

Д. И. Менделеев

Сочинения

**Том 3. Исследование водных
растворов по удельному весу**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
М50

М50 **Менделеев Д.И.**
Сочинения: Том 3. Исследование водных растворов по удельному весу / Д. И.
Менделеев – М.: Книга по Требованию, 2016. – 490 с.

ISBN 978-5-458-48837-2

ISBN 978-5-458-48837-2

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2016

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2016

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 первозданном 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.

1887 Это одно из исследований наиболее труда стоившее мне, но оно довольно канительно. Из него отчасти родились люди, если можно так сказать, на растворы. Мои мысли с молодости были там же, где тут и где теперь. Грани нет между этими явлениями и чисто химическими. Рад, что успел их тут сказать довольно четко. И рад, что посвятил матери, которой всем обязан.

Д. Менделеев

Настоящий текст, относящийся к последним годам жизни Д. И. Менделеева, найден в архивах Д. И. и любезно предоставлен Издательству Э. Х. Фрицманом. Расшифровка текста произведена А. И. Горбозым при участии И. Д. Менделеева и М. Н. Младенцева.

**Памяти матери,
Марии Димитриевны Менделеевой**

Это исследование посвящается памяти матери ее последышем. Она могла его взростить только своим трудом, ведя заводское дело; воспитывала примером, исправляла любовью и, чтобы отдать науке, вывезла из Сибири, тратя последние средства и силы. Умирая завещала: избегать латынского самообольщения, настаивать в труде, а не в словах, и терпеливо искать божескую или научную правду, ибо понимала, сколь часто диалектика обманывает, сколь многое еще должно узнать и как при помощи науки без насилия, любовно, но твердо, устраняются предрассудки, неправда и ошибки, а достигаются: охрана добытой истины, свобода дальнейшего развития, общее благо и внутреннее благополучие. Заветы матери считает священными

Д. МЕНДЕЛЕЕВ

Окт. 1887.

ОТ ИЗДАТЕЛЬСТВА

В связи с исполнившимся в 1934 г. столетием со дня рождения Д. И. Менделеева Академия наук СССР совместно с Ленинградским Отделением Химико-Технического Издательства приступила к изданию избранных работ Менделеева.

Для подготовки и выпуска издания создана редакционная комиссия в составе:

акад. А. Н. Баха,
проф. Б. Н. ВYROПAEBA (отв. редактор),
поч. акад. И. А. Каблукова,
акад. Н. И. Бухарина,
акад. Н. С. Курнакова,
проф. В. Е. Тищенко.

Избранные работы Д. И. Менделеева предполагается выпустить в течение 1934—36 гг. в 10-ти томах, объемом в 30—40 листов каждый, со следующим содержанием:

- I том—Первые научные работы.
- II том—Периодическая система.
- III том—Исследование водных растворов по удельному весу.
- IV том—Растворы.
- V том—Газы. Метеорология. Сопротивление жидкостей. Воздухоплавание. Метрология.
- VI том—Химико-технологические работы (нефть, каменный уголь, топливо, железо, порох и др.)
Сельское хозяйство.
- VII—VIII томы—Социально-экономические работы.
- IX том—Основы химии.
- X том—Общий критико-биографический очерк. Библиография. Указатели.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	IX
Глава I. Понятия, положенные в основу исследования	1
§ 1—3. Понятие о растворах и об изменении их уд. веса	
§ 4—10. Из истории растворов: исследования Мишеля и Крафта, Кремерса; модуль растворов, объемно-химические исследования, сжатие и расширение; необходимость признания химизма растворов.	
§ 11—15. Поправки уд. веса на взвешивание в воздухе, на температуру воды и на температуру раствора; выражение и определение состава растворов.	
Глава II. Растворы поваренной соли	54
§ 16—20. Расширение по Кремерсу, Герлаху, Сорби, Нейману, Мариньяку, Николю и Оствальду. Вывод.	
§ 21—26. Удельный вес: Кремерс, Бейльштейн, Шифф, Герлах, Мариньяк, Томсен, Николь, Бендер, Кольрауш и Гротриан, Педж и Кейтлей, Андрее, Оствальд и Розетти. Вывод.	
§ 27—29. Параболические и гиперболические выражения уд. веса по частичному составу. ¹	
§ 30. Таблица процентного содержания по удельному весу.	
Глава III. Растворы серной кислоты H_2SO_4	113
§ 31—38. Сведения о расширении растворов H_2SO_4 .	
§ 39—51. Сведения об удельных весах.	
§ 52—61. Испытание логарифмической (Юр) зависимости, наибольшее сжатие, объем 100 частиц раствора, испытание гиперболической зависимости и гипотезы Томсена, термохимические данные, наибольшее развитие тепла и температуры при образовании, сличение растворов H_2SO_4 и NaCl.	
§ 62—66. Регулирование опытных данных. Нахождение производной ds/dr . Производная эта представляет ряд прямых. Параболы уд. веса при $0^\circ/4^\circ$. ²	
§ 67—69. Разрывы сплошности. Гипотеза растворов.	
§ 70. Таблица удельных весов.	
Глава IV. Растворы спирта C_2H_5O	248
§ 71—77. Определения Гильнина, Гей-Люссака, Дринкуотера, Фоунса, Баумхауэра, Менделеева, Рекнагеля, Дюпре и Педжа, Сквивб.	
§ 78—87. Исследование парабол $s = C + Ar + Br^2$ уд. веса и производных ds/dr . Степень точности в определении коэффициентов.	
§ 88—90. Влияние температуры на коэффициенты парабол. Опыт замораживания тригидрата. Таблица уд. веса.	
Глава V. Растворы щелочей	311
§ 91—93. Аммиак NH_3 .	
§ 94—97. Нелетучие щелочи: NHO , KHO , $LiHO$, BaH_2O_2 . Объемные изменения.	

¹ Параболические выражения по процентному составу §§ 66 и 116.

² Для $15^\circ/4^\circ$ параболы даны в § 142 а.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Г л а в а VI. Растворы минеральных кислот	334
§ 98—102. Галогидные кислоты HCl, HBr, HJ.	
§ 103—107. Азотная кислота HNO ₃ и ее аналоги: H ₃ PO ₄ , H ₃ AsO ₄ , HJO ₃ , HJO ₄ .	
§ 108—109. Растворы, отвечающие ангидридам: сернистому SO ₂ , хромовому CrO ₃ и вольфрамовому WO ₃ .	
§ 110—112. Растворы газов: CO ₂ , H ₂ , N ₂ , CO, O ₂ и воздуха.	
Г л а в а VII. Растворы галогидных солей	384
§ 113—116. LiCl, BeCl ₂ , NH ₄ Cl, NaCl.	
§ 117—122. MgCl ₂ , AlCl ₃ , KCl, CaCl ₂ , SrCl ₂ , BaCl ₂ .	
§ 123—127. ZnCl ₂ , CdCl ₂ , HgCl ₂ , SnCl ₂ , SnCl ₄ , MnCl ₂ , F ₂ Cl ₆ , CoCl ₂ .	
§ 128. Удельный вес частичных растворов хлористых металлов + 200H ₂ O и + 30H ₂ O.	
§ 129—138. Бромистые, иодистые, фтористые и синеродистые металлы, K ₄ Fe(CN) ₆ , K ₃ Fe(CN) ₃ .	
Г л а в а VIII. Растворы кислородных солей	452
§ 139—156. Соли Li, Be, NH ₄ , Na, Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Sr, Ba, Cd, Pb.	
Г л а в а IX. Растворы органических соединений	492
§ 157—160. Метиловый CH ₄ O и др. одноатомные спирты.	
§ 161. Глицерин C ₃ H ₈ O ₃ .	
§ 162—164. Кристаллический сахар C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ , глюкоза C ₆ H ₁₂ O ₆ , камедь C ₆ H ₁₀ O ₅ и их аналоги.	
§ 165—166. Органические кислоты, особенно уксусная C ₂ H ₄ O ₂ и др.	
§ 167. Азотистые соединения, белок.	
У к а з а т е л ь	464

ПРЕДИСЛОВИЕ

Растворы составляют еще не решенную важную задачу естествознания, потому что, будучи химическими соединениями, они не подчиняются законам атомизма или кратных отношений и не представляют таких скачков и разрывов, какими своеобразно отличаются определенные химические соединения. Оттого, прилагая и развивая атомическое учение, в химии или молча пропускают растворы, или говорят о них, как о механическом смещении разнородных частиц, подобном скоплению однородных частиц в однородные тела. В том и другом случае ничего в растворах не предвидят, их изучают, но ими не обладают, хотя пользуются на каждом шагу.

Уже более двадцати лет предмет этот меня глубоко занимает, и во мне растет убеждение, что для понимания растворов следует преимущественно и точно изучить их удельный вес, как наиболее легко измеряемое, механическое свойство, притом именно со стороны дифференциальной, т. е. следует изучить изменение удельного веса с переменою содержания. Заметив ныне, при таком способе исследования растворов, «особые точки», разрывы и влияние произведения масс, характерные для определенных атомных соединений, я укрепил в себе представление о природе растворов, сводящее их к обычным случаям химического взаимодействия и к определенным, атомным соединениям, подобным — быть может тождественным — с соединениями, содержащими кристаллизационную воду, и в этом вижу главный вывод моего исследования. Но до теории растворов еще далеко. Надобно испытывать разные гипотезы, и моя есть одна из возможных, кажушаяся ныне для меня наиболее способною удовлетворить существующему запасу данных. Отлагать ее изложение до выработки чего-либо более уверенного я считал себя не в праве, потому что решение точное и несомненное может доставить только совокупный труд многих, под влиянием более или менее развитых гипотез, из которых должна выработаться теория растворов. Она предскажет их свойства.

Плотность растворов не в первый раз выступает здесь как метод изучения природы растворов. Лангберг, Копп, Кремерс, Томсен, Бертело и многие другие обрабатывали уже этот предмет, но мне кажется, что здесь в первый раз является та особая точка зрения, с которой представляются мне изменения удельного веса с переменою состава. Этим объясняются как недостатки моего труда, так и та медленность, с которой он подвигался вперед, хотя я отказался пока от личной разработки опытной стороны предмета, чтобы иметь большую свободу выбора и суждения. Читатели увидят в изложении, особенно в трех пер-

вых главах, как мои усилия тесно связаны с тем, что до сих пор сделано, а теперь я постараюсь в немногих словах передать мое представление о растворах и те приемы, при помощи которых я старался облегчить будущим исследователям путь к пользованию удельными весами растворов как для их теории, так и для практического применения. Если мои взгляды окажутся неверными, то быть может мои численные выводы, относящиеся к растворам, ранее меня изученным, но не обобщенным, помогут найти вернейшие воззрения и позволят избежать ошибочных, столь легко возникающих при первом приступе к растворам, как предмету поныне темному и по своей сложности чрезвычайно трудному.

Взаимодействие веществ определяется силами, свойственными малейшим их частям, т. е. теми движениями, в которых находятся атомы элементов — внутри частиц и самые частицы, вещество образующие. Оно кажется мертвенно неподвижным лишь потому, что законы, управляющие движением частиц и атомов, ограничивают область возможных перемещений, как законы движения небесных светил сдерживают их системы. Так планеты со спутниками и солнцем составляют одно неизменно целое, внутри которого однако происходят разнообразнейшие движения. Совокупность миров или млечный путь, как совокупность частиц, только кажутся совершенно неподвижными. Закономерное движение частей в целом, на вид недвижимом и мертвом, составляет частный случай подвижного равновесия. Весь мир находится в этом состоянии подвижного равновесия.

Массы разнородных тел, приведенные в прикосновение друг к другу, могут в своих системах или частицах остаться неизменными или же дать новые системы или частицы. В последнем случае совершается акт химического изменения, происходят новые частицы, иные подвижные равновесия. Такое же изменение в подвижном равновесии может совершиться без воздействия посторонних тел, чаще всего от перемены температуры, потому что тепло, изменяя запас живой силы движения, может служить к нарушению прежнего подвижного равновесия и к тому, что наступят условия образования иных систем или переустройства начального расположения частей. В этом причина и диссоциации. Даже само химическое воздействие разнородных тел, как показывает опыт, наступает только при известном температурном состоянии веществ. А потому химические изменения, а между ними и соединения, зависят на столько же от природы атомов, на сколько и от температуры. Оттого-то диссоциация, как показал с самого начала Генрих Сен-Клер Девиля, представляет столь много сходства с испарением.

Как существуют жидкости различной степени летучести или газы различной температуры сжижения, так должно ждать и сложных химических соединений с разнообразнейшими температурами начала диссоциации. Кремнезем или известь до сих пор никто не наблюдал в состоянии диссоциации вероятно потому только, что начало ее для этих тел лежит выше доступных опыту температур. Вода диссоциирует уже при 800° , четыреххлористая же сера и масса других тел — при температурах ниже 0° . Таковы, вероятнее всего, и все те определенные

сложные тела, которые образуются при химическом воздействии, называемом растворением.

Диссоциация может совершаться при всех состояниях вещества. Лучше всего она видна и изучается, когда хотя одно из входящих или образующихся тел газообразно. Но, конечно, диссоциация может происходить даже и в твердых телах, тем более в жидкостях, то есть в том случае, когда начальная и окончательная системы остаются в твердом или жидком виде. Как же иначе объяснить хотя бы закаливание или отпускание стали? Ибо несомненно, что химическое распределение при этом меняется, а твердое состояние сохраняется. В твердых телах, а тем более в жидкостях должно признать — даже по опыту — подвижность частей того же рода, как в газах, где самостоятельное движение частей легко доказывается нагляднейшим образом. Растворы представляют жидкие диссоциационные системы, образованные частицами растворителя, растворенного тела и тех определенных нестойких, но экзотермических соединений, которые между ними происходят, одного или нескольких, смотря по природе составляющих начал.

Сложное тело при температурах ниже начала диссоциации остается химически неизменным, но при температурах высших, т. е. при температурах диссоциации, сложное тело не только распадается на свои составные начала, но и образуется из них. Это значит, что тогда между числом частиц свободных и частиц согласно движущихся или соединенных наступает подвижное равновесие. Его надо представить изменяющимся с температурой и относительною массою так, что при повышении температуры число свободных частиц составных начал увеличивается, а при понижении уменьшается до того, что при низшем пределе диссоциации все могущие соединяться частицы образуют сложное тело. При данной же температуре, если она выше диссоциационной — начальной, некоторое число частиц сложного тела будет разложено, другая часть останется в соединении. Получится значит ассоциация различных частиц: AB , A и B . Если изойдем из A и B или из AB , — относительное количество частиц AB и A и B будет то же. Но оно может изменяться, если, взяв большее число A , не увеличим B , потому что прибавленные частицы A , не находящие соответственной массы частиц B , будут изменять запас живой силы, частоту сближения с B и следовательно относительное количество AB , т. е. не разложенных или согласно движущихся частиц сложного тела AB . Таким и представляется мне раствор. В нем ассоциированы частицы растворителя и его непрочного, диссоциированного соединения с растворенным телом, а потому — и частицы этого последнего. При обыкновенной температуре эти соединения происходят, при ней и разрушаются. Частицы растворителя, в этот момент находящиеся в соединении, в следующий момент могут сделаться свободными, чтобы опять вступить в согласное движение с частицами растворенного. Остаются еще многие неясные пункты, но больше со стороны теории жидкого состояния вещества. Химическая сторона растворения рисуется отчетливо и требует следствий, напр.: 1) изменение плотности должно быть пропорционально произведению масс, т. е. должно выражаться параболическими функциями

между определенными соединениями, в растворах образующимися, и 2) при низких температурах растворы будут распадаться на определенные соединения. Оба эти следствия могут подвергаться опытной проверке. Проверку первого выполняет предлагаемое исследование, исследования же второго рода я постараюсь выполнить, когда заготовлю необходимые для того средства и если будет на то фактическая возможность.

Представление о растворах, как о продуктах диссоциации определенных химических соединений, давно развивалось в моей голове, но оно вступило в новую фазу, когда я стал обрабатывать материал, собранный мною для установки твердых данных об отношении между составом растворов и их удельным весом. Этот материал пришлось прежде всего разобрать систематически, а именно сделать данные разных исследователей взаимно сравнимыми, чтобы достичь вернейшего вывода. Для этого *все удельные веса приведены к взвешиванию в пустоте, отнесены к воде при наибольшей плотности*, т. е. при 4°C , и сличены при одинаковом составе. Сперва (глава II, растворы NaCl) я хотел принять температуру 20°C за нормальную для изучения уд. веса растворов, т. е. хотел приводить к $20^{\circ}/4^{\circ}$, потом (глава III, растворы H_2SO_4) принял за нормальную температуру 0° (приводил к $0^{\circ}/4^{\circ}$), как такую, расчет от которой наиболее прост для перехода к другим температурам, но наконец остановился на температуре в 15° , как такой, около которой существует наибольшее число данных. Поэтому все данные, ¹ начиная от IV главы (растворы спирта), приведены к $15^{\circ}/4^{\circ}$. Так как везде, где мне были известны данные для расширения растворов, они мною приведены и обработаны, то имеется возможность, исходя из данных для $15^{\circ}/4^{\circ}$, узнать уд. вес при других температурах. Приведение существующих наблюдений в сравнимый и однообразный вид, вместе с определением температурных влияний (способы описаны в первых главах), составило главную причину продолжительности работы, потому что потребовало утомительных, а иногда и сложных расчетов, которые в большинстве случаев пришлось проверять, чтобы не было арифметических погрешностей. Пришлось многие расчеты вновь переделывать, потому что сперва я выражал состав химическими формулами, а потом процентами. При всем внимании к делу я едва ли избежал погрешностей счета, но больше всего я остерегался впасть в погрешность методов и соображений. Их выработка, замена одних другими, испытание того, что считал наиболее подходящим, — заняли так же много времени, как и расчеты для приведения к одним единицам, к одной температуре и к одинаковому составу. Читатель увидит, сравнивая главы II, III и IV, что, напр., для выражения расширения растворов я последовательно изменял приемы и остановился на том, который считаю наиболее простым и наглядным. В этом отношении полезно упомянуть еще и о том, что, приступая в 1883 г. к исследованию, я предполагал подробно обсудить существующие данные для расширения

¹ Для растворов NaCl вновь все данные перечислены в § 116 при $15^{\circ}/4^{\circ}$, а для серной кислоты в § 142а, так что теперь все растворы сведены к $15^{\circ}/4^{\circ}$.