

735950
541.11
0-74
735950

PK-XI 9-2
PK-XI y-2

LES CHALEURS DE COMBUSTION

DES COMPOSÉS ORGANIQUES

DANS LEURS RAPPORTS AUX PHÉNOMÈNES

DE L'HOMOLOGIE, DE L'ISOMÉRIE ET DE LA CONSTITUTION;

par M. Iw. Ossipoff.

ТЕПЛОТА ГОРѢНІЯ

ОРГАНИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЙ ВЪ ЕЯ ОТНОШЕНІЯХЪ

КЪ ЯВЛЕНІЯМЪ

ГОМОЛОГІИ, ИЗОМЕРІИ И КОНСТИТУЦИИ.

Ив. Осипова.

ХАРЬКОВЪ.

Типографія Адольфа Дарре, Рыбная ул., № 28.

1893.

LES CHALEURS DE COMBUSTION

DES COMPOSÉS ORGANIQUES

DANS LEURS RAPPORTS AUX PHÉNOMÈNES

DE L'HOMOLOGIE, DE L'ISOMÉRIE ET DE LA CONSTITUTION;

par M. Iw. Ossipoff.

541,11
0-74

ТЕПЛОТА ГОРѢНІЯ

ОРГАНИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЙ ВЪ ЕЯ ОТНОШЕНІЯХЪ

КЪ ЯВЛЕНІЯМЪ

ГОМОЛОГИИ, ИЗОМЕРИИ И КОНСТИТУЦИИ.

Ив. Осипова.

735950

ХАРЬКОВЪ.

Типографія Адольфа Дарре, Рыбная ул., № 28.

1893.

02

60
56

898

898

Печатаніе и выходъ въ свѣтъ разрѣшается на основаніи § 10 Уст. Общ. Опытн.
Наукъ при Императорскомъ Харьковскомъ Университетѣ. 15 Марта 1893 г.

Предсѣдатель Физико-Химической Секціи

Проф. И. Осиповъ.



Да позволятъ мнѣ
мои бывшіе наставники,

РУССКІЕ ТЕРМОХИМИКИ,

академикъ,

Николай Николаевичъ Бекетовъ,

и

докторъ химіи,

Владиміръ Федоровичъ Лугининъ,

въ знакъ глубокаго уваженія
и искренней признательности

посвятить имъ мой
посильный трудъ.

Авторъ.

Та работа моя
нею была написана

РАССКАЗЫ ТЕРМОХИМИКИ

ВВЕДЕНИЕ

Николай Николаевич Бенедиктов

II

доктор химии

Владимир Федорович Лукин

в начале своей работы
и в своей научной деятельности

поддерживает нас

научный труд

Автор

17

Предисловіе.

Когда въ концѣ 1888 года, занимаясь въ Парижѣ, я рѣшилъ предпринять опредѣленія теплоты горѣнія нѣкоторыхъ изомеровъ, я тогда имѣлъ въ виду приложить новый и точный методъ калориметрической бомбы къ изслѣдованію тѣхъ именно изъ этихъ тѣлъ, которыя представляли загадку для структурной теоріи. Мнѣ удалось лишь начать эту работу; но, прерывая ее вслѣдствіе необходимости возвратиться въ Россію, я былъ преисполненъ желанія при первой возможности снова взяться за продолженіе своихъ опытовъ. Однако, уже вскорѣ послѣ моего возвращенія въ Россію я долженъ былъ убѣдиться, что имѣю могущественнаго соперника въ лицѣ лейпцигскаго ученаго Штомана. Помимо обладанія приборомъ, ради котораго я долженъ бы снова ѣхать за границу, Штоманъ имѣлъ еще и другія огромныя преимущества: кромѣ солидной опытности въ подобнаго рода работахъ Штоманъ имѣлъ нѣсколькихъ помощниковъ. Наконецъ, нѣмецкіе ученые дружно помогали ему, присылая различные, иногда весьма рѣдкіе препараты. Мнѣ оставалось обождать выясненія результатовъ полученнаго Штоманомъ громаднаго матеріала. Конечно, Бертело съ учениками и В. О. Лугининъ также продолжали работать; но Штоманъ всѣхъ опередилъ по количеству изслѣдованнаго матеріала.

Слѣдя непрерывно за литературою интересовавшаго меня вопроса, я, однакоже, убѣдился, что и новый методъ, несмотря на свою точность, не можетъ быть успѣшно приложенъ къ выясненію запутанныхъ случаевъ. Но въ тоже время я все болѣе и болѣе ощущалъ потребность разобраться среди различнаго рода сближеній, эмпирическихъ правилъ и т. под. Это послѣднее обстоятельство и привело меня къ составленію предлагаемаго труда.

II.

Я считалъ появленіе его тѣмъ болѣе своевременнымъ (и притомъ на русскомъ языкѣ), что, сколько мнѣ это извѣстно, до сихъ поръ недостаточно критически относились къ тому матеріалу, на основаніи котораго дѣлались различнаго рода обобщенія и выводы.

Прежде чѣмъ кончить, прибавлю нѣсколько словъ относительно состава предлагаемаго мною труда.

Въ первой главѣ мною совсѣмъ не отведено мѣста методу Томсена. Это легко, однакоже, объясняется тѣмъ, что я задался цѣлью изложить развитіе лишь принципиальной стороны вопроса, не касаясь тѣхъ усовершенствованій, которыя внесены въ старый французскій методъ трудами Бертело, Томсена, Лугинина и Штомана. Съ этою стороною вопроса (и притомъ въ самомъ новомъ изложеніи) желающіе могутъ познакомиться какъ изъ только что появившейся „Calorimétrie chimique“ Бертело, такъ и изъ имѣющаго вскорѣ появиться труда В. О. Лугинина „Описаніе различныхъ методовъ опредѣленія теплотъ горѣнія“.

Главы вторая и третья содержатъ весь тотъ фактическій матеріалъ, который имѣется въ нашемъ распоряженіи, и если бы читатель открылъ въ нихъ какую либо погрѣшность противъ полноты, то я просилъ бы приписать ее простому недосмотру, всегда возможному при большой работѣ.

Наконецъ, во второй части приведенъ весь литературный матеріалъ съ критическимъ освѣщеніемъ, которое я старался провести возможно объективнѣе, хотя, вѣроятно, это мнѣ не всегда удалось.

При составленіи этой части большую помощь оказалъ мнѣ матеріалъ, предоставленный въ мое распоряженіе В. О. Лугининъ. Какъ за это, такъ и за то научное гостепримство, съ которымъ Владиміръ Оедоровичъ нѣсколько лѣтъ назадъ открылъ мнѣ двери своей парижской лабораторіи, поучая меня въ тоже время и словомъ, и примѣромъ, гримому ему съю глубокою, сердечною благодарностью.

15 марта 1893 г.

СОДЕРЖАНІЕ.

Часть первая.

I. Термохимическій методъ сожженія въ его историческомъ развитіи.

Труды Лавуазье 1.—Опыты Дюлонга 3.—Наблюденія Дэпрэ 4.—Исслѣдованія Андрюса 4.—Труды Фавра и Зильбермана 6.—Опыты Франкланда 8.—Исслѣдованія Штомана 9.—Новый методъ Бертело 12.

II. Теплота горѣнія и гомологія.

Исслѣдованія Фавра и Зильбермана 21.—Первыя исслѣдованія Бертело 25.—Классическій трудъ Бертело 26.—Исслѣдованія Томсена 28.—Работы Штомана 33.—Новыя данныя для углеводородовъ 39.—Кавматомодуль гомологій для гидроксильныхъ производныхъ 44.—Теплота горѣнія кислотъ и эфировъ 46.—Теплота горѣнія аминовъ и нитриловъ 55.—Поправка Д. И. Менделѣева 57.—Выводы 59.—Удѣльные вѣса 59.—Температуры кипѣнія 61.—Электропроводности 62.—Вязкости 64.—Свѣтопреломленіе 68.—Магнитное вращеніе 69.—Теоретическія соображенія Гинрихса 70.—Работа Гольдштейна 73.—Дополнительныя данныя 74.

III. Теплота горѣнія и изомерія.

Журналы опытовъ 77.—Дополнительныя вычисленія 92.—Теплота горѣнія полимеровъ 97.—Теплота горѣнія оптическихъ изомеровъ 99.—Теплота горѣнія метамеровъ 102.—Теплота горѣнія структуризомеровъ 106.—Особенная изомерія 115.—Выводы и общія соображенія 118.

Часть вторая.

Теплота горѣнія и конституція.

1.—Теорія Л. Германа 1.—Интер- и интрамолекулярныя теплоты сѣвленія 2.—Дополнительныя предположенія 6.—Оцѣнка теоріи Германа 9.

2.—Основныя положенія теоріи Ю. Томсена 11.—Теплота горѣнія гомологовъ 15.

3.—Критическая оцѣнка теоріи Ю. Томсена 24.—Критика Брюля 24.—Доводы Армстронга 29.—Замѣчанія Пиккеринга 32.—Общее заключеніе 34.

4.—Видоизмѣненная теорія Ю. Томсена 35.—Работа Диффенбаха 42.—Слабыя стороны ея 48.—Послѣдняя работа Томсена 51.—Недостатки ея 58.

5.—Нѣкоторыя общія соображенія 60.—Работа профессора Умова 61.—Функція энергій самодѣйствія и взаимодѣйствія 62.

СОДЕРЖАНІЕ

Часть первая

I. Термодинамический метод исследования в его историческом развитии.
 1. — Термодинамика. 1. — Основы. 2. — Развитие. 3. — Применение. 4. — Заключение. 5. — Литература. 6. — Иллюстрации. 7. — Таблицы. 8. — Рисунки. 9. — Справочный материал. 10. — Библиография. 11. — Именной указатель. 12. — Предметный указатель.

II. Теория горения и взрыва

1. — Теория горения. 1. — Основы. 2. — Развитие. 3. — Применение. 4. — Заключение. 5. — Литература. 6. — Иллюстрации. 7. — Таблицы. 8. — Рисунки. 9. — Справочный материал. 10. — Библиография. 11. — Именной указатель. 12. — Предметный указатель.
 2. — Взрыв. 1. — Основы. 2. — Развитие. 3. — Применение. 4. — Заключение. 5. — Литература. 6. — Иллюстрации. 7. — Таблицы. 8. — Рисунки. 9. — Справочный материал. 10. — Библиография. 11. — Именной указатель. 12. — Предметный указатель.

III. Теория горения и взрыва

1. — Теория горения. 1. — Основы. 2. — Развитие. 3. — Применение. 4. — Заключение. 5. — Литература. 6. — Иллюстрации. 7. — Таблицы. 8. — Рисунки. 9. — Справочный материал. 10. — Библиография. 11. — Именной указатель. 12. — Предметный указатель.
 2. — Взрыв. 1. — Основы. 2. — Развитие. 3. — Применение. 4. — Заключение. 5. — Литература. 6. — Иллюстрации. 7. — Таблицы. 8. — Рисунки. 9. — Справочный материал. 10. — Библиография. 11. — Именной указатель. 12. — Предметный указатель.

Часть вторая

Теория горения и взрыва

1. — Теория горения. 1. — Основы. 2. — Развитие. 3. — Применение. 4. — Заключение. 5. — Литература. 6. — Иллюстрации. 7. — Таблицы. 8. — Рисунки. 9. — Справочный материал. 10. — Библиография. 11. — Именной указатель. 12. — Предметный указатель.
 2. — Взрыв. 1. — Основы. 2. — Развитие. 3. — Применение. 4. — Заключение. 5. — Литература. 6. — Иллюстрации. 7. — Таблицы. 8. — Рисунки. 9. — Справочный материал. 10. — Библиография. 11. — Именной указатель. 12. — Предметный указатель.

I.—ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОДЪ СОЖЖЕНІЯ ВЪ ЕГО ИСТОРИЧЕСКОМЪ РАЗВИТІИ.

Первыя количественныя наблюденія надъ теплотою горѣнія принадлежать Лавуазье ¹⁾. Въ сообществѣ съ Лапласомъ онъ опубликовалъ въ 1780 г. трактатъ о теплотѣ ²⁾, который и долженъ быть разсматриваемъ, какъ первый камень будущаго зданія термохиміи ³⁾.

¹⁾ Андрюсъ считаетъ опыты Дальтона и Крауфорда (1790) настолько неточными, что не приводитъ ихъ данныхъ (Phil. Mag., [3] vol. 32 (1848), p. 331).

²⁾ Oeuvres de Lavoisier, T. II, p. 283 (Paris 1862), „Memoire sur la chaleur.“

³⁾ Въ цитируемомъ трактатѣ (p. 287) мы находимъ слѣдующія 2 положенія: „Si, dans une combinaison ou dans un changement d'état quelconque, il y a une diminution de chaleur libre, cette chaleur reparaitra tout entière lorsque les substances reviendront à leur premier état, et, reciproquement, si dans la combinaison ou dans le changement d'état, il y a une augmentation de chaleur libre, cette nouvelle chaleur disparaîtra dans le retour des substances à leur état primitif“,—и далѣе:

„Toutes les variations de chaleur, soit réelles, soit apparentes, qu'éprouve un système de corps, en changeant d'état, se reproduisent dans un ordre inverse, lorsque le système repasse à son premier état“ (I. c., p. 287).

Я позволилъ себѣ привести эти мѣста подлинника въ виду того, что В. Оствальдъ какъ въ большемъ своемъ курсѣ (Allgem. Ch., B. 2, S. 7), такъ и въ Grundriss (1-ste Auflage S. 209), признавая установку перваго положенія за Лавуазье и Лапласомъ, основателемъ термохиміи называетъ Гесса за установку послѣднимъ положенія: „quelle que soit la voie par laquelle une combinaison s'accomplisse, la quantité de chaleur dégagée par sa formation est toujours constante“. [Bull. physico-mathem. de l'Acad. des sciences de St.-Petersbourg, T. I (1843), № 10-12, p. 150; также Pogg. Ann., B. 50 (1840), S. 392]. Въ жизни науки 60 лѣтъ—огромный періодъ, и если Гессу удалось установить и развить законъ постоянства суммъ тепла, едва ли справедливымъ будетъ отказать Лавуазье и Лапласу въ какомъ бы то ни было участіи въ открытіи этого важнаго закона. Самъ Гессъ говоритъ (I. c., p. 150): „Je suis parfaitement convaincu que si Lavoisier eût vécu plus longtemps cette voie n'aurait jamais été abandonnée; mais le sort en avait décidé autrement, et lorsque nombre d'années plus tard, Dulong aborda la question

Въ этомъ трактатѣ Лавуазье и Лапласъ предлагаютъ новый методъ измѣренія тепловыхъ явленій, строя его на принципѣ, указанномъ раньше Блэкомъ. Всѣмъ извѣстно, что методъ этотъ состоитъ во взвѣшиваніи воды, полученной таяніемъ снѣга или льда, вызываемомъ въ свою очередь тепломъ, которое сообщено калориметру ¹⁾.

Далекіе отъ мысли считать свою работу законченною ²⁾, Лавуазье и Лапласъ опубликовали свой методъ и тѣ немногія опредѣленія, которыя они произвели, чтобы показать его приложимость къ разнообразнымъ случаямъ. Между другими веществами ими былъ сожженъ древесный уголь и сѣрный эфиръ ³⁾, и притомъ первое изъ этихъ тѣлъ двумя способами—насчетъ *связаннаго* кислорода селитры и въ *свободномъ* кислородѣ (правильнѣе въ струѣ воздуха). Указываю на это обстоятельство, такъ какъ именно эти два приѣма были зародышами будущихъ методовъ, какъ это мы увидимъ далѣе.—Опытъ сожженія угля былъ произведенъ такимъ образомъ ⁴⁾: на вѣсахъ былъ тарированъ небольшой глиняный сосудъ, въ который помѣщался раскаленный древесный уголь; горѣніе послѣдняго поддерживалось дутьемъ до тѣхъ поръ, пока вѣсъ угля не сталъ равнымъ одной унціи. Въ этотъ моментъ сосудъ быстро переносился въ калориметръ, и дутье продолжалось до полного сгорания угля. Опытъ длился 32 минуты, въ теченіе которыхъ термометръ поднялся на 1°; собранная вода вѣсила 6 фунтовъ 2 унціи. Отсюда перечисленіемъ на наши единицы мѣры получаемъ: 1 граммъ древеснаго

des quantités de chaleur, il fut enlevé à la science avant d'avoir révélé les secrets de la nature qu'il pouvait avoir épié".—По существу эти положенія Лавуазье-Лапласа представляютъ распространеніе начала сохраненія энергіи на химическое превращеніе, а потому положеніе Гесса, т. е. принципъ начальнаго и конечнаго состояній будетъ лишь болѣе широкимъ, болѣе общимъ выраженіемъ того же самаго представленія (срав. Berthelot, Мес. chim., I, pp. 7 и 14 и Ostwald, Allg. Chem., II, 7).

¹⁾ Лавуазье и Лапласъ добросовѣстно указываютъ, что шведскій химикъ Vilke раньше ихъ пытался обосновать методъ на томъ же принципѣ (L. c., p. 300).

²⁾ L. c., p. 283.

³⁾ L. c., p. 305.

⁴⁾ L. c., p. 306.

угля выдѣляетъ при горѣніи 7624 кал.,—число, какъ показали послѣдующія опредѣленія Дэпрэ, Андрыуса и друг., слабое.

Долгое время путь, указанный Лавуазье и Лапласомъ, оставался незамѣченнымъ, пока въ 1822 г. Дюлонгъ не сообщилъ французской академіи наукъ о своихъ изслѣдованіяхъ надъ животною теплотою ¹⁾. Непосредственно нашего вопроса мемуаръ Дюлонга не касается; но въ немъ мы находимъ описаніе метода, который въ принципѣ былъ принятъ Дюлонгомъ и при другихъ его изслѣдованіяхъ.

Дюлонгъ ²⁾ пользовался водянымъ калориметромъ, обходя поправку на лучеиспусканіе по способу компенсаціи Румфорда.—Сожженіе производилось въ прямоугольномъ мѣдномъ ящикѣ въ 25 ст. высоты при 7,5 ст. ширины и 10 ст. длины. Въ одинъ изъ угловъ ящика была впаяна мѣдная трубочка, отверстіе которой было задѣлано стекломъ: это давало возможность слѣдить за ходомъ горѣнія. По верхнему краю ящика устранился желобъ, заполнявшійся ртутью; при наложеніи крышки ея выступъ погружался въ ртуть и разобщалъ внутренность ящика отъ наружнаго воздуха.—Кислородъ или другой какой газъ проводился въ теченіе всего опыта въ ящикъ помощью одной изъ двухъ трубокъ, вдѣланныхъ въ ящикъ; продукты горѣнія выводились изъ ящика посредствомъ змѣвика и собирались въ газометръ (*gazomètre de dégagement*). Предъ вступленіемъ въ послѣдній температура газовъ измѣрялась, для чего пользовались раздвоеніемъ соединенной съ газометромъ трубки.

Первое число, данное Дюлонгомъ для горѣнія угля, поражало своею малостью—7288 кал. ³⁾ на 1 граммъ. Впослѣдствіи имъ ⁴⁾ были

¹⁾ Dulong, Sur la chaleur animale (2 Dec. 1822)—*Mémoires de l'Inst. de France*, t. XVIII (1842), p. 327.

²⁾ Описаніе метода принадлежитъ Кабару (Cabart), помощнику Дюлонга, и найдено Араго въ бумагахъ покойнаго Дюлонга (*C. R.*, t. VII (1838), p. 871, а также *Pogg. Ann.*, B. 45 (1838), S. 462).

³⁾ Мнѣ не удалось найти это число въ работахъ Дюлонга; привожу его, слѣдуя Андрыусу (*Phil. Mag.*, vol. 32 (1848), p. 331) и Favre и Silbermann'у (*Ann. ch. phys.* [3], 34, p. 403).

⁴⁾ *C. R.*, t. VII (1838), p. 871; *Pogg. Ann.*, B. 45 (1838), S. 465.

сожжены водородъ, метанъ, этиленъ, окись углерода, алкоголь, эфиръ, терпентинное масло, ціанъ, уголь—въ кислородѣ, а также водородъ и окись углерода въ окиси азота. Изъ неорганическихъ тѣлъ Дюлонгъ сжегъ сѣру, желѣзо, олово и его закись, мѣдь и ея закись, сурьму, цинкъ, никкель и кобальтъ.—При этомъ Дюлонгъ нашелъ, что 1 граммъ угля выдѣляетъ 7858 кал., а 1 грм. водорода—34906 кал.

Что касается Дэпрэ,—я не могъ найти подробностей его метода ¹⁾. Въ цитируемой статьѣ Дэпрэ ²⁾ называетъ этотъ методъ новымъ, указываетъ, что онъ превосходитъ способъ Румфорда, такъ какъ позволяетъ сжигать различные тѣла, и, не описывая его, даетъ результаты сожженія угля, водорода и желѣза. Онъ нашелъ, что 1 грм. водорода выдѣляетъ 20624 кал. (!), а 1 грм. угля—7912 кал.

Въ 1848 г. Андрьюсъ ³⁾ опубликовалъ полностью результаты своихъ изслѣдованій надъ теплотою горѣнія цѣлаго ряда простыхъ и сложныхъ тѣлъ.—Сожженіе производилось въ мѣдномъ сосудѣ емкостью въ 380 с³, наполненномъ кислородомъ, и вызывалось электрическою искрою. Такимъ образомъ, судя по сказанному до сихъ поръ, первая идея о сожженіи при неизмѣнномъ объемѣ и о примѣненіи *электрической искры* принадлежитъ Андрьюсу.

Въ этомъ обстоятельномъ, а потому интересномъ и важномъ мемуарѣ читатель найдетъ описаніе и рисунки приборовъ рядомъ съ массою подробностей относительно выполненія опыта и поправки наблюденія. Отсылая желающихъ подробно ознакомиться съ

¹⁾ Въ мемуарѣ „Sur la chaleur animale“, опубликованномъ чрезъ 20 лѣтъ послѣ доклада Академіи, Дюлонгъ выражаетъ свое удивленіе по поводу того, что Дэпрэ, присутствовавшій при его докладахъ и въ Академіи, и въ Филоматическомъ Обществѣ, какъ будто совсѣмъ не знаетъ о работахъ Дюлонга. Это обстоятельство, на мой взглядъ, даетъ серьезный намекъ на то, что методъ Дэпрэ принципиально не отличался отъ метода Дюлонга. Cp. Andrews, Phil. Mag., 32, p. 321.

²⁾ Despretz, Sur la chaleur développée par la combustion—(Ann. chim. phys., t. 37 (1828), p. 180).

³⁾ Andrews, On the heat disengaged during the combustion of bodies with oxygen and chlorine—(Phil. Mag. [3], vol. 32 (1848), pp. 321 и 426.

этою стороною вопроса къ источнику, мы приведемъ результаты тѣхъ опредѣленій, которыя ближе всего касаются занимающаго насъ вопроса. Такъ, Андрьюсъ нашелъ ¹⁾, что

1 граммъ водорода, сгорая, выдѣляетъ 33808 кал.

1	„	окси углерода „	„	2431	„
1	„	метана „	„	13108	„
1	„	этилена „	„	11942	„
1	„	обыкн. спирта „	„	6850	„

Кромѣ того имъ былъ сожженъ древесный уголь, предварительно вымытый царскою водкою и прокаленный затѣмъ въ струѣ сухаго хлора. Сгораніе было, однако же, неполно, и Андрьюсу пришлось ввести поправку на образовавшуюся окись углерода, послѣ чего получилось:

1 граммъ аморфнаго углерода, сгорая, выдѣляетъ 7900 ²⁾ кал.

Въ концѣ перваго своего мемуара ³⁾ Андрьюсъ оспариваетъ правило Дюлонга, по которому *теплота горѣнія сложнаго газа равна суммѣ теплоты горѣнія составныхъ его частей*. Указавъ на невѣроятность требуемаго этимъ правиломъ допущенія, чтобы теплота отдѣленія элементовъ изъ такого газа была равна нулю, онъ пользуется своимъ опытнымъ матеріаломъ, представляя слѣдующую интересную таблицу:

Дюлонгъ Андрьюсъ

1	литръ болотнаго газа	выдѣляетъ	9588	9420
2	„ водорода	„	6212	6072
1	литръ пара углерода	„	3376	3348
1	„ этилена	„	15338	15014
2	„ водорода	„	6212	6072
1	литръ пара углерода	„	4563	4471

¹⁾ L. c., p. 432.

²⁾ Андрьюсъ сначала вывелъ среднюю 7678, т. е. близко къ Лавуазье, что даетъ ему поводъ удивляться (p. 331) искусству Лавуазье и точности его работы; но статья Фавра и Зильбермана (C. R., XX, 1565 и XXI, 944), гдѣ они даютъ между прочимъ и теплоту горѣнія аморфнаго угля, заставила его измѣнить нѣсколько расположеніе опыта и ввести поправку на окись углерода, послѣ чего онъ и получилъ приводимое выше число.

³⁾ L. c., p. 339.

т. е., заключаетъ Андрьюсъ, получается два различныхъ числа для одного и того-же процесса—превращенія 1 литра парообразнаго углерода въ угольный ангидридъ.

Одновременно съ Андрьюсомъ велись также и во Франціи изслѣдованія надъ теплотою горѣнія двумя учеными—Фавромъ и Зильберманомъ ¹⁾, и результаты время отъ времени докладывались Парижской Академіи наукъ. Въ 1852 г. Фавръ и Зильберманъ опубликовали свой методъ и результаты, ими добытые, въ двухъ большихъ статьяхъ ²⁾. И они, подобно Андрьюсу, дали детальное описаніе метода и расположенія опытовъ; но въ ихъ трудѣ затронутъ новый вопросъ—или лучше сказать 2 вопроса—крупной величины: *о связи теплоты горѣнія съ явленіями гомологій и изомерій*. До ихъ изслѣдованій, сколько намъ извѣстно, вопросъ этотъ никому не возбуждался.

Оставляя пока въ сторонѣ обзоръ результатовъ, полученныхъ Фавромъ и Зильберманомъ при рѣшеніи этихъ двухъ вопросовъ, мы здѣсь въ краткихъ словахъ передадимъ сущность ихъ метода и приведемъ данныя ихъ основныхъ опредѣленій.

Фавръ и Зильберманъ производили сожженіе органическаго вещества въ вызолоченномъ мѣдномъ сосудѣ, помѣщавшемся въ посеребренномъ снаружѣ и отполированномъ внутри калориметрѣ емкостью въ 2 л. Пространство между калориметромъ и первою предохранительною оболочкою заполнялось лебяжьимъ пухомъ; между 1-ою и 2-ою оболочками находилась вода. Какъ самъ сосудъ для сожженія, такъ и змѣевикъ, съ нимъ соединенный, помѣщались въ калориметрѣ, вода котораго постоянно перемѣшивалась.

Количество сожженного тѣла опредѣлялось взвѣшиваніемъ продуктовъ горѣнія—воды и угольнаго ангидрида, а самое сож-

¹⁾ С. R., XVII, 695; XX, 1565 и 1734; XXI, 944; XXII, 483, 823 и 1140; XXIII, 199 и 411; XXIV, 1081; XXVI, 595; XXVII, 56, 111, 158 и 362; XXVIII, 627; XXIX, 449.

²⁾ F. et S., „Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques et moléculaires“ — Ann. chim. phys. [3], 34, 357 и 36, 5.

женіе велось въ токѣ притекающаго въ снарядъ кислорода. При этомъ твердыя тѣла зажигались кусочкомъ угля; жидкости горѣли при помощи асбестоваго фитиля, въ нихъ погруженнаго, газы же вводились въ камеру уже зажженными.

При первомъ рядѣ опытовъ отчитываніе температуры производилось посредствомъ катетометра, нониусъ котораго носилъ дѣленія въ 0,05 mm., что, при длинѣ 1-го градуса ихъ термометра (8,1491 mm.), позволяло, слѣд., опредѣлять $0^{\circ},06$. Позже ими употреблялся катетометръ, нониусъ котораго носилъ дѣленія въ 0,02 mm., а при помощи лупы нониуса можно было отчитывать 0,01 mm., т. е. иначе ок. $0^{\circ},001$ ¹⁾.

Первыми и основными опредѣленіями были образованіе воды, хлороводорода и угольнаго ангидрида. Первые два синтеза дали такіа числа:

1 граммъ водорода съ 8 грм. кислорода выдѣляетъ 34462 кал.

1 " " " 35,5 " хлора " 24783 "

Что касается опредѣленія теплоты образованія угольнаго ангидрида, то здѣсь имѣ, какъ я упоминалъ въ примѣчаніи на стр. 5, встрѣтились затрудненія: при горѣніи угля образуется нѣкоторое количество окиси углерода. Соотвѣтствующую поправку они вывели такимъ образомъ, что сжигали смѣсь окиси углерода съ водородомъ, анализировали полученную смѣсь продуктовъ горѣнія и изъ наблюденнаго суммоваго термическаго эффекта вычитали затѣмъ число калорій, приходившихся на долю сгорѣвшаго водорода. Такимъ путемъ они нашли, что

1 граммъ окиси углерода, сгорая въ CO^2 , выдѣляетъ 2402,7 кал.

1 " древеснаго угля " " " " 8080 "

Кромѣ того ими были сожжены алмазъ, графитъ, графитъ доменныхъ печей, сахарный уголь и ретортный уголь. Результаты этихъ опредѣленій—Фавръ и Зильберманъ сопоставили съ данными Реньо для *теплоемкостей* тѣхъ же веществъ, что они выразили слѣдующею таблицею:

¹⁾ Ann. chim. phys., 34, p. 376—377.

древесный уголь	8080,0	0,24150
ретортный „	8047,3	0,20360
графитъ естествен.	7796,6	0,20187
алмазъ „	7770,0	0,14687
графитъ доменной	7762,3	0,19702

Они замѣчаютъ при этомъ, что можетъ быть малая теплоемкость алмаза объясняется его *термофлуоресценціею* ¹⁾.

Таковъ былъ методъ Фавра и Зильбермана, и таковы были результаты основныхъ опредѣленій. По существу это былъ старый методъ Дюлонга; но только со времени появленія труда Фавра и Зильбермана этотъ методъ на долго установился въ наукѣ: съ шестидесятихъ годовъ этимъ методомъ вели свои обширныя и важныя изслѣдованія Томсенъ и Бертло, позже по этому же методу работали Лугининъ и Штоманъ. Послѣдній ученый перешелъ на этотъ методъ, предварительно разработавъ другой, указанный Франкландомъ, о чемъ мы теперь и будемъ говорить.

Въ 1866 г. извѣстный многими капитальными работами ученый Франкландъ ²⁾, интересуясь опредѣлить теплоту, развиваемую сгораніемъ пищевыхъ средствъ человѣка (а также мускуль-

¹⁾ L. с., р. 426. По этому поводу Андрюсъ въ цитированной уже работѣ своей (l. с., р. 332) въ примѣчаніи указываетъ на аномалію, замѣчаемую при этомъ сопоставленіи и состоящую въ томъ, что для графита, который обладаетъ промежуточною теплоемкостью между алмазомъ и древеснымъ углемъ, теплота горѣнія по F. и S. оказывается наименьшею. При этомъ онъ для алмаза беретъ среднюю изъ двухъ опредѣленій F. и S. (7770,1 и 7878,7), для графита же—среднюю изъ чиселъ, полученныхъ Ф. и З., для естественнаго и доменнаго т. е. 7778 (должно бы собственно взять 7779,5).—Пораженные различіемъ двухъ чиселъ, полученныхъ для алмаза,—различіемъ далеко переходящимъ за предѣлы погрѣшностей опыта, Ф. и З., наметнувъ на возможность и различія молекулярнаго состоянія двухъ пробъ, и термофлуоресценціи, приняли меньшее число (l. с., р. 425). Только при этомъ условіи, какъ видно изъ ихъ таблицы, получается параллелизмъ между теплоемкостями и теплотами горѣнія угля, графита и алмаза.—Новѣйшія опредѣленія Бертло и Пти (Bull. soc. chim., [3], 2 (1889), 91) примирили все: давъ для графита 7901,0, эти ученые оправдали подозрительное отношеніе Андрюса къ числу Ф. и З., а такъ какъ ими же было найдено для алмаза 7859,0 (большее Ф. и З. и отброшенное—7878,6!), то подтвердился и параллелизмъ (для угля Б. и П. нашли—8137,4).

²⁾ Phil. Mag. [4] 32, p. 182.

ной ткани), примѣнилъ построенный Льюисомъ Томпсономъ калориметръ къ сожженію изслѣдуемаго вещества посредствомъ *связаннаго кислорода* — кислорода бертолетовой соли KClO_3 . А ригіоі можно было предположить, что при практикѣ этого метода, столь доступнаго по идеѣ, встрѣтятся значительныя осложненія и серьезныя затрудненія. И хотя Франкландомъ былъ опубликованъ значительный опытный матеріалъ, добытый именно этимъ методомъ, тѣмъ не менѣе всѣми чувствовалась необходимость детальной разработки метода Франкланда на тѣлахъ опредѣленнаго состава, признанной конституціи. Потому то методъ этотъ былъ встрѣченъ сдержанно.

Въ 1877 г. задачу изученія и разработки метода Франкланда взялъ на себя извѣстный нѣмецкій агрономъ-химикъ Ф. Штоманъ¹⁾. Для этой цѣли имъ былъ заказанъ въ Лондонѣ калориметръ Томпсона той же конструкціи, какою пользовался Франкландъ. Отсылая желающихъ подробнѣе познакомиться съ этимъ приборомъ къ оригинальной статьѣ Штомана, въ которой помѣщенъ и рисунокъ видоизмѣненнаго имъ калориметра Томпсона-Франкланда, мы здѣсь лишь въ краткихъ словахъ отмѣтимъ сущность метода.

Тщательно смѣшанное съ KClO_3 и MnO_2 вещество помѣщается въ металлическій патронъ; въ эту смѣсь погруженъ запаль, состоящій изъ хлопчатобумажной толстой нити, пропитанной насыщеннымъ растворомъ бертолетовой соли.

По заженіи запала патронъ быстро вводился въ металлическій калориметръ, покрываемый металлическимъ же значительно бѣльшаго діаметра колоколомъ, и вся система—колоколъ, калориметръ и патронъ—быстро же вводилась въ сосудъ, наполненный водою, температура которой измѣряется чувствительнымъ термометромъ.

Нагрѣтые газы—продукты горѣнія, а также и первоначально заполнявшій систему воздухъ, чрезъ особыя отверстія калориметра и колокола выходятъ въ воду и, проходя всю толщу водянаго

¹⁾ Journ. pr. Chem. (N. F.) 19, S. 115.

слоя, отдають ему свое тепло, которое суммируется съ тепломъ, доставляемымъ водѣ системою.

Такова сущность метода. Изучая его въ томъ видѣ, въ какомъ имъ пользовался Франкландъ, Штоманъ нашелъ его просто обремененнымъ источниками погрѣшностей, каковы, по Штоману, слѣдующія ¹⁾:

а) стеклянный цилиндръ, въ воду котораго погружалась система, смотря по температурѣ окружающаго пространства либо лучениспускаетъ во время опыта тепло, либо поглощаетъ его извнѣ.

Для устраненія этого обстоятельства Штоманъ замѣнилъ стеклянный цилиндръ латуннымъ, снаружи посеребреннымъ, внутри—полированнымъ, окруживъ его, какъ изоляторомъ, шестью оборотами войлока. Послѣдній, чтобы обойти его гигроскопичность, былъ окруженъ и задѣланъ въ жестянный соответствующихъ размѣровъ цилиндръ.

б) Мѣдные патроны, употребившіеся Франкландомъ, всегда болѣе или менѣе окислялись. Штоманомъ поэтому былъ взятъ платиновый патронъ.

в) Остающійся въ патронѣ и калориметрѣ, какъ продуктъ разложенія $KClO_3$, хлористый калий растворяется въ окружающей систему водѣ не вполне, что ведетъ къ повышенію числа, такъ какъ названная соль растворяется съ поглощеніемъ тепла.—Чтобы помочь растворенію, въ стѣнкѣ калориметра дѣлалось нѣсколько отверстій, которыя въ началѣ опыта заклеивались тонкими листками шелковой бумаги. Всѣхъ четырехъ такихъ листовъ, сгоравшихъ, понятно, во время опыта, доходило до 12,6 миллиграммовъ, а слѣд. поправкою можно было пренебречь; Штоманъ, однако же, предварительными опытами опредѣлялъ ее и выключалъ.

г) Горѣніе часто достигало интенсивности взрыва, вообще же шло бурно.—Это обстоятельство Штоманъ устранялъ, прибавляя къ смѣси тонкій порошокъ пемзы, на что, конечно, вводилась особая поправка, опредѣлявшаяся предварительными опытами.

¹⁾ L. c., S. 118—121.

Не смотря на всѣ эти приспособленія, самъ Штоманъ признаетъ методъ весьма труднымъ въ примѣненіи. Онъ ¹⁾ не подтверждаетъ показаній Франкланда относительно полного превращенія KClO_3 въ KCl и настаиваетъ на опредѣленіи при всякомъ опытѣ количества образовавшагося хлористаго калия и введеніи соответствующей поправки. Наоборотъ, Штоманъ, согласно съ Франкландомъ, признаетъ путь, проходимый газами, вполне достаточнымъ для того, чтобы они температурно не разнились отъ воды, ими пройденной.

Уже въ слѣдующемъ году изъ лабораторіи Штомана вышла большая работа Рехенберга ²⁾, имѣвшая цѣлью кромѣ изслѣдованія теплотъ горѣнія показать еще приложимость только что выработаннаго метода къ разнообразнымъ случаямъ. Дѣло въ томъ, что, заканчивая свою уже цитированную статью, Штоманъ говорить, что предлагаемый методъ не можетъ быть непосредственно приложенъ къ тѣламъ съ малою теплотою горѣнія или легко летучимъ. Плохіе результаты получаются, напр., для щавелевой к., янтарной к., гипсуровой к., мочевины. Но далѣе Штоманъ ³⁾ продолжаетъ:

„Es lassen sich jedoch mittelst dieser Methode auch für die genannten Körper durch Anwendung eines einfachen Kunstgriffes richtige Resultate erzielen. Eine Verflüchtigung unzersetzer Oxalsäure oder Bernsteinsäure, die Bildung von Nitroverbindungen bei der Verbrennung von Harnstoff und Hippursäure finden nicht mehr statt, oder wird auf ein zu vernachlässigendes Minimum reducirt, wenn man die Verbrennungstemperatur höher legt, als dem Wärmewerth dieser Substanzen entspricht“.

И тутъ же указываетъ на возможность достигнуть этого прибавкою къ сжигаемому веществу нафталина, антрацена и т. д.

Вотъ эта то сама по себѣ уже почтенная задача расширения метода и была возложена на Рехенберга ⁴⁾. Имъ было сожжено 32 тѣла, изъ которыхъ около половины приходится на долю углеводовъ. Этою работою методъ былъ обобщенъ настолько, что

¹⁾ L. c., S. 121.

²⁾ J. pr. Chem. 22, S. 1—45 и 223—250.

³⁾ J. pr. Ch., 19 (1879), S. 142.

⁴⁾ Въ другомъ мѣстѣ мнѣ придется еще говорить объ этомъ трудѣ Рехенберга.

можно было до известной степени рассчитывать на водворение его въ наукѣ; затрудненіе составляло еще примѣненіе его къ жидкостямъ.

Штоманъ самъ началъ работать по этому методу и въ 1885 г. опубликовалъ ¹⁾ результаты, имъ при этомъ полученные, въ пяти статьяхъ ²⁾.

Однакожъ, уже въ слѣдующемъ году Штоманъ начинаетъ работать по французскому способу, считая, очевидно, послѣдній болѣе надежнымъ при изслѣдованіи тонкихъ вопросовъ гомологій, изомерій и конституцій.

Пока лабораторія Штомана занята была развитіемъ и установкою метода Франкланда,—во Франціи нарождался новый методъ.

Этотъ методъ принадлежитъ Берто и былъ опубликованъ имъ въ 13 мемуарахъ подъ общимъ заглавіемъ „Nouvelles recherches sur la mesure de la chaleur de formation des composés organiques ³⁾“.

Несовершенство предыдущихъ способовъ обуславливалось съ одной стороны продолжительностью опыта, съ другой—неполнотою сгорания. Первое обстоятельство влекло за собою значительную поправку на охлажденіе, которая тѣмъ сильнѣе вліяла на получаемый результатъ, чѣмъ меньшею теплотою горѣнія обладало сжигаемое вещество: для чувствительнаго подъема температуры требовалось въ этомъ случаѣ большее количество тѣла, что сопровождалось увеличеніемъ продолжительности опыта. Въ виду неполной строгости закона Ньютона сама поправка на охлажденіе заключала въ себѣ элементъ гадательности. Слѣдовательно, болѣе совершенный методъ долженъ былъ прежде всего и во-первыхъ дать возможность провести горѣніе насколько можно быстро. Правда, съ бертоллевою солью можно было сжигать очень быстро; но это часто грозило взрывомъ, и кромѣ того способъ не представлялъ гарантій на полноту горѣнія, такъ какъ продукты

¹⁾ J. pr. Ch., **31**, 273; **32**, 80, 93, 406 и 420.

²⁾ Летучія кислоты заставили Штомана видоизмѣнить способъ: вмѣсто кислотъ брались ихъ серебряныя соли. Способъ этотъ Шт. могъ провести при двухъ допущеніяхъ: 1) существованія постоянной для всѣхъ кислотъ разности между теплотою горѣнія кислоты и ея соли и 2) средней для всѣхъ кислотъ, содержащихся въ серебряныхъ соляхъ, теплоты плавленія въ 48 кал. Сожженіе производилось примѣшиваніемъ молочнаго сахара и парафина (J. pr. Ch., B. **32**, S. 406).

³⁾ Ann. chim. phys. [5], **23** (1881), pp. 145—268.

выводились въ воздухъ. Да и что такое по существу представляетъ сжиганіе органическаго вещества посредствомъ бертолетовой соли? Очевидно, этотъ процессъ представляетъ собою не что иное, какъ сгораніе органической матеріи насчетъ сгущеннаго (твердаго), связаннаго кислорода. Можетъ быть эта мысль руководила и Лавуазье съ Лапласомъ при ихъ опытѣ сжиганія угля въ ледяномъ калориметрѣ, и Гэ-Люссакомъ съ Тенаромъ, обосновавшими на этой энергіи конденсированнаго кислорода принадлежащій имъ приемъ органическаго сжженія. Итакъ: процессъ сгоранія ускоряется примѣненіемъ *сгущеннаго* кислорода.

Какимъ образомъ, далѣе—объяснить себѣ неполноту сгоранія органической матеріи при предыдущихъ способахъ? Единственнымъ раціональнымъ объясненіемъ будетъ принять, что это обстоятельство обусловлено 1) недостаточно долгимъ прикосновеніемъ первыхъ продуктовъ разложенія съ кислородомъ при повышенной температурѣ и 2) незначительностью самаго повышенія температуры (въ единицу времени) во многихъ случаяхъ сжженія. Потому то, Андриусъ, замыкавшій вещество съ кислородомъ въ свою камеру, увеличивалъ въ значительной мѣрѣ шансы полнаго сгоранія, такъ какъ продукты горѣнія, не уходя изъ камеры, не уносили съ собою тепла, которое могло быть пригодно для подготовки другихъ частицъ къ акту горѣнія въ кислородѣ.

Трудно утверждать, какой порядокъ размышлений и ходъ мыслей руководилъ ученымъ при созданіи того или другаго метода, той или другой системы. Да и въ не моихъ это было цѣляхъ: приводя предыдущія разсужденія, я хотѣлъ показать только, что элементы новаго метода, какъ это всегда бываетъ, *потенціально* включены были въ предыдущихъ изслѣдованіяхъ. Впрочемъ нѣкоторое подтвержденіе нашей догадки мы находимъ и въ одномъ изъ мемуаровъ Берто, касающихся этого предмета, какъ это увидимъ далѣе.

Такимъ образомъ полагаю возможнымъ признать, что идея новаго метода сложилась постепенно. Острому французскому уму знаменитаго Берто мы обязаны ея осуществленіемъ. Пояснимъ въ краткихъ словахъ этотъ точный и изящный методъ, опуская подробности, касающіяся какъ прибора, такъ и выполненія опыта: ихъ

желающіе найдуть (равно какъ и критику предыдущихъ методовъ) въ статьѣ самого Бертло ¹⁾, а также въ описаніи Штомана ²⁾.

„Калориметрическая бомба“, какъ ее называлъ Бертло, состоитъ изъ двухъ частей: цилиндрическаго съ округлымъ дномъ толстостѣннаго стального сосуда и стальной же крышки. Въ первомъ типѣ бомбы какъ сосудъ, такъ и крышка съ внутренней стороны были гальванопластически покрыты толстымъ слоемъ золота. Позже ³⁾ и теперь Голя (Golaz), конструкторъ, слѣдуя идеѣ Бертло, предохраняетъ внутренность бомбы отъ дѣйствія веществъ, въ нее вводимыхъ и въ ней образующихся, иначе: крышка, погружающаяся въ цилиндръ въ уровень съ его краями, дѣлается изъ платины и только на верхней, наружной поверхности она стальная, а во внутренность цилиндра вдавленъ слой листовой платины. Въ этомъ второмъ типѣ бомбы, обыкновенно теперь принятомъ, сверхъ этой внутренней крышки налагается другая—тяжелая, стальная; она навинчивается на тѣло бомбы и такимъ путемъ удерживаетъ внутреннюю крышку въ неизмѣнномъ положеніи даже и во время взрыва.

Внутренняя крышка носитъ на своей верхней поверхности трубку съ тонкимъ каналомъ (robinet à pointe), позволяющимъ соединять внутренность снаряда съ реципиентами или воздухомъ при помощи особаго проходящаго чрезъ этотъ каналъ винтоваго крана. Кромѣ того на ней же находится штифтъ, изолированный отъ вещества крышки и назначенный для электрическаго контакта.

Чтобы осуществить этотъ контактъ, смотря по типу бомбы, можно поступить различно. Въ первомъ типѣ, примѣненномъ Бертло къ измѣренію теплоты горѣнія газообразныхъ соединений, только что названный штифтъ оканчивался загнутою до прикосновенія съ внутреннею поверхностью крышки проволокою. При этомъ одинъ полюсъ сообщался со штифтомъ, а другой—съ винтомъ, и контактъ устанавливался чрезъ вещество крышки.—Во второмъ, бо-

¹⁾ L. c., p. 160—176.

²⁾ Stohmann, Kleber u. Langebein, J. pr. Ch. (N. F.) **39** (1889), S. 503—537.

³⁾ Berthelot et Vieille, Ann. ch. phys. [6], **6** (1885), p. 546—552 и **10** (1887), p. 433—463.

лѣе совершенномъ типѣ бомбы, на внутренней поверхности крышки имѣется еще одинъ штифтъ; контактъ устанавливается металлическимъ соединеніемъ этихъ двухъ штифтовъ. Обыкновенно для этой цѣли пользуются спиралью изъ тонкой струнной проволоки, сгорающей въ обыкновенномъ воздухѣ медленно, въ сжатомъ кислородѣ—моментально. Такимъ образомъ эта спираль служить здѣсь запаломъ.

Газы сжигались Бертло ¹⁾ такимъ образомъ, что ихъ смѣсью съ кислородомъ наполнялась бомба, послѣ чего кранъ закирпачивался и бомба погружалась въ калориметръ. Тамъ она, какъ и ея содержимое, пріобрѣтала температуру окружающей среды, а когда это было достигнуто, производился контактъ и наблюдался ростъ температуры. Количество сгорѣвшаго газа опредѣлялось анализомъ содержимаго бомбы ²⁾. Слѣдовательно, при первомъ устройствѣ и практикѣ бомбы Бертло пользовался въ сущности методомъ Андриуса, такъ какъ о пользованіи сжатымъ кислородомъ здѣсь не было рѣчи.

Желая расширить изслѣдованія введеніемъ въ ихъ кругъ твердыхъ и жидкихъ тѣлъ, Бертло взялъ второй типъ бомбы и, замѣтивъ, что въ обыкновенномъ кислородѣ горѣніе идетъ неполно или совсѣмъ не идетъ, обратился сначала къ содѣйствію *связаннаго* кислорода ³⁾ (*méthode mixte*): изслѣдуемое вещество смѣшивалось съ хлорнокалиевою солью и сжигалось въ кислородѣ, наполнявшемъ бомбу. Хлорнокалиевая соль, а не хлорноватокислый калий, была выбрана потому, что въ виду почти одинаковости теплоты образованія этой соли и хлористаго калия поправкою на образованіе послѣдней можно было пренебречь. Этотъ способъ далъ хорошіе результаты для пикриновой к. и ея солей. Тѣмъ не менѣе Бертло тяготѣлъ къ идеѣ сжигенія въ чистомъ кислородѣ, и предпринялъ рядъ опытовъ со сгущеннымъ кислородомъ, начавъ съ 7 атмосферъ, причемъ нашелъ, что ни окисъ углерода, ни какіе либо углеводороды не образуются, коль скоро

¹⁾ Ann. ch. phys. [5], 23 (1881), p. 160.

²⁾ Ibid., p. 165.

³⁾ Ann. ch. phys. [6], 6 (1885), p. 547—548.

количество затраченного на горѣніе кислорода не превосходитъ 30—40% всего его количества. Примѣненіе кислорода, сгущеннаго до 25 атм., позволяетъ сжигать больше вещества и, слѣдовательно, увеличиваетъ точность метода.

Въ настоящее время опытъ въ общемъ ведется ¹⁾ такъ же, какъ и прежде; разница же состоитъ въ томъ, что по введеніи въ бомбу и укрѣпленіи посредствомъ особаго приспособленія маленькой платиновой чашки, наполненной изслѣдуемою жидкостью (для очень летучихъ жидкостей приготавливаются пироксилиновые колбочки) или вмѣщающей въ себѣ плотную лепешку твердаго тѣла, бомба завинчивается и въ нее нагнетается кислородъ до 25 атмосферъ. Послѣ этого кранъ запираютъ и бомбу переносятъ въ калориметръ. Желѣзную спираль, о которой говорилось выше, располагаютъ такъ, чтобы она касалась поверхности жидкости или лепешки. При послѣдующемъ контактѣ загорѣвшаяся спираль воспламеняетъ изслѣдуемое тѣло.

Нечего и говорить, что въ случаяхъ различныхъ твердыхъ тѣлъ и жидкостей изслѣдователю приходится прибѣгать къ нѣкоторымъ приемамъ и приспособленіямъ, но это все—детали, о которыхъ здѣсь не мѣсто говорить.

Такова сущность этого новаго метода. И на первыхъ порахъ, какъ я уже упоминалъ, онъ зарекомендовалъ себя такою точностью даваемыхъ результатовъ, которая превзошла самыя смѣлыя ожиданія. Уже первые опыты дали весьма надежные результаты, а это побудило Бертло въ сообществѣ съ Вьейлемъ, Рекура и Лугининымъ разработать и установить прочно этотъ методъ.

Чтобы дать понятіе о точности этого превосходнаго метода, приведу нѣкоторые данныя. Въ 1888 году въ Парижѣ были произведены опыты съ четырьмя приборами и различными наблюдателями надъ теплотою горѣнія одного и того же образца того же самаго вещества; этимъ имѣлось въ виду установить надежность получаемыхъ результатовъ и ихъ сравнимость. Такъ для *нафталина* ²⁾ нашли (на 1 молекулу=128 grm.):

¹⁾ Ibid., 10 (1887), p. 433—442.

²⁾ Ann. chim. phys. [6], 10, 442 и 13. pp. 302 и 322.

Бертло и Рекура 1240,1 Cal.

Бертло и Лугининъ 1243,0 „

Бертло и Вьейль 1243,9 „

Средняя этихъ чиселъ—1242,3 cal. разнится отъ меньшаго изъ нихъ и болѣе отступающаго числа—1240 cal. — всего только около 0,2%!

Также точно для *куминовой* (p-изопропилбензойной) кислоты $C^{10}H^{12}O^2$ было найдено (на 1 молекулу=164 грам.):

Штоманъ, Клеберъ и Лангебейнъ ¹⁾ 1237,4 Cal.

Бертло и Лугининъ ²⁾ 1238,7 „

Мною для образца, сожженного Лугининымъ и съ его приборомъ, были получены такіа числа (см. журналы наблюдений):

1239,1 Cal.

1237,3 „

Средняя 1238,2 Cal.

При сожженіи *стильбена* $C^{14}H^{12}$ Бертло и Вьейль ³⁾ получили (1 мол.=180 грм.) 1775,6, а мнѣ ⁴⁾ тотъ же углеводородъ въ среднемъ изъ 3 опытовъ далъ 1771,7—совпаденіе весьма хорошее ⁵⁾.

И такихъ примѣровъ можно привести десятки. А это показываетъ, что методъ и общъ, и точенъ.

Однако же эта общность метода ограничивалась приложимостью его къ соединеніямъ, содержащимъ въ своемъ составѣ углеродъ, водородъ и кислородъ. При первыхъ опытахъ приложить его къ *галогидсубститутамъ* оказалось, что ихъ сожженіе сопровождается выдѣленіемъ свободныхъ галогидовъ. При *сѣрнистыхъ* производныхъ не вся сѣра окислялась въ сѣрную кислоту. Наконецъ, при сожженіи *азотистыхъ* соединеній можно было ожидать образованія окисловъ азота. Последняго (а не выдѣленія

¹⁾ J. pr. Chem. (N. F.), 40, 134.

²⁾ Ann. ch. phys. [6] 13, 331.

³⁾ Ann. ch. phys. [6], 10, 450.

⁴⁾ См. журналы наблюдений; также Zeits. f. phys. chem. B. 2 (1888), 646.

⁵⁾ Число, даваемое Штоманомъ—1761,5—чувствительно разнится отъ числа Бертло (ок. 0,8%); оно ближе къ моему (ок. 0,3%).

свободнаго азота) тѣмъ болѣе можно было бояться, что еще Дюлонгъ при сожженіи водорода и угля въ окиси азота замѣтилъ образованіе окисловъ азота, а не выдѣленіе свободнаго азота.

Прежде всего былъ удовлетворительно разрѣшенъ вопросъ для соединеній, содержащихъ въ своемъ составѣ азотъ: Бертло съ Ожье, Вьейлемъ и Пти ¹⁾ произвели сожженіе нѣсколькихъ аминовъ, нитросоединеній и цѣлаго ряда нитриловъ, причемъ контрольные опыты (какъ для анилина) и изслѣдованіе газовъ послѣ сожженія показали, что образованіе окисловъ азота идетъ въ самыхъ ничтожныхъ размѣрахъ и лежитъ въ предѣлахъ другихъ погрѣшностей опыта.

Что касается галогидсубститутовъ и сѣрнистыхъ производныхъ, то и эта задача, повидимому, вполне удачно разрѣшена Бертло въ сообществѣ съ Ожье, Андрэ и Матиньономъ ²⁾. Для полного превращенія сѣры въ сѣрную кислоту въ бомбу вводится 10—15 см³ воды. Бертло и Матиньонъ опытами убѣдились, что окисленіе сѣры въ сѣрную кислоту въ указанныхъ условіяхъ идетъ настолько полно, что можетъ быть даже примѣнено, какъ методъ количественнаго опредѣленія сѣры въ органическихъ соединеніяхъ (CS², тиофенъ, тауринъ).

Въ случаѣ галогидсубститутовъ внесеніе въ бомбу раствора *мыльняковистой* кисл. и прибавленіе къ сжигаемому тѣлу *камфоры* предупреждаетъ выдѣленіе хлора.

Прежде чѣмъ покончить съ разсмотрѣннымъ мною вопросомъ, я долженъ сдѣлать два замѣчанія для избѣжанія возможныхъ недоразумѣній.

Читатель, конечно, замѣтилъ отсутствіе имени знаменитаго датскаго ученаго—Юл. Томсена среди именъ другихъ ученыхъ, трудившихся на поприщѣ разработки термохимическаго метода сожженія. Но, какъ теперь всѣмъ извѣстно, попытка Юл. Томсена ввести свой подогреватель—Universalbrenner—была вполне неудачна: громадный фактический матеріалъ, собранный этимъ ученымъ, какъ

¹⁾ Ann. ch. phys. [5], 23, 243; [6], 6, 552 и 556—574; Bull. soc. chim. [3], 2 (1889), pp. 164 и 644 и 3 (1890), p. 329.

²⁾ Ann. ch. phys. [5], 23, 209 и 214; Bul. soc. chim. [3], 4 (1890), p. 251 и C. R., 112 (1891), p. 1102.

то показали изслѣдованія Бертло и Штомана, можетъ еще одинъ лишний разъ служить доказательствомъ того, какъ незамѣченная вначалѣ, принципиальная погрѣшность можетъ фатально отразиться на дѣлѣ, заслуживающемъ лучшей судьбы.—Въ остальномъ и въ общемъ методъ, которымъ работалъ Томсенъ, былъ старый французскій. Слава же Томсена зиждется на примѣненіи началъ механической теоріи тепла къ термохиміи и на классическихъ изслѣдованіяхъ надъ нейтрализаціею, раствореніемъ, разбавленіемъ растворовъ и т. д.,—говоря общѣе, на приложеніи калориметрическаго метода къ изслѣдованію и рѣшенію задачъ статики раствореннаго вещества.

Второе замѣчаніе, которое я позволю себѣ сдѣлать, относится къ полнотѣ моего изложенія. Нерѣдко встрѣчающаяся въ нашей университетской библіотекѣ дефектура лишила меня возможности разыскать нѣкоторые первоисточники. Потому то я, быть можетъ, современемъ и найду нужнымъ сдѣлать кое-какія дополненія ¹⁾.

¹⁾ Статья эта уже оканчивалась печатаніемъ, когда въ новой книжкѣ парижскаго журнала (*Bull. soc. chim.*, [3], 7—8, p. 141) появилось извлеченіе изъ *Comptes rendus* о предложенномъ Малеромъ видоизмѣненіи бомбы, значительно удешевляющемъ приборъ.

