

E T U D E
D E S
DISSOLUTIONS AQUEUSES,

FONDÉE SUR LES CHANGEMENTS DE LEURS POIDS SPÉCIFIQUES

PAR D. MENDELEEFF.



2067

ST.-PETERSBOURG.
1887.

207967

Préface	page	IX
Chap. I. Notions préliminaires	page	1
§ 1—3. Bases de recherche.		
§ 4—10. Notions historiques: recherches de Michel et Kraft, de Kremers; module des dissolutions; recherches volumo-chimiques; contraction et dilatation; nécessité d'admettre la nature chimique des dissolutions.		
§ 11—15. Corrections des poids spécifiques relativement à la pesée dans le vide, à la température de l'eau et à la température de la dissolution; expression et détermination de la composition des dissolutions.		
Chap. II. Les dissolutions du sel ordinaire NaCl.	page	63
§ 16—20. Dilatation d'après les données de M. M. Kremers, Gerlach, Sorby, Neumann, Marignac, Nicol et Ostwald. Résumé.		
§ 21—26. Poids spécifiques d'après les données de M. M. Kremers, Beilstein, H. Schiff, Gerlach, Marignac, J. Thomsen, Nicol, Bender, Kohlrausch et Grotrian, Page et Keightley, Andrée, Ostwald et Rosetti. Résumé.		
§ 27—30. Les expressions paraboliques et hyperboliques du poids spécifique à 20°/4°, d'après la composition moléculaire ¹⁾ . Table des données résultantes.		
Chap. III. Les dissolutions de l'acide sulfurique H²SO⁴	page	113
§ 31—38. Données sur la dilatation des dissolutions de H ² SO ⁴ .		
§ 39—51: Données sur le poids spécif. » »		
§ 52—61. L'expression logarithmique de Mr Ure. Maximum de contraction. Volume de 100 molécules de dissolution. L'expression hyperbolique. Hypothèse de Mr I. Thomsen. Relations entre les données thermochimiques et les poids spécifiques. Comparaison des dissolutions du chlorure de sodium et de l'acide sulfurique.		
§ 62—66. Régulation des données expérimentales d'après la méthode de M. Schiaparelli. Méthode de calculer le dérivé ds/dp. Ce coefficient différentiel forme une fonction de la ligne droite de p (de la composition centesimale). Les paraboles du poids spécifique à 0°/4° ²⁾ : $s = C + Ap + Bp^2$. Les changements des paraboles correspondent à des combinaisons définies.		

¹⁾ L'expression parabolique à 15°/4° d'après la composition centesimale est donnée dans les § 66 et § 116.

²⁾ Les paraboles pour 15°/4° sont données dans les § 142 a.

§ 67—70. Ruptures de continuité des dérivés ds/dp . Hypothèse sur la nature des dissolutions. Table des poids spécifiques.	
Chap. IV. Les dissolutions d'alcool éthylique C^2H^6O	page 248
§ 71—77. Les données de M. M. Gilpin, Gay-Lussac, Drinkwater, Fownes, Baumhauer, Mendeleeff, Recknagel, Dupré et Page, Rosetti et Squibb.	
§ 78—87. Résultats des observations. Recherche des paraboles, des changements des coefficients ds/dp et des ruptures de continuité des dérivés ds/dp . Degré de précision des coefficients paraboliques.	
§ 88—90. Influence de la température sur les coefficients paraboliques. $S_t = S_0 - Dt - Et^2$. Les changements de ds/dt correspondent à des changements de ds/dp . Expérience préliminaire sur la cristallisation de la combinaison $C^2H^6O + 3H^2O$. Table des poids spécifiques à -15° , 0° , $+15^\circ$ et 30° , ainsi que des valeurs de ds/dp et de ds/dt .	
Chap. V. Les dissolutions des alcalis	page 311
§ 91—93. Ammoniaque NH^3 .	
§ 93—97. Les dissolutions de $NaHO$, KHO , $LiHO$, BaH^2O^2 . Relation en volumes.	
Chap. VI. Les dissolutions des acides minéraux.	page 334
§ 98—102. Les dissolutions des HCl , HBr , HJ .	
§ 103—107. L'acide azotique HNO^3 et les acides analogues: H^3PO^4 , H^3AsO^3 , HJO^3 et HJO^4 .	
§ 108—109. Les dissolutions des anhydrides sulfureux SO^2 et chromique CrO^3 . Acide metatungstique.	
§ 110—112. Les dissolutions des gaz: CO^2 , H^2 , O^2 , N^2 , CO , et d'air.	
Chap. VII. Les dissolutions des sels haloides.	page 384
§ 113—116. $LiCl$, $BeCl^2$, NH^4Cl , $NaCl$.	
§ 117—122. $MgCl^2$, $AlCl^3$, KCl , $CaCl^2$, $SrCl^2$, $BaCl^2$.	
§ 123—127. $ZnCl^2$, $CdCl^2$, $HgCl^2$, $SnCl^2$, $SnCl^4$, $MnCl^2$, Fe^2Cl^4 , $CoCl^2$, $NiCl^2$, $CuCl^2$.	
§ 128. Relation entre les poids spécifiques et les poids moléculaires des dissolutions contenant une molécule de sel contre 200 et 30 molécules d'eau.	
§ 129—138. Bromures, iodures, fluorures et cyanures métalliques.	
Chap. VIII. Les dissolutions des sels des acides oxygenés	page 452
§ 139—156. Sels de Li , Be , NH^4 , Na , Mg , Al , K , Ca , Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Zn , Ag , Sr , Ba , Cd et Pb .	

TABLE DES MATIÈRES.

Chap. IX. Les dissolutions des composés organiques	page 492
§ 157—160. Alcohol méthylique CH^4O et les autres alcools monoatomiques.	
§ 161. Glycerine $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^3$.	
§ 162—164. Sucre de canne $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$, glucose $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$, amidon $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$ et leurs analogues.	
§ 165—166. Acide acétique $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ et les autres acides orga- niques.	
§ 167. Substances azotées. Albumine.	
Index.	page 519



ИЗСЛѢДОВАНИЕ
ВОДНЫХЪ РАСТВОРОВЪ
ПО УДѢЛЬНОМУ ВѢСУ.

Д. Менделѣевъ.

ИЗСЛѢДОВАНИЕ
ВОДНЫХЪ РАСТВОРОВЪ

ПО УДѢЛЬНОМУ ВѢСУ.



С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Тип. В. Демакова, Новый пер., 7.
1887.



*Памяти матери,
Марьи Димитріевны Менделѣвой.*

Это изслѣдованіе посвящается памяти матери ея послѣднимъ. Она могла его взростить только своимъ трудомъ, ведя заводское дѣло; воспитывала примѣромъ, исправляла любовью и, чтобы отдать наукѣ, вывезла изъ Сибири, тратя послѣднія средства и силы. Умирая завѣщала: избѣгать латынскаго самообольщенія, настаивать въ трудѣ, а не въ словахъ и терпѣливо искать божескую или научную правду, ибо понимала сколь часто диалектика обманываетъ, сколь многое еще должно узнать и какъ при помощи науки безъ насилія, любовно, но твердо устраняются предразсудки, неправда и ошибки, а достигаются: охрана добытой истины, свобода дальнѣйшаго развитія, общее благо и внутреннее благополучіе. Завѣты матери считаетъ священными

Д. Менделѣвъ.

О Г Л А В Л Е Н І Е.

	Стр.
ПРЕДИСЛОВІЕ.	IX.
ГЛАВА I. Понятія, положенныя въ основу изслѣдованія.	1
§ 1—3. Понятіе о растворахъ и объ измѣненіи ихъ уд. вѣса. § 4—10. Изъ исторіи растворовъ: изслѣдованія Мишеля и Крафта, Кремерса; модуль растворовъ, объемно-химическія изслѣдованія, сжатіе и расширеніе; необходимость признанія химизма растворовъ. § 11—15. Поправки уд. вѣса на извѣшиваніе въ воздухѣ, на температуру воды и на температуру раствора; выраженіе и опредѣленіе состава растворовъ.	
ГЛАВА II. Растворы поваренной соли NaCl.	63
§ 16—20. Расширеніе по Кремерсу, Герлаху, Сорби, Нейману, Мариньяку, Николу и Оствальду. Выводъ. § 21—26. Удѣльный вѣсъ: Кремерсъ, Бейльштейнъ, Шиффъ, Герлахъ, Мариньякъ, Томсевъ, Николь, Бендеръ, Кольраушъ и Гротріанъ, Педжъ и Кейтлей, Андрее, Оствальдъ и Розетти. Выводъ. § 27—29. Параболическія и гиперболическія выраженія уд. вѣса по частичному составу ¹⁾. § 30. Таблица процентнаго содержанія по удѣльному вѣсу.	
ГЛАВА III. Растворы сѣрной кислоты H ² SO ⁴	113
§ 31—38. Свѣдѣнія о расширеніи растворовъ H²SO⁴. § 39—51. " объ удѣльныхъ вѣсахъ " § 52—61. Испытаніе логарифмической (Юрь) зависимости; наибольшее сжатіе, объемъ 100 частицъ раствора, испытаніе гиперболической зависимости и гипотезы Томсена, термохимическія данныя, наибольшее развитіе тепла и температуры при образованіи, сличеніе растворовъ H²SO⁴ и NaCl. § 62—66. Регулированіе опытныхъ данныхъ. Нахожденіе производной ds/dr. Производная эта представляетъ рядъ прямыхъ. Параболы уд. вѣса при 0°/4° ²⁾. § 67—69. Разрывы сплошности. Гипотеза растворовъ. § 70. Таблица удѣльныхъ вѣсовъ.	

¹⁾ Параболическія выраженія по процентному составу въ § 66 и 116.

²⁾ Для 15°/4° параболы даны въ § 142 ^a.

	Стр.
ГЛАВА IV. Растворы спирта C^2H^6O	248
§ 71—77. Опреѣленія Гильнииа, Гейлюссака, Дринкуотера, Фопса, Баумхауэра, Менделѣева, Рекнагеля, Дюпре и Педжа, Сквйббѣ.	
§ 78—87. Изслѣдованіе параболъ $s = C + Ax + Bx^2$ уд. вѣса и производныхъ ds/dp . Степень точности въ определѣніи коэффиціентовъ.	
§ 88—90. Вліяніе температуры на коэффиціенты параболъ. Опытъ замораживанія тригидрата. Таблица уд. вѣса.	
ГЛАВА V. Растворы щелочей	311
§ 91—93. Амміакъ NH^3 .	
§ 94—97. Нелетучія щелочи: $NaHO$, KHO , $LiHO$, BaH^2O^2 . Объемныя измѣненія.	
ГЛАВА VI. Растворы минеральныхъ кислотъ	334
§ 98—102. Галоидныя кислоты HCl , HBr , HI .	
§ 103—107. Азотная кислота HNO^3 и ея аналоги: H^3PO^4 , H^3AsO^4 , HIO^3 , HIO^4 .	
§ 108—109. Растворы, отвѣчающіе ангидридамъ: сѣрнистому SO^2 , хромовому CrO^3 и вольфрамовому WO^3 .	
§ 110—112. Растворы газовъ: CO^2 , H^2 , N^2 , CO , O^2 и воздуха.	
ГЛАВА VII. Растворы галоидныхъ солей	384
§ 113—116. $LiCl$, $BeCl^2$, NH^4Cl , $NaCl$.	
§ 117—122. $MgCl^2$, $AlCl^3$, KCl , $CaCl^2$, $SrCl^2$, $BaCl^2$.	
§ 123—127. $ZnCl^2$, $CdCl^2$, $HgCl^2$, $SnCl^2$, $SnCl^4$, $MnCl^2$, Fe^2Cl^6 , $CoCl^2$, $NiCl^2$, $CuCl^2$.	
§ 128. Удѣльный вѣсъ частичныхъ растворовъ хлористыхъ металловъ $+ 200H^2O$ и $+ 30H^2O$.	
§ 129—138. Бромистые, іодистые, фтористые и синеродистые металлы, $K^4Fe(CN)^6$, $K^3Fe(CN)^3$.	
ГЛАВА VIII. Растворы кислородныхъ 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 .	
ГЛАВА IX. Растворы органическихъ соединеній	492
§ 157—160. Метиловый CH^4O и др. одноатомные спирты.	
§ 161. Глицеринъ $C^3H^6O^3$.	
§ 162—164. Кристаллическій сахаръ $C^{12}H^{22}O^{11}$, глюкоза $C^6H^{12}O^6$, камедь $C^6H^{10}O^5$ и ихъ аналоги.	
§ 165—166. Органическія кислоты, особенно уксусная $C^2H^4O^2$ и др.	
§ 167. Азотистыя соединенія, бѣлокъ.	
УКАЗАТЕЛЬ.	

ПРЕДИСЛОВІЕ.

Растворы составляют еще не рѣшенную важную задачу естествознанія, потому что, будучи химическими соединеніями, они не подчиняются законамъ атомизма или кратныхъ отношеній и не представляютъ такихъ скачковъ и разрывовъ, какими своеобразно отличаются опредѣленные химическія соединенія. Оттого, прилагая и развивая атомическое ученіе, въ химіи или молча пропускаютъ растворы, или говорятъ о нихъ, какъ о механическомъ смѣшеніи разнородныхъ частицъ, подобномъ скопленію однородныхъ частицъ въ однородномъ тѣлѣ. Въ томъ и другомъ случаѣ ничего въ растворахъ не предвидятъ, ихъ изучаютъ, но ими не обладаютъ, хотя пользуются на каждомъ шагѣ.

Уже болѣе двадцати лѣтъ предметъ этотъ меня глубоко занимаетъ и во мнѣ растетъ убѣжденіе, что для пониманія растворовъ слѣдуетъ преимущественно и точно изучить ихъ удѣльный вѣсъ, какъ болѣе легко измѣряемое, механическое свойство, притомъ именно со стороны дифференціальной, то есть слѣдуетъ изучить измѣненіе удѣльнаго вѣса съ перемѣною содержанія. Замѣтивъ нынѣ, при такомъ способѣ изслѣдованія растворовъ, „особыя точки“, разрывы и вліяніе произведенія массъ, характерные для опредѣленныхъ атомныхъ соединеній, я укрѣпилъ въ себѣ представленіе о природѣ растворовъ, сводящее ихъ къ обычнымъ случаямъ химическаго взаимодѣйствія и къ опредѣленнымъ, атомнымъ соединеніямъ, подобнымъ — быть можетъ тождественнымъ — съ соединеніями, содержащими кристаллизационную воду, и въ этомъ вижу главный выводъ моего изслѣдованія. Но до теоріи растворовъ еще далеко. Надобно испытывать разныя гипотезы и моя есть одна изъ возможныхъ, кажущаяся нынѣ для меня болѣе способною удовлетворить существующему запасу данныхъ. Отлагать ея изложеніе до выработки чего либо болѣе утѣреннаго, я считалъ себя не въ правѣ, потому что рѣшеніе точное и несомнѣнное можетъ доставить только совокупный трудъ многихъ, подъ вліяніемъ

болѣе или менѣ развитыхъ гипотезъ, изъ которыхъ должна выработаться теорія растворовъ. Она предскажетъ ихъ свойства.

Плотность растворовъ не въ первый разъ выступаетъ здѣсь, какъ методъ изученія природы растворовъ. Лангбергъ, Коппъ, Кремерсъ, Томсенъ, Бергело и многіе другіе обрабатывали уже этотъ предметъ, но мнѣ кажется, что здѣсь въ первый разъ является та особая точка зрѣнія, съ которой представляются мнѣ измѣненія удѣльнаго вѣса съ переменною состава. Этимъ объясняются какъ недостатки моего труда, такъ и та медленность, съ которою онъ подвигался впередъ, хотя я отказался пока отъ личной разработки опытной стороны предмета, чтобы имѣть болшую свободу выбора и сужденія. Читатели увидятъ въ изложеніи, особенно въ трехъ первыхъ главахъ, какъ мои усилія тѣсно связаны съ тѣмъ, что до сихъ поръ сдѣлано, а теперь я стараюсь въ немногихъ словахъ передать мое представленіе о растворахъ и тѣ приемы, при помощи которыхъ я старался облегчить будущимъ изслѣдователямъ путь къ пользованію удѣльными вѣсами растворовъ, какъ для ихъ теоріи, такъ и для практическаго примѣненія. Если мои взгляды окажутся невѣрными, то быть можетъ мои численные выводы, относящіеся къ растворамъ, ранѣе меня изученнымъ, но не обобщеннымъ, помогутъ найти вѣрнѣйшія воззрѣнія и позволятъ избѣгнуть ошибочныхъ, столь легко возникающихъ при первомъ приступѣ къ растворамъ, какъ предмету по нынѣ темному и по своей сложности чрезвычайно трудному.

Взаимодѣйствіе веществъ опредѣляется силами, свойственными малѣйшимъ ихъ частямъ, то есть тѣми движеніями, въ которыхъ находятся атомы элементовъ — внутри частицъ и самыя частицы, вещество образующія. Оно кажется мертвенно неподвижнымъ лишь потому, что законы, управляющіе движеніемъ частицъ и атомовъ, ограничиваютъ область возможныхъ перемѣщеній, какъ законы движенія небесныхъ свѣтилъ сдерживаютъ ихъ системы. Такъ планеты со спутниками и солнцемъ составляютъ одно неизмѣнно цѣлое, внутри котораго однако происходятъ разнообразнѣйшія движенія. Совокупность міровъ или млечный путь, какъ совокупность частицъ, только кажутся совершенно неподвижными. Закономѣрное движеніе частей въ цѣломъ, на видъ неподвижномъ и мертвомъ, составляетъ частный случай подвижнаго равновѣсія. Весь міръ находится въ этомъ состояніи подвижнаго равновѣсія.

Массы разнородныхъ тѣлъ, приведенныя въ прикосновеніе другъ ко другу, могутъ въ своихъ системахъ или частицахъ остаться неизмѣнными или же дать новыя системы или частицы. Въ последнемъ случаѣ совершается актъ химическаго измѣненія, происходятъ новыя частицы, иныя подвижныя равновѣсія. Такое же измѣненіе въ по-

движномъ равновѣсіи можетъ совершиться безъ воздѣйствія постороннихъ тѣлъ, чаще всего отъ перемѣны температуры, потому что тепло, измѣняя запасъ живой силы движенія, можетъ служить къ нарушенію прежняго подвижнаго равновѣсія и къ тому, что наступятъ условія образованія иныхъ системъ, или переустройства начального расположенія частей. Въ этомъ причина и диссоціаціи. Даже само химическое воздѣйствіе разнородныхъ тѣлъ, какъ показываетъ опытъ, наступаетъ только при извѣстномъ температурномъ состояніи веществъ. А потому химическія измѣненія, а между ними и соединенія, зависятъ на столько же отъ природы атомовъ, на сколько и отъ температуры. Оттого то диссоціація, какъ показалъ съ самаго начала Генрихъ Сентъ-Клеръ Девиль, представляетъ столь много сходства съ испареніемъ.

Какъ существуютъ жидкости различной степени летучести, или газы различной температуры сжиженія, такъ должно ждать и сложныхъ химическихъ соединеній съ разнообразнѣйшими температурами начала диссоціаціи. Кремнеземъ или известь до сихъ поръ никто не наблюдалъ въ состояніи диссоціаціи, вѣроятно, потому только, что начало ея для этихъ тѣлъ лежитъ выше доступныхъ опыту температуръ. Вода диссоциируетъ уже при 800° , четыреххлористая же сѣра и масса другихъ тѣлъ при температурахъ ниже 0° . Таковы, вѣроятнѣе всего, и всѣ тѣ опредѣленные сложные тѣла, которыя образуются при химическомъ воздѣйствіи, называемомъ раствореніемъ.

Диссоціація можетъ совершаться при всѣхъ состояніяхъ вещества. Лучше всего она видна и изучается, когда хотя одно изъ входящихъ или образующихся тѣлъ газообразно. Но, конечно, диссоціація можетъ происходить даже и въ твердыхъ тѣлахъ, тѣмъ болѣе въ жидкостяхъ, то есть въ томъ случаѣ, когда начальная и окончательная системы остаются въ твердомъ или жидкомъ видѣ. Какъ же иначе объяснить хотя бы закалываніе или отпусканіе стали? Ибо несомнѣнно, что химическое распредѣленіе при этомъ мѣняется, а твердое состояніе сохраняется. Въ твердыхъ тѣлахъ, а тѣмъ болѣе въ жидкостяхъ должно признать—даже по опыту—подвижность частей, того же рода, какъ въ газахъ, гдѣ самостоятельное движеніе частей легко доказывается нагляднѣйшимъ образомъ. Растворы представляютъ жидкія диссоціонныя системы, образованныя частицами растворителя, раствореннаго тѣла и тѣхъ опредѣленныхъ, нестойкихъ, но экзотермическихъ соединеній, которыя между ними происходятъ, одного или нѣсколькихъ, смотря по природѣ составляющихъ началъ.

Сложное тѣло при температурахъ ниже начала диссоціаціи остается химически неизмѣннымъ, но при температурахъ высшихъ, то есть при