

Менделеев Дмитрий Иванович

Рассуждение о соединении спирта с водой

Москва
«Книга по Требованию»

УДК 82-3
ББК 84-4
Д53

Д53 **Дмитрий Иванович М.**
Рассуждение о соединении спирта с водой / Менделеев Дмитрий Иванович – М.: Книга по Требованию, 2025. – 116 с.

ISBN 978-5-519-96203-2

ISBN 978-5-519-96203-2

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2025
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2025

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) 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° .

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 перваго рода C , а втораго 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 вѣса въ воздухѣ и замѣчал, что D , d и S суть удѣльные вѣса при t° , отнесенные къ водѣ при наибольшей плотности или при одной какой либо температурѣ.

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

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

Такъ какъ погрѣшности $a(d)$ и $a(D)$ гораздо менѣе 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 $= 0$, 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 даетъ возможность опредѣлить для каждаго даннаго случая наибольшую погрѣшность сжатія, если известны 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:

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

(¹ 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.

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

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

Изслѣдованія Юра ¹⁾, Паркса ²⁾, Делезена ³⁾, Бинн 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, 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 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 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 ⁶⁾ изъ изслѣдованій Делезена и Юра, и Лангбергъ ⁷⁾ 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 ⁸⁾ наибольшая погрѣшность въ сжатіи, опредѣляемомъ по даннымъ Бинн, есть:

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

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 Бинн, 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, 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.

²⁾ *Parkes Chemical Essays* Vol. I, p. 504.

³⁾ *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.

⁴⁾ *Bineau*. *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. 493.

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

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

⁸⁾ 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 Бинн.
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 maximum оказывается лежащимъ въ пространствѣ отъ 70 до 80%, то опыты Биннъ 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 Биннъ 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 Биннъ.

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 всѣ почти (исключая Кремерса) наблюденія надъ сѣрной кислотой сдѣланы только для одной или двухъ температуръ, а вопросъ о maximum сжатія тогда только можно считать вполне рѣшеннымъ въ пользу химизма растворовъ, когда окажется, что maximum не мѣняетъ своего положенія съ перемѣною температуры. 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 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 рассматриваю 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° 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 Коппу 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 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. нормальнаго 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 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 ($82500 \frac{60^{\circ}\text{Ф}}{60^{\circ}\text{Ф}}$) 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	593	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	87935	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	564	91849	111	364
80	530	631	603	467	248	85966	622	22	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	8998	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

¹⁾ 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 п 1794.

ТАБЛИЦА ВТОРАЯ ГИЛЬПИНА.

Температура Фаренгейта.	На 100 частей воды по вѣсу спирта $(82500 \frac{60^\circ \text{Ф}}{60^\circ \text{Ф}})$ 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	485	785	102	431	765	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	95859	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 тѣмъ, 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 $\frac{1}{100}$ грана, т. е. около до 0,0006 грамма. Но нельзя думать, что точность взвѣшиванія была столь велика, потому что чувствительность опредѣляется чаще всего при пустыхъ чашкахъ. Во всѣхъ данныхъ Гильпина приводятся только сотыя доли грана, а потому принимаемъ вышеуказанную чувствительность вѣсовъ. Погрѣшность въ опредѣленіи объемовъ должно считать не меньшею столба жидкости, помѣщавшейся 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 взвѣшиванія, 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. 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 в определении температур, должно считать, по моему мнению, ни как не менее $0,2^{\circ}$ Ц., в чем убедился я, сделавши предварительный опыт при условиях весьма близких к гильпиновским.

По этим данным определим наибольшую погрешность для удельного веса спиртов исследованных Гильпином. При удельных весах 0,83, 0,9 и 0,95:

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

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

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

Кроме этих погрешностей, в определении Гильпина вкралась при низких температурах значительная погрешность, судить о величине которой нет возможности. Дело вот в чем. Когда жидкость в мерительной стеклянке была доведена до желаемой температуры, то стеклянка закрывалась и взвешивалась. Очевидно, что вес в воздухе тогда только будет представлять величину постоянную, когда вытесняемый воздух не меняет во время взвешивания своей плотности и когда взвешиваемый предмет ничего не теряет и не приобретает, по крайней мере в пределах чувствительности весов. Если делаются определения при низких температурах, то предмет взвешиваемый доводится до комнатной температуры — иначе во время взвешивания воздух, вытесняемый сосудом, будет менять свою плотность и на холодные стенки сосуда будут садиться пары из воздуха. Но когда Гильпин производил свои определения при низких температурах, он *должен* был взвешивать стеклянку холодную, что можно предполагать и из описания приемов определения и что можно точно доказать из данных мемуара. Стеклянка Гильпина имела объем около 192,3 куб. сант. и была снабжена трубкою диаметром в 0,25 (а не в $\frac{1}{25}$ дюйма, как цитируют иногда по ошибке — тогда нельзя было бы вставлять термометра) дюйма и высотой в 1,5 дюйма или 3,81 сантиметра. На этой трубке была черта, до которой и считался постоянный объем. Если предположим, что она была даже в самом низу трубки, т. е. напр. на расстоянии 0,31 сантиметра от низу, то поверх черты остается 3,5 сантиметра. Из них 0,3 сантиметра должно оставить на мениск и свободное пространство поверх него. Остальные 3,2 сантиметра высоты соответствуют объему 1,011 куб. сантиметра. Если был влит до черты спирт удельного веса 0,839 при 30° Ф. то он занимал объем около 192,3 куб. сантиметров. Для взвешивания его должно было нагреть по крайней мере до 60° Ф. ($15^{\circ},55$ Ц.). При этом спирт расширится бы, а именно занял бы объем $192,3 \frac{0,839}{0,825} = 195,56$. Следовательно, поверх черты должно было бы оставаться пространство больше 3,2 куб. сантиметра, чтобы можно было точно взвешивать спирты для определения их плотности при низких температурах, начиная с 30° Ф. А как трубка гильпиновского прибора имела объем поверх черты только в 1 куб. сантиметр, то температура во время взвешивания и не должна была бы быть выше 40° Ф. т. е. ниже -5° Ц. Взвешивание при столь низкой температуре сопряжено со случайностями и погрешностями, мере которых трудно дать, а потому определения Гильпина при низких температурах, должны заключать более значительную погрешность, чем при других температурах.

Эти выводы, которые можно было сделать а priori, подтвердились впоследствии для меня сравнением моих выводов с гильпиновскими.

Кроме вышеуказанных погрешностей, в данных Гильпина есть погрешность, которую легко исправить. Она состоит в том, что удельные веса и определение состава по весу у Гильпина не исправлены на взвешивание в воздух. Так как такую же поправку нам придется делать и с некоторыми другими данными, то мы остановимся на этом предмете.

