ при 0°	0,884214	0,884186	+ 0,000028
» » » 15°	0,871987	0,871993	— 0,000006.

Разность для этого и для другихъ подобныхъ сличеній находится въ предѣлѣ погрѣшностей наблюденія.

XXVI. Для смѣшиванія взять спиртъ безводный, вѣсовой процентъ его = 64,903, приборъ D.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,896172	. . . . .	n° 255
» 10,16	»	» 0,887998	. . . . .	256
» 15,07	»	» 0,883966	. . . . .	257
» 20,00	»	» 0,879848	. . . . .	258
» 29,81	»	» 0,871638	. . . . .	259.

Приборъ E.

При 14°95, удѣльный вѣсъ 0,884069.

XXVII. Для смѣшенія взять спиртъ, тотъ же какъ и для XXIV смѣси. Содержаніе безводнаго спирта = 60,873 вѣсовыхъ процентовъ; приборъ D.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,905440	. . . . .	n° 260
» 15,08	»	» 0,893287	. . . . .	261.

XXVIII. Для смѣшенія взять безводный спиртъ. Содержаніе его = 59,732 вѣсовыхъ процента; приборъ E.

При 0°	удѣльный вѣсъ	0,908043	. . . . .	n° 262
» 9,73	»	» 0,900274	. . . . .	263
» 14,97	»	» 0,895999	. . . . .	264
» 20,11	»	» 0,891823	. . . . .	265
» 30,08	»	» 0,883597	. . . . .	266.

Приборъ D.

При 0°	удѣльный вѣсъ 0,908001	. . . . .	п° 267
» 15,20	» » 0,895800	. . . . .	268.

XXIX. Для смѣшенія взять тотъ же спиртъ, какъ и для смѣсей XXIV и XXVII. Содержаніе безводнаго спирта = 55,187 процентовъ по вѣсу.

При 0°	удѣльный вѣсъ 0,918078	. . . . .	п° 269
» 15,09	» « 0,906288	. . . . .	270.

XXX. Для смѣшенія взять безводный спиртъ въ количествѣ 54,638 вѣсовыхъ процентовъ.

При 0°	удѣльный вѣсъ 0,919288	. . . . .	п° 271
» 10,30	» » 0,911325	. . . . .	272
» 15,10	» » 0,907522	. . . . .	273
» 20,03	» » 0,903546	. . . . .	274
» 29,97	» » 0,895416	. . . . .	275.

Такимъ образомъ для всего пространства отъ 100 до 55<sup>0</sup>/<sub>10</sub> вѣса сдѣланы были опредѣленія по крайней мѣрѣ чрезъ 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>. Отъ 55 до 40<sup>0</sup>/<sub>10</sub> сдѣланы опредѣленія, описанныя въ четвертой главѣ. Оставалось сдѣлать опредѣленія въ пространствѣ отъ 40 до 0<sup>0</sup>/<sub>10</sub>. Здѣсь я сдѣлалъ только немногія опредѣленія и притомъ довольно снѣжно <sup>1)</sup>, потому для нихъ не ручаюсь въ той степени точности, какую имѣютъ другія опредѣленія. Я ограничился немногими опредѣленіями по той причинѣ, что данныя Гильпина въ этомъ пространствѣ должны имѣть меньшую погрѣшность, чѣмъ для спиртовъ низшаго удѣльнаго вѣса. Притомъ извѣстны еще наблюденія Дринкуотера для самыхъ слабыхъ спиртовъ, что и даетъ возможность знать удѣльные вѣса слабыхъ спиртовъ, съ точностію большею, чѣмъ для спиртовъ содержащихъ мало воды, гдѣ разности гораздо значительнѣе. Правда, что при сравненіи Ге-Люссака и Баумхауэра замѣтна значительная разность и для спиртовъ довольно слабыхъ, но, какъ было показано ранѣе, данныя Баумхауэра заслуживаютъ малаго вниманія по своей малой точности, а между данными Ге-Люссака и Гильпина для слабыхъ спиртовъ разности ничтожны. Такъ, напримѣръ, произведя всѣ поправки, получаемъ для удѣльнаго вѣса смѣси содержащей 8<sup>0</sup>/<sub>10</sub> безводнаго спирта.

При $\frac{15}{4}$ Ц.	Гильпинъ	0,98591	(принимая его нормальный спиртъ за 89,06 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> ).
»	»	Ге-Люссакъ	0,98595 (принимая его безводный спиртъ за 99,89 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> ).
»	»	Дринкуотеръ	0,98591 (его безводный спиртъ содержитъ только 0,047 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> воды).

Для 20,5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> по вѣсу получается:

при $\frac{15}{4}$ Ц.	по Гильпину	удѣльный вѣсъ 0,97018.
»	»	по Ге-Люссаку » » 0,97022.

Для 33<sup>0</sup>/<sub>10</sub> получаемъ:

По Гильпину	0,95208	при $\frac{15}{4}$ Ц.
По Ге-Люссаку	0,95212	» » ».

Если замѣтить, что данныя Ге-Люссака выражены 4-мя цифрами, то окажется тождество результатовъ въ разсматриваемомъ предѣлѣ.

Немногія сдѣланныя мною опредѣленія такъ близки къ гильпинновымъ, что я имѣлъ поводъ считать послѣднія очень близкими къ истинѣ.

<sup>1)</sup> Эти опредѣленія были сдѣланы въ послѣднихъ числахъ апрѣля и первыхъ числахъ мая предъ самымъ моимъ отъѣздомъ за границу (на лѣто 1863 года), гдѣ я и имѣлъ время перечислить всѣ мои опредѣленія и сдѣлалъ большую часть интерполированій.

Вотъ послѣднія мои данныя:

XXXI. Безводный спиртъ особо приготовленъ. Количество его = 36,082 вѣсовыхъ процентовъ; приборъ С.

При 14°,90 удѣльный вѣсъ 0,946580 . . . . . n° 276

XXXII. Тотъ же безводный спиртъ, количество его=35,011 вѣсовыхъ процентовъ; приборъ D.

При 0° удѣльный вѣсъ 0,957825 . . . . . n° 277

» 9,88 » » 0,951795 . . . . . 278

» 14,69 » » 0,948662 . . . . . 279

» 20,07 » » 0,945073 . . . . . 280

» 29,80 » » 0,938253 . . . . . 281

XXXIII. Тотъ же безводный спиртъ. Вѣсовой процентъ его 29,597.

При 14,93 удѣльный вѣсъ 0,957233 (приборъ С) . . . 282

» 16,27 » » 0,957023 (приборъ E) . . . 283.

XXXIV. Для смѣшенія взять тотъ спиртъ, который входилъ въ смѣшенія XXIV, XXVII и XXIX. Безводнаго спирта въ смѣси 24,973% по вѣсу.

При 15°,30 удѣльный вѣсъ 0,964342 (приборъ D). n° 284.

XXXV. Тотъ же спиртъ. Въ смѣси 10,035 процентовъ безводнаго спирта.

При 15°,08 удѣльный вѣсъ 0,983074 (приборъ С) . n° 285.

Для изслѣдованія причинъ, производящихъ сжатіе и расширеніе, замѣчаемое при образованіи однородныхъ (химическихъ) сложныхъ тѣлъ, необходимо прежде всего имѣть возможно полный запасъ точныхъ свѣдѣній объ сжатіи и расширеніи или измѣненіи удѣльнаго вѣса. Одна изъ цѣлей моей работы состояла въ томъ, чтобы дать этотъ запасъ для смѣси спирта съ водою, и притомъ найти эмпирическое выраженіе для зависимости удѣльнаго вѣса отъ состава смѣси. Мнѣ не удалось отыскать законъ измѣненія удѣльнаго вѣса съ переменною количествомъ спирта. Разнообразныя пробы, которыя были сдѣланы въ этомъ отношеніи, не привели къ желаемому результату. Они убѣдили меня также, что попытки Коппа, Томсена и другихъ къ рѣшенію этого вопроса, также неприменимы къ дѣйствительности. Въ другомъ мѣстѣ, когда запасъ свѣдѣній увеличится, я постараюсь изложить тѣ способы, которыми, мнѣ кажется, возможно рѣшить вопросъ. Тогда опишу и разнообразныя пробы, сдѣланныя въ этомъ отношеніи; теперь же остановлюсь на эмпирическихъ выводахъ моихъ изслѣдованій. Они во всякомъ случаѣ должны предшествовать теоретическимъ выводамъ въ предметъ еще столь мало разработаннымъ, какъ тотъ, о которомъ идетъ рѣчь<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Чтобы показать примѣръ попытокъ, сдѣланныхъ мною и особенно того, какъ я убѣждался въ невѣрности разнообразныхъ предположеній, привожу одинъ случай. На основаніи нѣкоторыхъ соображеній мнѣ казалось, одно время, что законъ зависимости удѣльныхъ вѣсовъ отъ процентнаго состава долженъ выражаться уравненіемъ:

$$S = d p^n + D (1 - p)^m,$$

гдѣ S удѣльный вѣсъ смѣси, содержащей въ 1 части по вѣсу p частей спирта и 1 - p части воды и гдѣ d есть удѣльный вѣсъ безводнаго спирта и D удѣльный вѣсъ воды. Дѣйствительно, при p = 0 (вода), S = D, при p = 1 (спиртъ) S = d — какъ и слѣдуетъ быть. Это выраженіе неприменимо, какъ показало испытаніе и что оказалось потомъ по слѣдующимъ соображеніямъ:

Первая производная S' = n d p<sup>n-1</sup> - m D (1 - p)<sup>m-1</sup>; при p = 0, S' = -m D,

при p = 1, S' = n d

Вторая производная S'' = n (n - 1) d p<sup>n-2</sup> + m (m - 1) D (1 - p)<sup>m-2</sup>; при p = 0, S'' = S' (1 - m)

при p = 1, S'' = (n - 1) n - d = S' (n - 1).

Первая и вторая производныя при p = 1 и при p = 0 мнѣ приблизительно извѣстны по опредѣленіямъ подобнымъ тому, которое описано на стр. 100. Первая производная при p = 0, приблизительно = - 0,190, при p = 1, она приблизительно = - 0,313 вторая производная при p = 0, приблизительно = + 0,466, при p = 1 она приблизительно = - 0,592. Опредѣляя m и n изъ первыхъ производныхъ, получаемъ m = -  $\frac{0,190}{0,999}$  = - 0,19 и n = -  $\frac{0,313}{0,794}$  = - 0,39; опредѣляя же по этимъ даннымъ вторыя производныя,

находимъ, что при p = 0, S'' = - 0,15, а при p = 1; S'' = - 0,435, что несогласно съ истиной, а потому и основная формула невѣрна

Чтобы отыскать эмпирическое выражение для изменений удельного веса с процентным составом, я делал также многія попытки, надѣясь найти довольно простое эмпирическое выражение этой зависимости. Оказалось послѣ первыхъ испытаній, что ни для удельныхъ вѣсовъ, ни для скатій недостаточно параболическое выражение даже 4 и 5-го порядковъ. Пробы для разложенія въ ряды логарифмовъ тоже были безуспѣшны. Идти до высокихъ порядковъ при вычисленіи способомъ наименьшихъ квадратовъ, я не рѣшался, зная по опыту, сколь продолжительны, сложны и сопряжены съ ошибками вычисления подобнаго рода. Чтобы сократить порядокъ интерполированія пробовалъ интерполировать первыя и вторыя разности, но безуспѣшно: даже вторыя производныя въ предѣлѣ точности наблюдений не выражались параболическимъ уравненіемъ четвертаго порядка. Попытки мои, конечно, не пришли бы къ концу, еслибы П. Л. Чебышевъ не указалъ мнѣ своего способа, въ удобствѣ и изяществѣ котораго я многократно могъ убѣдиться. Особенно важно въ немъ то, что можно идти до любого порядка, пробовать, достаточно ли даннаго порядка и при этомъ не только весьма легко избѣгать ошибокъ, но, что весьма полезно, можно замѣтить весьма скоро сдѣланную ошибку; потому что при ошибкѣ или вычисляемая сумма квадратовъ погрѣшностей выходитъ отрицательною, или же она неравна (или, точнѣе сказать, не близка) къ дѣйствительной суммѣ квадратовъ погрѣшностей вычисленія. Первые же попытки показали мнѣ, что для полнаго выраженія зависимости удельнаго вѣса отъ процента спирта, нужно параболическое уравненіе по крайней мѣрѣ 7-го порядка. Считаю пріятнымъ долгомъ заявить здѣсь о той готовности, съ какою помогали мнѣ своими совѣтами многіе и другіе математики а особенно мои друзья и товарищи К. Д Краевичъ и М. А. Красновскій. Многія вычисления, упоминаемыя въ моемъ трудѣ, были произведены при содѣйствіи студента технологическаго института Я. К. Гутковскаго. Описанію самаго интерполированія должно предпослать подготовку наблюдений, которая была вполне необходима.

Удельный вѣсъ спиртовъ есть функція не только процентнаго содержанія спирта, но и температуры <sup>1)</sup>.

$$S = \Phi (p, t).$$

Но интерполированіе по способу наименьшихъ квадратовъ при двухъ переменныхъ  $p$  (процентъ спирта) и  $t$  (температура) было бы весьма сложно. Его впрочемъ сразу возможно упростить, потому что видъ функціи долженъ быть при параболическомъ интерполированіи слѣдующій:

$$S = \Phi (p, t) = S_1 + (t - t_1) F(p, t) = a + b p + c p^2 + \dots + (t - t_1) F(p, t). \text{ XXXIII.}$$

потому что при  $t = t_1$ ,  $S$  есть функція только содержанія спирта. Потому-то съ самаго начала можно интерполировать для одной переменной, а именно для  $p$ , при какой-либо постоянной температурѣ  $t_1$ . Должно конечно взять или температуру  $0^\circ$ , или температуру  $15^\circ$ , потому что при этихъ температурахъ удельные вѣса заключаютъ наименьшую погрѣшность (стр. 88). Выборъ, наль на температуру  $15^\circ$ , потому что для нея имѣется болѣе всего наблюдений, да и въ практикѣ эта температура часто принимается за нормальную.

Вслѣдствіе этого первая подготовка данныхъ состояла въ томъ, чтобы, по опредѣленіямъ сдѣланнымъ близъ температуры  $15^\circ$ , найти удельный вѣсъ при  $15^\circ$ . Если удельный вѣсъ  $S$  данъ при температурѣ  $15 + t$  градусовъ, то

$$S_{15} = S + t \Delta (t);$$

гдѣ  $\Delta (t)$  означаетъ изменение удельнаго вѣса на  $1^\circ$  при температурѣ  $15 + \frac{t}{2}$ . Эта величина найдена была для каждой пзъ первыхъ 30 смѣсей и для XXXII-й смѣси по моимъ наблюдениямъ, а для смѣсей XXXI, XXXIII и всѣхъ остальныхъ, по даннымъ Гильпин а. Способъ нахождения здѣсь былъ совершенно такой же, какой описанъ на стр. 85 и 86.

Когда были такимъ образомъ найдены удельные вѣса для  $15^\circ$ , тогда я началъ испытанія разныхъ способовъ интерполированія по степенямъ процентнаго содержанія спирта. Это представило огромныя не-

<sup>1)</sup> Конечно, также и давленія.

удобства при некратности чиселъ, выражающихъ процентное содержаніе спирта и при большемъ числѣ данныхъ. Для возвышеній  $p$  въ степени (напр. для 5-го порядка нужно возвышать  $p$  въ 10-ю степень и суммировать) нельзя было пользоваться логарифмами, пришлось производить чрезвычайно долгія и сопряженныя съ ошибками вычитыванія. Чтобы устранить это неудобство и тѣмъ сократить и самое вычисленіе, я рѣшился взять удѣльные вѣса только чрезъ равныя промежутки, а именно чрезъ каждые 5‰. При составленіи смѣшеній я имѣлъ въ виду дѣлать опредѣленія около чрезъ каждые 5‰, а потому отъ 100 до 25‰ для 15° мнѣ были извѣстны удѣльные вѣса смѣсей близкихъ къ 25, 30, 35 и т. д. вѣсовымъ процентамъ. Если данъ удѣльный вѣсъ  $S$  при процентѣ  $p + r$ , а нужно было знать удѣльный вѣсъ при процентѣ  $p$ , то

$$S_p = S + r \Delta(p),$$

гдѣ  $\Delta(p)$  есть измѣненіе удѣльнаго вѣса на одинъ процентъ при  $p + \frac{r}{2}$  процентахъ спирта. Чтобы найти  $\Delta(p)$ , я поступалъ подобно тому, какъ для нахождения  $\Delta(t)$ . Привожу для ясности примѣръ.

Найдены для температуры 15° Ц. слѣдующіе удѣльные вѣса:

86022	при $p = 74,932$
87195	» » 70,016
87230	» » 66,870
88402	» » 64,903
89335	» » 60,873
89597	» » 59,732
90636	» » 55,187
90760	» » 54,638.

Такъ-какъ между ними есть очень близкіе и какъ при малой разности въ удѣльныхъ вѣсахъ невозможно точное опредѣленіе довольно значительнаго измѣненія удѣльнаго вѣса на одинъ процентъ, то для со- сѣднихъ данныхъ взято среднее и для удѣльнаго вѣса, и для процентнаго состава. Такимъ образомъ получены удѣльные вѣса при 15°:

86020	при $p = 74,932$
87213	» » 69,943
88402	» » 64,903
89466	» » 60,302
90698	» » 54,912.

Въ этихъ данныхъ, конечно, заключается бѣлая погрѣшность, чѣмъ въ числахъ данныхъ прямымъ опы- томъ, но эта малая разность въ степени точности не имѣетъ вліянія на вычисляемую поправку удѣльнаго вѣса, потому что и величина  $r$  и величина  $\Delta(p)$ , сравнительно, довольно малы, а вводимая въ удѣльные вѣса погрѣшность (въ 5-й десятичной) сравнительно съ  $\Delta(p)$  очень мала.

Изъ данныхъ только что приведенныхъ, вычисляемъ:

$$\frac{S_i - S_{i-1}}{p_i - p_{i-1}},$$

то есть дѣлимъ разность въ удѣльныхъ вѣсахъ на разность въ процентахъ, что и даетъ измѣненіе удѣльнаго вѣса на одинъ процентъ или величину  $\Delta(p)$ . Вычисляемую изъ каждыхъ двухъ ближайшихъ данныхъ величину  $\Delta(p)$  относимъ къ среднему проценту. Получается:

При $p = 72,438$	величина $\Delta(p)$ равна	239,1
» » 67,423	» »	235,9
» » 62,602	» »	231,3
» » 57,607	» »	228,6.

Эти-то величины и подвергнуты интерполированію по способу наименьшихъ квадратовъ. Для простоты вычисленій за  $u$ , приняты  $\Delta(p) = 228,6$ , а за  $x$  приняты  $p = 55$ , отчего и получились:

Величины $x_i$	Величины $u_i$
17,44	10,5
12,42	7,3
7,60	2,7
2,61.	0

Интерполированіе показало, что зависимость  $u$  отъ  $x$  достаточно точно выражаетъ уравненіе:

$$u = - 2,25 + 0,736 x.$$

Отсюда:

$$\Delta(p) = 226,35 + 0,736 (p - 55).$$

Отсюда находимъ, что  $\Delta(p)$  при  $60\%_0 = 230,1$ , при  $65\%_0 = 233,8$ , при  $70\%_0 = 237,5$ .

Этимъ путемъ наблюденія для некратныхъ процентовъ переведены къ 25, 30, 35..... 90, 95, 100%. Для низшихъ процентовъ взяты данныя отъ Гильпина и Дринкуотера о отчасти изъ моихъ опредѣленій.

Тогда было произведено интерполированіе, результатъ котораго не привожу здѣсь, потому что въ немъ заключается еще значительная погрѣшность. Это интерполированіе было впрочемъ полезно для меня не только въ томъ отношеніи, что надъ нимъ я убѣдился въ необходимости вести интерполированіе до 8 и 9 порядковъ, но особенно въ томъ отношеніи, что оно дало мнѣ болѣе точныя значенія для  $\Delta(p)$ . Когда они были получены—я вновь исправилъ всѣ наблюденія, прилагая къ  $S_{15}$  величины  $\Delta(p)$ . Переменная въ  $\Delta(p)$  при переменѣ способа ея нахождения, оказалась ничтожною во всѣхъ мѣстахъ, кромѣ пространства отъ 16 до 35%, потому что здѣсь  $\Delta(p)$  измѣняется весьма значительно (отъ 122 до 182). Послѣ этой-то поправки и получены числа, которыя привожу вслѣдъ за симъ.

Количество безводнаго спирта по вѣсу. $p$ .	Количество воды по вѣсу. $q$ .	Удѣльный вѣсъ при 15° Ц, отнесенный къ водѣ при наибольшей ея плотности.	
100	0	79367	Изъ многихъ моихъ опредѣленій.
95	5	80862	Среднее изъ 3-хъ моихъ данныхъ.
90	10	82246	» 4 »
85	15	83543	Изъ одного моего опредѣленія.
80	20	84792	Среднее изъ 2-хъ моихъ опредѣленій.
75	25	86006	Изъ одного моего опредѣленія.
70	30	87199	Среднее изъ 3-хъ моихъ опредѣленій.
65	35	88377	» 2 »
60	40	89536	» 3 »
55	45	90678	» 2 »
50	50	91796	» 3 »
45	55	92875	» 4 »
40	60	93900	» 3 »
35	65	94848	Изъ одного моего опредѣленія.
30	70	95702	Среднее изъ 2-хъ моихъ опредѣленій.
25	75	96445	Изъ одного моего опредѣленія.
20	80	97080	По даннымъ Гильпина.
15	85	97682	По опредѣленіямъ Гильпина.
10	90	98315	Среднее изъ опр. Гильпина, Дринкуот. и моего.
5	95	99041	По Дринкуотеру.
0.	100.	99918.	По Коппу.

При составленіи среднихъ чиселъ я держался правила, которое приведено на стр. 86, т.-е. брать данныя, принимая во вниманіе вѣсь наблюденія. Каждое число было исправлено порознь, помножено на вѣсь и тогда взято среднее.

На приведенную таблицу должно смотрѣть какъ на практическій результатъ опредѣленій. Здѣсь не введено ни одно число невзятое изъ чистаго опыта (оттого невзяты для низшихъ спиртовъ данныя Ге-Люссака). Если въ этихъ числахъ и заключаются малыя поправки, происшедшія вслѣдствіе того, что опыты производились при температурѣ отличной отъ 15° и вслѣдствіе того, что при смѣшеніи содержаніе спирта не было равно кратнымъ числамъ, даннымъ въ таблицѣ, то эти поправки столь малы и найдены столь точнымъ путемъ, что отъ этихъ поправокъ прямой результатъ опыта не вмѣнился въ своемъ достоинствѣ. Чтобы оставаться вѣрнымъ этому принципу, я взялъ для 40, 45 и 50% спирта удѣльные вѣса, прямо опредѣленные по даннымъ, а не тѣ, которые выводятся изъ формулы выражающей сжатіе отъ 40 до 54%. Такимъ образомъ въ числахъ приведенной таблицы заключаются такія же погрѣшности, какъ и въ прямыхъ данныхъ опыта. Принимая наибольшую погрѣшность данныхъ Гильпина (для низшихъ спиртовъ) равною 15, для данныхъ Дрикуотера равною 6 и опредѣляя по моимъ опытамъ наибольшую погрѣшность каждаго опредѣленія, я нашелъ (взявши среднюю величину), что наибольшая погрѣшность чиселъ приведенныхъ въ таблицѣ (исключая безводный спиртъ и воду) равна 4,3. Интерполированіе было ведено до тѣхъ, поръ пока средняя погрѣшность вычисленія <sup>1)</sup> не была меньше наибольшей средней погрѣшности опыта. При томъ соблюдалось и то, чтобы для каждаго значенія переменнй, вычисляемое значеніе удѣльнаго вѣса не отличалось отъ наблюденнаго болѣе чѣмъ на величину наибольшей погрѣшности наблюденія. Только при такого рода интерполированіи можно результатамъ интерполированія придавать большее довѣріе, чѣмъ числамъ прямого наблюденія. Этимъ только и могла достигаться цѣль интерполированія, которое произведено для вѣсхъ смѣсей спирта съ водою. Цѣль же была двоякая: найти эмпирическое выраженіе зависимости для измѣненія удѣльнаго вѣса съ измѣненіемъ процента спирта и устранить мелкія неправильности, разсѣяныя въ ряду данныхъ опыта.

Чтобы произвести интерполированіе для вѣсхъ значеній  $p$  отъ 0 до 100, я принялъ удѣльные вѣса воды и безводнаго спирта за несомнѣнные (какъ на стр. 99), для  $p$  принялъ значенія отъ 0 до 1, а не отъ 0 до 100 (чрезъ что получались весьма неудобныя для счета цифры), и наконецъ принялъ удѣльный вѣсъ воды за 100000. Прежде всего были отысканы значенія

$$\frac{S-99918}{p} + \frac{20551}{1-p} = F_0(S, p).$$

Когда величины, полученныя этимъ путемъ, были подвергнуты интерполированію, то оказалось неудобство двоякаго рода: во-первыхъ отъ быстрого перегиба кривой, а во-вторыхъ, отъ того, что погрѣшность въ  $F_0(S, p)$  весьма неодинакова, при разныхъ значеніяхъ  $p$ , если допустить одинаковую погрѣшность въ  $S$ . Такъ, если  $S$  измѣнить при 40% на 3, то  $F_0(S, p)$  измѣнится отъ этого на 33 (при значеніи  $= 5023$ ), а если  $S$  измѣнить на 3 при 50%, то отъ этого значеніе  $F_0(S, p)$  (а именно 8614) измѣнится только на 14. Эта неравномѣрность распредѣленія погрѣшности оказываетъ въ практикѣ вычисленія огромное затрудненіе. Чтобы избѣжать его, я пробовалъ разные методы и остановился на одной, которая дала наилучшіе результаты. Она состоитъ въ томъ, что значеніе  $S$ , а слѣдовательно и  $F_0(S, p)$  принято при  $p = 0,5$  (50%) за несомнѣнное. Это допущеніе, очень упростившее интерполированіе, можно было сдѣлать потому, что значеніе  $S$  при 50% опредѣлено по 3-мъ даннымъ весьма близкимъ между собою.  $S$  при  $p = 50\%$  равно 91796, слѣдовательно  $F_0(S, p) = 8614$ . Принявъ это число за несомнѣнное, я перенесъ начало координатъ по оси абсциссъ (гдѣ отложены проценты) въ точку, соответствующую этому несомнѣнному значенію, а имен-

<sup>1)</sup> Легко опредѣляется изъ суммы квадратовъ погрѣшностей, находимыхъ при употребленіи способа Чебышева, изъ вычисляемой для каждаго члена суммы квадратовъ погрѣшностей.

но все проценты изменены в  $p=0,5$ . Чтобы еще более облегчить весьма сложные вычисления, значения абсциссы увеличины в 20 раз, т.-е. принято, что

$$x = 20 (p - 0,5) = 20 p - 10.$$

Тогда получился ряд простейших чисел для данных  $x$ -овъ, а именно — 10, — 9, — 8 . . . . 0, 1, 2, . . . . 9, 10. Это перенесение начала координатъ, значительно упростило интерполирование, потому что по способу Чебышева, безъ котораго очень трудно было бы сделать этого интерполирования, все значения  $b_m$  (стр. 91), (0,1) (0,3) . . . . (1,2), (1,4) . . . . (2,3), (2,5) . . . . были равны 0, отчего все вычисления сократились, по крайней мѣрѣ, в два раза.

Принявъ значение  $F_0(p, S)$  при  $x = 0$  (то есть при  $p = 0,5$ ) за несомнѣнное, должно было отыскать значения

$$\frac{F_0(S, p) - 8614}{x} = F_1(S, p).$$

Кривая, выражающая эту функцию, не имѣетъ такого перегиба, какъ кривая выражающая  $F_0(S, p)$  и потому вычисляется болѣе удобно. При увеличении  $S$  на 3, значения  $F_1(S, p)$  изменялись такъ: при  $p = 0,1$  ( $x = -8$ ),  $F_1(S, p)$  изменяется на — 4,2 (при значеніи 449); при  $p = 0,30$  ( $x = -4$ ) изменяется на — 3,6, при  $p = 0,80$  ( $x = 6$ ) изменяется на + 3,4; при  $p = 0,9$  ( $x = 8$ ) на + 4,2. Следовательно, изменения въ  $F_1(S, p)$  почти одинаковы при разныхъ значеніяхъ  $p$  или  $x$ , что весьма облегчаетъ вычисление. Если среднюю погрѣшность въ удѣльномъ вѣсѣ назовемъ  $\Delta$ , то погрѣшность въ  $F_1(S, p)$ , говоря точно, равна

$$\frac{\Delta}{p(1-p)x}$$

Чтобы найти среднюю погрѣшность въ  $F_1(S, p)$  найдемъ значение.

$$\frac{n \Delta}{\sum p(1-p)x}$$

Оно равно (конечно не принимая во вниманіе знака + или —)

$$\frac{18 \Delta}{12,32} = \Delta \cdot 1,46.$$

Такъ-какъ наибольшая погрѣшность въ удѣльномъ вѣсѣ = 4,3, то наибольшая (средняя) погрѣшность въ  $F_1(S, p)$  равна 6,28. Интерполирование было ведено до тѣхъ поръ, пока средняя погрѣшность вычисления не была менѣ этой величины.

Мнѣ остается упомянуть еще объ одномъ обстоятельстве. Значенія  $F_0(S, p)$  и  $F_1(S, p)$  при  $p = 0$  и при  $p = 1$  не могутъ быть прямо получены изъ данныхъ, такъ напримѣръ для  $p = 0$ :

$$F_0(S, 0) = \frac{\frac{99918 - 99918}{0} + 20551}{1}.$$

Значеніе прямо неопредѣляемое. Не вводитъ же величинъ  $F_0(S, p)$  и  $F_1(S, p)$  для крайнихъ точекъ кривой — значитъ рисковать имѣть большія отступленія отъ опыта для значеній  $p$ , близкихъ къ 0 и 1. По этой причинѣ частными интерполированиями значеній  $F_0(S, p)$  около значеній  $p = 0$  и  $p = 1$  были найдены значения  $F_0(S, p)$  и для этихъ точекъ. Для нахождения  $F_0(S, p)$  при  $p = 0$  взяты были данныя Дринкуотера. Вотъ они:

Въсовой процентъ безводнаго спирта.	Удѣльный вѣсъ при 60° Ф.	Удѣльный вѣсъ при 15° Ц. съ поправ- ками, или S.	Значеніе $F_0(S, p)$ .
1	99813	99731	1870
2	99629	99548	2093
3	99454	99374	2493
4	99283	99203	2788
5	99121	99041	3169
6	98963	98884	3530
7	98813	98734	3911
8	98668	98591	4308
9	98527	98451	4671
10	98389	98315	5023.

Интерполирование по способу наименьшихъ квадратовъ приемомъ Чебышева, дало выраженіе:

$$F_0(S, p) = 1510 + 309,6 p + 4,49 p^2.$$

Изъ этого видно, что при  $p = 0$ ,

$$F_0(S, p) = 1510, \text{ а потому } F_1(S, p) = 710,4.$$

На стр. 100 приведено интерполирование значеній  $F_0(S, p)$  для промежутка отъ 85 до 100% съ тѣмъ только различіемъ, что переменною тамъ взято не  $p$ , а  $x = q$ , притомъ  $x$  выражено не долями единицы а процентами а потому изъ XXX-й формулы находимъ для пространства отъ  $p = 1$  до  $p = 0,85$  или отъ  $q = 0$  до  $q = 0,15$ :

$$F_0(S, p) = 10727,5 - 188,729 q + 2,969 q^2.$$

Откуда находимъ, что при  $q = 0$  или при  $p = 1$ ,

$$F_0(S, p) = 10727 \text{ и } F_1(S, p) = 211,3.$$

Такимъ образомъ опредѣлились съ положительностію концы кривой. Теперь приведемъ таблицу значеній  $F_0(S, p)$  и  $F_1(S, p)$ . Рядомъ съ данными значеніями для  $F_1(S, p)$  поставлены и тѣ значенія ея, которыя вычисляются изъ найденной по интерполированію зависимости. Последний столбецъ занимаютъ удѣльные вѣса, вычисленные по интерполированію, и разность между данными удѣльными вѣсами (стр. 108) и вычисленными. Для вычисленія удѣльныхъ вѣсовъ по значеніямъ  $F_1(S, p)$  была употреблена формула которая вытекаетъ изъ зависимости между  $S$  и  $F_1(S, p)$ , а именно:

$$S = 99918 - 20551 p + p(1 - p) 8614 + p(1 - p)(20 p - 10) F_1(S, p).$$

Процентное содержание спирта по вѣсу.	Значение р.	Значения $F_0(S, p)$ или $S - 99918 + 20551 \frac{p}{1-p}$	Значения х или 20 p - 10.	Значения $F_1(S, p)$ или $\frac{F_0 - 8614}{x}$			Вычисленные по формуль XXXV. Уд. вѣса или значения $S_{15}$ .	Разность $S - S_{15}$ .
				Данные значения, или $x$ для интерполирования.	Вычисленные по формуль XXXIV.	Разности.		
0	0,	1510	- 10	+ 710,4	+ 708,38	+ 2,0	99918	0
5	0,05	3169	- 9	+ 605,0	+ 609,70	- 4,7	99039	+ 2
10	0,1	5023	- 8	+ 448,87	+ 452,21	- 3,3	98313	+ 2
15	0,15	6640	- 7	+ 282,0	+ 274,25	+ 7,7	97689	- 7
20	0,2	7951	- 6	+ 110,5	+ 102,85	+ 7,6	97087	- 7
25	0,25	8879	- 5	- 53,0	- 44,77	- 8,2	96437	+ 8
30	0,3	9282	- 4	- 167,0	- 159,53	- 7,5	95696	+ 6
35	0,35	9331	- 3	- 239,0	- 238,74	- 0,3	94848	0
40	0,4	9177	- 2	- 281,5	- 284,43	+ 2,9	93902	- 2
45	0,45	8909	- 1	- 295,0	- 301,59	+ 6,6	92877	- 2
50	0,5	8614	0		- 296,66		91796	0
55	0,55	8336	1	- 278,0	- 176,19	- 1,8	90679	- 1
60	0,6	8119	2	- 247,5	- 245,69	- 1,8	89537	- 1
65	0,65	7987	3	- 209,0	- 208,95	- 0,0	88377	0
70	0,7	7937	4	- 169,25	- 267,60	- 1,7	87201	- 2
75	0,75	8007	5	- 121,4	- 121,24	- 0,2	86006	0
80	0,8	8218	6	- 66,0	- 68,07	+ 2,1	84790	+ 2
85	0,85	8575	7	- 5,6	- 6,13	+ 0,5	83543	0
90	0,9	9154	8	+ 67,5	+ 64,83	+ 2,7	82244	+ 2
95	0,95	9841	9	+ 136,3	+ 140,70	- 4,4	80864	- 2
100	1,0	10727	10	+ 211,3	+ 209,54	+ 1,8	79367	0

Для интерполирования, которое должно было продолжиться до 7-го порядка, чтобы погрѣшность вычисления не была болѣе погрѣшности опыта, для этого интерполирования служили слѣдующія вспомогательныя величины, обозначенныя такъ какъ предлагаетъ во своемъ мемуарѣ П. Л. Чебышевъ.

(0,0) = 20

(0,2) = 770

(0,4) = 50666

(0,6) = 3956810

(0,8) = 335462666

(0,10) = 29828683850

(0,12) = 2734857072266

(0,14) = 256075605906890:

(1,1) = (0,2)

(1,3) = (0,4)

(1,5) = (0,6)

(1,7) = (0,8)

(1,9) = (0,10)

(1,11) = (0,12)

(1,13) = (0,14)

(2,2) = 21021.

(2,4) = 2006169.

(2,6) = 183125481.

(2,8) = 16943371209.

(2,10) = 1586452744041.

(2,12) = 150783608624649.

$a_1 = 20$	$(0,2 m - 1) = 0$	$(3,3) = 622987,2$
$a_2 = 38,5$	$(1,2 m) = 0$	$(3,5) = 75104568,0$
$a_3 = 27,3$	$(2,2 m - 1) = 0$	$(3,7) = 7755240427,2$
$a_4 = 29,63642$	$(3,2 m) = 0$	$(3,9) = 772129674936,0$
$a_5 = 25,11914$	и т. д.	$(3,11) = 76122010551787,2$
$a_6 = 28,21249$	$b_m = 0.$	
$a_7 = 23,53971.$		$(4,4) = 15648900,925$

$\Sigma u_i = + 439,625$	$(4,6) = 2328056759,582$
$\Sigma u_i x_i = - 15508,5$	$(4,8) = 270877902170,17$
$\Sigma u_i x_i^2 = + 183947,9$	$(4,10) = 29105230719235,6$
$\Sigma u_i x_i^3 = - 1180412,1$	$(5,5) = 441494601,350$
$\Sigma u_i x_i^4 = + 16676644,7$	$(5,7) = 76072932145,67$
$\Sigma u_i x_i^5 = - 96496978,5$	$(5,9) = 9709997316363,75.$
$\Sigma u_i x_i^6 = + 1481152895,9$	$(6,6) = 10392654096,53$
$\Sigma u_i x_i^7 = - 8324149220.$	$(6,8) = 2067857210166,9.$
	$(7,7) = 277122585539,4.$

$K_0 = + 21,98125$	$\Psi_0(x) = 1$
$K_1 = - 20,141$	$\Psi_1(x) = x$
$K_2 = + 7,9455$	$\Psi_2(x) = x^2 - 38,5$
$K_3 = - 0,256744$	$\Psi_3(x) = x^3 - 65,8 x$
$K_4 = - 0,02409$	$\Psi_4(x) = x^4 - 95,4364 x^2 + 1141,00$
$K_5 = + 0,005616$	$\Psi_5(x) = x^5 - 120,5556 x^3 + 2793,84 x$
$K_6 = - 0,0004582$	$\Psi_6(x) = x^6 - 148,768 x^4 + 5486,34 x^2 - 32190$
$K_7 = - 0,00001338.$	$\Psi_7(x) = x^7 - 172,308 x^5 + 8324,18 x^3 - 97957 x.$

$K_0 \Psi_0(x) = + 21,98$	$x = 20p - 10.$
$K_1 \Psi_1(x) = - 20,141 x$	
$K_2 \Psi_2(x) = - 305,90 + 7,9455 x^2$	
$K_3 \Psi_3(x) = + 16,894 x - 0,25674 x^3$	
$K_4 \Psi_4(x) = - 27,49 + 2,2990 x^2 - 0,024090 x^4$	
$K_5 \Psi_5(x) = + 15,676 x - 0,67704 x^3 + 0,0056160 x^5$	
$K_6 \Psi_6(x) = + 14,75 - 2,5138 x^2 + 0,068165 x^4 - 0,00045820 x^6$	
$K_7 \Psi_7(x) = + 1,311 x - 0,11138 x^3 + 0,0023055 x^5 - 0,000013380 x^7.$	

Отсюда выводимъ, что и или

$$F_1(S,p) = - 296,66 + 13,740 x + 7,7307 x^2 - 1,04516 x^3 + 0,044075 x^4 + 0,0079215 x^5 - \\ - 0,00045820 x^6 - 0,000013380 x^7 \dots \dots \text{XXXIV.}$$

Для отысканія погрѣшности вычисления, сопряженной съ употребленіемъ разныхъ порядковъ, находимъ:

$(0,0) K_0^2 = 9663,49$	$\Sigma \pi_i^2 = 1715776,19$
$(1,1) K_1^2 = 312358,11$	$\Sigma d_0^2 = 1706112,70$
$(2,2) K_2^2 = 1327077,12$	$\Sigma d_1^2 = 1393754,59$
$(3,3) K_3^2 = 41065,79$	$\Sigma d_2^2 = 66677,47$
$(4,4) K_4^2 = 9081,53$	$\Sigma d_3^2 = 25611,71$
$(5,5) K_5^2 = 13899,71$	$\Sigma d_4^2 = 16530,18$
$(6,6) K_6^2 = 2202,00$	$\Sigma d_5^2 = 2630,48$
$(7,7) K_7^2 = 39,51.$	$\Sigma d_6^2 = 428,48$
	$\Sigma d_7^2 = 381,98.$

Отсюда выводимъ, что средняя погрѣшность, сопряженная съ ограниченіемъ интерполированія членомъ  $K_7 \Psi_7(x)$  есть слѣдующая:

$$E_7 = \sqrt{\frac{381,98}{20}} = 4,37.$$

Откуда находимъ (стр. 110), что средняя погрѣшность удѣльнаго вѣса:

$$\Delta = \frac{4,37}{1,46} = 3.$$

Въ дѣйствительности средняя разность вычисленныхъ и наблюденныхъ удѣльныхъ вѣсовъ (взявши конечно только тѣ значенія, для которыхъ  $S$  не принято за несомнѣнную величину) = 2,6. Такъ какъ нигдѣ вычисленное значеніе  $S_1$  не разнится отъ наблюденнаго, болѣе чѣмъ на величину наибольшей погрѣшности, то формула XXXIV даетъ значенія весьма вѣроятныя, которыя можно принять съ болѣею увѣренностію, чѣмъ числа взятая изъ прямыхъ опытовъ. Сличеніе вычисленныхъ и наблюденныхъ удѣльныхъ вѣсовъ показываетъ, что наибольшее согласіе существуетъ именно для тѣхъ опредѣленій, которыя сдѣланы съ болѣею точностію, а именно для опредѣленій отъ 0 до 10° (опредѣленія Дринкуотера) и отъ 35 до 100° (мои лучшія опредѣленія). Вычисленныя по этой формулѣ значенія приведены на стр. 112.

Изъ формулы XXXIV выводимъ:

$$F_0(S,p) = 1530,2 + 24844,8 p + 195911,2 p^2 - 1202079,2 p^3 + 2448694,4 p^4 - 2061296 p^5 + 162016 p^6 + 783616 p^7 - 342528 p^8.$$

А отсюда выводимъ, что:

$$S_{15} = 99918 - 19020,8 p + 23314,6 p^2 + 171066,4 p^3 - 1397990,4 p^4 + 3650773,6 p^5 - 4509990,4 p^6 + 2223312 p^7 + 621600 p^8 - 1126144 p^9 + 342528 p^{10} \dots \text{XXXV.}$$

Здѣсь  $p$  выражено въ доляхъ единицы, а удѣльный вѣсъ воды при наибольшей ея плотности принять равнымъ 100000.  $S_{15}$  выражаетъ удѣльный вѣсъ (исправленный на взвѣшиваніе въ воздухъ и т. п.) при 15°, принимая воды при 4° за 100000.

Совершенно также (стр. 106, 107), какъ для температуры 15°, поступалъ я для опредѣленія уд. вѣсовъ при другихъ температурахъ. Привожу таблицу, составляющую результатъ этихъ вычисленій. На числа этой таблицы должно также смотрѣть (стр. 109) какъ на прямые данныя опыта. Для процентовъ ниже 35, удѣльные вѣса взяты отъ Гильпина. Для воды взяты числа Коппа.

Вѣсовое со- держ. безв. спирта въ проц	Удѣльный вѣсъ, выведенный по даннымъ опыта, принимая удѣльный вѣсъ воды при наибольшей ея плотности за 100000:			
	При 0°	При 10°	При 20°	При 30° Ц.
0	99988	99975	99831	99579
5	99135	99113	98945	98680
10	98493	98409	98195	97892
15	97995	97816	97527	97142
20	97566	97263	96877	96413
25	95115	96672	96185	95628
30	96540	95998	95403	94751
35	95784	95174	94514	93813
40	94939	94255	93511	92787
45	93977	93254	92493	91710
50	92940	92182	91400	90577
55	91848	91074	90275	89456
60	90742	89944	89129	88304
65	89595	88790	87961	87125
70	88420	87613	86781	85925
75	87245	86427	85580	84719
80	86035	82515	84366	83483
85	84789	83967	83115	82232
90	83482	82665	81801	80918
95	82119	81291	80433	79553
100.	80625.	79788.	78945.	78096.

Интерполирование этихъ чиселъ представило болѣе затрудненій, чѣмъ мнѣ казалось съ перваго раза. Перепробовавъ разные методы, я остановился на слѣдующей оказавшейся наилучшею, хотя еще не вполне удовлетворительною. Очевидно, что возможно (сообразно съ XXXIII) положить:

$$S_t = S_{15} + (15 - t) F(p, t);$$

потому что эта формула означаетъ только, что при  $t = 15, S_t = S_{15}$ , что несомнѣнно. Что касается до  $F(p, t)$  то она оказывается зависимою и отъ  $t$ , и отъ  $p$ . При  $p = 1$  и при  $p = 0$ , значенія ея принимаю за несомнѣнныя—это суть функціи отъ температуры, называю ихъ  $F_1(t)$  (для безводнаго спирта,  $p = 1$ ) и  $F_0(t)$  (для воды,  $p = 0$ ). Очевидно, поэтому, что:

$$S_t = S_{15} + (15 - t) [F_0(t) + p [F_1(t) - F_0(t) + (1 - p)\psi(p, t)]] \dots \dots \dots \text{XXXVI.}$$

Значенія  $F_0(t)$  и  $F_1(t)$  легко найдти изъ данныхъ удѣльныхъ вѣсовъ воды и безводнаго спирта, а именно:

при $t = 0,$	$F_0(t) = 4,67;$	$F_1(t) = 83,87$
» » 10,	» 11,4;	» 84,2
» » 20,	» 17,4;	» 84,4
» » 30,	» 22,61;	» 84,73;

или вообще (въ предѣлахъ отъ 0 до 30°):

$$F_0(t) = 4,67 + 0,7105t - 0,00376t^2 \dots \dots \dots \text{XXXVII.}$$

$$F_1(t) = 83,87 + 0,0338t - 0,00022t^2.$$

Слѣдовательно:

$$F_1(t) - F_0(t) = 79,20 - 0,6767t + 0,00354t^2 \dots \dots \dots \text{XXXVIII.}$$

Такимъ образомъ въ формулѣ XXXVI извѣстны  $S_{15}$  (какъ функція  $p$ , значение которой приведено на страницѣ 114),  $F_0(t)$  и  $F_1(t)$ , а потому для данныхъ  $t$  и  $p$  приводимъ значения  $\psi(p, t)$ , вычисленные по формулѣ:

$$\psi(p, t) = \frac{\frac{S_t - S_{15}}{15 - t} - F_0(t)}{p} - \frac{F_1(t) + F_0(t)}{1 - p}.$$

Въ этой формулѣ, равно какъ и во всемъ послѣдующемъ вычисленіи,  $p$  выражено въ доляхъ единицы, а не въ процентахъ.

p.	Значенія $\psi(p, t)$ при температурахъ, данныя изъ опытовъ.				Значенія $\theta_{15}(p)$ вычисленные по даннымъ опыта. 5	Вычисленные по формулѣ XLI значенія $\theta_{15}(p)$ 6	Среднее опытное значеніе $\theta_t(p)$ 7	Вычисленное по формулѣ XII значеніе $\theta_t(p)$ . 8
	0° 1	10° 2	20° 3	30° 4				
0,05	— 46,95	— 5,05	— 41,16	— 37,56	— 40,3	— 48,15	+ 0,06	— 0,38
0,1	— 6,56	+ 5,78	— 5,67	— 8,31	— 6,7	— 1,82	— 0,12	— 0,07
0,15	+ 30,20	+ 24,15	+ 38,71	+ 35,67	+ 32,8	+ 37,86	— 0,42	+ 0,21
0,2	+ 71,38	+ 57,75	+ 69,88	+ 61,90	+ 66,4	+ 70,02	+ 0,05	+ 0,44
0,25	+110,56	92,80	86,53	84,27	96,6	94,36	0,98	0,62
0,3	+132,57	129,33	100,39	103,64	117,8	111,10	1,31	0,76
0,35	131,91	124,48	113,91	108,40	120,1	120,87	0,76	0,86
0,4	135,50	126,17	140,67	111,78	124,6	124,60	0,67	0,92
0,45	133,42	126,22	118,00	110,11	121,8	123,49	0,71	0,93
0,5	128,00	117,60	113,00	110,48	118,9	118 9	»	0,89
0,55	120,56	112,98	105,42	99,58	110,0	112,23	0,62	0,82
0,6	117,25	109,68	99,75	93,10	105,1	104,88	0,82	0,70
0,65	110,11	104,97	97,51	90,14	100,2	98,15	0,74	0,53
0,7	101,03	96,37	92,53	90,17	95,5	93,15	0,25	0,32
0,75	98,84	97,08	93,20	88,68	93,9	90,71	0,46	0,07
0,8	93,55	96,00	85,75	92,85	93,0	91,30	+ 0,14	— 0,22
0,85	86,93	90,27	87,60	94,27	90,4	94,95	— 0,39	— 0,57
0,9	73,10	80,90	120,10	110,20	92,5	101,15	— 1,70	— 0,95
0,95.	79,20	101,80	106,40	122,40	101,1	118,78	— 1,71	— 1,38.

Сличая значенія  $\psi(p, t)$  по горизонтальнымъ и вертикальнымъ строкамъ, замѣчаемъ, что и эта функція зависитъ отъ  $p$  и отъ  $t$ , но въ предѣлѣ погрѣшности опыта, можно допустить, какъ показала проба, что:

$$\psi(p, t) = \theta_{15}(p) + (15 - t) \theta_t(p) \dots \dots \dots \text{XXXIX;}$$

а потому, при  $t = 15$ ,

$$\psi(p, t) = \theta_{15}(p).$$

Чтобы найти среднее значение  $\theta_{15}(p)$ , я поступил так: сложил данные из опыта значения  $\psi(p, t)$  и разделил на 4, что и будет справедливо, если уравнение XXIX справедливо; потому что  $15^\circ$  лежит как раз в средине между данными значениями  $\psi(p, t)$ . Но так как значения  $\psi(p, t)$  заключают в себя неодинаковую погрешность, то этот способ должно было немного изменить, соображаясь с *вѣсомъ* разных значений  $\psi(p, t)$ . Предположим, что в данных  $S_i$  заключается погрешность  $\Delta$ , тогда в значениях  $\psi(p, t)$  будет заключаться погрешность

$$\frac{\Delta}{(15-t)p(1-p)}.$$

Слѣдовательно, значения  $\psi(p, t)$  для  $0^\circ$  и  $30^\circ$  будут заключать в три раза меньшую погрешность, чѣм значения для  $10^\circ$  и  $20^\circ$ , а потому *вѣсъ чиселъ* данных в столбцах 1 и 4-мъ в девять разъ болѣе, чѣм в столбцах 2 и 3-мъ. По этому соображенію, для нахождения опытного значения  $\theta_{15}(p)$ , я бралъ среднее слѣдующимъ образомъ: 9 разъ взятые значения 1-го столбца, сложены со значениями 2-го и 3-го столбцовъ и съ 9-ти кратнымъ значениемъ 4-го столбца. Полученная сумма была разделена на 20, что и дало значения  $\theta_{15}(p)$ . Значения, полученные такимъ образомъ для  $\theta_{15}(p)$  приведены в таблицѣ в 5-мъ столбцѣ. Они интерполированы относительно  $p$  по способу наименьшихъ квадратовъ приемомъ Чебышева, принявъ величину для  $p = 0,5$  за несомнѣнную <sup>1)</sup>, что и дало значения:

$$\theta_{15}(p) = 118,9 - 5,87x - 1,037x^2 + 0,2381x^3 - 0,00070x^4 - 0,000716x^5 \dots \text{XL},$$

гдѣ  $x = 20p - 10$ , какъ в прошломъ интерполированіи. Между формой кривой  $\theta_{15}(p)$  и  $F_0(S, p)$  (стр. 112) замѣчается большое сходство, что вѣроятно зависитъ отъ сущности явленія. Изъ XL находимъ, подставляя вмѣсто  $x$  его значение:

$$\theta_{15}(p) = -99,6 + 1066,3p - 577,3p^2 - 3596,6p^3 + 5613,8p^4 - 2290,6p^5 \dots \text{XLI}.$$

Этой формулѣ соответствуют значения  $\theta_{15}(p)$ , приведенныя в таблицѣ в 6-мъ столбцѣ.

Когда они стали извѣстны, то очевидно (по формулѣ XXXIX) что

$$\theta_t(p) = \frac{\psi(p, t) - \theta_{15}(p)}{15-t}.$$

Вычисляю изъ данныхъ таблицы эти величины и привожу средніе изъ нихъ в предшлѣднемъ столбцѣ предшествующей таблицы. Среднія величины найдены сообразно съ вѣсомъ данныхъ, подобно тому, какъ

<sup>1)</sup> Причины, заставившія меня принять значение  $\theta_{15}(p)$ , при  $p = 0,5$  за несомнѣнное, тѣ же что и для интерполированія описаннаго на стр. 109. Сходство функций особе вно побудило къ тому. Всѣ приемы были употреблены тѣ же, какъ для интерполированія  $F_0(S, p)$ . Чтобы пользоваться значениями  $(0,2)$   $(0,4)$  . . .  $(2,2)$ ,  $(0,4)$  . . . , которыя были приведены на стр. 112, я перенесъ начало координатъ в 0,5, принявъ  $x = 20p - 10$ , отыскать значения  $\theta_{15}(p)$  при  $p = 0$  и при  $p = 1$  (а именно, при  $p = 0$ ,  $= -100$ , при  $p = 1$   $= +120$ ) и интерполируя нашелъ, что

$$u = -117,38 - 20,740x + 4,7612x^2 - 0,01406x^3 - 0,014316x^4.$$

Такъ-какъ

$$u = \frac{\theta_{15}(p) - 118,9}{p - 0,5}.$$

$$\text{то } \theta_{15}(p) = 118,9 - 1,037x^2 - 0,00070x^4 + x(-5,87 + 0,2381x^2 - 0,000716x^4).$$

По этой-то формулѣ (равнозначней съ формулою XL) и отысканы значения  $\theta_{15}(p)$ , приведенныя в таблицѣ в 6-й графѣ. Для описываемаго интерполированія значения вспомогательныхъ чиселъ, кромѣ приведенныхъ на стр. 112 и 113, суть:

$\sum u_i$	$= +593,$	$K_0$	$= +29,65$
$\sum u_i x_i$	$= -16682$	$K_1$	$= -21,665$
$\sum u_i x_i^2$	$= +94194$	$K_2$	$= +3,3949$
$\sum u_i x_i^3$	$= -1106438$	$K_3$	$= -0,01406$
$\sum u_i x_i^4$	$= +8088954.$	$K_4$	$= -0,014316.$

найлены числа 5-го столбца. Эти значения интерполированы по  $p$  (подобно двумъ предшествующимъ интерполированиямъ) и дали выражение:

$$\theta_1(p) = -0,74 + 7,67 p - 8,77 p^2. \quad \dots \quad \text{XLII.}$$

По этой формулѣ вычислены для данныхъ  $p$  значения  $\theta_1(p)$ , приведенныя въ 8-мъ столбцѣ предшествующей таблицы. Несомнѣнно, что это послѣднее вычисленіе проведено недостаточно далеко.

Чтобы видѣть, на сколько удовлетворяетъ приведенный способъ интерполированія даннымъ опыта, вычисляю по формуламъ XXXVI и XXXIX удѣльные вѣса, подставивъ найденныя значенія функций.

Процентъ безв. спирта по вѣсу.	Вычисленные удѣльные вѣса.			
	При 0°.	При 10°.	При 20°.	При 30°.
0	99988	99975	99831	99579
10	98498	98405	98193	97882
20	97579	97275	96879	96409
30	96508	95983	95396	94763
40	94944	94259	93536	92790
50	92956	92189	91398	90595
60	90735	89942	89127	88299
70	88410	87611	86782	85931
80	86021	85210	84361	83479
90	83500	82672	81807	80911
100	80625	79788	78945	78096.

Средняя погрѣшность равна 8,4, но для 30% (при 0°), для 40% (при 20°) и для 90% (при 0°) замѣтна значительная разность, показывающая недостаточность формулъ, употребленныхъ нами. Когда буду имѣть время, постараюсь отыскать выраженіе на столько же удовлетворяющее факту, какъ и XXXV.

И такъ формула, соответствующая XXXVI, и съ нѣкоторою точностію выражающая измененіе удѣльнаго вѣса разныхъ смѣсей спирта и воды, въ зависимости отъ содержанія безводнаго спирта ( $p$  въ доляхъ единицы) и отъ температуры ( $t^\circ \text{ Ц.}$ ) есть (по формуламъ отъ XXXV до XLII) слѣдующая:

$$S_t = 99918 - 19020,8 p + 23314,6 p^2 + 171066,4 p^3 - 1397990,4 p^4 + 3650773,6 p^5 - \\ - 4509990,4 p^6 + 2223312 p^7 + 621600 p^8 - 1126144 p^9 + 342528 p^{10} + \\ + (15 - t) \left[ 4,67 + 0,7105 t - 0,00376 t^2 + p \left[ 79,20 - 0,6767 t + 0,00354 t^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + (1 - p) \left\{ - 99,6 + 1066,3 p - 577,3 p^2 - 3596,6 p^3 + 5613,8 p^4 - 2290,6 p^5 + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + (15 - t) \left( - 0,74 + 7,67 p - 8,77 p^2 \right) \right\} \right] \right].$$

Здѣсь  $S_t$  есть удѣльный вѣсъ при температурѣ  $t^\circ \text{ Ц.}$ , принимая воду при наибольшей ея плотности за 100000.

Эта формула все-таки есть одна изъ простѣйшихъ параболнческихкихъ формулъ, выражающихъ значеніе  $S_p$  съ точностію доступною опытамъ.

Должно думать, что успехи молекулярной механики дадут возможность выразить эту зависимость несравненно проще.

Выводы, какие можно было сделать из этой формулы, а также и нахождение более точной и простой формулы, оставляю до другого раза, когда справедливость некоторых замеченных мною особенностей подтвердится над другими растворами, к изучению которых и полагаю вскоре приступить.

---

## П О Л О Ж Е Н І Я.

Для развитія механической теоріи химических явленій необходимо прежде всего изучитъ неопредѣленные химическія соединенія, вліяніе массъ и явленія сопровождающія химическія реакціи.

Можно отличить только механическое смѣшеніе отъ молекулярнаго, а подраздѣлять послѣднее на химическое и физическое не основательно.

Образованіе опредѣленныхъ химическихъ соединеній есть частный видъ молекулярнаго смѣшенія.

Неопредѣленные химическія соединенія, напримѣръ растворы, нельзя рѣзко отдѣлать отъ опредѣленныхъ, или такъ называемыхъ, истинныхъ химическихъ соединеній.

Кремнеземистыя соединенія не суть соли, а относятся къ окисламъ точно также, какъ сплавы къ металламъ.

Химія не дастъ поводовъ придавать реальное значеніе атомическому способу изслѣдованія молекулярныхъ явленій.

Понятіе о предѣлѣ химическихъ соединеній или современное понятіе объ атомности элементовъ, можетъ быть разсматриваемо какъ развитіе типическаго воззрѣнія Жерара.

Различный характеръ водорода въ соединеніяхъ, зависить прежде всего отъ тѣхъ элементовъ, съ которыми онъ связанъ.

Понятіе о водяномъ остаткѣ НО (водородъ 1, кислородъ 16) на столько же реально, на сколько и понятіе объ метилѣ СН<sup>3</sup> (углеродъ 12), хлорѣ и т. п.

Присоединеніе кислорода имѣетъ двоякій характеръ.

До сихъ поръ для органическихъ соединеній хорошо извѣстенъ только одинъ видъ присоединенія и выдѣленія углекислаго газа, а ихъ можетъ быть по крайней мѣрѣ два.

---

Назученіе  
о соединеніи спирта съ водою  
Менделѣевъ

1868.