

Менделеев Дмитрий Иванович

О соединении спирта с водой

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 82-3
ББК 84-4
Д53

Д53 **Дмитрий Иванович М.**
О соединении спирта с водой / Менделеев Дмитрий Иванович – М.: Книга по Требованию, 2024. – 119 с.

ISBN 978-5-519-96202-5

ISBN 978-5-519-96202-5

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2024
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

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) величинъ 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° .

d — удѣльный вѣсъ другой жидкости, при t° .

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

P — частей по вѣсу первой жидкости и

p — частей по вѣсу второй жидкости ⁽¹⁾.

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 первого рода C , а второго K ; изъ выше опредѣленнаго сжатія слѣдуетъ:

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

откуда

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

Точно также

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

откуда:

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

⁽¹⁾ Предполагая, конечно, что P и p суть абсолютные вѣса, а не вѣсы въ воздухѣ и замечая, что D , d и S суть удѣльные вѣсы при t° , относенные къ водѣ при наибольшей плотности или при одной какой либо температурѣ.

Обыкновенно весовое отношение составных частей выражается процентами (т. е. $P = 100 - p$) одной из составных частей, а потому выражения для C и K при этом будут следующие:

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

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

Для нашей цели, то есть для отыскания отношений, при котором происходит наибольшее сжатие, совершенно одинаково разсматривать ли C или K , потому что в том и другом случае наибольшему сжатию соответствует одно и то же значение переменной (p), что видно и из формул I и II. Действительно, приняв p за переменную, и считая S как функцию p , получим:

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

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

Пологая $C' = 0$ получим значение p , при котором произойдет наибольшее сжатие первого рода. Для наибольшего сжатия второго рода значению производной будет следующее:

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

Пологая $K' = 0$, получим выражение для определения p , при котором произойдет наибольшее сжатие второго рода. Это уравнение будет:

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

Следовательно, одно и то же значение переменной (p) удовлетворяет наибольшему значению сжатия, как (C) отнесенного к 100 об. происходящей смеси, так и (K) отнесенного к 100 объемам взятых веществ⁽¹⁾. Вследствие этого во всем дальнейшем изложении мы будем подразумевать под словом сжатие одно только его значение, а именно: принимаем первое, т. е. сжатием мы называем то число объемов, которым сумма объемов взятых веществ превышает 100 объемов происходящих после взаимного растворения веществ. Например сжатие при 50%-веса спирта при 15° Ц., = 3,76; это означает, что для получения 50%-го спирта в количестве 100 объемов, должно взять одинаковые по весу количества безводного спирта и воды, а именно таких, чтобы сумма взятых объемов была = 103,76 объемам.

И так сжатие можно вычислить, если даны отношения между изменением процентного содержания которой либо составной части и изменением удельного веса смеси, и если кроме того будут известны удельные веса смешивающихся жидкостей.

Для получения какого либо определенного выхода, необходимо знать наибольшую погрешность, входящую в величину сжатия, определяемую из уравнения I. Так, например, определяя точку, при которой происходит наибольшее сжатие и желая исследовать совпадение ее с найденным отношением в количествах составных веществ, мы должны найти, по способу наименьших квадратов, функцию, выражающую вероятнейшую зависимость сжатия от изменения (p) состава, а потом должны определить тот же процентный состав, при котором *фактически* всего происходит наибольшее сжатие. Зная же наибольшую погрешность в определении величины сжатия, мы определим пределы, между которыми *непрерывно* находится то отношение, при коем происходит наибольшее сжатие. Чтобы определить наибольшую по-

(1) Если даны еще о других определенных точках в величинах сжатия или об одной величине сжатия, то необходимо брать уже одно определенное значение сжатия. Так, например, не при одних и тех же p происходит пересечься кривой, выражающей сжатие.

губиность, могущую заключаться въ сжатіи, нужно знать наибольшіи погрѣшности, могущія заключаться въ величинахъ p , S , d и D , то есть наибольшую погрѣшность въ опредѣленіи процентнаго состава и удѣльныхъ вѣсовъ.

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

Изъ уравненія I ясно, что

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

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

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

а также:

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

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:

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

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 $= 0$ ¹⁾, тогда

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

что и дастъ возможность опредѣлить для каждаго данного случая наибольшую погрѣшность сжатія, если извѣстны погрѣшности въ опредѣленіи удѣльныхъ 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:

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

¹⁾ Это было бы вполнѣ 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 влаги измѣняютъ весьма значительно вѣрность взвѣшиваній.

Впрочемъ весь послѣдній членъ VII такъ незначителенъ, что не сдѣлывая большой ошибки, можно принять выраженіе VIII, какъ вѣрное. Во всякомъ случаѣ при этомъ мы сужаемъ, а не расширяемъ 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 вѣсно показываютъ миллиграммы (т. е. $a(P) = 0,001$), величина $a(p)$ будетъ не болѣе 0,005; слѣдовательно послѣдній членъ въ VII будетъ еще менѣе 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 жидкостью и по-крайней-мѣрѣ двумя взвѣшиваніями — пустаго сосуда и съ водою $V = V_2 - V_1$. При опредѣленіи удѣльнаго вѣса мы дѣлаемъ еще погрѣшность влѣдствіе неутѣнности въ опредѣленіи температуры жидкости. На основаніи этого можно опредѣлить погрѣшность удѣльнаго вѣса.

Назовемъ:

$a(P)$ погрѣшность взвѣшиванія,

$a(V)$ " въ отчитываніи объема,

$a(t)$ " въ опредѣленіи температуръ,

K измѣненіе удѣльнаго вѣса на 1° Цельсія,

$$S + a(S) = \frac{P_2 + a(P) - (P_1 - a(P))}{V_2 - a(V) - (V_1 - a(V)) - 2a(V)} + K a(t).$$

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 a и $S = 1$ (при всякомъ другомъ значеніи a 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, опредѣляемыя свойствомъ самыхъ способовъ изслѣдованій. 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 имѣющіеся до сихъ поръ запасы свѣдѣній недостаточны для точнаго рѣшенія вопроса о томъ, совпадаетъ ли максимумъ сжатія съ пайнымъ отношеніемъ.

Но несмысленнымъ 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 другъ.

Изъ разныхъ смѣшеній жидкостей болѣе изслѣдованы смѣси воды съ сѣрной кислотой и со спиртомъ. Разсмотримъ же вкратцѣ первыя изъ нихъ и болѣе подробно изслѣдованія относящіеся до спирта.

Изслѣдованія Юра ¹⁾, Паркса ²⁾, Делезена ³⁾, Бинъ ⁴⁾ и Кремерса ⁵⁾ должно считать лучшими изъ числа многихъ изслѣдованій надъ удѣльнымъ вѣсомъ водяныхъ растворовъ сѣрной кислоты. Между остальными изслѣдованіями болѣе извѣстны опыты Вокелена, Дарсо, Дальтона и Рихтера. Большинство этихъ изслѣдованій было произведено съ практическою и теоретическою цѣлью; но всѣ они не отличаются полнотою и не снабжены подробнымъ описаніемъ приемовъ 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 атомъ кислорода, то есть, когда растворъ можетъ быть выраженъ формулою $S H^2 O^4 \cdot 1 - 2 H^2 O$. Эта формула соответствуетъ содержанію во 100 ч. раствора 73,136 ч. сѣрной кислоты. Тотъ же результатъ вывелъ Коннъ ⁶⁾ изъ изслѣдованій Делезена и Юра, и Лангбертъ ⁷⁾ изъ изслѣдованій Юра и Паркса. Бинъ изъ своихъ опытовъ выводилъ заключеніе, что наибольшее сжатіе не соответствуетъ простому пайному отношенію, вѣдствие чего многіе и не признаютъ совпаденія наибольшаго сжатія съ пайнымъ отношеніемъ. Но посмотримъ ближе на дѣло.

Бинъ 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 Бинъ только съ одною десятичною (напр. 71,3; 71,7 и т.д.), почему съ полнымъ правомъ можно принять наибольшую погрѣшность $\alpha(p) = 0,09$. Удѣльный вѣсъ 75%-й сѣрной кислоты $= 1,688$ самой сѣрной кислоты $= 1,857$ (по Бинъ), а потому по формулѣ VII ⁸⁾ наибольшая погрѣшность въ сжатіи, опредѣляемому по даннымъ Бинъ, есть:

$$\alpha(C) = 0,0009 \left[134,6 - 1 - 36,7 \right] + 0,09 \cdot 0,78 = 0,22.$$

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

¹⁾ Ure. Извлеченіе изъ его изслѣдованій, помѣщенныхъ 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.

²⁾ Parles Chemical Essays Vol. I, p. 504.

³⁾ Delezene. Его изслѣдованія помѣщены въ Recueil des trav. de la soc. des sciences, de l'Agricult. et des Arts de Lille 1823, 1824, p. 4. Отчетъ объ нихъ помѣщенъ въ Bulletin des sciences de l'étranger, 1827.

⁴⁾ Binet. Annales de chimie et de physique 1848 (3) Т. XXIV, p. 340.

⁵⁾ Kremers. Poggendorff's Annalen Т. 114 стр. 41 и Т. 120 стр. 403.

⁶⁾ Koop. Physikalisch-chemische Beiträge I, 1841, p. 92.

⁷⁾ Chr. Langberg. Nyt Magazin for Naturvidenskaberne. Bind 319. Извлеченіе въ Forschrifte der Physik im Jahre 1849, p. 224.

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

Процентъ сѣр. кислоты.	Сжатіе при 0°, вычисленное по допущеніи Бинэ.
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 Бинэ ни какъ 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 Бинэ 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 Бинэ.

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

При томъ все почти (исключая Кремерса) наблюденія надъ сѣрною 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 мѣняется своего положенія съ перемѣною температуры. Правда, что въ имѣющихся наблюденіяхъ, 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 результаты были бы еще столь сомнительны, что гораздо лучше уже произвести новый рядъ наблюденій съ надлежащею точностію, что и я и намѣренъ сдѣлать современемъ.

Болѣе утѣшительные результаты даетъ сравненіе извѣстѣйшихъ наблюденій надъ удѣльнымъ вѣсомъ смѣсей спирта съ водою. Здѣсь еще болѣе 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 ρ 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 имѣющіеся до сихъ поръ свѣдѣнія о немъ представляютъ въ удѣльномъ вѣсѣ часто столь значительныя разности (напр. по Дюма и Було при 15° 0,7928, 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 Дринкуотеру при 15° 0,7935, а по Конпу при 15° 0,7968.

Если перейдемъ къ смѣшеніямъ спирта съ водою, то находимъ прежде всего рядъ весьма полныхъ и тщательныхъ наблюдений Гильпина ¹⁾; но они были сдѣланы въ то время, когда не было еще извѣстно безводный спиртъ и потому для смѣшеній была взята 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 (считалъ воду при 60° Ф. за 1). Въ таблицахъ данныхъ Гильпиномъ за исходный спиртъ, взявъ 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 смѣсь изъ 100 ч. воды и 5, 10, 15. . . 90, 95 ч. нормального спирта и такимъ образомъ получили 40 смѣсей. Для каждой изъ нихъ были опредѣлены удѣльный вѣсъ при 30, 35, 40. . . 90, 95 и 100° Фаренгейта. Всѣ удѣльные вѣсы 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, ни въ иностранныхъ, ни въ извлеченіи, ни 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 расширеніе сосудовъ, на испареніе спирта, но не исправлены на потерю чрезъ взвѣшиваніе въ воздухѣ.

ТАБЛИЦА ПЕРВАЯ ГИЛЬПИНА.

Температура Фаренгейта.	На 100 частей по вѣсу спирта (82500 ^{60° Ф} _{60° 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	63600	84995	85937	86825	87555	88282	88921	89511	90054	90558	91023	91449	91847	92217	92563	92889	93191	93471	93741	93991	94222
35	672	769	729	576	357	050	701	294	80830	345	90811	241	640	003	355	680	92986	274	541	790	025
40	445	539	507	361	134	87838	481	073	617	127	596	026	428	91794	151	476	783	072	341	592	93827
45	214	310	277	131	80905	013	255	88849	306	59909	380	90812	211	584	91937	264	570	92659	131	382	621
50	82077	076	042	85902	076	384	030	620	174	684	160	591	90997	370	723	051	358	647	92919	177	419
55	736	83834	64802	664	441	150	87796	303	66945	458	59933	367	768	144	502	91837	145	436	707	92963	208
60	500	599	568	430	208	86918	569	169	720	232	707	144	549	90997	257	622	91933	225	489	758	002
65	262	362	334	193	85976	086	337	87935	490	006	479	69920	328	707	066	400	715	010	283	546	92794
70	023	124	092	84951	736	431	105	703	254	86773	252	695	104	484	90847	181	483	91793	069	333	580
75	81780	82878	83851	710	496	212	86564	466	018	538	018	464	89872	252	617	90952	270	564	91849	111	364
80	500	631	603	467	248	85906	622	224	87776	301	88761	223	639	021	385	723	046	340	622	91894	142
85	263	396	355	221	006	723	383	66981	541	067	551	89998	409	89793	137	496	90818	119	403	670	91923
90	039	142	111	83977	84762	463	139	743	302	67627	312	758	173	558	89925	270	590	90891	177	446	795
95	80768	81858	82600	724	511	232	85896	499	060	586	060	521	58937	322	688	037	358	662	90949	221	451
100	543	643	618	478	262	84984	646	254	86913	310	87824	271	691	082	453	89198	132	425	718	90992	252

¹⁾ Report on the best method of porportioning the excise upon spirituous Liquors. By Charles Blagden Read. 22 april 1790. (Philos. Transact.). *Alpin's*. Tables for spirituous Liquors. Philos. Transaction of the roynal socol London. 1792 и 1793.

ТАБЛИЦА ВТОРАЯ ГИЛЬПИНА.

Температура Фаренгейта.	На 100 частей воды по весу спирта $(82500 \frac{60^\circ \text{Ф}}{60^\circ \text{Ф}})$ по весу.																			
	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	95934	96209	96470	96719	96967	97200	97415	97631	97860	98108	98412	98504	99331	100074
35	249	484	731	94988	246	502	772	1048	315	579	840	1086	319	556	801	1076	397	604	344	90
40	058	205	547	802	1060	328	602	93679	150	434	705	96067	220	472	737	1033	373	795	345	094
45	93860	046	348	605	94871	143	423	705	95993	280	563	840	110	384	666	97980	338	774	338	086
50	658	93807	149	414	683	94958	243	534	811	126	420	708	96995	284	589	920	293	745	316	068
55	454	696	93948	213	466	767	1057	357	662	95966	272	575	877	181	500	847	239	702	284	038
60	247	493	749	1018	296	579	84876	181	493	804	122	437	752	1074	410	771	176	654	244	000
65	040	285	546	83222	1099	388	680	1000	318	635	95962	288	620	96959	309	688	106	594	194	99950
70	92828	076	347	616	93808	193	500	94813	139	469	802	143	481	836	203	516	128	527	134	894
75	613	12865	132	413	695	93959	301	623	94956	292	638	95957	344	708	1086	495	97943	454	063	890
80	343	646	92917	201	484	785	102	431	784	111	461	826	192	568	96963	383	845	347	96991	759
85	179	432	700	92988	282	582	93902	236	579	94932	297	667	1046	437	843	271	744	281	912	681
90	91962	220	491	779	1075	381	703	1042	389	748	123	502	95849	293	711	153	637	185	824	598
95	740	91998	272	562	92950	170	497	93839	196	563	94945	328	727	139	569	1025	523	082	749	502
100	513	769	1047	346	646	102957	293	639	93999	368	759	152	550	95983	424	96895	401	97969	623	502

Постараемся определить, по мере возможности, степень точности наблюдений Гильпина и введем в них поправки, сообразные с тем, какия вводятся в современные определения.

Мы видели, что для определения погрешности в удельном весе, нужно знать (формула IX) объем сосуда, служившаго для определения удельных весов, чувствительность весов, погрешность в определении объемов и погрешность в определении температуры. Для определений Гильпину служила стеклянка с барометрическою трубкою, которая имела внутренний диаметр 0,25 дюйма или 0,635 сантиметра. Высотность стеклянки до черты, нанесенной на трубке, равнялась 2965 гранамъ воды въ 60° Ф. или 192,333 куб. сантиметровъ. Всы Гильпина были сделаны Рамсденомъ и были чувствительны до $\frac{1}{100}$ грана, т. е. около до 0,0006 грамма. Но нельзя думать, что точность взвешивания была столь велика, потому что чувствительность определяется чаще всего при пустыхъ чашкахъ. Во всехъ данныхъ Гильпина приводятся только сотыя доли грана, а потому принимаемъ вышеуказанную чувствительность весовъ. Погрешность в определении объемовъ должно считать не меньшею столба жидкости, помещавшейся въ трубчкѣ высотой въ 0,05 сантиметра, потому что отчитываніе производилось въ широкой трубкѣ, съ возможною поспешностію (чтобы жидкость не перемѣнила температуры, определенной предварительнымъ погруженіемъ термометра) и безъ помощи трубы. Такъ какъ трубка имѣла диаметр 0,635 сантиметра, то столбъ высотой въ 0,05 сантиметра соответствуетъ объему 0,0158 куб. сантиметра. Должно полагать, что въ определенияхъ Гильпина находится значительная ошибка в температурахъ. Термометръ Гильпина былъ правда проверенъ, но имѣлъ отъ 30 до 100° Ф., длину 6,82 дюйма, следовательно 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 толстостенныхъ термометрахъ легко сделать ошибку. Но кромѣ этой основной погрешности, должна быть въ данныхъ Гильпина другая погрешность, гораздо большаго значенія, обуславливаемая способомъ наблюденія. Способъ этотъ былъ слѣдующій: спиртъ доводился, въ особой стеклянкѣ, примѣрно, до той температуры, при которой дѣлались опредѣленія, вливался въ сосудъ для взвешиванія, въ него вставлялся термометръ, жидкость взбалтывалась и доводилась до подлежащей температуры по въ даной съ этою именно температурою, а посредствомъ охлажденія или нагреванія. Когда термометръ указывалъ желаемую температуру, его вынимали, доливали жидкости выше черты и бумаж-

кою вынимали излишек прилитой жидкости. Таким образом между моментом определения температуры и моментом отчитывания объема, проходило некоторое время. При этом если температура была ниже обыкновенной, конечно, происходило нагревание, чему способствовало приближение и прикосновение наблюдателя. Таким образом наибольшую погрешность въ определении температуръ, должно считать, по моему мнѣнію, не какъ не менѣе 0,2° Ц., въ чемъ убѣдился я, сдѣлавши предварительный опытъ при условіяхъ весьма близкихъ къ гильиновскимъ.

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

$$a(0,83) = \frac{0,0275}{192,3} + 0,2 \cdot 0,00085 = 0,00031.$$

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

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

Кромѣ этихъ погрѣшностей, въ определении Гильина вкралась при низкихъ температурахъ значительная погрѣшность, судить о величинѣ которой нѣтъ возможности. Дело 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 вытѣснимый воздухъ не мѣняется во время взвѣшивания своей плотности и когда взвѣшиваемый предметъ ничего не теряетъ и не приобретаетъ, но крайней мѣрѣ въ пределахъ чувствительности вѣсовъ. Если дѣлаются опредѣленія при низкихъ температурахъ, то предметъ взвѣшиваемый 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 Гильинъ производилъ свои опредѣленія при низкихъ температурахъ, онъ *долженъ* былъ взвѣшивать стеклянку холодную, что можно предполагать изъ описанія приѣмовъ опредѣленія и что можно точно доказать изъ данныхъ мемуара. Стеклянка Гильина имѣла объемъ около 192,3 куб. сант. и была снабжена трубкою діаметромъ въ 0,25 (а по въ $\frac{1}{25}$ дюйма, какъ цитируютъ иногда по ошибкѣ—тогда нельзя было бы ставить термометра) дюйма и высотой въ 1,5 дюйма или 3,81 сантиметра. На этой трубкѣ была черта, до которой и считался постоянный объемъ. Если предположить, 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 менышн свободное пространство поверхъ него. Остальные 3,2 сантиметра высоты соответствуютъ объему 1,011 куб. сантиметра. Если были влить до черты спиртъ удѣльнаго вѣса 0,839 при 30° Ф. то онъ занялъ 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 $192,3 \frac{0,839}{0,825} = 195,56$. Следовательно, 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 гильиновскаго 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. Взвѣшиваніе при столь низкой температурѣ сопряжено со случайностями и погрѣшностями, мѣру которыхъ трудно дать, а потому опредѣленія Гильина при низкихъ температурахъ, должны заключать болѣе значительную погрѣшность, чѣмъ при другихъ температурахъ.

Эти выводы, которые можно было сдѣлать а priori, подтвердились впоследствии для меня сравненіемъ моихъ выводовъ съ гильиновскими.

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

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

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

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

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

гдѣ M означаетъ объемъ воздуха, вытѣснимаго пустою стеклянкою, N — удѣльный вѣсъ гирь и e — вѣсъ одного кубическаго сантиметра воздуха. При этомъ само собою разумѣется, мы подразумѣваемъ все вѣсы выраженными граммами и все объемы кубическими сантиметрами. Конечно, приведенное выраженіе не исполнѣ точно, потому напримѣръ, 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 разлагая въ строку и пренебрегаемъ членами, гдѣ e входитъ во второй и въ высшихъ степеняхъ. Такимъ образомъ послѣдовательно получимъ:

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

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

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

или подставляя X,

$$S = S_1 + e(1 - S_1) \quad \dots \dots \dots \text{XII.}$$

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° и $760^{\text{мм}}$ давленія, когда воздухъ сухъ), поправка будетъ $= +0,00026$, при $e = 0,00114$ (при $+25^\circ \text{ Ц.}$, $738,9^{\text{мм}}$ 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, определенномъ безъ поправки на взвѣшиваніе въ воздухѣ и равному:	Поправка такого удѣльнаго вѣса должна состоять въ прибавленіи къ яому:
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