В. Ф. ЛУГИНИНЪ.

ОПИСАНІЕ
РАЗЛИЧНЫХЪ МЕТОДОВЪ
ОПРЕДѢЛЕНІЯ
ТЕПЛОТЪ ГОРѢНІЯ ОРГАНИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЙ.

МОСКВА.
Высочайше утвержденное Т-во Скоропечатни **А. А. Левенсонъ.** Петровка, д. Левенсонъ
1894.

Дозволено цензурою. Москва, 30 іюня 1893 года.

ПРЕДИСЛОВІЕ.

Опредѣленіемъ теплотъ горѣнія органическихъ соединеній занимались многіе ученые, начиная съ Лавуазье; всѣ они болѣе или менѣе ясно сознавали, что между добытыми ими калориметрическими данными и строеніемъ изслѣдуемыхъ тѣлъ должно существовать нѣкоторое соотношеніе. Тѣмъ не менѣе числа, ими добытыя, не могли привести почти ни къ какимъ точнымъ заключеніямъ. Только въ послѣднее время, когда термохимія, благодаря классическимъ трудамъ Гесса, Томсена и Бертело, основываясь на общихъ законахъ термодинамики, развилась въ совершенно самостоятельную отрасль знанія, опредѣленіе теплотъ горѣній органическихъ соединеній стало однимъ изъ самыхъ дѣйствительныхъ средствъ, при помощи котораго можно судить о строеніи изучаемаго тѣла. Изъ всѣхъ физическихъ методовъ, примѣняемыхъ къ изученію строенія органическихъ соединеній, опредѣленіе теплотъ горѣнія одно лишь можетъ привести къ знанію тѣхъ силъ, которыми отдѣльные атомы связаны въ молекулѣ. Очевидно, что теплота, выдѣляемая при горѣніи всякаго органическаго соединенія, должна равняться теплотѣ, которая выдѣлилась бы при горѣніи отдѣльныхъ атомовъ углерода, водорода и т. д., входящихъ въ молекулу изслѣдуемаго вещества, безъ той теплоты, которая должна быть затрачена на разрывъ связей, соединяющихъ эти атомы въ молекулу. При опредѣленіи теплотъ горѣнія, приходится, слѣдовательно, считаться съ этими силами и глубже проникать въ строеніе молекулы, нежели то возможно при употребленіи иныхъ физическихъ методовъ изученія строенія органическихъ соединеній. Конечно, и теперь, не смотря на сдѣланные успѣхи, ученіе о теплотахъ горѣнія далеко не привело еще къ полному знанію соотношенія между этими теплотами горѣнія и строеніемъ тѣлъ. Намъ остается совершенно неизвѣстнымъ, напр., теплота горѣнія отдѣльнаго газообразнаго атома углерода, теплота, затрачиваемая на разрывъ различнаго рода связей, соединяющихъ отдѣльные атомы этого послѣдняго, и т. д. Несмотря на достигнутую уже большую точность современныхъ методовъ, намъ

не удалось пока уловить такія различія въ теплотахъ горѣнія, которыя должны соотвѣтствовать такъ называемой структурной изомеріи; подъ именемъ послѣдней, какъ извѣстно, подразумѣваютъ тѣ случаи, когда въ тѣлахъ одинаковой химической функціи отдѣльные атомы групированы различнымъ образомъ, хотя число связей между ними и характеръ этихъ связей остается неизмѣннымъ; примѣръ подобной изомеріи представляютъ первичные, вторичные и третичные спирты. Тѣмъ не менѣе, при все возрастающей точности методовъ, рѣшеніе послѣдней изъ указанныхъ задачъ составляетъ лишь вопросъ времени. Какихъ-нибудь 20 лѣтъ тому назадъ термохимическіе опыты, производимые съ точностью 1%, считались весьма удовлетворительными; въ настоящее же время точность этого рода опредѣленій почти удесятерилась, по крайней мѣрѣ при изученіи теплотъ горѣнія съ помощью калометрической бомбы. Весьма естественно, что при этихъ условіяхъ число лицъ, занимающихся термохимическими изысканіями, все возрастаетъ, и потребность въ практическомъ руководствѣ, могущемъ служить при этихъ чрезвычайно тонкихъ опытахъ, становится все болѣе и болѣе ощутительной.

Опредѣленіе теплотъ горѣнія имѣетъ, впрочемъ, значеніе не только для лицъ, занимающихся вопросами чистой науки; въ нихъ нуждаются и техники, для которыхъ весьма важно умѣть опредѣлять количество тепла, выдѣляемаго при горѣніи различныхъ топливъ, какъ-то торфа, лигнита, каменнаго угля, антрацита, а также различныхъ сортовъ нефти, которыми наше отечество такъ богато, и которые въ этомъ отношеніи еще такъ мало изслѣдованы.

Занимаясь уже долгіе годы термохимическими изысканіями и въ особенности опредѣленіями теплотъ горѣнія, я рѣшился составить описаніе пріемовъ, при этомъ употребляемыхъ. Полагаю полезнымъ начать съ изложенія прежнихъ способовъ экспериментированія, при которыхъ вещество сожигалось въ особыхъ камерахъ въ струѣ кислорода при атмосферномъ давленіи; я перехожу потомъ къ изложенію новѣйшаго метода сожиганія вещества въ кислородѣ при давленіи 25 и болѣе атмосферъ, въ замкнутомъ сосудѣ, называемомъ калориметрической бомбою, изобрѣтеніемъ которой Бертело внесъ неоцѣнимый вкладъ въ науку. Въ заключеніе считаю небезполезнымъ подробно остановиться на ледяномъ калориметрѣ, съ помощью котораго были произведены въ послѣднее время опредѣленія теплоты горѣнія водорода, ибо превосходный инструментъ этотъ можетъ быть по всей вѣроятности примѣненъ и къ опре-

дѣленію теплотъ горѣнія многихъ органическихъ газовъ. Я счелъ нужнымъ остановиться съ нѣкоторою подробностью на прежнихъ методахъ потому, что опредѣленія теплотъ горѣнія помощью калориметрической бомбы Бертело, какъ инструмента весьма дорогого, не всѣмъ доступны и могутъ, при нѣкоторыхъ условіяхъ, быть замѣнены старыми методами. Зная по личному опыту, какъ полезны всякія указанія на подробности, встрѣчающіяся при подобныхъ изслѣдованіяхъ, сколько времени и труда часто затрачивается напрасно на преодолѣніе трудностей, которыя уже давно были побѣждены другими, я думалъ, что чѣмъ болѣе подробностей будетъ приведено въ подобнаго рода сочиненіи, тѣмъ полезнѣе оно будетъ, а потому и постарался придать настоящему очерку характеръ руководства, могущаго служить для лицъ, желающихъ заняться опредѣленіемъ теплотъ горѣнія.

Настоящій очеркъ былъ уже приготовленъ къ печати, когда появилось сочиненіе Бертело «Traité pratique de calorimetrie chimique», заглавіе котораго могло бы навести на мысль, что знаменитый французскій физикъ и химикъ посвятилъ свой трудъ одному и тому же предмету, какъ и я, и что, слѣдовательно, моя работа становится излишнею; но при ознакомленіи съ сочиненіемъ Бертело это не подтверждается. Трудъ его посвященъ всей термохиміи, мой же—исключительно пріемамъ, употребляемымъ при опредѣленіи теплотъ горѣнія; сверхъ того Бертело говоритъ лишь о способахъ сожиганія органическихъ соединеній, предложенныхъ имъ самимъ, я же подробно описываю всѣ главнѣйшіе методы опредѣленія теплотъ горѣнія. Многое, впрочемъ, изъ того, что содержится въ сочиненіи Бертело, было мнѣ уже давно извѣстно, какъ ученику и сотруднику его по термохимическимъ работамъ, и вошло въ настоящій очеркъ.

Приложенныя къ этому сочиненію таблицы теплоты горѣнія различныхъ органическихъ соединеній составлены, сведя въ одно данныя, напечатанныя Стоманомъ въ VI и X томахъ «Zeitschrift f. Phys. Chemie», и пополнивъ ихъ результатами послѣднихъ опытовъ, произведенныхъ Бертело и Матиніономъ надъ теплотою горѣнія газообразныхъ углеводородовъ, напечатанныхъ въ 3о томѣ 6-ой серіи «Annales d. Chimie et d. Physique». Сложный трудъ корректировать эти таблицы, а также и все сочиненіе, взялъ на себя Н. А. Щукаревъ, которому и считаю долгомъ выразить мою искреннюю признательность.

В. Ф. Лугининъ.

Москва, 1894 г.

ВВЕДЕНІЕ.

Прежде чѣмъ приступить къ изложенію различныхъ методовъ опредѣленія теплотъ горѣнія органическихъ соединеній, я полагаю полезнымъ указать на тѣ общія условія, при которыхъ опыты эти должны быть производимы, и на пріемы, употребляемые для устраненія погрѣшностей, при нихъ представляющихся. Многое изъ того, что здѣсь сказано, можно найти разбросаннымъ въ различныхъ курсахъ Физики, но быть можетъ не въ столь подробномъ изложеніи, а потому я не побоялся, ради цѣлости, навлечь на себя укоръ повтореніемъ того, что уже отчасти извѣстно.

Мы будемъ говорить въ этомъ введеніи:

a) О *калориметрѣ*, его *мѣшалкахъ* и *предохранительныхъ оболочкахъ* и объ условіяхъ, которымъ эти части прибора должны удовлетворять.

b) О *термометрахъ*, употребляемыхъ при этихъ изысканіяхъ, и способахъ опредѣленія, помощью ихъ, температуръ.

c) О *тепловой единицѣ* или *калоріи*, принимаемой при калориметрическихъ измѣреніяхъ.

d) О тѣхъ условіяхъ, которымъ должно удовлетворять *помѣщеніе*, служащее для производства опытовъ, и о средствахъ, принимаемыхъ для поддержанія въ немъ *постоянной температуры*.

e) О вычисленіи главной погрѣшности, представляющейся при этихъ опредѣленіяхъ, т. е. о *потерѣ тепла*, претерпѣваемой калориметромъ при этихъ опытахъ.

f) О вычисленіи количества тепла, выдѣляемаго при горѣніи, происходящемъ при постоянномъ объемѣ и при постоянномъ давленіи.

Содержаніе этой первой части нашего труда относится ко всѣмъ способамъ опредѣленія теплоты горѣнія, за исключеніемъ ледяного калориметра, и не будетъ уже повторяться при подробномъ описаніи различныхъ методовъ.

a) О калориметрѣ.

Сосудъ, въ которомъ производятся опредѣленія теплотъ горѣнія,—калориметръ, долженъ удовлетворять нѣкоторымъ совершенно опредѣленнымъ условіямъ. Объемъ его при точныхъ опытахъ не можетъ быть менѣе 900 и 1000 кубическихъ сантиметровъ, ибо при меньшемъ объемѣ потеря тепла черезъ охлажденіе дѣлается слишкомъ значительной. Большею частью употребляются калориметры емкостью въ

2 и болѣе литра. Калориметры имѣютъ цилиндрическую форму, причемъ высота ихъ болѣе діаметра основанія, что дѣлается, главнымъ образомъ, съ цѣлью уменьшить по возможности поверхность испаренія. Они изготовляются или изъ тонкой золоченой латуни, теплоемкость которой должна быть опредѣлена особенными опытами, или изъ платины; послѣднюю употребляютъ лишь въ томъ случаѣ, когда, кромѣ опредѣленія теплотъ горѣнія, калориметръ долженъ служить и для другихъ опытовъ, при которыхъ въ немъ помѣщаются вещества, дѣйствующія на латунь, напримѣръ, кислоты; собственно же для опредѣленія теплотъ горѣнія достаточно имѣть латунный, хорошо вызолоченный калориметръ. Калориметръ утверждается на легкомъ треугольникѣ, сдѣланномъ изъ твердаго дерева или изъ эбонита; онъ устанавливается не непосредственно на этомъ треугольникѣ, а на трехъ тонкихъ штифтахъ, утвержденныхъ въ немъ; съ трехъ же сторонъ калориметръ удерживается въ неизмѣнномъ положеніи посредствомъ острыхъ ребръ трехъ призмъ, расположенныхъ въ концахъ треугольника. Установленный такимъ образомъ калориметръ, почти вполнѣ изолированъ и не можетъ терять тепла черезъ теплопроводность; онъ помѣщается внутри цилиндра, изготовленнаго изъ тонкой красной мѣди и обложеннаго внутри серебрянымъ листомъ, такъ называемымъ апликэ; при этомъ внутренняя поверхность предохранительнаго цилиндра представляется серебряною, полированною, что имѣетъ цѣлью по возможности уменьшить вліяніе лучеиспусканія. Этотъ мѣдный цилиндръ составляетъ первую оболочку калориметра. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ калориметръ и его оболочка снабжаются крышками, въ которыхъ сдѣланы отверстія для термометра и другихъ частей прибора, необходимыхъ при опытѣ; вообще же нельзя совѣтовать употреблять подобныя крышки: испаренію воды калориметра онѣ препятствуютъ мало, а съ другой стороны крайне затрудняютъ наблюденія за ходомъ опыта. Первый предохранительный цилиндръ устанавливается на такомъ же точно треугольникѣ, какъ и находящійся внутри его калориметръ, и помѣщается во вторую предохранительную оболочку—наружную. Послѣдняя состоитъ изъ латуннаго цилиндра съ двойными стѣнками, между которыми, а также на днѣ цилиндра (также двойного) налито отъ 10 до 40 литровъ воды, смотря по величинѣ вставленнаго калориметра; очевидно, что оболочка эта дѣлается различныхъ размѣровъ соотвѣтственно величинѣ употребляемаго калориметра; особая мѣшалка, приводимая отъ времени до времени въ движеніе рукой, позволяетъ перемѣшивать воду, налитую между двойными стѣнками оболочки, температура которой показывается термометромъ, вставленнымъ въ крышку, закрывающую двойныя стѣнки ея. Внутреннее углубленіе этой внѣшней предохранительной оболочки, въ которую помѣщается калориметръ, выкрашено бѣлой краской, а наружная поверхность оболочки и верхъ обложены толстымъ слоемъ войлока дабы послѣдній не могъ быть смоченъ водою при неосторожномъ обращеніи; поверхъ войлока накладывается тонкій листъ никкелированной латуни. Употребленіе подобной двойной предохранительной оболочки, между стѣнками которой налита вода, было предложено Бертело, который считаетъ это приспособленіе крайне полезнымъ для предохраненія калориметра отъ случайныхъ внѣшнихъ вліяній, напримѣръ, большей или меньшей близости наблюдателя.

Прежніе экспериментаторы, для лучшей гарантіи калориметра отъ потерь тепла,

имѣли обыкновеніе наполнять промежутокъ между первою и второю предохранительными оболочками ватой или лебяжьимъ пухомъ; они думали такимъ образомъ избѣгнуть теченій воздуха вокругъ калориметра, могущихъ вліять на правильный ходъ опыта. Въ послѣднее время отъ этой мѣры предосторожности отказались, ибо было найдено что вата и лебяжій пухъ препятствуютъ установленію правильнаго лучеиспусканія между различными концентрическими оболочками, окружающими калориметръ; далѣе, какъ вата, такъ и лебяжій пухъ отнимаютъ гораздо болѣе тепла у калориметра, вслѣдствіе своей массы, нежели то дѣлаетъ воздухъ. Бертело убѣдился особенными опытами, что при употребленіи ваты или пуха калориметръ ряетъ гораздо болѣе тепла, нежели когда онъ окруженъ воздухомъ; далѣе онъ замѣтилъ, что если произвести калориметрическій опытъ съ возвышеніемъ температуры и затѣмъ вновь наполнить калориметръ водой комнатной температуры, то вода эта нагрѣвается вслѣдствіе сообщенія ей тепла отъ ваты или пуха, нагрѣтыхъ при предыдущемъ опытѣ.

При всякомъ калориметрическомъ опытѣ необходимо тщательно перемѣшивать жидкость калориметра; если этого не дѣлать, то термометръ, погруженный въ нее, не будетъ показывать, какъ требуется, средней температуры ея; наверху калориметра соберется болѣе теплая жидкость, внизу—болѣе холодная. Поремѣшиваніе калориметрической жидкости производилось въ прежнее время, а иногда производится и теперь—посредствомъ мѣшалки, двигающейся вверхъ и внизъ; при этомъ движеніи тщательно избѣгаютъ того, чтобы мѣшалка выходила изъ жидкости. Въ верхнемъ своемъ положеніи она должна все-же находиться на нѣсколько миллиметровъ ниже поверхности жидкости. Движеніе вверхъ и внизъ сообщается мѣшалкѣ особымъ механизмомъ, приводимымъ въ дѣйствіе паденіемъ груза, пружиной, водой, или, наконецъ, электричествомъ; послѣдній способъ заслуживаетъ предпочтенія, вслѣдствіе правильности хода электрическихъ двигателей. Ходъ мѣшалки долженъ быть довольно быстрый; опытомъ дознано, что она должна двигаться не менѣе 30-ти разъ вверхъ и столько же разъ внизъ, въ теченіе 1′. Недостатокъ подобной двигающейся вверхъ и внизъ мѣшалки состоитъ въ томъ, что часть стержня ея постоянно выходитъ изъ воды и вновь погружается въ нее; когда стержень мѣшалки находится въ воздухѣ, то прильнувшая къ нему вода испаряется, вслѣдствіе чего происходитъ охлажденіе калориметра. Для того, чтобы избѣжать этого неудобства и болѣе тщательно перемѣшивать жидкость калориметра, Бертело изобрѣлъ особую винтообразную мѣшалку, сдѣланную изъ того же матеріала, изъ котораго изготовленъ и калориметръ. Мѣшалка эта представлена на чертежахъ I и IV. Она занимаетъ половину калориметра, за исключеніемъ внутренней части его, въ которой помѣщаются приборы, служащіе для опредѣленія собственно теплотъ горѣнія, напр. особая камера или бомба. Винтовая мѣшалка цѣликомъ погружена въ воду калориметра и никогда не выходитъ изъ нея; она имѣетъ попеременное вращательное движеніе, при которомъ противоположные концы ея настолько сходятся между собою, что оставляютъ нетронутымъ лишь пространство, достаточное для помѣщенія термометра, или иной какой-либо придаточной трубки, необходимой при опытѣ; подобныя винтовыя мѣшалки

несомнѣнно заслуживаютъ предпочтенія предъ прежними, двигающимися вверхъ и внизъ.

b) **О термометрахъ, употребляемыхъ при опредѣленіи теплотъ горѣнія.**

Для точнаго измѣренія температуры мы располагаемъ въ настоящее время только двумя вполнѣ надежными инструментами, а именно—воздушнымъ и ртутнымъ термометрами. Всѣ попытки измѣрять температуру помощью, напримѣръ, термическихъ токовъ, или измѣненія сопротивленія проводника вмѣстѣ съ температурой, еще не достаточно выработаны для того, чтобы можно было совѣтовать прибѣгать къ нимъ. Воздушные термометры, конечно, самыя совершенныя орудія для измѣренія температуръ, но по особенностямъ своей конструкціи они не подходятъ къ условіямъ калориметрическаго опыта: показанія ихъ только тогда вполнѣ заслуживаютъ довѣрія, когда резервуаръ ихъ имѣетъ значительный объемъ. Ибо только при этомъ условіи вліяніе такъ называемаго мертваго пространства воздушнаго термометра дѣлается незначительнымъ. Помѣстить же подобный резервуаръ емкостью въ 500 и болѣе куб. сант. въ калориметръ, въ которомъ кромѣ того должны находиться камера, или бомба, и мѣшалка, очевидно, неудобно. Далѣе для отсчитыванія показаній воздушнаго термометра требуется гораздо болѣе времени, нежели для отсчитыванія показаній термометра ртутнаго; это обстоятельство также дѣлаетъ его неудобнымъ при опредѣленіи температуръ, быстро мѣняющихся, съ которыми приходится имѣть дѣло при калориметрическихъ опытахъ. Обстоятельствами этими, очевидно, исключается употребленіе газовыхъ термометровъ въ калориметріи, по крайней мѣрѣ при ихъ настоящей конструкціи. Итакъ, намъ остаются только ртутные термометры, разсмотрѣніемъ которыхъ мы и займемся.

При всякомъ калориметрическомъ опытѣ, а слѣдовательно и при опредѣленіи теплотъ горѣнія органическихъ соединеній, принято вести дѣло такимъ образомъ, чтобы возвышеніе температуры калориметрической жидкости не превышало 3, много 4 градусовъ. Это дѣлается по слѣдующей причинѣ: по мѣрѣ того какъ при опытѣ возвышеніе температуры становится болѣе значительнымъ, увеличивается и потеря тепла калориметромъ во время опыта; а такъ какъ вычисленіе этой потери, какъ бы тщательно оно ни было произведено, все же ведетъ за собою нѣкоторыя предположенія и допущенія, отчасти гипотетическаго характера, какъ будетъ объяснено далѣе, то и является всегда желательнымъ по возможности уменьшить величину этой потери. Съ другой стороны, при меньшемъ возвышеніи температуры представляется иное неудобство,—а именно возрастаетъ вліяніе личной погрѣшности, дѣлаемой при отсчитываніи термометра. Опытомъ дознано, что наивыгоднѣйшимъ возвышеніемъ температуры нужно признать то, которое указано выше; а потому мы принимаемъ, что при калориметрическомъ опытѣ возвышеніе температуры не должно превышать 3 или 4 градусовъ. Далѣе необходимо установить нѣкоторую постоянную температуру, при которой опыты эти должны производиться; это особенно важно потому, что опыты, производимые при различныхъ температурахъ, трудно сравнимы между собою, особенно при настоящемъ, далеко несовершенномъ знаніи зависимости

между теплоемкостью воды и ея температурой. Наиболѣе удобной температурой для производства калориметрическихъ опытовъ надо признать температуру близкую къ средней комнатной, т.-е. въ 18°. Поэтому на термометрахъ, удовлетворяющихъ условіямъ калориметріи, должны быть нанесены дѣленія примѣрно между 16° и 23°, для того, чтобы имѣть нѣкоторый просторъ при производствѣ опытовъ; ибо, напримѣръ, лѣтомъ часто затруднительно подогнать температуру комнаты къ требуемымъ 18°. Вся остальная часть шкалы становится излишнею и можетъ быть отброшена. Итакъ, на стволѣ калориметрическаго термометра должны быть нанесены дѣленія, соотвѣтствующія приблизительно 7 градусамъ.

Хотя при опредѣленіи теплотъ горѣнія мы и не нуждаемся въ совершенно точномъ знаніи истинныхъ температуръ и имѣемъ лишь дѣло съ разностью между двумя показаніями термометра, тѣмъ не менѣе приблизительное знаніе той температуры, при которой производится опытъ, все же необходимо, ибо, какъ уже сказано выше, теплоемкость воды измѣняется вмѣстѣ съ температурой, и измѣняется весьма неправильнымъ образомъ. Такъ какъ въ настоящее время различные наблюдатели, занимавшіеся опредѣленіемъ этой зависимости, пришли къ результатамъ довольно несходнымъ, и вопросъ этотъ должно считать нерѣшеннымъ, то, какъ будетъ подробно указано далѣе, знаніе истинной температуры опыта нужно считать необходимымъ для того, чтобы имѣть возможность, при будущемъ разрѣшеніи вопроса о соотношеніи между теплоемкостью воды и температурою, перечислить соотвѣтственно этой послѣдней получаемые нынѣ результаты. Для этого на каждомъ термометрѣ должно быть нанесено положеніе точки 0°. Дѣленія, нанесенныя близъ точки 0°, необходимы еще потому, что лишь зная положеніе этой точки возможно компарированіе даннаго термометра съ нормальнымъ ртутнымъ или воздушнымъ. Итакъ, мы должны имѣть возможность опредѣлить точку 0° нашего термометра и на немъ должны быть нанесены дѣленія близъ этой точки; а такъ какъ положеніе ея измѣняется, то и дѣленія должны быть нанесены какъ выше, такъ и ниже ея, приблизительно на $^1/_8$ градуса, а всего на $^1/_4$ градуса, что вполнѣ достаточно въ данномъ случаѣ, при тѣхъ небольшихъ измѣненіяхъ температуры, которымъ подвергается подобный термометръ. Удаляясь отъ резервуара термометра и отъ дѣленій, нанесенныхъ близъ точки 0°, въ стволѣ его должна быть выдута камера, объемъ которой долженъ быть достаточенъ для того, чтобы заключить всю ртуть, которая по шкалѣ заняла бы длину отъ 0° до 16°, т.-е. до начала собственно дѣленій. Далѣе на стволѣ термометра должны быть нанесены тѣ 7 градусовъ, для измѣренія которыхъ инструментъ этотъ и предназначается.

Казалось бы, что при увеличеніи длины градуса не должно представляться предѣла точности показаній термометра, и что можно было бы раздѣлить градусъ на 100 и болѣе частей, но въ дѣйствительности предѣлъ надежнаго показанія ртутнаго термометра положенъ самыми условіями конструкціи этого инструмента. Длину, занимаемую градусомъ по шкалѣ термометра, возможно увеличить лишь при соблюденіи двухъ условій: 1) при увеличеніи объема резервуара, заключающаго ртуть, 2) при уменьшеніи діаметра канала термометра; но и то и другое возможно лишь въ довольно тѣсныхъ предѣлахъ. При чрезмѣрномъ увеличеніи резервуара, во-первыхъ, уменьшается чувствительность инструмента, ибо большая масса ртути не можетъ доста-

точно быстро слѣдить за измѣненіями температуры среды, въ которую она погружена, а потому показанія термометра съ весьма большимъ резервуаромъ должны всегда отставать отъ истинныхъ температуръ изслѣдуемой среды; во вторыхъ—при большомъ резервуарѣ происходятъ постоянныя и весьма значительныя измѣненія положенія точки 0^0; и, наконецъ, такъ какъ подобный большой резервуаръ долженъ все же быть весьма тонкостѣннымъ, ибо иначе чувствительность термометра утрачивается, то и весь инструментъ становится хрупкимъ и неудобнымъ для употребленія.

Уменьшеніе діаметра канала также невозможно вести далѣе нѣкоторой совершенно опредѣленной границы, ибо, при очень тонкомъ каналѣ, движеніе ртути вслѣдствіе тренія о стѣнки канала происходитъ скачками, причемъ, очевидно, всякое точное опредѣленіе быстро мѣняющихся температуръ становится невозможнымъ. Послѣ долгаго ряда опытовъ была установлена какъ наибольшая допустимая величина резервуара термометра, такъ и наименьшій діаметръ канала его, причемъ остановились на раздѣленіи градуса подобныхъ термометровъ лишь на 50 частей. А такъ какъ отсчитываніе температуры при калориметрическихъ опытахъ производится помощью зрительной трубы, причемъ опредѣленіе на глазъ $^1/_{10}$ дѣленія при нѣкоторомъ навыкѣ не представляетъ особой трудности, то и является возможность отсчитывать показанія подобныхъ термометровъ съ точностью $^1/_{500}$, или 0,002 градуса, что, впрочемъ, можно считать крайнимъ предѣломъ точности при подобнаго рода измѣреніяхъ; при возвышеніи температуры на три градуса, напримѣръ, отсчитываніе термометра, производимое съ точностью $^1/_{500}$ градуса, даетъ $^1/_{1500}$-ую опредѣляемой величины—точность, совершенно достаточную для термохимическихъ измѣреній. Для того, чтобы отсчитываніе десятой доли дѣленія было возможно, необходимо придать *дѣленію нѣкоторую длину, которая, впрочемъ, по приведеннымъ выше причинамъ*, едва ли можетъ превышать 1 миллим. и должна быть скорѣе нѣсколько менѣе 1 миллиметра; при этомъ длина градуса становится приблизительно равною 50 миллиметрамъ, а всѣ 7 градусовъ занимаютъ по стволу термометра около 350 миллиметровъ. Далѣе, по каналу должна быть устроена послѣдняя камера для принятія ртути при случайномъ нагрѣвѣ термометра, напримѣръ лѣтомъ, выше 23^0. Принимая длину резервуара и части ствола до начала дѣленій равною 100 мм., а длину конца ствола и послѣдней камеры равною 15 мм., получаемъ всю длину термометра равною отъ 465 и 470 мм.; при этихъ размѣрахъ градуса, вѣсъ ртути термометра становится весьма значительнымъ (до 45 грм.).

Боденъ недавно построилъ по моимъ указаніямъ для моихъ личныхъ работъ два подобные термометра, длину градуса которыхъ можно, кажется, считать предѣльной. При производствѣ моихъ послѣднихъ опытовъ съ этими термометрами я убѣдился, что, несмотря на значительную величину резервуара, чувствительность ихъ не утратилась, и употребленіе этихъ инструментовъ оказалось весьма удобнымъ. Полагаю, впрочемъ, что итти далѣе въ этомъ направленіи едва ли возможно.

Размѣры моихъ термометровъ слѣдующіе: длина резервуара = 56 миллим., длина стержня отъ резервуара до средины нижней камеры = 46 мм.; на этой части стержня помѣщается точка 0^0 и дѣленія на $0{,}2^0$ выше и ниже ея; длина стержня отъ середины нижней камеры до начала собственно дѣленій = 7 мил.; длина, занимаемая 7-ю

град. (отъ 16° до 23°) = 350 миллим., причемъ длина 1-го град. = 50 мм., а каждаго дѣленія = 1 мм.; длина стержня отъ конца дѣленій до конца ушка термометра = 10 мм.; на этомъ пространствѣ помѣщается верхняя камера термометра; вся длина термометра = 503 мм. Вѣсъ ртути = 45 грм.—величинѣ довольно значительной. Вообще же принято дѣлать резервуары подобныхъ калориметрическихъ термометровъ гораздо менѣе, а именно—такъ, чтобы они заключали отъ 20 до 25 грм. ртути, вслѣдствіе чего длина градуса и величина каждаго дѣленія становится соотвѣтственно менѣе.

При конструкціи описанныхъ выше термометровъ я руководствовался слѣдующими соображеніями:

Я придаю особенное значеніе большому разстоянію между дѣленіями, нанесенными на термометрѣ, потому что существованіе этихъ дѣленій составляетъ слабую сторону отсчитываній температуры на ртутныхъ термометрахъ; всякій, занимающійся подобнаго рода опредѣленіями, знаетъ, какую пертурбацію въ отсчитываніи вносятъ дѣленія. При опредѣленіи совершенно правильнаго роста или паденія температуры, нахожденіе конца столбца ртути на чертѣ дѣленія совершенно прерываетъ правильность хода отсчитываній; черта, какъ бы тщательно она ни была нанесена, имѣетъ нѣкоторую толщину; положеніе столба ртути, нѣсколько выше или ниже ея, почти сливается съ нею и не можетъ быть опредѣлено съ точностью, а потому я считаю неоспоримымъ положеніе, что ширина, занимаемая дѣленіемъ на шкалѣ термометра, представляетъ вредную величину и должна быть по возможности уменьшена, въ сравненіи съ разстояніемъ между двумя дѣленіями. Если бы мы имѣли возможность производить отсчитываніе температуры помощью микрометра, то не было бы надобности располагать дѣленія на разстояніи менѣе двухъ мм., удовлетворяя лишь потребностямъ точнаго калибрированія; но такъ какъ это невозможно, вслѣдствіе быстраго возвышенія температуры во время калориметрическаго опыта, то и должно ограничиться такою длиною дѣленія, при которой отсчитываніе еще удобно производить, и при которой ширина, занимаемая чертою дѣленія, вліяла бы возможно мало на точность отсчитыванія; дѣленія должны быть нанесены на равномъ другъ отъ друга разстояніи и быть по возможности тонкими. Особеннымъ искусствомъ въ нанесеніи дѣленій на чувствительныхъ термометрахъ отличаются въ настоящее время парижскіе конструкторы Тонело и Боденъ: дѣленія, ими сдѣланныя, значительно тоньше дѣленій всѣхъ другихъ конструкторовъ. Нечего упоминать о томъ, что термометры, употребляемые при подобныхъ весьма точныхъ опредѣленіяхъ, должны имѣть тонкостѣнный резервуаръ, быстро принимающій температуру среды, и стволъ изъ прозрачнаго стекла, при которомъ отсчитываніе можно производить какъ спереди, такъ и сзади. Термометры такъ называемаго нѣмецкаго типа, состоящіе изъ резервуара съ припаянной къ нему капиллярной трубкой и шкалою съ дѣленіеми на молочномъ стеклѣ, утвержденною непосредственно позади капилляра, причемъ всѣ части эти заключены въ широкой цилиндрической трубкѣ, также припаянной къ резервуару, должны быть абсолютно отвергнуты по слѣдующимъ причинамъ: a) при измѣненіи температуры и передвиженіи шкалы нѣтъ увѣренности въ томъ, что она всегда возвращается на свое мѣсто; b) термометръ, состоящій изъ нѣсколькихъ частей—внѣшней оболочки, шкалы и капилляра, не можетъ слѣдить за температурой такъ же быстро, какъ инстру-

ментъ, состоящій только изъ резервуара съ припаяннымъ къ нему стволомъ; c) отсчитываніе термометра съ молочной шкалой возможно только спереди, что, конечно, также не представляется вполнѣ выгоднымъ. Итакъ, калориметрическіе термометры должны имѣть устройство, описанное выше, и стволъ изъ прозрачнаго стекла.

Намъ остается сказать нѣсколько словъ о томъ матеріалѣ, изъ котораго точные термометры должны быть изготовляемы. Въ настоящее время, благодаря трудамъ физиковъ международнаго бюро мѣръ и вѣсовъ въ Сервѣ, близъ Парижа,—Гильома, Шапюи и другихъ, а также нѣмецкаго физика Вибэ, вопросъ о стеклѣ, наиболѣе пригодномъ для термометровъ, вполнѣ разъясненъ. Наивыгоднѣйшимъ во всѣхъ отношеніяхъ представляется такъ называемое твердое (тугоплавкое) французскос стекло, а также нѣмецкое іенское стекло; послѣднее, впрочемъ, уступаетъ французскому. Выгода, представляемая этого рода стекломъ, состоитъ въ томъ, что положеніе точки 0^0, термометровъ, приготовленныхъ изъ него, устанавливается наиболѣе скоро, сравнительно мало измѣняется, и при случайномъ измѣненіи быстро возвращается къ первоначальному положенію. Далѣе найдено, что, подвергая термометръ, приготовленный изъ подобнаго стекла, продолжительному дѣйствію высокой температуры, напримѣръ, нагрѣвая его въ парахъ сѣры въ продолженіе нѣсколькихъ дней, т.-е. производя такъ называемый догрѣвъ (recuit), можно почти совершенно уничтожить измѣненіе положенія точки 0^0, такъ что впослѣдствіи положеніе ея измѣняется лишь на сотыя доли градуса. Надо замѣтить, что такъ какъ при калориметрическомъ опытѣ термометръ, будучи погруженъ въ калориметрическую жидкость, составляетъ часть нагрѣваемой системы, то значеніе его въ водѣ должно быть извѣстно, т.-е. мы должны знать: a) вѣсъ ртути, наполняющей термометръ, b) стекляннаго резервуара его, и c) вѣсъ всего ствола термометра. Если при длинѣ ствола e, вѣсъ этотъ равенъ a, и въ калориметрѣ погружена $\frac{1}{n}$ часть ствола, то значеніе термометра въ водѣ выразится чрезъ $b \times 0{,}0324 + c \times 0{,}094 + \frac{ae}{n} \times 0{,}094$, гдѣ b есть вѣсъ ртути, c—стекляннаго резервуара, a—вѣсъ ствола термометра, при длинѣ e, $\frac{ae}{n}$ — вѣсъ части ствола, погруженной въ воду калориметра. Вѣсъ ртути, резервуара и ствола принято въ настоящее время гравировать на стволѣ термометра.

Очевидно, что мы должны знать въ точности значеніе градуса употребляемаго нами термометра; мы можемъ достигнуть этого компарированіемъ даннаго термометра съ воздушнымъ или, по крайней мѣрѣ, съ такимъ ртутнымъ термометромъ, для котораго имѣемъ полную калибраціонную таблицу, и который былъ компарированъ съ воздушнымъ. Компарированіе должно быть произведено, по крайней мѣрѣ, черезъ каждый градусъ шкалы изслѣдуемаго термометра; оно замѣняетъ калибрированіе, которое, при отсутствіи точки 100 на подобныхъ термометрахъ, произведено съ точностью быть не можетъ. Описаніе способовъ компарированія читатель найдетъ въ прекрасномъ сочиненіи Гильома (Traité de Thermometrie). Международное бюро мѣръ и вѣсовъ въ Севрѣ, близъ Парижа, принимаетъ на себя за сравнительно невысокое вознагражденіе калибрированіе термометровъ и доставляетъ всѣ данныя, до нихъ относящіяся. Очевидно, что при точномъ опредѣленіи показаній калориметрическаго

термометра необходимо сдѣлать поправку на компарированіе его, т.-е. на сравненіе съ воздушнымъ или съ нормальнымъ ртутнымъ термометромъ; ограничиваться отсчитываніемъ показаній термометра, изготовленнаго даже лучшимъ мастеромъ, невозможно, не рискуя впасть въ крупную ошибку. Что же касается до остальныхъ поправокъ, вводимыхъ при точныхъ термометрическихъ измѣреніяхъ, т.-е. до вліянія на показаніе его, внутренняго и внѣшняго давленія, а также поправки на выдающуюся изъ калориметра часть ствола термометра, то онѣ могутъ быть отброшены, въ виду малаго измѣненія температуры при калориметрическомъ опытѣ и постоянства тѣхъ условій, въ которыя термометръ при нихъ поставленъ. Поправка на выдающуюся изъ калориметра часть ствола термометра можетъ быть оставлена безъ вниманія, вслѣдствіе ея незначительности, ибо показанія подобнаго термометра разнятся отъ комнатной температуры не болѣе какъ на 4 градуса. Что же касается до положенія точки 0^0, то она должна быть повѣряема отъ времени до времени, напримѣръ, черезъ каждую недѣлю.

Отсчитываніе термометра при калориметрическихъ опытахъ должно всегда производиться съ помощью зрительной трубы, горизонтально утвержденной въ вертикальномъ стержнѣ, соединенномъ съ треножнымъ штативомъ. Три винта треноги, а также винты, расположенные въ основаніи зрительной трубы, позволяютъ установить ее совершенно горизонтально, что повѣряется ватерпасомъ. Зрительныя трубы, употребляемыя при подобныхъ отсчитываніяхъ, даютъ увеличеніе отъ 10 до 12 разъ и устанавливаются на разстояніи одного метра отъ отсчитываемаго термометра; такимъ образомъ достигается гораздо большая точность, нежели при употребленіи лупы, съ помощью которой возможно лишь опредѣленіе четвертой, вмѣсто десятой части дѣленія; сверхъ того, при употребленіи зрительной трубы, уменьшается вліяніе на калориметръ тѣла наблюдателя,—весьма ощутительное при употребленіи лупы. Отсчитываніе термометра во время опытовъ производится всегда черезъ равные промежутки времени; напримѣръ 1′ или 0.5′, смотря по условіямъ опыта. Въ туманные дни, столь частые во время нашихъ сѣверныхъ зимъ, я употреблялъ, для освѣщенія моего термометра, Гейслеровскую трубку изъ урановаго стекла. Эта трубка, состоящая изъ весьма приближенныхъ одна къ другой параллельныхъ трубокъ, имѣющихъ форму Ш, утверждалась позади термометра и освѣщала его. Я нашелъ этотъ способъ весьма удобнымъ и рекомендую его всѣмъ наблюдателямъ, которые будутъ работать при одинаковыхъ со мною условіяхъ.

c) О тепловой единицѣ—калоріи.

Изложивъ такимъ образомъ все существенное, относящееся до термометра и способовъ измѣренія температуръ при калориметрическихъ опытахъ, перейдемъ къ единицѣ, служащей для измѣренія количества тепла, выдѣляемаго при этихъ опытахъ. Единицу эту принято называть *калоріею*, подразумѣвая подъ этимъ словомъ количество тепла, потребное для нагрѣва единицы вѣса воды на одинъ градусъ. Это опредѣленіе было бы достаточно въ томъ случаѣ, если бы теплоемкость воды не измѣнялась вмѣстѣ съ температурой; но такъ какъ постоянства теплоемкости воды въ

дѣйствительности не существуетъ, то намъ остается обстоятельнѣе разъяснить настоящее положеніе вопроса о тепловой единицѣ.

Въ теченіе долгаго времени всѣ физики принимали, вмѣстѣ съ Реньо, за тепловую единицу то количество тепла, которое потребно для нагрѣва единицы вѣса воды на 1 градусъ, начиная отъ 0^0 до 1^0. Очевидно, что если калориметрическій опытъ производится, напримѣръ, при 18^0, то необходимо знать тепловое значеніе нагрѣваемой при этой температурѣ воды; а такъ какъ теплоемкость ея измѣняется вмѣстѣ съ температурой, то нужно знать зависимость между теплоемкостью воды и температурою. Формула, выражающая эту зависимость, была дана Реньо на основаніи его обширныхъ опытовъ; пользуясь ею и принимая единицу тепла, на основаніи сдѣланнаго выше опредѣленія, теплоемкость воды при 100^c была найдена равною 1,030, средняя теплоемкость воды между 100^0 и 0^0 — равною 1,0050, а теплоемкость при 20^0—равною 1,0012.

Эти данныя были впервые поколеблены опытами, произведенными Пфаундлеромъ и Платнеромъ, черезъ 20 лѣтъ послѣ опытовъ Реньо. Наблюдатели эти нашли, что теплоемкость воды измѣняется весьма неправильно вмѣстѣ съ температурой: по ихъ опытамъ, она увеличивается между 0^0 и 7^0 почти на 2,5% и затѣмъ остается постоянною до 11^0, предѣла, до котораго изслѣдованія этихъ ученыхъ были доведены. Впослѣдствіи Раулэндъ (Rowland), производя изысканія надъ механическимъ эквивалентомъ тепла, также опредѣлилъ теплоемкость воды при различныхъ температурахъ; онъ пришелъ къ заключенію, что теплоемкость воды уменьшается до 35^0, а затѣмъ медленно возрастаетъ: опыты Раулэнда противорѣчатъ, слѣдовательно, какъ заключеніямъ Реньо, такъ и даннымъ, полученнымъ Пфаундлеромъ и Платнеромъ.

Позднѣе Вельтенъ *) произвелъ обширное изслѣдованіе относительно этого вопроса, какъ по способу смѣшенія, такъ и съ помощью ледяного калориметра; результаты, полученные тѣмъ и другимъ методомъ, были весьма сходны между собою. Изъ наблюденій, сдѣланныхъ имъ съ помощью ледяного калориметра, слѣдуетъ, что теплоемкость воды имѣетъ наибольшую величину между 0^0 и 7^0, что между 7^0 и 11^0 она уменьшается на 3,5%, далѣе увеличивается и достигаетъ наибольшей величины между 14^0 и 27^0; послѣ этой температуры теплоемкость уменьшается, имѣетъ minimum около 40^0 и затѣмъ опять увеличивается до 100^0. Но и эти выводы, хотя основанные на опытахъ, крайне тщательно произведенныхъ, все же не рѣшили окончательно вопроса. Результаты, полученные Вельтеномъ, не сходятся съ позднѣйшими данными Дидерици, а также итальянскихъ физиковъ Бартоли (Bartoli) и Страчіати (Stracciati).

Одно время казалось возможнымъ считать опыты Вельтена рѣшающими, и на основаніи ихъ Оствальдъ въ своемъ учебникѣ теоретической химіи (Lehrbuch der allgemeinen Chemie, II T. S. 72., второе изданіе), предложилъ принять за тепловую единицу одну сотую долю того количества тепла, которое отдаетъ единица вѣса воды при охлажденіи отъ 100^0 до 0^0, или, иначе говоря, единицу вѣса воды, умноженную на среднюю теплоемкость ея между 100^0 и 0^0. Оствальдъ, такимъ образомъ, возобновилъ предложеніе, сдѣланное еще Шуллеромъ и Варта, и напечатанное въ

*) Wid. Annalen, 21—1884 года и 31—1884.