

Д. И. Менделеев

Сочинения

Том 4. Растворы

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
М50

М50 **Менделеев Д.И.**
Сочинения: Том 4. Растворы / Д. И. Менделеев – М.: Книга по Требованию,
2016. – 580 с.

ISBN 978-5-458-48838-9

ISBN 978-5-458-48838-9

© 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.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
О соединении спирта с водою	1
Введение	1
Глава первая. О сжатии, происходящем при образовании рас-	
творов, и об оценке данных для него	4
Глава вторая. Об определении удельных весов жидкостей	37
Глава третья. О безводном спирте	81
Глава четвертая. О наибольшем сжатии, происходящем при	
взаимном растворении безводного спирта и воды	105
Глава пятая. О изменении удельного веса при соединении	
спирта с водою	124
Положения	151
Выписки из 1-го издания „Основ химии“	153
Часть I (т. I). Глава I. Вещества и явления, изучаемые химией	
Глава IV. О соединениях воды и особенно о рас-	
творках	154
Глава XIII. Кислородные соединения азота	193
Глава XX. Хлористый натрий и хлористый водород	194
Часть II. Глава I. Натрий или содий	196
Глава II. Калий или калий и другие щелочные	
металлы	198
Глава IV. Щелочно-земельные металлы и их соеди-	
нения	198
Глава V. Цинк и кадмий	200
Глава VIII. Аналоги железа: кобальт, никкель,	
марганец, хром (и уран)	203
Глава X. Окисленные соединения серы	207
Глава XII. Аналоги серы: селен, теллур, молибден	
и вольфрам	214
Глава XIII. Фосфор	215
Глава XVI. Алюминий или глиний	216
Глава XVII. Кремний или силиций	219
Выписка из протокола заседания Русского Химического Общества 6 ноября	
1868 г.	223
Выписка из протокола 3-го заседания 3-го съезда русских естествоиспыта-	
телей 24 августа 1871 г.	224
Растворы	225
Введение 227. Растворы 230. Растворы газов 232. Растворы твер-	
дых тел 239. Теория растворов 264	
Выписка из протокола заседания отделения химии Русского Физико-Хими-	
ческого Общества 5 января 1884 г.	272
Выписка из протокола заседания отделения химии Русского Физико-Хими-	
ческого Общества 2 февраля 1884 г.	273
Выписка из протокола заседания Русского Физико-Химического Общества	
3 мая 1884 г.	276
Зависимость удельного веса растворов от состава и температуры	279
Глава I. Понятия, положенные в основу исследования	281
Понятие о растворах 281. Цель исследования 283. Факторы,	
определяющие плотность растворов 286. Исследования	
Мишеля и Крафта 287. Работы Кремерса 289. Результаты	
Кремерса 290. Правило модулей 293. Объемно-химиче-	
ские исследования 295. Растворы водных и безводных со-	
лей 297. Растворы в различных жидкостях 299. Химия	
растворов 301. Применение к анализу 303. Связь теории	
растворов с практикой 304. Оценка данных 306. Приме-	

чание 1-ое. Поправка удельного веса на взвешивание в воздухе 307. Примечание 2-ое. Поправка удельного веса на температуру воды 310. Примечание 3-ье. О температуре растворов 316. Примечание 4-ое. Выражение состава растворов 321. Примечание 5-ое. Об определении состава 330.	
Глава II. Растворы поваренной соли	334
Данные Кремерса о расширении 334. Расширение по данным Кремерса 337. Определитель расширения 337. Характерная температура 342. Расширение по Герлаху, Сорби, Нейману 342. Расширение по данным Мариньяка 345. Данные Николя, Оствальда 346. Изменение определителя расширения 349. Удельный вес по данным Кремерса 351. Данные Бейльштейна 353. Исследования Шиффа 355. Выводы Шиффа 357. Наблюдения Герлаха и Мариньяка 358. Определения Николя и Бендера 360. Кольрауш, Гротриан, Пейдж и Кейтлей 362. Наблюдения Оствальда и Розетти 364. Данные Розетти 365. Вывод средних 368. Гиперболическая зависимость 370. Постоянные растворов 375. Недостаточность гиперболического выражения 378. Изменение удельного веса с температурой и крепостью раствора 379. Определение состава по удельному весу 382.	
Выписка из протокола заседания отделения химии Русского Физико-Химического Общества 4 октября 1884 г.	383
Выписка из протокола заседания отделения химии Русского Физико-Химического Общества 5 декабря 1885 г.	385
Выписка из протокола заседания отделения химии Русского Физико-Химического Общества 9 января 1886 г.	389
О химической ассоциации	391
Исследование водных растворов по изменению их удельных весов	400
Выписка из протокола заседания Отделения химии Русского Физико-Химического Общества 26 марта 1887 г.	403
Выписка из протокола заседания отделения химии Русского Физико-Химического Общества 7 мая 1887 г.	404
Удельный вес растворов серной кислоты	405
Соединения этилового спирта с водой	414
Выписки из 5-го издания Основ Химии	418
Глава I. О воде и ее соединениях	418
Глава VI. Водородные и кислородные соединения азота	465
Глава X. Хлористый натрий. Учение Бертоле. Хлористый водород	466
Глава XI. Галоиды: хлор, бром, иод и фтор	472
Глава XII. Натрий	472
Глава XIII. Калий, рубидий, цезий и литий. Спектральные исследования	475
Глава XIV. Щелочноземельные металлы	475
Глава XVI. Цинк, кадмий и ртуть	480
Глава XX. Сера, селен и теллур	481
Заметка о диссоциации растворенных веществ	488
Выписки из 6-го издания «Основ химии»	492
Глава I. О воде и ее соединениях	492
Глава XX. Сера, селен и теллур	495
Выписки из 7-го издания «Основ химии»	502
Глава I. О воде и ее соединениях	502
Глава XX. Сера, селен и теллур	502
Выписки из 8-го издания «Основ химии»	504
Глава I. О воде и ее соединениях	504
Глава XX. Сера, селен и теллур	551
О соединении спирта с водой (реферат)	561

РАЗСУЖДЕНИЕ
О СОЕДИНЕНИИ СПИРТА СЪ ВОДОЮ,

ПРЕДСТАВЛЕННОЕ ВЪ ФИЗИКОМАТЕМАТИЧЕСКІЙ ФАКУЛЬТЕТЪ
И. С.-ПЕТЕРБУРГСКАГО УНИВЕРСИТЕТА.

Д. Менделѣвичъ,

ДЛЯ ПОЛУЧЕНІЯ СТЕПЕНИ ДОКТОРА ЗНАНІЙ.

— 0000 —

САНКТПЕТЕРБУРГЪ.
Типографія Товарищества «Общественная Печать».
1865.

Неопределенные химические соединения изучены весьма мало сравнительно с тем важным значением, какое они имеют в ряду сложных тел. Сходство первых с определенными химическими соединениями несомненно из перемены в свойствах, происходящей при образовании тех и других, даже в парообразном состоянии. Многие точные законы уже известны относительно так называемых определенных соединений, и есть поводы думать, что основной закон паев, проявляющийся не только в момент образования новых определенных соединений, но имеющий свое значение и для состояния химического равновесия, что этот закон принимает участие и в образовании даже таких характерных неопределенных соединений, как растворы. Одним из главных поводов к тому служит давно высказанное мнение, что при образовании растворов наибольшее изменение в свойствах происходит при пайном отношении между количествами веществ, составляющих раствор. Исследования преимущественно относились к изменению объемов, происходящему при образовании растворов. Юр, Рудберг и Копп особенно содействовали утверждению этого мнения в науке. Если бы это мнение, о совпадении наибольшего сжатия с пайным отношением, было доказано, то это совпадение могло бы послужить основанием для изучения законов образования неопределенных химических соединений. Между тем справедливость этого мнения нельзя считать строго доказанною, потому что ни одно из исследований этого рода не выдерживает критики или по неполноте данных, или по отсутствию указаний на методы наблюдения, или по малой степени точности наблюдений. Есть даже такие исследования, как Бинд над раствором воды и серной кислоты, которые прямо отвергают справедливость мнения о совпадении наибольшего сжатия с пайным отношением. Первая цель предлагаемой работы есть собрание фактов, которые могли бы служить для положительного или отрицательного ответа на рассматриваемый вопрос. Для этой цели выбран был на первый раз раствор воды и спирта.

В первой главе рассмотрены и оценены результаты предшествующих исследований об этом предмете.

Во второй главе описаны методы, употребленные для определения удельных весов разных растворов, потому что определение величины сжатия производится посредством определения удельных весов.

В третьей главе изложено описание приемов получения и результатов исследования над удельным весом безводного спирта.

В четвертой главе приведены результаты исследования над растворами воды и спирта приблизительно такого состава, которому соответствует наибольшее сжатие.

Этим собственно и кончается запас тех сведений, которые были необходимы для решения вопроса о наибольшем сжатии, происходящем при растворении спирта и воды друг в друге. Достижение результатов двух последних глав стоило мне долгого труда; но я решился продолжить исследования и для растворов, содержащих мало воды, потому что сведения о всех таких растворах казались мне мало надежными, работа же с ними не представляла никаких новых затруднений. Пятая глава содержит результаты исследований, предпринятых с этою целью.

Исследование над растворами около наибольшего сжатия я производил при температурах от -15° до $+50^{\circ}$; но когда стал приводить в порядок и сличать результаты, то заметил, что для температур ниже 0° и выше 30° результаты имеют значительную погрешность, какая не свойственна наблюдениям для температур от 0° до 30° . Эта значительная погрешность происходит конечно от непостоянства ванн при низких температурах, а при высоких от незначительности величины сжатия. Замеченные мною погрешности заставили оставить в стороне результаты от -15° до 0° и от 30° до 50° , хотя эти результаты и не противоречили выводу, сделанному для температур от 0° до 30° . При этом я руководствовался тем соображением, что только те результаты и могут говорить в пользу или против отыскиваемого совпадения, которых погрешность доведена до столь малой величины, какая была только возможна при средствах наблюдения, бывших в моем распоряжении. Если позволят обстоятельства, я постараюсь достичь уменьшения погрешности для низких и высоких температур, если не для растворов воды и спирта, то для других, к исследованию которых уже многое приготовлено.

В предлагаемом теперь исследовании я стараюсь избежать всяких теоретических соображений о природе растворов, по недостатку возможно точных данных, предел погрешности которых был бы известен. Считаю, впрочем, не лишним заметить, что рассмотрение совокупности ныне известных фактов, относящихся к неопределенным химическим соединениям, приводит меня к убеждению о том, что определённые химические соединения составляют только частный случай неопределенных химических соединений, что более полное изучение последних отразится в теоретических воззрениях на всю совокупность химических сведений. Собрание материалов, нужных для решения вопроса о неопределенных соединениях, составляет задачу моих работ, которых первый пример и предлагаю в этом сочинении.

Оставляя пока в стороне теоретическую часть, я обратил в настоящее время главное внимание на усовершенствование способов исследования и на оценку данных опыта. Это составляет одну из целей, которые имелись в виду при составлении отчета о моем труде. Если мои замечания, сделанные в этом отношении, внушат кому-

нибудь мысли о приемах более точных, чем те, которые употреблены мною, то мой труд изложения всех деталей произведенных опытов будет уже вполне вознагражден. Такое изложение кроме того необходимо было и потому, что мои приемы во многих отношениях отличались от приемов моих предшественников. Привести все численные данные моих наблюдений, как я сперва предполагал, стало невозможным после того, как число наблюдений достигло той цифры, какой, признаться, я не ожидал, приступая к работе. Это изложение потребовало бы много лишних печатных листов, не давши ничего нового.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

О СЖАТИИ, ПРОИСХОДЯЩЕМ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ РАСТВОРОВ, И ОБ ОЦЕНКЕ ДАННЫХ ДЛЯ НЕГО

Прямые определения (по сравнению объемов до и после смешения) величин сжатия, происходящего при смешении взаимно растворяющихся жидкостей, не представляют точности, как потому что измерение объемов сопряжено с значительными погрешностями, сравнительно с определением веса, так особенно потому, что объемы значительно изменяются от малого изменения температур. Поэтому-то, с тех пор как на вопрос о сжатии обращено было внимание, сжатие определялось всегда почти косвенным путем, чрез вычисление, из наблюдаемых отношений между удельным весом и процентным содержанием составных частей.

Если назовем:

D — удельный вес одной из смешивающихся жидкостей при температуре t° .

d^* — удельный вес другой жидкости при t° .

S — уд. вес их смеси (при той же температуре), содержащей

P — частей по весу первой жидкости и

p — частей по весу второй жидкости.¹

Тогда величина сжатия определяется следующим образом:

Объем первой жидкости до смешения был $\frac{P}{D}$, второй $\frac{p}{d}$, т. е. объем до смешения

$$= \frac{P}{D} + \frac{p}{d}.$$

Вес жидкости, происходящей после смешения, $= P + p$, следовательно объем ее после смешения

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

Сжатие, происшедшее во время смешения, очевидно, равно:

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

¹ Предполагая, конечно, что P и p суть абсолютные веса, а не веса в воздухе, и замечая, что D , d и S суть удельные веса при t° , относенные к воде при наибольшей плотности или при одной какой-либо температуре.

Для удобства сравнения, величины сжатия относят или к 100 объемам происходящей жидкости, или к 100 объемам жидкости до смешения. Назовем сжатие первого рода C , а второго K ; из выше-определенного сжатия следует:

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

откуда

$$C = 100 \frac{PSd + pSD - dD(P+p)}{(P+p)dD}.$$

Точно так же

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

откуда:

$$K = 100 \frac{PdS + DpS - dD(P+p)}{PdS + pDS}.$$

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:

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

$$K = 100 \frac{100dS - pds + pDS - 100dD}{100dS - pds + pDS} = 100 - \frac{10000}{pS \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right) + S \frac{100}{D}} =$$

$$= 100 - \frac{10000}{100 + C} \dots \dots \dots II$$

Для нашей цели, т. е. для отыскания отношения, при котором происходит наибольшее сжатие, совершенно одинаково рассматривать 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, принимая p за переменную и считая S как функцию p , получим:

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

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

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

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

Полагая $K' = 0$, 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 объемам 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 $15^\circ \text{Ц} = 3,76$; это означает, что для получения 50%-ного спирта в количестве 100 объемов должно взять одинаковые по весу количества безводного спирта и воды, а именно такие, чтобы сумма взятых объемов была = 103,76 объемам.

Итак, сжатия 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 вывода, 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 пайным 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 процентный состав, при котором *вероятнее* всего происходит наибольшее сжатие. Зная же наибольшую погрешность в определении величин сжатия, мы определим пределы, между которыми *непрерывно* находится то отношение, при коем происходит наибольшее сжатие. Чтобы определить наибольшую погрешность, могущую заключаться в сжатии, нужно знать наибольшие погрешности, могущие заключаться в величинах p , S , d и D , то есть наибольшую погрешность в определении процентного состава и удельных весов.

Назовем $a(C)$, $a(p)$, $a(S)$, $a(d)$ и $a(D)$ наибольшие погрешности, могущие заключаться в соответствующих величинах, требуется определить $a(C)$ посредством остальных величин в каждом данном случае.

Из уравнения I ясно, что

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

¹ Если дело идет о других определенных точках в величинах сжатий или о самой величине сжатия, то необходимо брать уже одно определенное значение сжатия. Так, например, не при одних и тех же p происходит перегиб в кривой, выражающей сжатие.